

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ НА ЗОЛОТЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ: СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

© 2014 Е. В. Бобринская, А. В. Введенский, Т. Г. Кращенко

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Обзор

Поступила в редакцию 03.11.2014 г.

Аннотация. Рассмотрены феноменологический, микроскопический и структурно-морфологический аспекты проблемы адсорбции атомарного кислорода, начальных стадий оксидообразования и формирования фазовых оксидов на электродах из поли- и монокристаллического золота. Анализируются данные по распределению заряда в адсорбционной системе Au — OH-с образованием моно- и бирадикальных форм кислорода. Обсуждаются диагностические возможности метода линейной вольтамперометрии. Особое внимание уделено специфике электрокаталитических реакций, обусловленной соадсорбцией реагентов и интермедиатов с атомарным кислородом. В качестве примера рассмотрены процессы адсорбции и анодного окисления аниона глицина.

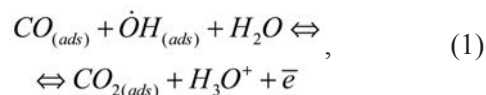
Ключевые слова: золото, адсорбция кислорода, фазовые оксиды золота, электрокатализ, взаимовлияние парциальных электродных реакций, водная щелочная среда, анион глицина, кинетика электроокисления, вольтамперометрия, хроноамперометрия, *in situ* FTIR-спектроскопия.

АДСОРБИРОВАННЫЙ КИСЛОРОД И ЕГО РОЛЬ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ НА Au-ЭЛЕКТРОДЕ

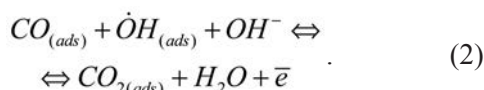
Проблема адсорбционного накопления монооксида углерода. Золото является чрезвычайно перспективным электродным материалом для проведения электрокатализа, ибо лишено ряда недостатков, присущих металлам платиновой группы. Тем не менее, электрокаталитические возможности золота раскрыты далеко не полностью.

Действительно, большинство традиционных электрокаталитических реакций идет через стадию хемосорбции исходных веществ и (или) интермедиатов. Поскольку d-орбиталь золота, обычно ответственная за хемосорбционную связь, полностью заполнена [1], то адсорбционная активность Au-электрода по атомарному водороду крайне мала [2, 3]. Поэтому при создании топливных элементов на спиртах, прежде всего на метаноле, главное внимание уделялось платине и ее сплавам [4—8]. К сожалению, анодный процесс на этих электродах с участием подавляющего большинства C₁-, C₂-

и C₃-соединений, особенно в кислых средах, сопровождается накоплением на поверхности как линейной, так и мостиковой формы CO, являющегося электрокаталитическим ядом не только для Pt [9—24], но и Ru [20, 25, 26], Os [27], Re, Pd [26], W [26], Mo [28], а также Sn [15, 20, 26, 29, 30], In [30] и ряда иных металлов. В то же время золото проявляет завидную толерантность к адсорбционному накоплению CO, особенно в щелочных средах [4, 31—37]. Это обусловлено тем, что в отличие от платины и платиноидов, золото характеризуется широкой областью потенциалов адсорбции атомарного кислорода, прежде всего в форме монорадикала OH. Последний препятствует накоплению монооксида углерода, главным образом за счет его доокисления. Полагают [34—36], что удаление CO с поверхности золота осуществляется по механизму Ленгмюра—Хиншельвуда, причем в кислых средах реакция имеет вид:



а в щелочных:



Оба процесса, несомненно, являются много-стадийными и протекают, по мнению [34], через образование адсорбированного радикала $\dot{C}OOH_{(ads)}$. Отмечено [11], что на платине даже в щелочном растворе образование $\dot{O}H_{(ads)}$ сильно заторможено, а потому процесс становится относительно заметным только при $E \geq 0,60$ В, выступая в качестве начальной стадии анодной реакции выделения молекулярного кислорода. В то же время на золоте эти процессы заметно разнесены по потенциалам протекания, а потому адсорбированный гидроксид-радикал имеет возможность реализовать свою высокую реакционную активность, прежде всего в гетерогенных процессах электроокисления органических соединений.

Области использования электродов из золота. Благодаря практически полному отсутствию монооксида углерода на поверхности золота, возник серьезный интерес к его использованию в качестве анода прямого метанольного топливного элемента [32, 38—42]. Весьма перспективно использование золотых анодов и в низкотемпературных щелочных топливных элементах на основе 1,3-пропанола [43], н-пропанола [44, 45], бензилового и этилового спирта [46, 47], этиленгликоля [48], альдегидов [49, 50] и формиата [51]. Немаловажно, что для таких элементов гораздо менее выражена проблема кроссовера адсорбированного OH^- в сравнении с H [33].

С другой стороны, из-за высокой склонности к накоплению кислорода золото широко используется как катод водородно-кислородного топливного элемента [35, 52]. Уникальная химическая стойкость золота в некомплексобразующих средах делает его очень удобным электродным материалом при электроокислении гидразина [53], н-пропанола [54], глюкозы [55], этанола [56], 4-аминотиофенола [57], аскорбиновой и муравьиной кислот [58], этиламина [59], гидроксиламина [60] и аминокислот [61—65], а также ряда иных органических и неорганических соединений [66].

Помимо традиционного использования различных типов золотых электродов в амперометрических *in vivo* и *in vitro* глюкосенсорах [55, 67], а также в системах микроанализа лекарственных препаратов [68, 69], области применения золота в последние годы заметно расширились. Среди них — создание биотопливных элементов [38, 67], получение супергидрофобизированных проводя-

щих поверхностей [41], датчиков для безэнзимных амперометрических биосенсорных устройств различных типов [67, 69, 70], анодов для *in situ* рамановских спектрометров [38, 71—76] и иных фотоэлектрохимических устройств [72—75]. Реакции золота в щелочных средах в присутствии сильных комплексообразователей, прежде всего CN^- , лежат в основе технологий его экстракционного извлечения из руд [64, 77].

Структурно- и размерно-зависимые эффекты электрокатализа на Au-электроде. Основные электрохимические исследования выполнены на компактном поликристаллическом золоте [32, 33, 47, 48, 51, 56, 59, 60, 63—65, 77—105], но используются и пленочные электроды из электрохимически (химически) осажденного или вакуумно-распыленного золота [38, 62, 106, 107]. Для прецизионных измерений на хорошо аттестованных кристаллических поверхностях применяют различные, главным образом низкоиндексные монокристаллические грани Au (100), Au (110) и Au (111) [31, 32, 34—36, 55, 61, 108—111]. В последнее время особое внимание, в плане более полной реализации электрокаталитических возможностей, привлекают различные микро- и наноструктуры золота в форме наночастиц [52, 53, 58, 71, 112—114], а также их различных конгломератов — «цветоподобных» [37, 57, 71, 76] и «малиноподобных» [115] (по терминологии авторов), нанопроволок и нанотрубок [115]. Используются и нанопористые 3D-структуры, возникающие в ходе селективного анодного растворения серебра из Ag, Au-сплавов, полученных осаждением по методу Ленгмюра-Блоджетт [67]; перечень подобных структур и способов их синтеза постоянно увеличивается.

Установлено, что электрохимические процессы на золоте как в кислых, так и щелочных средах, весьма чувствительны к кристаллическому строению поверхности, ее структуре и морфологическому состоянию. К примеру, грань Au (100) является самой активной в реакции катодного восстановления кислорода [35], а скорость анодного окисления CO снижается в ряду Au (110) > Au (100) > Au (111). Электроокисление метанола, аскорбиновой кислоты и 2-тиоурацила на наночастицах золота, анодная деструкция CH_3OH и NH_2CH_2COOH на Au — нанопленках протекает с большей скоростью, чем на компактном золоте [37, 38, 58, 62, 71], однако последнее заметно устойчивей к растворению, чем его наночастицы [114].

Отмечено, что нанопористое золото каталитически более активно при электроокислении глюко-

козы [116] и электровосстановлении H_2O_2 [67], чем бездефектное. Более того, в [37, 76] выявлен эффект зависимости скорости электрокаталитической реакции окисления метанола не только от размера наночастиц золота, но даже от их формы. В то же время в [51] показано, что окисление CO и HCOOH на гладком золоте крайне слабо зависит от природы монокристаллической грани, а также перехода к нанодисперсным пленкам. Не исключено, что определенная рассогласованность данных обусловлена разным подходом к оценке скорости реакции, требующей учета величины истинной площади поверхности и полного устранения диффузионных ограничений. Однако если учесть, что электроокисление метанола и аскорбиновой кислоты на наночастицах золота [37, 58], как и растворение самих наночастиц Au [114], идет при заметно более отрицательных потенциалах в сравнении с компактным золотом, то существование структурно- и размерно-зависимых эффектов электрокатализа на Au-электроде можно считать надежно установленным.

Основные методы изучения электродных процессов на золоте. Характерной особенностью проведения подобных исследований является сочетание электрохимических и спектроскопических методов, как правило, дополненное контролем состояния поверхности физическими средствами диагностики. Среди электрохимических доминирующим является метод линейной вольтамперометрии (ЛВА) с различными вариациями предварительной электрохимической подготовки поверхности, разным начальным и конечным потенциалами сканирования и изменением скорости сканирования v в широких пределах. В отдельных работах максимальное значение v достигало 50 [87], 100 [83, 117] и даже 1000 В/с [64]; последнее требовало специальной импульсной техники, осциллографической регистрации сигнала и особых методов учета токов заряжения двойного электрического слоя.

Снятию вольтамперограмм обычно предшествует этап быстрой многоциклового поляризации между потенциалами выделения водорода и кислорода, выбор которых, помимо иных факторов, зависит от pH и анионного состава среды. К примеру, для щелочных сульфатных растворов с $c_{OH} = 0,01 \div 1,0 M$ граничные потенциалы предполяризации золота составляли $-0,82$ и $+0,70$ В. В исследованиях с монокристаллическими Au-электродами [92] для предотвращения процесса реконструкции грани ограничились лишь катодной предполяриза-

цией при $E = -0,95$ В. В работах [58, 90, 96, 118] снятие вольтамперограмм сопровождалось изменением пропущенного электрического заряда, а в [61, 85, 114] — кварцевым микровзвешиванием золотого электрода.

Помимо (или вместо) ЛВА, при изучении электрокатализа и адсорбции на Au-электродах использована потенциостатическая хроноамперометрия [32, 47, 96, 98] и гальваностатическая потенциометрия [98, 102], а также проведены измерения емкости межфазной границы на фиксированной частоте [31, 93, 98]. В последние годы, однако, все большее распространение получает метод электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) [32, 81, 89, 106, 118], позволяющий получать как двойнослойную, так и кинетическую информацию, а также проследить за процессом адсорбционного накопления.

Среди спектроскопических *in situ* методов анализа продуктов и интермедиатов электродных реакций на золоте доминирует метод разностной нормализованной межфазной инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием сигнала (SNI FTIRS) [35, 47, 48, 55, 61, 62, 91, 108]; более употребительна аббревиатура FTIR. Весьма близок по своим физическим характеристикам метод отражательной абсорбционной ИК-спектроскопии (IRAS) [36] или поверхностно-стимулированной абсорбционной ИК-спектроскопии (SEIRAS) [111]. При этом во всех случаях абсорбционные спектры, последовательно получаемые на золоте при разных электродных потенциалах, представляются в нормализованной форме, в виде отношения $R(E)/R(E_0)$ либо $[R(E) - R(E_0)]/R(E_0)$, где $R(E)$ — интенсивность сигнала при потенциале E , а $R(E_0)$ — то же, но при произвольно выбранном «опорном» потенциале E_0 . Как правило, в качестве E_0 используется потенциал, при котором адсорбционные и электрохимические процессы с участием изучаемого вещества на Au исключены. Крайне эффективным оказалось использование, наряду с неразложенным, s- и p-составляющих поляризованного света [36, 118].

Помимо FTIR, в исследованиях процессов на золотом электроде достаточно широко используется *in situ* метод поверхностно-стимулированной рамановской спектроскопии (SERS). Он базируется на эффекте частичного комбинационного рассеяния света на нанодиспергированной поверхности металла и также использует модуляцию интенсивности оптического сигнала электродным потенциалом. Менее распространены иные опти-

ческие *in situ* методы: эллипсометрия [101], ультрафиолетовая спектроскопия (UVS) [37], рассеивание рентгеновского излучения (SXS) [35] и нормальная дифференциальная отражательная спектроскопия [60]. Ряд важных результатов, касающихся состояния межфазной границы золота с водным раствором, получен методом измерения контактного электросопротивления (CER) [53, 80, 82, 119, 120], который обладает достаточно высокой чувствительностью к адсорбции ионов и образованию первичных оксидов на IV-металлах. Крайне полезную информацию в этом плане дает использование методов *in situ* сканирующей туннельной микроскопии (STM) [110] и сканирующей электронной микроскопии (SEM) [38]. Для уточнения и детализации картины адсорбционных явлений привлекаются данные изотопного $H^+ \leftrightarrow D^+$ -эффекта [56, 121] и квантово-химических расчетов, обычно выполняемых методами теории функционала плотности (DFT) [51, 122, 123].

Уникальными возможностями обладает метод прямого измерения межфазных напряжений с использованием *in situ* экстенсиметра, обладающего чувствительностью по удлинению тонкой золотой проволоки на уровне $\sim 10^{-7}$ [94, 100]. Наличие линейной взаимосвязи между межфазным натяжением, отождествляемым с поверхностной свободной энергией, и относительным удлинением позволяет снимать электрокапиллярные кривые твердого металла в функции электродного потенциала и определять, тем самым, потенциал нулевого свободного (точнее полного) заряда Au-электрода.

Подавляющее большинство электрохимических исследований на золоте выполнено с неподвижным рабочим электродом. Для выявления роли гидродинамического режима в кинетике электрокаталитических превращений обычно используется вращающийся дисковый Au-электрод (ВДЭ) [32, 33, 52, 55, 65, 124], тогда как при установлении природы промежуточных продуктов окисления, к примеру, спиртов, привлекается вращающийся дисковый Au-электрод с кольцом (ВДЭСК) [35, 59, 63].

Особенности анодной вольтамперометрии золота в щелочных средах. Форма анодной ветви циклической вольтамперограммы золота, снятой в щелочном растворе, достаточно сложна и характеризуется наличием от одного до шести пиков, отвечающих протеканию адсорбционных процессов и образованию различных фазовых соединений. Катодная ветвь вольтамперограммы обычно корреспондирует анодной и сколь-либо детально обсуждаться нами не будет.

Общее число и взаимное расположение пиков на анодной $i, E(t)$ -зависимости определяется несколькими факторами: строением поверхности электрода (поли- или монокристалл), значением начального (E_i) и конечного (E_f) потенциалов сканирования, скоростью v линейного изменения электродного потенциала, исходной концентрацией OH^- -ионов в растворе, а также чувствительностью устройства регистрации тока.

Так, образование фазового оксида Au (III) обычно происходит при высоких анодных потенциалах, предшествующих потенциалу начала выделения кислорода, причем скорость сканирования должна быть невелика. При этих условиях четко фиксируется один [48, 85, 88], реже два основных пика [79, 86, 105, 118, 125], а анодные токи достаточно высоки (рис. 1).

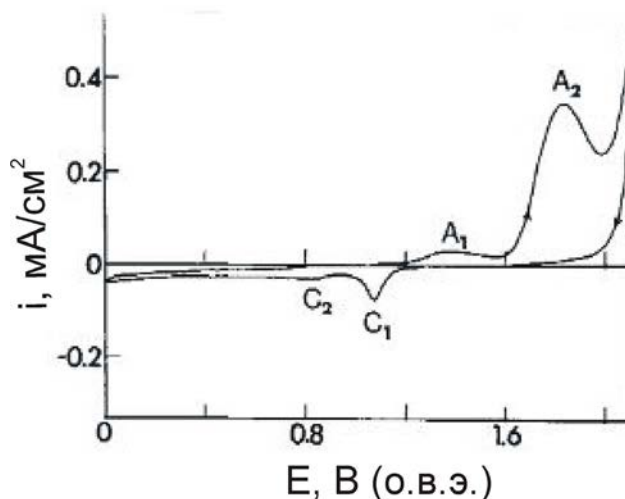


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы дискового Au-электрода, снятые при $v=0.005$ В/с в 1.0 М NaOH; скорость вращения диска 1000 об/мин [86]

Напротив, если сканирование потенциала начинается с достаточно отрицательных значений E_i и осуществляется с высокой скоростью, то обычно фиксируется три [32, 38, 47, 55, 109], четыре [35], а иногда два-три [61, 126] или три-четыре пика [31], большая часть из которых, по мнению авторов, относится к различным адсорбционным состояниям кислорода. Различие в числе анодных пиков, при прочих равных условиях, может быть связано с кристаллическим строением поверхности: на Au (111) и Au (311) наблюдаются три пика, тогда как на Au (110) — четыре [31], а также ее структурным состоянием: нанопленка — три пика [62], поликристаллическое компактное золото — два [125], Au (111) — три пика, Au_{poly} — два [61].

Последовательное расширение области потенциалов сканирования и, особенно, рост ν способствует увеличению числа анодных максимумов до четырех [35, 78], пяти [87] и даже шести [90]. К примеру, в области потенциалов от -0.50 до 0.10 В на вольтамперограмме электрода из поликристаллического золота выявляется два пика, при $E_f = 0.37$ — 0.38 В — три, а по мере роста E_f до 0.64 В — уже четыре; слабый пятый пик проявляется лишь при очень высокой скорости сканирования [87] (рис. 2).

Одной из основных проблем вольтамперометрии золота является ранжирование пиков по процессам, ответственным за появление того или иного максимума. Для установления природы анодного пика во многих работах используются данные о характере влияния ν и c_{OH^-} на максимальный пиковый ток i_a^m и потенциал максимума E_a^m , что позволяет определить четыре важных диагностических критерия: $\partial \lg i_a^m / \partial \lg \nu$; $\partial \lg i_a^m / \partial \lg c_{OH^-}$; $\partial E_a^m / \partial \lg \nu$ и $\partial E_a^m / \partial \lg c_{OH^-}$. Из их сопоставления с теоретическими значениями, обычно получаемыми методом альтернативно-кинетического моделирования, можно вынести заключение, конечно сугубо предварительное, об адсорбционной или кинетической природе максимума на вольтамперограмме, а также о степени обратимости стадии электродной реакции. Соответствующие данные в литературе, к сожалению, как правило, обрывочны, касаются далеко не всех выделенных пиков на i , $E(t)$ -зависимости и зачастую ограничены анализом роли лишь одного экспериментального параметра. Так, в [86] внимание сосредоточено на узкой области потенциалов, предшествующих началу процесса выделения кислорода. На анодной вольтамперограмме Au_{poly} — ВДЭ в 1.0 М NaOH выявлено два основных пика, при этом $i_{Ia}^m \sim \nu$, а $i_{IIa}^m \sim \nu^{1/2}$, но лишь при достаточно высоких скоростях сканирования. Влияние ν на E_{Ia}^m не обсуждается, но $dE_{IIa}^m / d \lg \nu \leq 0$. Параметр $\partial E_{IIa}^m / \partial \lg c_{OH^-} \approx 0$; для пика I_a соответствующие данные не приведены. Авторы полагают, что первый пик имеет адсорбционную природу, а второй обусловлен затруднениями диффузионного проникновения катионов золота сквозь оксид Au_2O_3 .

Примерно в той же области потенциалов авторы [84] выделили уже по три пика, как на анодной, так и на катодной ветви вольтамперограммы, при этом все три пиковых анодных тока пропорциональны ν . Данные о роли c_{OH^-} отсутствуют, как и о влиянии ν на E_{IIa}^m и E_{IIIa}^m , но параметр $\partial E_{IIIa}^m / \partial \lg \nu > 0$. Основываясь на этих данных, а также результатах циклической анодно/катодной

хронокулонометрии, согласно которым $(Q_{Ia} / Q_{Ic}) \approx 1$; $(Q_{IIa} / Q_{IIc}) > 1$ и $(Q_{IIIa} / Q_{IIIc}) > 1$, в [84] делается вывод, что пик I_a связан с обратимой адсорбцией OH^- , возможно сопровождаемой частичным или полным переносом заряда, а пик II_a — с кинетически необратимым образованием 2D-фазы типа AuOH, либо монослоя смешанных оксидов AuOH/Au(OH)₂.

В области потенциалов, предшествующей образованию фазовых оксидов золота, в работе [92] также выявлено три анодных пика, но лишь при $\nu > 1$ В/с. Установлено, что токи i_{Ia}^m , i_{IIa}^m и i_{IIIa}^m пропорциональны ν , параметр $dE_{Ia}^m / d \lg \nu = 0,053$ В, а E_{Ia}^m и E_{IIIa}^m не зависят от скорости сканирования потенциала. Следуя [127], авторы связывают пик I_a с активационно-контролируемой адсорбцией OH^- , а пики II_a и III_a — с этим же процессом, но протекающим квазиравновесно. Приведены, хотя и никак не интерпретированы, данные о параметре $dE_a^m / d \lg c_{OH^-} = -0.061(I_a)$; $-0.058(II_a)$ и -0.082 В (III_a), при этом сами зависимости E_a^m от $\lg c_{OH^-}$ скорее имеют s-образный вид. Высказано предположение, что все три адсорбционных пика обусловлены одним и тем же процессом — адсорбцией OH^- с полным переносом заряда и образованием $Au - OH_{(ads)}$. Достаточно заметная разница в потенциалах пиков I_a , II_a и III_a на Au_{poly} связана, по мнению авторов, с различной работой выхода электрона на базовых гранях Au(100), Au(110) и Au(111), примерно в равном соотношении представленных на поверхности поликристаллического электрода, либо различием в адсорбционных позициях OH^- на этих гранях.

Три достаточно четких, предположительно адсорбционных, пика в т. н. «двойнослойной» области потенциалов обнаружены и на анодных вольтамперограммах в системе $Au_{poly} | OH^-, H_2O$ при $\nu = 0.02$ В/с [32], причем для всех пиков $Q_a^m / Q_c^m = 1$.

В [92] показано, что появлению какого-то фазового оксида золота при $E > 0,55$ В на Au_{poly} в $1,0$ М KOH отвечает лишь четвертый пик IV_a^{poly} , однако теперь $i_{IVa} \sim \nu^{1/2}$, указывая на важную роль диффузионных процессов. Заметим, что вплоть до $E \leq 0.95$ В каких-либо следов анодного растворения золота даже за 29 часов непрерывной поляризации в [92] не обнаружено.

Вывод о существенной роли эффекта кристаллографической ориентации подложки сделан в [31] в ходе изучения адсорбции OH^- на Au (111), Au (311) и Au (100). Даже при $\nu = 0.05$ В/с выявлено по два-три пика тока на анодных ветвях вольтамперограммы, причем для всех пиков $d \lg i_a^m / d \lg c_{OH^-} > 0$,

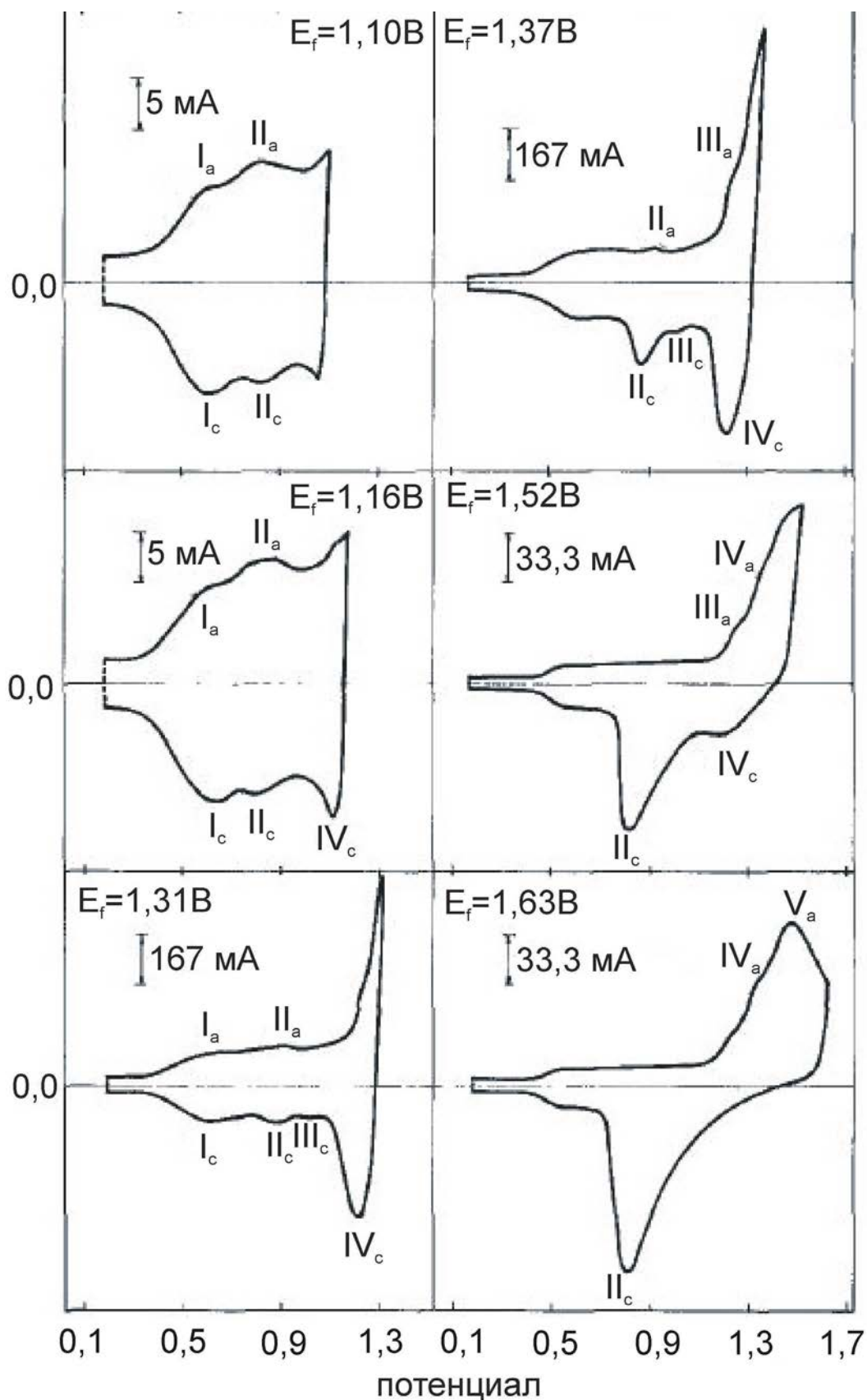


Рис. 2. Циклические ВАГ на золоте, полученные в растворе 1 М NaOH + 0.1 М Na₂SO₄ при различном конечном потенциале (E_f) и $\nu = 50$ В/с [87]

а $dE_a^m / d \lg c_{OH^-} < 0$. Тот факт, что не только число максимумов тока, но и их положение на различных монокристаллических гранях различны, не позволяет, в отличие от [92], приписать их адсорбции одной и той же частицы. Скорее речь должна идти о различных формах адсорбированного кислорода, сложным образом меняющихся с потенциалом. Отметим, однако, что какие-либо доказательства адсорбционной природы изучаемых пиков в системе $Au_{\text{hлк}}|OH^-(H_2O)$ в [31] не получены. Здесь следует подчеркнуть, что авторы [55], основываясь на данных вольтамперометрических измерений на Au(100), Au(110) и Au(111)-электродах в фосфатном буферном растворе, приходят к прямо противоположному выводу: значения потенциалов трех основных анодных пиков почти не зависят от природы монокристаллической грани.

Суммируя изложенное, можно предположить, что достаточно большое число максимумов на анодной $i, E(t)$ -зависимости поликристаллического золотого электрода, выявляемое при высоких значениях v в области потенциалов, предшествующей появлению фазовых оксидов золота, прежде всего, связано с различием в природе адсорбата. Не исключено, однако, «расщепление» каждого пика на составляющие, отвечающие вкладу разных граней золота.

Принципиально важный результат получен в [35] в ходе измерений на Au(111)-электроде: вольтамперограммы золота как в щелочной (0.5 М КОН), так и в кислой среде (0.5 М HClO₄) содержат по четыре основных пика, расположенных схожим образом друг относительно друга. Тем не менее, $i, E(t)$ -кривые для щелочной среды расположены примерно на 0.90 В отрицательнее, чем в кислом растворе. Это заметно превышает разницу в равновесных потенциалах различных электродных процессов с участием кислорода (0.68 В) и связано, скорее всего, с наличием кинетических затруднений адсорбции. Последнее позволяет считать, что протекающие на золоте, при потенциалах соответствующих пиков, процессы в щелочной и кислой средах одни и те же, однако источником кислорода для них в первом случае является ион OH⁻, а во втором — молекула H₂O.

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ЗОЛОТЕ: РОЛЬ ПОТЕНЦИАЛА, pH И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Источник и формы адсорбированного на золоте кислорода. Хотя золото считается достаточно слабым адсорбентом, наличие на его поверхности

в щелочных, нейтральных и даже кислых водных средах адсорбционных, а также субмонослойных и полислоиных соединений кислорода, играющих важную, а возможно и ключевую, роль в электрокаталитических реакциях на Au-электроде, установлено давно. Уже в ранних работах [128, 129] указывалось на многообразие форм кислорода, адсорбированного золотом. При этом в [83, 117] методом коротких треугольных и трапецеидальных импульсов достаточно убедительно показано, что, по крайней мере, ряд этих форм весьма нестабилен: менее прочно связанный с поверхностью кислород за время ~0.1 с переходит в прочно связанный, но лишь при достаточно высоких потенциалах электрода в кислой среде.

В щелочных растворах единственным источником появления кислорода на поверхности Au является OH⁻-ион, адсорбция которого большинством авторов трактуется как специфическая [78, 82, 86, 87, 93, 96—101, 103, 126]. Весьма детально этот вопрос рассматривался в цикле работ [81, 130, 131], в которых показано, что хемосорбционная активность OH⁻-иона на золоте даже выше, чем Cl⁻-ионов [117, 132] и гораздо более выражена, чем у ClO₄⁻-ионов [85]. Для базисных граней монокристалла Au это подтверждено также DFT-расчетами [123]. Тем не менее, в отдельных работах OH⁻-ион считается поверхностно инактивным на золоте [133], подобно ртути [134].

Область потенциалов специфической адсорбции OH⁻ на Au достаточно широкая: -0.166÷0.594 В [118], -0.60÷0.60 В [93], -0.55÷0.45 В [101] и >-0.60 В [80], а по данным [91] хемосорбция гидроксил-иона начинается сразу вслед за областью потенциалов выделения водорода. По всей видимости, именно наличие хемосорбированного кислорода приводит к большому разбросу значений потенциалов нулевого заряда $E_{q=0}$ золота и его зависимости от pH. Так, в щелочных средах значения $E_{q=0}$ составляют -0.60 [135, 136], -0.42 [132], -0.25 [93], -0.10 [95], -0.20 [94], -0.50 [59] и -0.35 В [122]; в близких к нейтральным — 0.09 В [94], а в кислых — 0.25 [137], и 0.30 В [95].

Данные о зависимости $E_{q=0}$ золота от pH довольно противоречивы. Так, пока поверхность золота не покрыта фазовым оксидом, значение $dE_{q=0} / dpH \approx 0$ в области pH 0÷14 [31]. Однако в [99] установлено: $dE_{q=0} / dpH \approx 0$ лишь при $pH \leq 8$, а в слабощелочных и щелочных растворах имеет место разблагораживание п. н.з. с ростом кислотности. Таким образом, потенциал, измеренный в минимуме зависимости межфазной емкости

Au-электрода от потенциала, фактически является потенциалом нулевого полного, а не свободного заряда поверхности; на это обстоятельство указано и в [93].

Тот факт, что значения $E_{q=0}$, измеренные в [94] на Au в водных растворах KOH и $N(CH_3)_4OH$, практически одинаковы, подтверждает — специфической адсорбционной активностью обладают именно анионы OH^- . На определяющую роль хемосорбированного кислорода в значениях потенциалов полного нулевого заряда золота также указывает близость в разнице значений $E_{q=0}$ на Au(100) и Au(110) с соответствующей разницей потенциалов пиков адсорбции.

Отдельным, чрезвычайно важным и мало изученным вопросом в электрохимии золота является состояние воды на поверхности электрода. Согласно [120], потенциал адсорбции H_2O в нейтральных средах на Au наиболее положителен среди IV-металлов и составляет ~ -0.60 В в сравнении с -1.10 В для Ag и $-1.10 \div -1.20$ В для Cu. Последнее согласуется с приведенным в [131] рядом гидрофильности: $Cu > Ag > Au$, хотя, по мнению [119], данный вопрос далеко не столь ясен. Ряд авторов [85, 118, 138—140] полагает, что при малых pH адсорбция воды на золоте носит диссоциативный характер, но сопровождается образованием адсорбированного радикала \dot{OH} , а не аниона гидроксила:



Более того, согласно [85], имеет место даже «подползание» атомарного кислорода под верхний слой атомов золота (т. н. *plane exchange reaction*), впервые предложенное в [141]. Однако по данным прецизионных спектроскопических SEIRAS-измерений, диссоциативного распада воды в кислом сульфатном растворе не происходит. Тем не менее, положение молекул H_2O на Au меняется с потенциалом: при $E < E_{q=0}$ они расположены перпендикулярно поверхности, при $E > E_{q=0}$ — параллельно ей, а при $E \sim E_{q=0}$ образуются упорядоченная «льдоподобная» 2D-фаза с H-связью между молекулами H_2O .

По мнению [120], в нейтральных и щелочных растворах диссоциация молекул воды при их адсорбции на золоте не протекает. Это позволяет предположить постоянство ее химического потенциала на поверхности и принять условие $\Gamma_{H_2O} = 0$ (здесь Γ — относительный Гиббсов избыток), дающее возможность четкой термодинамической трактовки адсорбционных измерений на Au-электроде [142]. Вывод о недиссоциативной ад-

сорбции воды на низкоиндексных гранях золота подтверждается также квантово-химическими расчетами [123]. Все это позволяет считать именно OH^- -ион, а не молекулу H_2O , основным источником адсорбированного на золоте кислорода в щелочном растворе.

Влияние потенциала и концентрации щелочного раствора на адсорбцию атомарного кислорода. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные свидетельствуют: заполнение поверхности как поли- [53, 96, 100], так и монокристаллического золота (грань Au(111) — [118]) кислородом в целом увеличивается с ростом потенциала, но не монотонно. В области адсорбции атомарного кислорода степень заполнения растет довольно медленно, и лишь с началом оксидообразования начинает резко возрастать. Эти данные характерны не только для щелочных сред [53, 96, 118], но и для кислых [52, 78, 119].

На рис. 3 приведены, как наиболее показательные, результаты кулонометрического определения адсорбции кислорода на Au(111)-электроде в 0.1 М $KClO_4 + 5.6 \cdot 10^{-3}$ М KOH. Значения Θ_{OH^-} получены делением Γ_{OH^-} на поверхностную концентрацию атомов золота на (111)-грани, равную $1.39 \cdot 10^{15}$ атом/см²; последнее справедливо лишь в предположении об одноцентровой адсорбционной связи между атомами кислорода и золота.

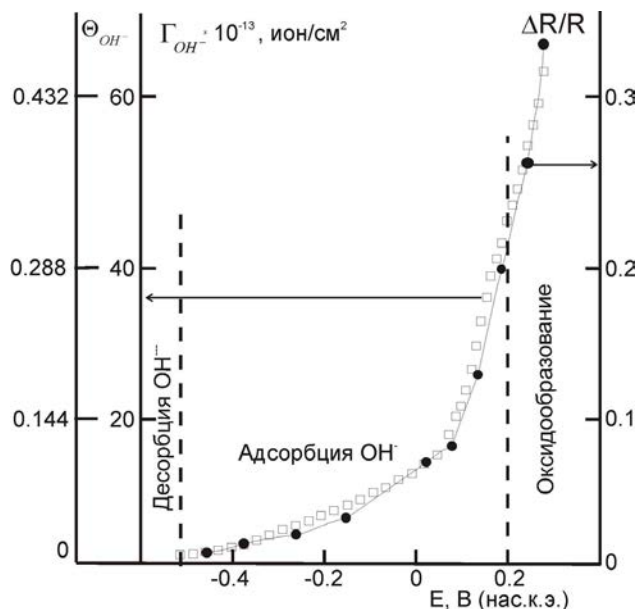


Рис. 3. Относительный поверхностный избыток OH^- -ионов, степень заполнения ими поверхности Au(111)-электрода и интегральная интенсивность колебаний O — H связи в адсорбированном монадирадикале \dot{OH} в спектральной области $2200\text{—}3000$ см⁻¹ [118].

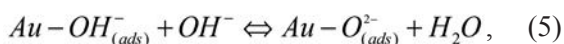
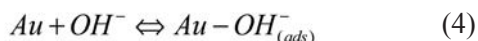
Видно, что в области потенциалов адсорбции OH^- максимальные заполнения поверхности не превышают 30%, причем результаты прямой оценки заполнения из данных адсорбционной ИК-спектроскопии прекрасно согласуются с полученными электрохимически, подтверждая сам факт хемосорбции кислорода.

Рост концентрации OH^- в растворе приводит, естественно, к увеличению равновесного заполнения поверхности Au -электрода; соответствующие данные, полученные в [53] методом измерения контактного электросопротивления, отражены на рис. 4.

При всех концентрациях OH^- рост E приводит к увеличению Θ_{OH^-} , при этом значения заполнений невелики и вполне согласуются с приведенными в [118]. Сами изотермы имеют S-образную форму, но при их перестроении в полулогарифмических координатах $\Theta_{\text{OH}^-} - \lg c_{\text{OH}^-}$ можно выделить линейный участок, формально отвечающей модели Темкина адсорбции ионов на энергетически равномерно-неоднородной поверхности.

Более детальная обработка данных Θ_{OH^-} , c_{OH^-} -измерений в [53] не проведена, и в целом вопрос о природе феноменологической изотермы адсорбции OH^- на золоте остается практически открытым. Привлечение изотермы Парсонса для интерпретации результатов адсорбционных измерений в системе $\text{Au}(111)|\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$ [118] и Фрумкина — при обсуждении процесса электроокисления 1,3-пропандиола в щелочной среде фактически дано без какого-либо обоснования.

Кинетике адсорбционного накопления кислорода на золоте посвящены работы [81, 118], в которых использованы, соответственно, методы импедансометрии и быстрых потенциодинамических импульсов. В обеих работах выявлено существование как минимум двух различных форм адсорбированного кислорода, последовательно превращающихся одна в другую с ростом E . Однако в [81] рассмотрена адсорбция именно ионов OH^- из щелочной среды по предположительной схеме:



тогда как в работе [118], выполненной в растворах хлорной и серной кислот, исходят из возможности практически полного переноса заряда при адсорбции воды с образованием радикальных форм адсорбированного кислорода — $\dot{\text{O}}\text{H}_{(ads)}$ и $\dot{\text{O}}_{(ads)}$. Тем не менее, авторы обеих работ приходят к заключе-

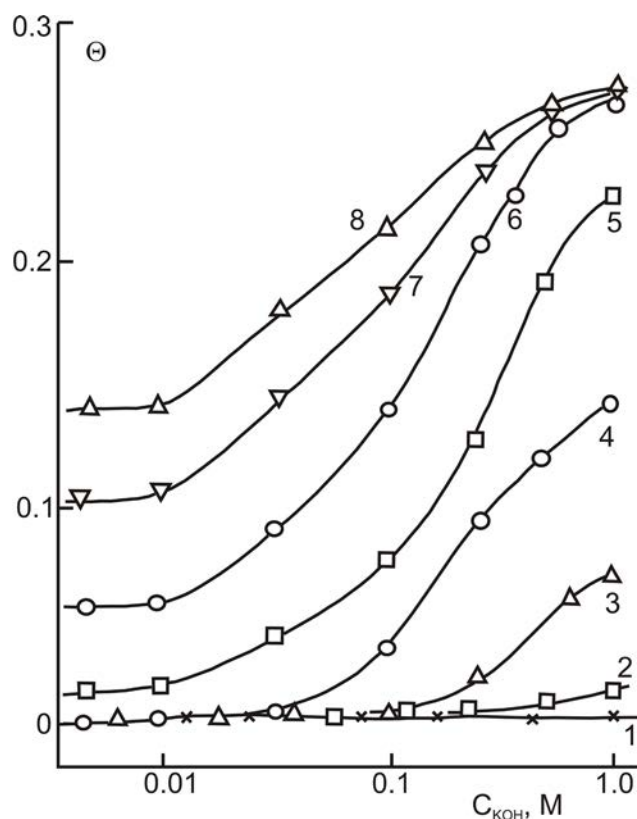
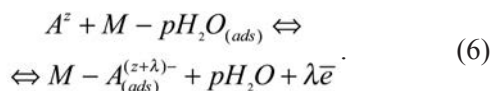


Рис. 4. Равновесные изотермы адсорбции OH^- ионов на Au_{poly} из растворов 0.005—1.0 М KOH (на фоне 0.05 М KClO_4) при $E = -1.0$ (1), -0.8 (2), -0.6 (3), -0.4 (4), -0.2 (5), 0.0 (6), 0.2 (7) и 0.4 В (8) [53]

нию, что вторая адсорбционная стадия гораздо более медленная, чем первая, которую можно рассматривать как квазиравновесную. Вклад жидкофазно-диффузионных ограничений по иону OH^- , согласно [81], весьма невелик.

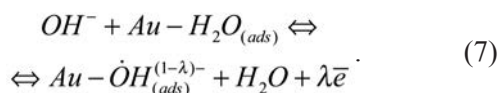
Распределение заряда в адсорбционной системе $\text{Au} - \text{OH}^-$: образование моно- и бирадикальных форм кислорода или субмоноослойное окисление золота? Считается [143—147], что специфическая адсорбция иона A^z на металле M в водной среде протекает с вытеснением одной или нескольких молекул воды, сопровождается потерей гидратной оболочки иона и электронным обменом, приводящим к образованию хемосорбционной связи по схеме [146]:



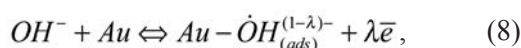
Здесь p — число молекул воды, вытесняемых ионом в ходе адсорбции; для небольших анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- и т. д.) значение $p=1$. Коэффициент переноса заряда при адсорбции λ представляет разность между зарядом иона в адсорбированном

состоянии и в растворе. При сугубо электростатическом характере адсорбции $\lambda=0$ и равновесие (6) достигается очень быстро, за доли миллисекунды, однако образование ковалентной связи с $\lambda=1$ может осуществляться гораздо медленнее.

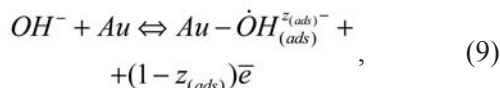
Применительно к специфической адсорбции OH^- на золоте реакция (6) должна быть переписана следующим образом:



В большинстве публикаций, тем не менее, приведен ее упрощенный вид, не отражающий явно заместительный характер хемосорбционного процесса образования ион-радикала с частичным переносом заряда:



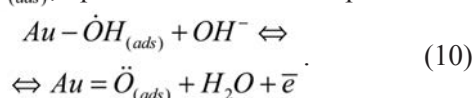
либо использована эквивалентная форма записи:



где $z_{(\text{ads})} = 1 - \lambda$ — заряд адсорбированного аниона OH^- . Таким образом, образование $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}^{(1-\lambda)-}$ (или $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}^{(1-\lambda)-}$) является отправной точкой практически всех исследований [98, 117, 118, 126, 148, 149], посвященных адсорбции кислорода и электрохимическим процессам на Au-электроде.

С физической точки зрения существование ион — радикальной частицы типа $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}^{(1-\lambda)-}$ в изолированном состоянии ни в газовой фазе, ни в растворе невозможно; исключением является ситуация с $\lambda=0$ и $\lambda=1$. Фактически при обсуждении частичного переноса заряда речь идет о некоем устойчивом адсорбционном состоянии гидроксил-иона, стабилизированном поверхностью в процессе перекрывания $6s$ — АО для Au и гибридных sp^3 — АО для OH^- [126]. При этом, в зависимости от особенностей кристаллографического строения поверхности, такая хемосорбционная связь может быть трехкратно — (Au (111)) или четырехкратно координированной (Au (100), Au (110)) в ходе размещения атома кислорода в hollow — позицию [123, 126, 150].

В [89, 96, 98, 117, 118] обсуждается и возможность образования адсорбированного бирадикала кислорода $\ddot{\text{O}}_{(\text{ads})}$, предположительно в процессе:



Заметим, что наряду с используемым выше обозначением разных адсорбционных состояний

кислорода, содержащим одну или две черты для характеристики хемосорбционной связи с золотом (в соответствии с монорадикальной или бирадикальной формой адсорбированных частиц OH и O), широко используется запись фактически этих же состояний как адсорбционного гидроксида — $(\text{AuOH})_{(\text{ads})}$ и адсорбционного оксида золота — $(\text{AuO})_{(\text{ads})}$ [4, 61, 91, 92, 96, 118, 126, 148, 149]. Принципиально, что эти структуры отнюдь не являются кислородными соединениями Au (I) или Au (II) соответственно, образующимися в субмонослойном состоянии за счет окисления золота при адсорбции OH^- , поскольку степень окисления золота в них не изменяется, оставаясь равной нулю. И только когда такое изменение имеет место, следует говорить о появлении структурно — упорядоченных 2D-фаз гидроксида Au (I) и оксида Au (II), обычно обозначаемых как AuOH и AuO. Отличить химические соединения в монослое от адсорбционных состояний в системе Au—O чрезвычайно сложно. На это указано в [56], поскольку экспериментальные *in situ* методы определения зарядового состояния кислорода и золота в таких структурах отсутствуют, а единственным источником соответствующей информации являются DFT-расчеты достаточно высокого уровня. К примеру, в [123] показано, что, по крайней мере, на электрически незаряженных базисных гранях золота, т. е. при $E_{q=0}$, адсорбция OH^- из водной среды сопровождается переносом электронной плотности с кислорода на металл, а не наоборот, а значит, степень окисления атомов золота фактически остается неизменной.

Важнейшая характеристика хемосорбции OH^- на золоте, а именно степень переноса заряда с аниона на металл λ , не может быть определена каким-либо прямым экспериментальным методом [53]. Микроскопические расчеты в рамках малликовенского анализа заселенностей [123] приводят и значения $\lambda=0.804$; 0.721 и 0.724 для граней Au (100), Au (110) и Au (111) соответственно при потенциале $E_{q=0}$. Однако качественная оценка, проведенная в [80] методом CER, указывает, что в системе $\text{Au}_{\text{poly}}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ величина λ невелика.

В связи с попытками количественного определения λ большой интерес представляет т. н. электросорбционная валентность иона f , характеризующая равновесие реакции (6) для идеально-полярных и обратимых электродов [146, 147]:

$$f = -\frac{1}{F} \left(\frac{\partial q_M}{\partial \Gamma_{(\text{ads})}} \right) \Big|_E \quad (12)$$

Здесь q_M — удельный заряд поверхности металла, а $\Gamma_{(ads)}$ — относительный, по воде, избыток адсорбата, примерно равный его поверхностной концентрации; сам термин введен в [101]. Электросорбционная валентность OH^- , согласно (12), определяется как число электронов, переходящих через границу раздела металла с водным раствором при адсорбции одного гидроксил-иона в условиях постоянства потенциала. Значение f , подобно λ , способно изменяться от 0 до 1. Авторами [147] предложена модель, связывающая величину f_N (при потенциале нулевого заряда поверхности) с λ и некоторыми микроскопическими характеристиками водных адсорбционных систем. Для однозарядных ионов, в частности:

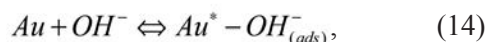
$$f_N \approx -\lambda(1-g) + g, \quad (13)$$

где g — геометрический параметр расположения иона в двойном электрическом слое; в случае водных сред $0.16 < g < 1.00$.

Значения f обычно вычисляют из опытных вольтамперометрических или прямых кулонометрических данных на основе последующего термодинамического анализа; примером такого расчета для системы $Au(111)|OH^-, H_2O$ служит работа [118]. В целом различия между f_N и λ невелики и, главным образом, определяются разницей в электроотрицательностях (по Полингу [151]) металла и адсорбированного иона [137, 147]. Переход от $|f|$ к λ является крайне сложной задачей, более детально рассматриваемой в [142, 152—155]. Поэтому приведем лишь достаточно надежные данные [118] по значениям $|f|$: на отрицательно заряженной поверхности $Au(111)$ электросорбционная валентность гидроксил-иона составила $0.30 \div 0.40$; при $E_{q=0}$ она равна 0.40, а при $E > 0.354$ В значение $|f| \rightarrow 1$. Однако после образования какого-то фазового оксида золота при $E \geq 0.45$ В величина $|f|$ вновь падает до уровня ~ 0.80 . Поскольку перенос электронной плотности, по [118], идет с OH^- на Au , то значение дипольного момента $\mu_{OH^- - Au}$ отрицательно и составляет 0.734D.

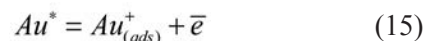
В связи с вышеизложенным, рассмотрим вкратце, применительно к золоту, практически не решенный экспериментально вопрос о полярности хемосорбционной связи металл-адсорбат. Как отмечено в обзоре [153], не равное нулю значение f , а значит и λ , может с полным правом отражать как полный (или частичный) заряд адсорбированного аниона с переносом электронной плотности на металл, так и отвод электронов от поверхности металлической фазы на адсорбат. В последнем случае следует уже

говорить об изменении степени окисления металла. Определяющую роль, при этом, играет наличие молекул воды: по данным DFT-расчетов [156], в газовой фазе степень переноса заряда именно с металла на адсорбат повышается в ряду $F > Cl > Br$. Тем не менее, для водной среды характерна уже обратная закономерность и электронная плотность перетекает с адсорбата на металл [157]. Здесь следует упомянуть цикл исследований [38, 78, 86, 88, 89, 149], в которых развивается так называемая «начальная гидроксид/адатомная медиаторная модель» (ИНОАМ) адсорбции кислорода на золоте. Авторы полагают, что образование стабильной радикальной ($\dot{O}H$) или ион-радикальной ($\dot{O}H^{(1-\lambda)}$) формы кислорода на поверхности Au невозможно из-за их чрезвычайно высокой электрохимической активности: расчетные значения $E_{H_2O/\dot{O}H}^0 = 2.85$ В [158] и $E_{H_2O/\dot{O}H}^0 = 2.82$ В [159]. Альтернативным считается появление, даже при очень отрицательных потенциалах, слабо координированных, а потому чрезвычайно активных в химическом отношении частиц Au^* (в ряде работ используется термин ад-атом) по схеме:

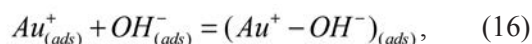


а процесс рассматривается как предмонослойное окисление золота.

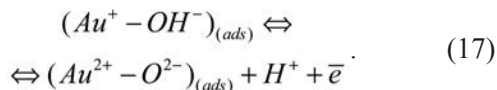
Продукт электрохимического окисления Au^* :



является интермедиатом последующей химической реакции образования субмонослойного гидроксида $Au(I)$:



который далее, с ростом потенциала, электрохимически превращается в субмонослойный оксид $Au(II)$:



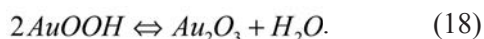
В ряде иных работ данной серии для тех же соединений используется обозначение $AuOH_{(ads)}$ и $AuO_{(ads)}$, или просто $AuOH$ и AuO . Тем не менее, в обоих случаях речь идет именно о кислородных 2D-соединениях золота. Развиваемые представления привлекались, в частности, в [37, 66] при изучении электрокатализа органических веществ на Au -электроде.

Отметим, что какое-либо экспериментальное или квантово-химическое обоснование модели ИНОАМ в настоящее время отсутствует, а использование расчетных значений E^0 , полученных для

объемных состояний частиц H_2O и $\dot{O}H$, для оценки их электрохимической активности в адсорбированном состоянии едва ли является строгим. Тем не менее, саму возможность появления ионных адсорбционных форм Au (I) и Au (II) не следует сбрасывать со счетов, особенно при исследованиях в комплексообразующих средах.

Фазовые оксиды золота. Практически во всех исследованиях, посвященных электрохимическим процессам на золоте не только в щелочных, но и кислых средах, а также электроокислению органических веществ отмечается — при достаточно высоких анодных потенциалах начинается образование фазовых оксидов золота. Как правило, информация о химическом строении и структуре этих фаз не приводится, что, по-видимому, связано со сложностью ее получения в условиях одновременного протекания реакции выделения молекулярного кислорода.

В качестве основной, достаточно надежно установленной фазы окисленного Au (III) обычно рассматривается Au_2O_3 [91, 96, 101, 107, 118], реже $Au(OH)_3$ [87, 88, 96]. Имеются также упоминания об образовании метастабильной фазы $AuOOH$, со временем переходящей в устойчивый оксид Au (III) по реакции [96, 98]:



В ряде работ также отмечено, правда, без сколько-либо детального обоснования, наличие 3D-фазы AuO [96, 160—162], хотя чаще авторы ограничиваются указанием на появление каких-то иных, помимо Au_2O_3 , оксидных фаз золота [53, 60, 61, 100, 107, 110]. В [89, 108] установлено сложное, двухслойное строение оксида Au (III), а в [77, 87] упоминается о возможности его химического растворения в сильно щелочных средах с образованием аурагов $H_2AuO_3^-$ и $HAuO_3^{2-}$.

В [118] показано, что в щелочной среде формирование оксидной фазы Au_2O_3 на Au (111) начинается, лишь когда $E > 0.60$ В, а $\Theta_{OH^-} > 0,33$. В 1 М H_2SO_4 появление достаточно толстого слоя оксида Au (III) при $E > 1.95$ В приводит к резкому изменению параметров Δ и ψ эллипсометрии, тогда как при более низких потенциалах, начиная с -0.55 В, фиксируется лишь медленное, почти монотонное увеличение обоих параметров, связанное с адсорбционными процессами [101]. В щелочном растворе данные *in situ* эллипсометрии поверхности Au-электрода указывают на адсорбцию кислорода в диапазоне $E = -0.60 \div 0.40$ В; оксидообразование начинается при $E \geq 0.40$ В.

Результаты сканирующей *in situ* туннельной микроскопии поверхности Au(111)-электрода [154, 157–160] в 0.1 М $HClO_4$ свидетельствуют об отсутствии в области потенциалов адсорбции OH^- (с образованием $\dot{O}H_{(ads)}$, а возможно и двумерной фазы $AuOH$) морфологических изменений поверхности. Однако при $E \geq 0.70$ В, когда скорее всего, начинается образование 2D-фазы AuO , возникает шероховатость поверхности металла, отвечающая террасной структуре с высотой наноатомной ступени ~ 0.08 нм; появление террас связывается с границами отдельных зерен в монослойной пленке AuO . Циклирование потенциала приводит к дальнейшему «разрыхлению» поверхности золота, тогда как конкурирующая адсорбция Cl^- -ионов препятствует появлению террас из-за начала активного растворения металла.

Несмотря на разноречивость данных *in situ* FTIR-спектроскопии межфазной границы золота с водными растворами, они все же могут быть структурированы по группам частот. Результат такой обработки отражен в табл. 1. Отдельные линии или полосы в интервале волновых чисел $3700 \div 2200$ cm^{-1} (поз. 1—6), по мнению авторов, относятся к O—H связи в анионе гидроксила, либо радикала $\dot{O}H$. Последний, естественно, находится в адсорбированном состоянии, стабилизированном атомами золота. Адсорбционная природа источника колебаний подтверждается влиянием потенциала на их интенсивность, которая с ростом E также увеличивается.

В этом же диапазоне частот расположена полоса колебаний фазового оксида Au_2O_3 . Ее идентификация облегчается наличием двух пар сопряженных положительных и отрицательных пиков в области $\nu = 3000—2000$ cm^{-1} (поз. 7) и $\nu = 1200—950$ cm^{-1} (поз. 18); их интенсивность меняется с E .

В интервале волновых чисел $1651—1600$ cm^{-1} (поз. 9—15) расположены линии и узкие полосы, отвечающие различным типам колебаний в молекуле H_2O . Большинство авторов полагает, что молекулы воды расположены в приэлектродном объеме раствора; роль потенциала не была изучена.

Особо интересные данные приведены в работе [118], в которой SNIFTIRS-измерения проводили как в s-, так и p- поляризованном свете. Заметим, что в случае s-поляризованного света вклад от адсорбционных состояний частиц равен нулю, поэтому результаты измерений, отраженные в поз. 9 и 11, фактически являются прямыми. Линии и полосы при 2200 (поз. 8), а также 1750—1500 (поз.

Таблица 1. Данные FTIR- и SERS-измерений на Au-электроде в щелочных средах

№	Интервал ν , см^{-1}	Влияние потенциала	Отнесение	Источник
1	3700 ÷ 3600	есть	$(O-H)_{(ads)}$	91
2	3700 ÷ 3000	отсутствует	$(O-H)_{(aq)}^-$	79
3	3505 ÷ 3480	нет данных	$(O-H)^-; \begin{matrix} ads-? \\ aq-? \end{matrix}$	163
4	3500	есть	$(O-H)_{(ads)}$	76
5	3100 ÷ 2600	отсутствует	$(O-H)_{(aq)}^-$	118
6	3000 ÷ 2200	нет данных	$OH^- \dots H_2O$	118
7	3000 ÷ 2000	есть	Au_2O_3 (phase)	91
8	2200	нет данных	$Au-OH$	91
9	1618	нет данных	$(H_2O)_{(aq)}$	118
10	1620 ÷ 1600	нет данных	$(H_2O)_{(aq)}$	164
11	1635	нет данных	$(H_2O)_{(ads)}$	118
12	1650	нет данных	$(O-H)_{(ads)}$ $(Au-OH)_{(ads)}$	91
13	1640	нет данных	$H_2O \begin{matrix} ads-? \\ aq-? \end{matrix}$	47
14	1651 ÷ 1615	нет данных	$H_2O \begin{matrix} ads-? \\ aq-? \end{matrix}$	163
15	1650	есть	$H_2O \begin{matrix} ads-? \\ aq-? \end{matrix}$	76
16	1750 ÷ 1500	есть	$Au-OH_{(ads)}$	91
17	1200	есть	$Au-O_{(ads)}$	91
18	1200 ÷ 950	есть	Au_2O_3 (phase)	91
19	630	есть	Au_2O_3 (phase)	79
20	635	есть	$Au(OH)_3$ (phase)	79
21	560	нет данных	$Au-OH \begin{matrix} ads-? \\ phas-? \end{matrix}$	79
22	430 ÷ 400	есть	$(O-H)_{(ads)}$	79
23	490 ÷ 420	нет данных	$(O-H)_{(ads)}$	105

16) и 1200 см^{-1} (поз. 17), приписываются связи золота с кислородом ОН-группы, либо с адсорбированным атомарным кислородом.

Для поз. 16 и 17 характерно влияние потенциала на интенсивность соответствующих линий спектра. Более того, в [91] показано, что линия с $\nu = 1200\text{ см}^{-1}$ возникает только после анодной поляризации Au-электрода в щелочной среде.

Достаточно информативны также данные рамановской отражательной спектроскопии (поз. 19—23), но ее основное преимущество — отсутствие перекрывания с линиями воды, в значительной мере обесценивается сложностью в проведении измерений.

Заметим, что хотя характеристические частоты в колебаниях молекулы воды, находящейся в объеме жидкой фазы и на поверхности золота, близки (поз. 9 и поз. 11), однако все же не совпадают между собой, что прямо указывает на влияние подложки, искажающей спектр колебаний в H_2O . То же, по всей видимости, относится и к OH^- ; большая ширина соответствующей полосы не позволяет, к сожалению, сделать более определенных выводов.

СПЕЦИФИКА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ЗОЛОТЕ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Соадсорбция реагента и различных форм атомарного кислорода. Главная особенность изучения различных электродных реакций на поверхности Au-электрода связана с перекрыванием областей потенциалов протекания собственно целевой реакции и адсорбции OH^- -ионов с образованием $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$ (и/или) фазовых оксидов золота. Соответственно как катодные, так и анодные электрокаталитические реакции на золоте, а также любые иные процессы с участием различных форм адсорбированного кислорода, в принципе не могут быть взаимонезависимыми. Они кинетически, а, возможно, и термодинамически сопряжены. К примеру, частицы $\text{OH}^-_{(\text{ads})}$ или $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$, по мнению [37, 52, 108, 113, 122, 126, 165] являются прекурсорами в катодных реакциях $\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^-$ и $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, а анодные процессы окисления различных веществ протекают с непосредственным участием $\text{OH}^-_{(\text{ads})}$, $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$ или $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\lambda)-}_{(\text{ads})}$ [4, 32, 33—36, 38, 47, 51—61, 64—66, 77, 104, 105, 108, 124, 166].

В абсолютном большинстве случаев адсорбированный кислород ускоряет электродный процесс, тогда как появление фазовых оксидов золота, напротив, приводит к его подавлению. Данные о благоприятном кинетическом влиянии оксидов золота

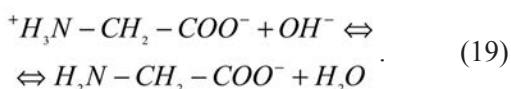
единичны и касаются лишь анодных реакций типа $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$ [170 124] и $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ [33]. Детальные исследования в этом направлении практически не проводились.

Как правило, участие $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$ в электрокаталитическом превращении реагента рассматривается в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда [35, 51, 54, 56]; применительно к электроокислению CO это реакция (2). Данная стадия, как отмечено в обзоре [4], зачастую является лимитирующей, причем сопровождается разрывом C—H связи на α -углеродном атоме реагента. Косвенным указанием на участие различных форм именно адсорбированного кислорода в электроокислении органических веществ, служит факт близости характерных пиков на i , E -зависимостях, снятых в фоновом щелочном растворе и в присутствии реагента; полное совпадение потенциалов пиков невозможно ввиду эффекта взаимного адсорбционного вытеснения.

Последовательное аналитическое описание кинетики электрокаталитических реакций в условиях соадсорбции реагентов, интермедиатов и адсорбированного кислорода крайне затруднено и обычно не проводится; отдельные попытки предприняты в [35, 55]. При этом даже в [43], где дается наиболее четкое и детальное описание кинетики электроокисления 1,3-пропандиола на золоте, не обосновывается использование того или иного типа изотермы, а сами изотермы рассматриваются как квазиравновесные, а не кинетические. Соотношение между степенями заполнения поверхности по $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и продукту их взаимодействия фактически вводится произвольно, как и данные о лимитирующей стадии. Заметим, что анализ величин тафелевых наклонов приводит к физически крайне маловероятной величине фактора симметрии потенциального барьера адсорбции, равной 0.20. Все это указывает на необходимость альтернативно-кинетического рассмотрения многостадийной схемы электрокаталитического процесса с взаимодействием реагента и атомарного кислорода в адсорбционном слое. Исключение из подобного анализа процессов с участием частиц типа $\dot{\text{O}}\text{H}$ (или $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\lambda)-}$) путем формального вычитания фонового тока из суммарной поляризационной кривой, скорее всего, вообще недопустимо.

Адсорбция аниона глицина на золоте. Моноаминокислоты — это производные карбоновых кислот с замещенным на аминогруппу одним из атомов водорода в углеродной цепи [167, 168]. Аминогруппа большинства аминокислот находит-

ся в α -положении по отношению к карбоксильной — $R-CH(NH_2)-COOH$, при этом группа R может быть неполярной или полярной, отрицательно или положительно заряженной [169, 170]. Глицин (Gly) представляет собой соединение, в котором роль R выполняет водород. Особенностью конфигурации молекулы глицина является то, что атом азота выведен из плоскости расположения карбоксильной группы и атома углерода на 4.36 нм. В нейтральной водной среде глицин присутствует, главным образом, в форме цвиттер-иона, а в щелочной — в виде аниона Gly^- , являющегося продуктом депротонирования заряженной аминогруппы [171, 172]:



С учетом значений констант диссоциации и уравнения материального баланса в [173] рассчитано соотношение между ионными формами глицина в растворе при различных значениях pH.

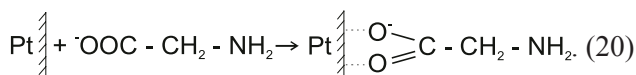
Спецификой адсорбционных и электродных процессов с участием Gly^- и OH^- на золоте является не только перекрывание областей потенциалов их протекания, но и возможность анодного окисления Au, а потому все эти реакции не являются независимыми. Комплексное изучение процессов, протекающих в системах $Au|OH^-$, H_2O и $Au|Gly^-$, OH^- , H_2O в широкой области потенциалов, необходимо не только для уточнения их маршрута и установления кинетики, но и актуально в целом для электрохимии сопряженных электродных реакций. Кроме того, данные о закономерностях адсорбции и кинетике Red, Ox-превращений аминокислот на золоте в водных средах весьма востребованы при создании сенсорных устройств, ферментных датчиков, биосовместимых материалов и биотопливных элементов.

Как и для других органических соединений, основных задач при изучении адсорбции моноаминокислот несколько. Среди них — установление самого факта адсорбции, выявление ее диссоциативного или недиссоциативного характера, определение типа равновесной изотермы, оценка числа адсорбционных центров, занимаемых частицей адсорбата, выявление основных продуктов диссоциативной хемосорбции, установление кинетики адсорбционного процесса, а также определение параметров, количественно характеризующих кинетику накопления и само адсорбционное равновесие.

Сложность поставленных задач далеко не равнозначна, а применительно к адсорбции глици-

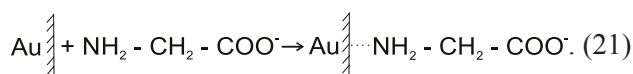
на и его основных ионных форм некоторые из этих задач вообще не ставились. Поскольку число проведенных исследований в целом невелико, рассмотрим результаты, полученные при изучении адсорбции глицина не только на золотом, но и на платиновом электроде.

Хотя в [174] отмечено, что глицин не проявляет поверхностной активности к платине в интервале pH 3—12, в [175—177] установлено, что он адсорбируется на поликристаллическом Pt-электроде, причем как в кислом, так и щелочном растворе. Согласно [175, 176], адсорбция катиона глицина, вне зависимости от природы кристаллической грани платины, является диссоциативной и сопровождается разрывом C–N связи с образованием ионов CN^- на Pt (111) и Pt (110) или OCN^- — на Pt (100). Последнее в какой-то мере характерно и для анионов глицина. Однако их адсорбция на Pt (111), оставаясь двухцентрковой, по мнению [177] является уже недиссоциативной:



Характер адсорбции Gly^- на Pt, как оказалось, сильно зависит от потенциала электрода: при $E = -0.22$ В адсорбция диссоциативна, тогда как при $E = 0.04$ В распада иона на фрагменты уже не происходит; данный результат не получил в [179] какого-либо объяснения.

По мнению авторов [180], переход к Au-электроду радикально меняет механизм адсорбции аниона глицина. Его взаимодействие с поверхностью теперь является одноцентровым и осуществляется посредством атома азота аминогруппы, а не атомов кислорода карбоксильной группы:



В случае золота ситуация с доминирующей адсорбционной позицией Gly^- , по данным [105], не столь однозначна. Авторы анализируют три возможных конфигурации, отраженные на рис. 5. Для всех предполагается двухцентровый характер адсорбции, которая считается диссоциативной. Конфигурация (а) предложена в [181, 182] на основе данных FTIR-измерений. Аналогичную модель используют и в [64] при изучении адсорбции анионов глицина и глицилглицина на Au_{poly} в фосфатном буфере с pH=12. Модель (б) вводится в [183] по результатам радиохимического анализа, а конфигурация (в) рассматривается в [105] как

наиболее вероятная и является результатом совместного анализа электрохимических и спектроскопических результатов. Хемосорбция Gly^- сопровождается появлением адсорбированных частиц: $\text{NH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и COO^- .

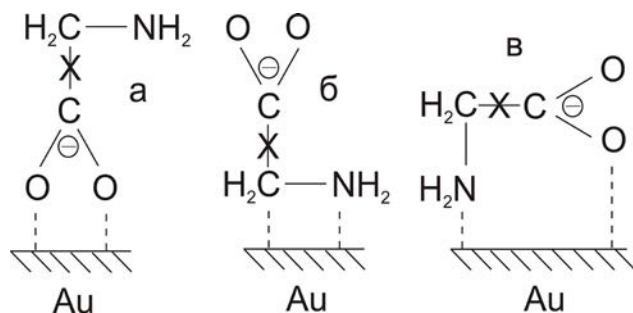
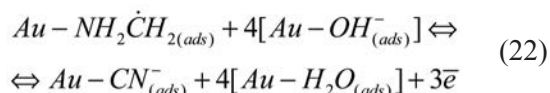


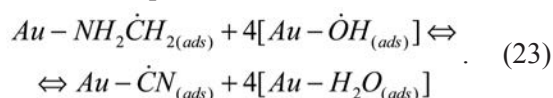
Рис. 5. Возможные модели диссоциативной хемосорбции аниона глицина на золоте; символ «х» означает разрыв связи [105]

Судя по данным FTIR-спектроскопии [61, 62], адсорбированный на золоте радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2$ нестабилен. Он электрохимически превращается в адсорбированный CN^- по брутто-реакции:

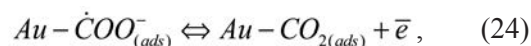


что четко диагностируется по узкой биполярной полосе при $\nu = 2123\text{—}2109\text{cm}^{-1}$ (рис. 6), наблюдаемой и в иных работах [175—177, 181].

Запись процесса (22) означает, что адсорбция Gly^- является не только диссоциативной, но и окислительной, на что указано в [175, 176], хотя и применительно к накоплению аниона глицина на платине. Этот процесс, несомненно, протекает в несколько элементарных стадий, природа которых пока не выявлена. Здесь, однако, следует иметь в виду, что адсорбция Gly^- на Au (111), а также на пленке $\text{Au}_{(\text{poly})}$ начинается уже при $E \geq -0.60$ В [61, 62], т. е. отвечает области потенциалов адсорбционного накопления OH^- . Это значит, что в процессе (22) принимает участие именно $\text{OH}_{(\text{ads})}^-$, а возможно и $\dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$. В последнем случае (22) следует записать иным образом:



Электрохимически нестабилен и адсорбированный ион-радикал $\dot{\text{C}}\text{OO}^-$ [61]:



при этом в щелочной среде CO_2 быстро десорбируется и конвертируется в форму карбонат- или гидрокарбонат-иона:

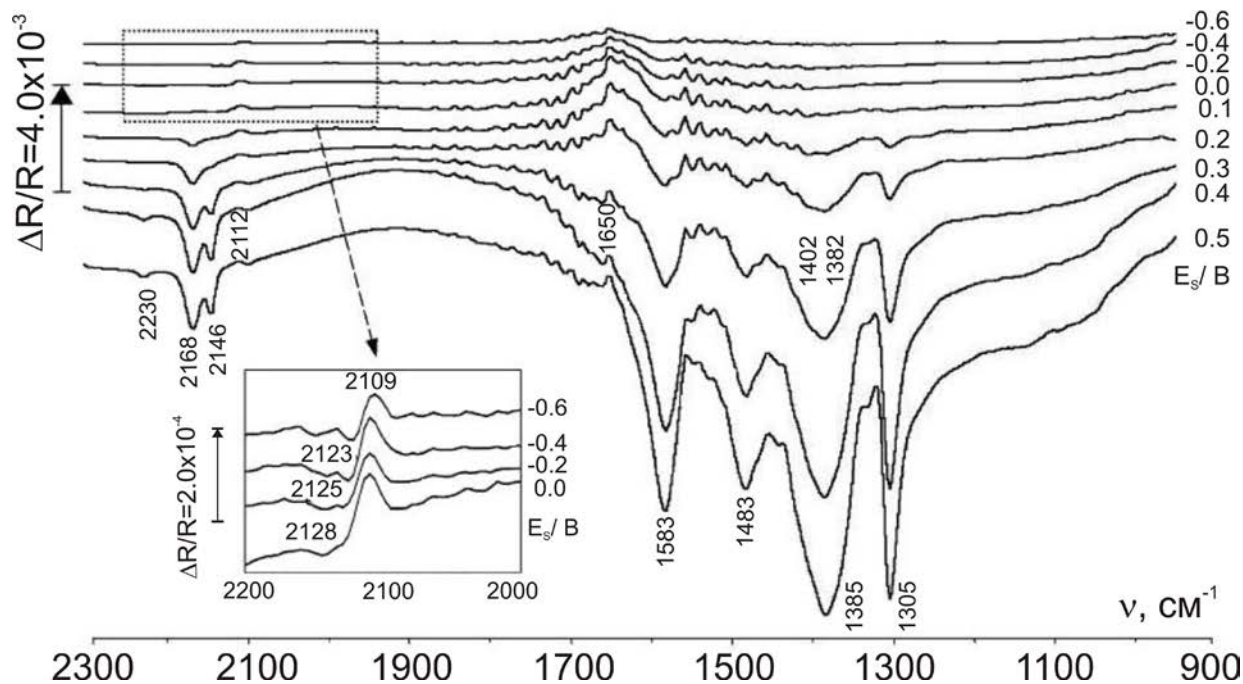
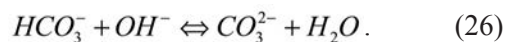


Рис. 6. Нормализованные относительно $E = -0.8$ В *in situ* FTIR-спектры Au (111) в 0.1 М NaOH + $5 \cdot 10^{-3}$ М Gly, полученные при разных потенциалах [61]

Не исключено, что процессы (25) и (26) идут на поверхности, с участием $\text{OH}^-_{(ads)}$; этот вопрос фактически не изучен. Появлению HCO_3^- и CO_3^{2-} в ходе окислительной адсорбции Gly^- на золоте отвечают отрицательно-ориентированные полосы в ИК-спектре, центрированные при $\nu = 1305$ и 1402 см^{-1} [61, 184].

Тип феноменологической равновесной изотермы, описывающей адсорбцию Gly^- на золотом электроде, как и роль потенциала адсорбционного накопления, также практически не установлены, соответствующие данные в литературе отсутствуют.

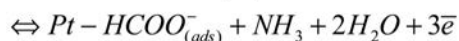
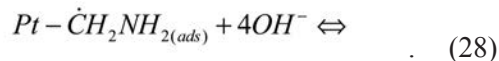
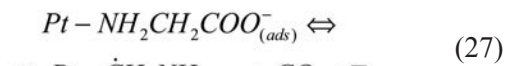
При переходе к цвиттер-ионной форме молекулы глицина, доминирующей, по данным FTIR-отражательной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, является адсорбционная конфигурация (в) (рис. 5) [125]. Однако результаты DFT-расчетов на ориентированной гранью (111) поверхности кластера Au_{31} , проведенные с учетом одной молекулы воды во внешней координационной сфере и при наложении внешнего электрического поля напряженностью 0.01 ат.ед. , указывают на бидентатную мостиковую конфигурацию по типу (а) (рис. 5); эти данные подтверждены спектроскопическими измерениями [125].

Гораздо менее детально изучен вопрос о кинетике адсорбционного накопления глицина на Pt и, особенно, на Au. Так, по данным [178] адсорбционное равновесие в системе в системе $\text{Pt}_{\text{poly}}|\text{Gly}^-$ достигается достаточно медленно, а Θ_{Gly^-} -зависимость линеаризуется в координатах уравнения Рогинского-Зельдовича, отвечающих реализации модели Темкина. Судя по отрицательному температурному коэффициенту скорости адсорбции Gly^- , характеризующему спад, а не рост формальной константы скорости \vec{k}_{ads} с увеличением температуры, элементарный акт обменного адсорбционного взаимодействия контролируется десорбцией молекулы H_2O . Фактор энергетической неоднородности поверхности f , найденный в кинетических экспериментах, достаточно велик, составляя 30.5 ± 2 (Pt (Pt)) и 22.5 ± 3 (Pt), что весьма близко к значению $f=28 \pm 2$, полученному для равновесной изотермы Темкина. Изменение стандартной свободной энергии Гиббса процесса заместительной адсорбции Gly^- на гладкой платине $\Delta G^0_{(ads)}$ при $E=0.04 \text{ В}$ и нулевом заполнении составляет $-60.4 \pm 3.0 \text{ кДж/моль}$ [178].

Методом быстрых треугольных импульсов потенциала в [64] показано, что если в нейтральных водных средах адсорбция Gly^- на золоте невелика, то уже при $\text{pH}=12$ заполнение поверхности глици-

ном увеличивается до 0.98 ; то же характерно и для аниона глицилглицина. Кинетика адсорбции данной частицы на Au, как и на Pt, описывается уравнением Рогинского—Зельдовича, однако значение f невелико, составляя $7-8$ в интервале потенциалов адсорбции $0.08 \div 0.28 \text{ В}$; данные для Gly^- отсутствуют. Заметим, что для гораздо более крупного аниона гистидина, кинетика адсорбции которого на золоте подчиняется схожим закономерностям [65], значение $f=26.2$ при $\text{pH}=9.8$.

Кинетика электроокисления аниона глицина. Природа продуктов анодного окисления глицина, как оказалось, сильно зависит от pH раствора. В кислой среде в области $E \geq 0,50 \text{ В}$ на Pt-электроде идет электроокисление Gly^+ , при этом природа его продуктов на разных гранях различна: CO_2 , CN^- , CH_3COO^- — на Pt (111); CNO^- и NH_4^+ — на Pt (100) и CN^- , CO_2 — на Pt (110) [175, 176]. Основными продуктами окисления аниона глицина на платине в щелочных средах являются CO_2 , NH_3 и HCOO^- ; образование CN^- не зафиксировано [177, 178]. Предложена четырехэлектронная схема процесса стадийного электроокисления аниона из адсорбированного состояния:

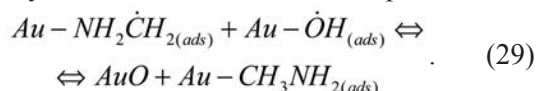


Каких-либо данных, подтверждающих природу предлагаемого интермедиата окисления (метиленамина), а также сведений о кинетике процесса, не приводится.

В [178, 185] подтверждено, что «мягкое» окисление Gly^- на поликристаллической платине осуществляется с высвобождением четырех электронов, а выход по току близок к 100% . Основными продуктами процесса, по данным абсорбционной ИК-спектроскопии отражения, являются HCOO^- и CO_2 . Обнаружены и слабые линии, предположительно, $\dot{\text{C}}\text{O}$ и CN^- , интенсивность которых растет с потенциалом. Сочетанием методов ЛВА и электроокисления в адсорбированном слое установлено, что анодное окисление Gly^- на Pt идет из адсорбированного состояния и лимитируется первой одноэлектронной стадией.

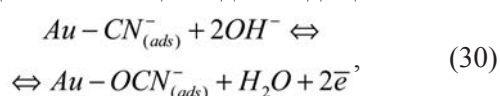
Переход к Au(111)-электроду заметно меняет схему ЭО аниона глицина, при этом маршрут реакции зависит от электродного потенциала [61]. Показано, что шестиэлектронный анодный процесс идет через стадию диссоциативной хемосорбции,

продукты которой ($\text{NH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $\dot{\text{C}}\text{OO}$) анодно доокисляются до CN^- , NH_2 и CO_2 ; последний в щелочной среде неустойчив и превращается в HCO_3^- и CO_3^{2-} по реакциям типа (25) и (26). Авторы [61] полагают, что при $E > 0.35$ В возможно также образование достаточно устойчивого метиламина в процессе:

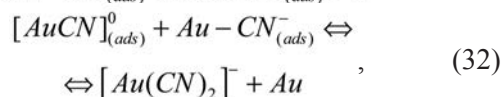


Его появление зафиксировано на золотом электроде в экспериментах с ВДЭСК и подтверждено методом высокоразрешающей жидкостной хроматографии [63].

С ростом анодного потенциала до 0.45 В начинается доокисление цианид-иона до цианат-иона:



а при $E > 0.55$ В возникают адсорбированные цианидные комплексы золота:



которые после десорбции переходят в раствор.

Электроокислению глицина на золоте обычно отвечают два основных пика на вольтамперограмме [61—63, 105]; при $E < 0.00 \div 0.05$ В анодный процесс не протекает. Оба пика, как на поли-, так и монокристаллическом электроде, расположены положительнее основных адсорбционных пиков в системе $\text{Au}|\text{OH}^-$, H_2O , но отрицательнее пиков фазообразования.

Так, в растворе 0,1М NaOH+0,05М Gly первый пик ЭО Gly^- на Au (111) расположен при $E = 0.42$ В, а второй — при 0.64 В; их положение несколько зависит от кристаллографической ориентации электрода [61, 62]. Скорее всего, ЭО Gly^- должно осуществляться с участием различных состояний адсорбированного кислорода, хотя в обсуждаемых выше реакционных схемах это не учтено. На поликристаллическом золоте оба пика ЭО Gly^- еще более облагорожены (0.47 и 0.70 В соответственно), что примерно на 0.20В положительнее пиков на i , $E(t)$ -зависимости в фоновом растворе. Интересно, что ограничение области анодного сканирования потенциалом 0.55 В, а также проведение восьми последовательных анодно/катодных циклов поляризации приводит к исчезновению единственного пика ЭО глицина. Полагают [105], что это связано с блокированием поверхности накаплива-

ющимися ионами CN^- . Данная точка зрения разделяется и в [61, 62], однако, не исключено и ингибирующее воздействие оксидов золота. Действительно, если многократное циклирование потенциала проводить в области $-0.55 \div 0.25$ В, исключая образование оксидов золота, депрессии пиков окисления Gly^- не происходит.

Приведем, в заключение, сводку характеристических частот колебаний применительно к основным предполагаемым продуктам и интермедиатам ЭО глицина (табл. 2). Видно, что спектроскопически различить CN^- , OCN^- и $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ даже в растворенном состоянии весьма сложно. То же касается $\text{CN}_{(\text{ads})}^-$ и $\text{CN}_{(\text{sol})}^-$, интервал частот колебаний которых практически перекрывается. Весьма полезным, в плане отнесения частотного отклика, должно быть выявление роли электродного потенциала в изменении интенсивности оптического сигнала.

Анодное растворение золота в глицинсодержащих растворах. Изучение процессов растворения [61, 62, 105, 125] и комплексообразования золота, в том числе с участием аминокислот и пептидов [189—193], в настоящее время привлекает все больше внимания ввиду развития микробиологических методов переработки золотосодержащих руд и высокой биологической активности благородных металлов. Способность аминокислот давать комплексные соединения достигается выраженным электронодонорным эффектом атомов азота и склонностью атомов кислорода карбоксильной группы к образованию хелатного кольца.

Восстановление металла при взаимодействии Au(I) с аминокислотой не происходит, т. к. образуется комплексное соединение с двумя анионами глицина [189, 190]. В случае золота (III) координационное число по аниону аминокислоты также равно двум, но состав и строение комплекса изменяется [193] (рис. 7). Под действием потенциала в щелочном растворе глицин окисляется, а продукты его окисления (цианид-ионы) связывают золото в комплексы $[\text{Au}(\text{CN})]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ [61, 62, 105, 125]. Более детальное обсуждение этого вопроса выходит за рамки задач, поставленных в данной работе.

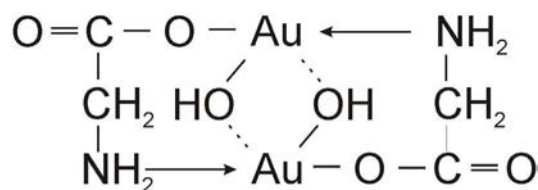


Рис. 7. Строение глицинатного комплекса Au (III)

Таблица 2. Данные FTIR- и SERS-измерений на Au- и Pt-электродах в глицинсодержащих щелочных средах

№	Интервал ν , см ⁻¹	Отнесение	Примечание	Источник
1	3160	$NH_3^+ \dots COO^-$		186, 187
2	2926	CH_2	антисим. вал.	163
3	2851	CH_2	симметр. вал.	163
4	2344	CO_2		165
5	2360	CO_2		163
6	2230	AuCN		61
7	2168	$OCN^-_{(aq)}$		61
8	2123—2012	$OCN^-_{(ads)}$		62, 105
9	2123—2109	$CN^-_{(ads)}$	бипол. полоса	175, 176, 181
10	2100	CN^-		165
11	2169	$CN^-_{(aq)}$		62
12	2146	$Au(CN)_{2(aq)}^-$		61
13	2145	$Au(CN)_{2(aq)}^-$		62
14	2140	$Au(CN)_{2(aq)}^-$		105
15	1830	$\dot{C}O_{(ads)}$		175, 176
16	1690	HCOO [•]		105
17	1650	НОН		61
18	1583	$\dot{N}H_2$	деформ.	61
19	1520	$NH_2CH_2COOH_{(aq)}$		187
20	1480	$NH_2CH_2COOH_{(aq)}$		187
21	1483	CH_3	антисим. деф.	188
22	1410	$\dot{C}OO^-_{(ads)}$		176
23	1402	CO_3^{2-}		61
24	1382	CH_3	сим. деформ	163
25	1305	HCO_3^-		61

OXYGEN ADSORPTION AND ELECTROCATALYSIS ON GOLD IN ALKALINE MEDIUM: STATE OF THE PROBLEM

© 2014 E. Bobrinskaij, A. Vvedenskii, T. Kraschenko

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1 394006 Voronezh, Russia
e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Review

Abstract. The phenomenological, microscopic, and structure-morphological aspects of the adsorption of atomic oxygen, as well as the initial stages of the oxide generation and phase oxides formation on the electrodes of polycrystalline and monocrystalline gold are considered. The question about the sources and forms of oxygen adsorbed on gold is raised. The available data on the charge distribution in the adsorption system Au-OH- with formation of mono- and biradical forms of oxygen are analyzed. The particular attention is paid to the structure- and size-dependent electrocatalytic effects observed on gold, as well as the role of potential, pH, and the electrode surface state. The diagnostic possibilities of the linear voltammetry in the study of the kinetics of electrode processes complicated by adsorption steps are discussed. The specifics of electrocatalytic reactions on gold in aqueous alkaline medium due to coadsorption of the reactants and intermediates with atomic oxygen is also discussed. As an example, the interdependent processes of adsorption and anodic oxidation of glycine anion at potentials, precluding the possibility of the gold dissolution are considered.

Keywords: gold, oxygen adsorption, phase oxides of gold, electrocatalysis, interference of the partial electrode reactions, aqueous alkaline medium, glycine anion, electrooxidation kinetics, voltammetry, chronoamperometry, *in situ* FTIR spectroscopy.

REFERENCES

1. Paddefet R. *Khimiya zolota*. Moscow, Mir Publ., 1982, 259 p.
2. Bagotsky V. S. *Fundamentals of electrochemistry*, J. Wiley and Sons, 2006, 722 p.
3. Tripachev O. V. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya*, 2012, vol. 106, pp. 146—154.
4. Beltowska-Brzezinka M, Uczak T., R. Holze T. R. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, vol. 27, pp. 99—101. DOI: 10.1023/A:1018422206817
5. de Souza J. P. I., Queiroz S. L., Bergamaski K., Gonzalez E. R., Nart F. C. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, pp. 9825—9830. DOI: 10.1021/jp014645c
6. Vigier F., Rousseau S., Coutanceau Ch., Leger J. — M., Lamy C. *Topics in Catal.*, 2006, vol. 40, no. 1—4, pp. 111—121. DOI: 10.1007/s11244—006—0113—7
7. Vigier F., Coutanceau C., Perrard A., Belgsir E. M., Lamy C. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, pp. 439—446. DOI: 10.1023/B: JACH.0000016629.98535.ad
8. Aricó A. S., Srinivasan S., Antonucci V. *Fuel Cells*, 2001, vol. 1, pp. 133—161. DOI: 10.1002/1615—6854 (200107) 1:2<133::AID-FUCE133>3.0.CO;2—5
9. Holze R. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 46, pp. 449—455. DOI: 10.1016/0022—0728 (88) 80180—3
10. Leung L. W.H., Weaver M. J. *J. Phys. Chem.*, 1988, vol. 92, pp. 4019—4022. DOI: 10.1021/j100325a004
11. Iwasita T. *J. Braz. Chem Soc.*, 2002, vol. 13, pp. 401—409. DOI: 10.1590/S0103—50532002000400002
12. Bergamaski K., Gonzalez E. R., Nart F. C. *Electrochim. Acta.*, 2008, vol. 53, pp. 4396—4406. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.01.060
13. Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Coutanceau Ch., Léger J. — M. *J. Power Sources.*, 2002, vol. 105, pp. 283—296. DOI: 10.1016/S0378—7753(01) 00954—5
14. Wang H., Jusys Z., Behm R. J. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 19413—19424. DOI: 10.1021/jp046561k
15. Coutanceau C., Brimaud S., Lamy C., Léger J. — M., Dubau L., Rousseau S., Vigier F. *Electrochim. Acta.*, 2008, vol. 53, pp. 6865—6880. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.12.043
16. Camara R. J., Lima R. B., Iwasita T. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 585, pp. 128—131. DOI: 10.1016/j.jelchem.2005.08.004

17. Shao M. H., Adzic R. R. *Electrochim. Acta.*, 2005, vol. 50, pp. 2415—2422. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.063
18. Simões F. C., dos Anjos D. M., Vigier F., Léger J. — M., Hahn F., Coutanceau C., Gonzalez E. R., Tremiliosi-Filho G., de Andrade A. R., Olivi P., Kokoh K. B. *J. Power Sources.*, 2007, vol. 167, pp. 1—10. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.113
19. Gomes G. F., Busso B., Tadjeddine A. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 110, pp. 5508—5514. DOI: 10.1021/jp0558829
20. Wang H., Jusys Z., Behm R. J. *J. Power Sources.*, 2006, vol. 154, pp. 351—359. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.034
21. Colmenares L., Wang H., Jusys Z., Jiang L., Yan S., Sun G. Q., Behm R. J. *Electrochim. Acta.*, 2006, vol. 52, no. 1, pp. 221—233. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.04.063
22. Lopes T., Antolini E., Colmati F., Gonzalez E. R. *J. Power Sources.*, 2007, vol. 164, pp. 111—114. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.052
23. Colmati F., Antolini E., Gonzalez E. R. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 1, pp. 1339—1347. DOI: 10.1149/1.2382349
24. Chetty R., Scott K. *Electrochim. Acta.*, 2007, vol. 52, pp. 4073—4081. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.11.043
25. Camara G. A., Lima R. B., Iwasita T. *Electrochem. Comm.*, 2004, vol. 6, pp. 812—815. DOI: 10.1016/j.elecom.2004.06.001
26. Zhou W. J., Li W. Z., Song S. Q., Zhou Z. H., Jiang L. H., Sun G. Q., Xin Q., Poulianitis K., Kontou S., Tsiakaras P. *J. Power Sources.*, 2004, vol. 131, pp. 217—223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.040
27. Santos V. P., Del Colle V., de Lima R. B., Tremiliosi-Filho G. *Langmuir*, 2004, vol. 20, pp. 11064—11072. DOI: 10.1021/la040001v
28. dos Anjos D. M., Kokoh K. B., Léger J. M., de Andrade A. R., Olivi P., Tremiliosi-Filho G. *J. App. Electrochem.*, 2006, vol. 36, pp. 1391—1397. DOI: 10.1007/s10800—006—9222-z
29. Mann J., Nan Y., Bocarsly B. *Langmuir*, 2006, vol. 22, pp. 10432—10436. DOI: 10.1021/la061200c
30. Vigier F., Coutanceau C., Hahn F., Belgsir E. M., Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 563, pp. 81—89. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.08.019
31. Štrbac S., Hamelin A., Adžić R. R. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 362, pp. 47—53. DOI: 10.1016/0022—0728(93)80005—3
32. Borkowska Z., Tymosiak-Zielinska A., Shul G. *Electrochim. Acta.*, 2004, vol. 49, pp. 1209—1220. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.09.046
33. Lin A. S., Lin J., Huang J. C. *Gold Bull.*, 2007, vol. 40/1, pp. 82—85. DOI: 10.1007/BF03215297
34. Edens G. J., Hamelin A., Weaver M. J. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 6, pp. 2322—2329. DOI: 10.1021/jp9525604
35. Blizanac B. B., Lucas C. A., Gallagher M. E., Arenz M., Ross P. N., Marković N. M. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 2, pp. 625—634. DOI: 10.1021/jp0364831
36. Blizanac B. B., Arenz M., Ross P. N., Marković N. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, pp. 10130—10141. DOI: 10.1021/ja049038s
37. Jena B. K., Raj C. R. *Langmuir*, 2007, vol. 23, pp. 4064—4070. DOI: 10.1021/la063243z
38. O'Mullane A. P., Ippolito S. J., Sabri Y. M., Bansal V., Bhargava S. K. *Langmuir*, 2009, vol. 25, pp. 3845—3852. DOI: 10.1021/la8039016
39. Cameron D., Holliday R., Tompson D. *J. Power Sources*, 2003, vol. 118, pp. 298—303. DOI: 10.1016/S0378—7753(03)00074—0
40. Hernández J., Solla-Gullón J., Herrero E., Aldaz A., Feliu J. M. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, no. 4, pp. 1662—1669. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.091
41. Zhang J., Liu P., Ma H., Ding Y. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, pp. 10382—10388. DOI: 10.1021/jp072333p
42. Assiongon K. A., Roy D. *Surf. Sci.*, 2005, vol. 594, pp. 99—119. DOI: 10.1016/j.susc.2005.07.015
43. Chbihi M. El M., Takky D., Hahn F., Huser H., Léger J. M., Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 463, pp. 63—71. DOI: 10.1016/S0022—0728(98)00434—3
44. Ocón P., Alonso C., Celdrán R., González-Velasco J. *J. of Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 206, pp. 179—196. DOI: 10.1016/0022—0728(86)90267—6
45. Enea O., Ango J. P. *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, pp. 391—397. DOI: 10.1016/0013—4686(89)87016—1
46. Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E. R., Motheo A. J., Belgsir E. M., Léger J. — M., Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 444, pp. 31—39. DOI: 10.1016/S0022—0728(97)00536—6
47. de Lima R. B., Varela H. *Gold Bull.*, 2008, vol. 41/1, pp. 15—22. DOI: 10.1007/BF03215619
48. Chang S. — Ch., Ho Y., Weaver M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, pp. 9506—9513. DOI: 10.1021/ja00025a014
49. Grunwaldt J-D., Kiener Ch., Wögerbauer C., Baike A. *J. Catal.*, 1999, vol. 181, pp. 223—232. DOI: 10.1006/jcat.1998.2298
50. El-Deab M.S., Ohsaka T. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 4255—4261. DOI: 10.1016/S0013—4686(02)00487—5
51. Beltramo G. L., Shubina T. E., Koper M. T.M. *Chem. Phys. Chem*, 2005, vol. 6, pp. 2597—2606. DOI: 10.1002/cphc.200500198
52. El-Deab M.S., Okajima T., Ohsaka T. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 7, pp. A851—A857. DOI: 10.1149/1.1574806
53. Marichev V. A. *Elektrokhimiya*, 1999, vol. 35, no. 4, pp. 474—481.
54. Ocón P., Celdran R., Gonzalez-Velasco J. *33 Reun. Soc. Int. Electrochim., Lyon*, 1982, vol. S.1, pp. 659—661.

55. Hsiao M. W., Adžić R. R., Yeager E. B. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 3, pp. 759—767. DOI: 10.1149/1.1836536
56. Kuhn A. T., Wroblowa H., Bockris J.O'M. *Trans. Faraday Soc.*, 1967, vol. 63, pp. 1458—1467. DOI: 10.1039/TF9676301458
57. Guo Sh., Wang L., Wang E. *Chem. Commun.*, 2007, pp. 3163—3165. DOI: 10.1039/B705630C, Communication
58. Zanfognini B., Zanardi Ch., Terzi F., Ääritalo T., Viimikanoja A., Lukkari J., Seeber R. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 2395—2400. DOI: 10.1007/s10008—011—1479—4
59. Dobberpuhl D. A., Jonson D. C. *Electroanalysis*, 1996, vol. 8, pp. 726—731. DOI: 10.1002/elan.1140080805
60. Chen Y., de Godoi D. R.M., Scherson D. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 3, pp. F29-F35. DOI: 10.1149/1.3527986
61. Zhen Ch. — H., Sun Sh. — G., Fan Ch. — J., Chen Sh. — P., Mao B. — W., Fan Y. — J. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 4, pp. 1249—1255. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.09.048
62. Zhen Ch.-H., Fan Ch.-J., Gu Y.-J., Chen Sh.-P., Sun Sh. — G. *Acta Phys. — Chim. Sin.*, 2003, vol. 19, pp. 60—64.
63. Dobberpuhl D. A., Johnson D. C. *Anal. Chem.*, 1995, vol. 67, pp. 1254—1258. DOI: 10.1021/ac00103a017
64. Tarasevich M. R., Safronov A. Yu., Bogdanovskaya V. A., Chernyak A. S. *Elektrokhimiya*, 1983, vol. 19, no. 2, pp. 167—173.
65. Khudyakova R. V., Soloshko S. V. Safronov A. Yu. *Elektrokhimiya*, 1997, vol. 33, pp. 1165—1171.
66. Burke L. D., Nugent P. F. *Gold Bull.*, 1998, vol. 31, pp. 39—49. DOI: 10.1007/BF03214760
67. Szamocki R., Reculosa S., Ravaine S., Bartlett Ph.N., Kuhn A., Hempelmann R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, vol. 45, pp. 1317—1321. DOI: 10.1002/anie.200503292
68. de Morais A., Silveira G., Willis P. C.M., Maroneze C. M., Gushikem Y., Pissetti F. L., Lucho A. M.S. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, pp. 2957—2966. DOI: 10.1007/s10008—012—1701-z
69. Pingarrón J.M., Yáñez-Sedeño P., González-Cortés A. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, pp. 5848—5866. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.005
70. Abdelsalam M. E., Denuault G., Baldo M. A., Daniele S. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 449, pp. 5—7. DOI: 10.1016/S0022—0728 (98) 00053—9
71. Jena B. K., Raj C. R. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 3546—3548. DOI: 10.1021/cm7019608
72. Zhang H., Hussain I., Brust M., Cooper A. I. *Adv. Mater.*, 2004, vol. 16, pp. 27—30. DOI: 10.1002/adma.200306153
73. Sun X., Dong S., Wang E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, vol. 43, pp. 6360—6363. DOI: 10.1002/ange.200461013
74. He X., Antonelli D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, vol. 41, pp. 214—229. DOI: 10.1002/1521—3773 (20020118) 41:2<214::AID-ANIE214>3.0.CO;2-D
75. Ben-Ali S., Cook D. A., Bartlett P. N., Kuhn A. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 579, pp. 181—187. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.11.018
76. Wang T., Hu X., Dong Sh. *J. Phys. Chem.*, 2006, vol. 110, pp. 16930—16936. DOI: 10.1021/jp062486x
77. Nikol M. J. *Gold Bull.*, 1980, vol. 13, pp. 105—111. DOI: 10.1007/BF03215452
78. Burke L. D., O'Sullivan J. F. *Electrochim. Acta*, 1992, vol. 37, pp. 585—594. DOI: 10.1016/0013—4686 (92) 80058-T
79. Marichev V. A. *Zashchita metallov*, 2004, vol. 40, no. 2, pp. 184—201.
80. Desilvestro J., Weaver M. J. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 209, pp. 377—386. DOI: 10.1016/0022—0728 (86) 80562—9
81. Rogozhnikov N. A. *Elektrokhimiya*, 1996, vol. 32, no. 11, pp. 1292—1297.
82. Marichev V. A. *Elektrokhimiya*, 1997, vol. 33, no. 9, pp. 1069—1097.
83. Gol'dshtein M.D., Zalkind Ts.I., Veselovskii V. I. *Elektrokhimiya*, 1972, vol. 8, no. 4, pp. 606—609.
84. Martins M. E., Córdova R. O., Arvia A. J. *Electrochim. Acta*, 1981, vol. 26, pp. 1547—1554. DOI: 10.1016/0013—4686 (81) 85127—4
85. Bruckenstein S., Shay M. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, vol. 188, pp. 131—136. DOI: 10.1016/S0022—0728 (85) 80057—7
86. Burke L. D., Cunnane V. J., Lee B. H. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, pp. 399—406. DOI: 10.1149/1.2069230
87. Córdova R. O., Martins M. E., Arvia A. J. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, pp. 1172—1176. DOI: 10.1149/1.2129237
88. Burke L. D., McRann M. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, vol. 125, pp. 387—399. DOI: 10.1016/S0022—0728 (81) 80356—7
89. Lertanantawong B., O'Mullane A.P., Surareungchai W., Somasundrum M., Burke L. D., Bond A. M. *Langmuir*, 2008, vol. 24, pp. 2856—2868. DOI: 10.1021/la702454k
90. Burke L. D., Hopkins G. P. *J. Appl. Electrochem.*, 1984, vol. 14, pp. 679—686. DOI: 10.1007/BF00615254
91. Safronov A. Yu., Kristinsen P. A. *Elektrokhimiya*, 1990, vol. 26, no. 7, pp. 869—873
92. Kirk D. W., Foulkes F. R., Graydon W. F. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, pp. 1069—1076. DOI: 10.1149/1.2129819
93. Carr J. P., Hampson N. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, pp. 325—331. DOI: 10.1149/1.2404196
94. Lin K. — F. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 125, pp. 1077—1078. DOI: 10.1149/1.2131623
95. Green M., Dahms H. *J. Electrochem. Soc.*, 1963, vol. 110, no. 5, pp. 466—467. DOI: 10.1149/1.2425790
96. Icenhower D. E., Urbach H. B., Harrison J. H. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, no. 12, pp. 1500—1506. DOI: 10.1149/1.2407359

97. Brummer S. B., Makrides A. C. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, no. 10, pp. 1122—1128. DOI: 10.1149/1.2425933
98. Laitinen H. A., Chao M. S. *J. Electrochem. Soc.*, 1961, vol. 108, pp. 726—731. DOI: 10.1149/1.2428206
99. Bodé D. D. Jr., Andersen T. N., Eyring H. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 1, pp. 72—75. DOI: 10.1149/1.2426510
100. Lin K. F., Beck T. R. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, pp. 1145—1151. DOI: 10.1149/1.2133024
101. Sirohi R. S., Genshaw M. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, no. 7, pp. 910—914. DOI: 10.1149/1.2412168
102. Shutt W. J., Walton A. *Trans. Farad. Soc.*, 1933, vol. 29, pp. 1209—1216. DOI: 10.1039/TF9332901209
103. Zhang Y., Gao X., Weaver M. J. *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, pp. 8656—8663. DOI: 10.1021/j100135a020
104. Méndez A., Moron L. E., Ortiz-Frade L., Meas Y., Ortega-Borges R., Trejo G. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 4, pp. F45-F51. DOI: 10.1149/1.3551501
105. Xiao X. — Y., Sun S. — G., Yao J. — L., Wu Q. — H., Tian Zh. — Q. *Langmuir*, 2002, vol. 18, pp. 6274—6279. DOI: 10.1021/la025817f
106. Pettit C. M., Goonetilleke P. C., Sulyma C. M., Roy D. *Anal. Chem.*, 2006, vol. 78, pp. 3723—3729. DOI: 10.1021/ac0521571
107. Xia S. J., Birss V. I. *Electrochem. Soc. Proc.*, 2003, vol. 25, pp. 171—179.
108. Štrbac S., Adžić R. R. *Electrochim. Acta.*, 1996, vol. 41, pp. 2903—2908. DOI: 10.1016/0013—4686 (96) 00120-X
109. Hamelin A., Sottomayor M. J., Silva F., Chang S. — Ch., Weaver M. J. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, vol. 295, pp. 291—300. DOI: 10.1016/0022—0728 (90) 85023-X
110. Trevor D. J., Chidsey Ch.E.D., Loiacono D. N. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, vol. 62, pp. 929—932. DOI: 10.1007/978—94—011—1812—5_32
111. Ataka K., Osawa M. *Langmuir*, 1998, vol. 14, pp. 951—959. DOI: 10.1021/la971110v
112. Murray R. W. *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, pp. 2688—2720. DOI: 10.1021/cr068077e
113. Tian Y., Liu H., Zhao G., Tatsuma T. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 23478—23481. DOI: 10.1021/jp065292q
114. Brainina Kh.Z., Galperin L. G., Vikulova E. V., Stozhko N. Yu., Murzakaev A. M., Timoshenkova O. R., Kotov Y. A. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 1049—1056. DOI: 10.1007/s10008—010—1133—6
115. Li Z., Ravaine V., Ravaine S., Garrigue P., Kuhn A. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, vol. 17, pp. 618—622. DOI: 10.1002/adfm.200600667
116. Ishida T., Kinoshita N., Okatsu H., Akita T., Takei T., Haruta M. *Angewandte Chemie*, 2008, vol. 120, pp. 9405—9408. DOI: 10.1002/ange.200802845
117. Gol'dshtein M.D., Zalkind Ts.I., Veselevskii V. I. *Elektrokhimiya*, 1973, vol.9, no. 5, pp. 699—702.
118. Chen A., Lipkowski J. *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, pp. 682—691. DOI: 10.1021/jp9836372
119. Marichev V. A. *Zashchita metallov*, 2003, vol. 39, no. 6, pp. 565—582.
120. Marichev V. A. *Surf. Sci. Reports*, 2005, vol. 56, pp. 277—324. DOI: 10.1016/j.surfrep.2004.10.002
121. Horányi G. *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, pp. 1453—1463. DOI: 10.1016/0013—4686 (91) 85334—4
122. Kim J., Gewirth A. A. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 2565—2571. DOI: 10.1021/jp0549529
123. Nechaev I. V., Vvedenskii A. V. *Fiziko-khimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2009, vol. 45, no. 4, pp. 358—365.
124. Daniele S., Baldo M. A., Denuault G., Abdelsalam M. E. *Anal. Chem.*, 1999, vol. 71, pp. 811—818. DOI: 10.1021/ac9807619
125. Liedberg B., Lundström I., Wu C. R., Salaneck W. R. *J. Coll. Int. Sci.*, 1985, vol. 108, pp. 123—132. DOI: 10.1016/0021—9797 (85) 90242—5
126. Štrbac S., R. R. Adžić R. R. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, pp. 169—181. DOI: 10.1016/0022—0728 (95) 04389—6
127. Barnartt S. *J. Electrochem. Soc.*, 1952, vol. 99, pp. 549—553. DOI: 10.1149/1.2779650
128. Grüneberg G. *Electrochim. Acta.*, 1965, vol. 10, pp. 339—351. DOI: 10.1016/0013—4686 (65) 87028—1
129. Bonewitz R. A., Schmid G. M. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, pp. 1367—1372. DOI: 10.1149/1.2407322
130. Marichev V. A. *Surf. Sci.*, 1999, vol. 250, pp. 220—228. DOI: 10.1016/0039—6028 (91) 90724—7
131. Marichev V. A. *Surf. Sci. Reports.*, 2001, vol. 44, pp. 51—158. DOI: 10.1016/S0167—5729 (01) 00017—6
132. Bode D. D., Anderson T. N., Eyring H. *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, no. 4, pp. 798—808. DOI: 10.1021/j100863a002
133. Tsionsky V., Daikhin L., Gileadi E. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, pp. 2240—2245. DOI: 10.1149/1.1836987
134. Damaskin B. B., Petrii O. A. *Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku*. Moscow, Vysshaya shkola, 1975, p. 49.
135. Bek R. Yu., Makhnyr N.V., Zelinskii A. G. *Elektrokhimiya*, 1973, vol. 9, pp. 1607—1609.
136. Rogozhnikov N. A., Bek R. Yu. *Elektrokhimiya v reshenii problem ekologii*, Novosibirsk, Nauka, 1990, p. 136.
137. Electrosorption, ed.: Gileadi E. 1967, Plenum Press, New York, pp. 87—103.
138. Angerstein-Kozłowska H., Conway B. E., Hamelin A., Stoicoviciu L. *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, pp. 1051—1061. DOI: 10.1016/0013—4686 (86) 80020—2

139. Gordon J. S., Jonson D. C. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 365, pp. 267—274. DOI: 10.1016/0022—0728(94)02965—2
140. Xia S. J., Birss V. I. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 500, pp. 562—573. DOI: 10.1016/S0022—0728(00)00415—0
141. Schultze J. W., Vetter K. J. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1971, vol. 75, pp. 470—481. DOI: 10.1002/bbpc.19710750515
142. Härtinger S., Pettinger B., Doblhofer K. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 397, pp. 335—338. DOI: 10.1016/0022—0728(95)04297—5
143. Frumkin A. N. *Potentsialy nulevogo zaryada*. Moskow, Nauka, 1979, p. 260.
144. Frumkin A. N., Petrii O. A., Damaskin B. B. *Dvoynoi sloi i elektrodnyaya kinetika*, pod red. Kazarinova E. M., Moskow, Nauka. 1981, p. 376.
145. Damaskin B. B., Petrii O. A. *Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku*. Moskow, Vysshaya. shkola. 1975, p. 416.
146. Schultze J. W., Vetter K. J. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, vol. 44, pp. 63—81. DOI: 10.1016/S0022—0728(73)80515—7
147. Schultze J. W., Koppitz F. D. *Electrochim. Acta*, 1976, vol. 21, pp. 327—336. DOI: 10.1016/0013—4686(76)85022—0
148. Vvedenskii A. V., Morozova N. B. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2006, vol. 8, ed.: 3, pp. 190—203.
149. Burke L. D. *Gold Bull.*, 2004, vol.37/1—2, pp. 125—135. DOI: 10.1007/BF03215520
150. Patritio E. M., Olivera P. P., Sellers H. *Surf. Sci.*, 1994, vol. 306, pp. 447—458. DOI: 10.1016/0039—6028(94)90085-X
151. Pauling L. *The nature of the chemical bond*, N.Y.: Cornell Univ. Press, 1960, 664 p.
152. Wasileski S. A., Weaver M. J. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 524—525, pp. 219—230. DOI: 10.1016/S0022—0728(02)00651—4
153. Lipkowski J., Shi Z., Chen A., Pettinger B., Bilger Ch. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, pp. 2875—2888. DOI: 10.1016/S0013—4686(98)00028—0
154. Foresti M. L., Innocenti M., Forni F., Guidelli R. *Langmuir*, 1998, vol. 14, pp. 7008—7016. DOI: 10.1021/la980692t
155. Popov A. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 384, no. 1—2, pp. 179—181. DOI: 10.1016/0022—0728(94)03715-F
156. Ignaczak A. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 480, pp. 209—218. DOI: 10.1016/S0022—0728(99)00462—3
157. Vega J. A., Smith S., Mustain W. E. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 4, pp B439-B354. DOI: 10.1149/1.3543918
158. Milazzo G., Caroli S. *Tables of standard electrode potentials*, New York: John Wiley and Sons, 1978, pp. 229.
159. Hickling A., Hill S. *Trans. Farad. Soc.*, 1950, vol. 46, pp. 557—559. DOI: 10.1039/TF9504600557
160. Conway B. E. *Prog. Surf. Sci.*, 1995, vol. 49, no. 4, pp. 331—452. DOI: 10.1016/0079—6816(95)00040—6
161. Woods R. *Electroanalytical Chemistry*, Ed. Bard A. J., 1977, New York: Marcel Dekker, vol. 9, pp. 27.
162. Juodkazis K., Juodkazyt J., Jasulaitien V., Lukinskaskas A., Šebeka B. *Electrochem. Commun.*, 2000, vol. 2, pp. 503—507. DOI: 10.1016/S1388—2481(00)00069—2
163. Bellami L. *Infrakrasnye spektry molekul* Per. s angl. V. M. Akimova, Yu. A. Pentina, E. G. Teterina; Ed. D. N. Shigorina, Moskow, Izdat. inostrannoi literatury, 1957, 444 p.
164. Ataka K., Yotsuyanagi T., Osawa M. *J. Phys. Chem. B*, 1996, vol. 100, pp. 10664—10672. DOI: 10.1021/jp953636z
165. Weil K. G. *J. Electrochem. Soc.*, 1963, vol. 110, no. 6, pp. 640—644. DOI: 10.1149/1.2425843
166. Sandoval A. P., Orts J. M., Rodes A., Feliu J. M. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, pp. 16439—16450. DOI: 10.1021/jp203468n
167. Dyuga G. *Bioorganicheskaya khimiya: Khimicheskie podkhody deistviya fermentov*. Moskow, Mir, 1983, 512 p.
168. Gurskaya G. V. *Struktura aminokislot*. Moskow, Nauka, 1966, 159 p.
169. *Osnovy biokhimii*. Ed. A. A. Anisimov. Moskow, Vysshaya shkola, 1986, pp. 34—35.
170. Doston R., Elliot D., Elliot U., Dzhons K. *Spravochnik biokhimika*, Kiev, Naukova dumka, 1971, p. 108.
171. Nesmeyanov A. N., Nesmeyanov N. A. *Nachala organicheskoi khimii: v 2-t. Moskow, Khimiya, 1974, vol. 2, 623 p.*
172. Zaiants V. I. *Zh. organicheskoi khimii*, 1978, vol. 14, no. 2, pp. 402—409.
173. Batler Dzh. *Ionnye ravnovesiya*, L. Khimiya, 1973, 446 p.
174. Tumanova E. A., Safronov A. Yu. *Elektrokhimiya*, 1998, vol. 34, pp. 170—176.
175. Huerta F., Morallón E., Cases F., Rodes A., Vázquez J. L., Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 421, pp. 179—185. DOI: 10.1016/S0022—0728(96)04820—6
176. Huerta F., Morallón E., Vázquez J. L., Pérez J. M., Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 445, no. 1—2, pp. 155—164. DOI: 10.1016/S0022—0728(97)00542—1
177. Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho Y. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 449, pp. 101—109. DOI: 10.1016/S0022—0728(98)00015—1
178. Kartashova T. V. Diss. cand. chem.nauk. Voronezh, 2007, 203 p.
179. Bobrinskaya E. V., Vvedenskii A. V., Kartashova T. V., Kirilova L. A. *Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2007, no. 1, pp. 7—16.
180. Bogdanovskaya V. A. *Elektrokhimiya*, 1993, vol. 29, no. 4, pp. 441—447.

181. Ogura K., Nakayama M., Nakaoka K., Nishiha-ta Y. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 482, pp. 32—39. DOI: 10.1016/S0022—0728 (00) 00008—5
182. Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho Y. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 463, pp. 218—223. DOI: 10.1016/S0022—0728 (98) 00458—6
183. Horányi G., Rizmayer E. M. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 198, pp. 393—400. DOI: 10.1016/0022—0728 (86) 90013—6
184. Arihara K., Kitamura F., Ohsaka T., Tokuda K. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 510. — P. 128—135. DOI: 10.1016/S0022—0728 (01) 00498—3
185. Vvedenskii A. V., Kartashova T. V., Bobrin-skaya E. V. *Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2008, no. 1, pp. 7—14.
186. Liedberg B., Ivarsson B., Lundström I., Salan-eck W. R. *Progr. Colloid and Polymer Sci.*, 1985, vol. 70, pp. 67—75. DOI: 10.1007/BFb0114307
187. Dovbeshko G, Fesenko O, Chegel V, Shirshov Y, Kosenkov D, Nazarova A. *Asian Chem. Let.*, 2006, vol. 10, no. 1—2, pp. 33—44.
188. Horányi G., Rizmayer E. M. *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 64, pp. 15—19. DOI: 10.1016/S0022—0728 (75) 80275—0
189. Belevantsev V. I., Tsykunova G. V., Mironov I. V. *Koord. khimiya*, 1985, vol. 11, pp. 478—480.
190. Mironov I. V. *Zh. Neorg. khimii*, 2007, vol. 52, pp. 857—858.
191. Chernyak A. S., Shestopalova L. F. *Zh. neorg. khimii*, 1976, vol. 21, no. 3, pp. 851—853.
192. Brown D. H., Smith W. E., Fox P., Stur-rock R. D. *Inorganica. Chim. Acta*, 1982, vol. 67, pp. 27—30. DOI: 10.1016/S0020—1693 (00) 85035—5
193. Kazachenko A. S., Legler E. V., Per'yanova O.V., Vstavskaya Yu.A. *Khim. — farm. zhurnal*, 1999, vol. 33, no. 9, pp. 11—13.

Бобринская Елена Валерьевна — к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: elena173.68@mail.ru

Введенский Александр Викторович — д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Кращенко Татьяна Геннадьевна — инженер кафе-дры физической химии Воронежского госуниверситета: тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: krastchenko@rambler.ru

Bobrinskaya Elena V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: elena173.68@mail.ru

Vvedenskii Aleksandr V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Kraschenko Tatyana G. — Engineer of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: krastchenko@rambler.ru

ПОЛУЧЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

© 2014 Э. П. Домашевская¹, И. В. Башков², А. М. Сычев², Н. А. Румянцева¹, В. Е. Терновая¹,
О. Б. Яценко¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: fit@phys.vsu.ru

²ОАО «Корпорация НПО «РИФ», Дорожная, 17/2, 394062 Воронеж, Россия
e-mail: info@rifcorp.ru

Поступила в редакцию 02.07.2014 г.

Аннотация. В производственных и лабораторных условиях были получены низкотемпературные термоэлектрические материалы, представляющие собой твердые растворы замещения в металлической подрешетке $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ р-типа. Материал р-типа представляет собой твердый раствор теллуридов сурьмы и висмута на основе теллурида сурьмы. Обнаружено, что замещение сурьмы висмутом в металлической подрешетке Sb_2Te_3 приводит к изменению параметра a гексагональной элементарной ячейки, тогда как параметр c остается неизменным. Обнаружено различие атомных составов лабораторных и заводских образцов, определенных по значению параметра a в соответствии с законом Вегарда. Получены близкие значения добротности $\sim 2,6 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ для материалов обоих типов. Таким образом, показана возможность выращивания кристаллов в одном цикле в результате совмещения операций синтеза, сплавления и зонной перекристаллизации без потери добротности.

Ключевые слова: низкотемпературные термоэлектрические материалы, твердые растворы, параметры кристаллической решетки, добротность термоэлектрика, зоноплавленный материал, термоэдс.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые термоэлектрические материалы широко применяются в генераторах для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, в холодильниках, термостатах, агрегатах для кондиционирования воздуха и других устройствах [1—3]. Среди этих материалов твердые растворы на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3) обладают лучшими термоэлектрическими свойствами в интервале температур 200—600 °К [4, 5]. В настоящее время в качестве основных материалов для термоэлектрических охлаждающих устройств и термогенераторов, работающих при температурах ниже 300—350 °С, используются не только твердые растворы на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 -, Bi_2Se_3 -, Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 -, но и теллуриды свинца и олова PbTe , SnTe .

Среди халькогенидов, являющихся компонентами этих твердых растворов, наиболее подробно изучен теллурид висмута. Это объясняется рядом

причин. Во-первых, теллурид висмута сам по себе имеет достаточно высокие термоэлектрические параметры, и в ранних моделях термоэлектрических приборов широко применялся в качестве рабочего материала. Во-вторых, путем легирования на его основе можно получить материалы с разным типом проводимости как n- типа, так и р-типа. И, наконец, теллурид висмута проще всего изготовить в виде достаточно совершенных кристаллов.

Основные энергетические характеристики термоэлектрических устройств (перепад температуры в термобатареях, холодильный коэффициент термостатов, кондиционеров и холодильников, к. п. д. термоэлектрогенераторов) определяются термоэлектрической эффективностью или добротностью.

Параметр термоэлектрической добротности Z полностью определяется транспортными характеристиками термоэлектрика: значениями термоэдс, электропроводности и теплопроводности. Термоэдс и электропроводность определяют напряжение

и ток термоэлектрического генератора (ТЭГ), а теплопроводность — проходящий через него тепловой поток. Чем больше первые два параметра и чем меньше третий, тем выше КПД преобразования. Таким образом, термоэлектрическая добротность материала определяется оптимальным сочетанием трех транспортных коэффициентов. Наилучшим термоэлектриком с физической точки зрения является материал с наивысшей Z .

При комнатной температуре наивысшую Z имеют материалы на основе твердых растворов $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ — до $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что дает $ZT \sim 1$, т. е. значительно выше, чем для Bi-Sb . С другой стороны, для высокотемпературных генераторных материалов Z значительно ниже, но при рабочих температурах до 1000 К ZT может также приближаться к единице. Это как раз тот уровень эффективности, к которому подошли в 70—80-е годы 20 века, и который для реально используемых материалов пока не удается превзойти.

Существующие сегодня физические теории не могут указать конкретный метод оптимизации сочетания транспортных параметров, и добиваться этого приходится трудоемкими экспериментальными исследованиями. Для снижения решеточной теплопроводности еще на ранней стадии исследований был предложен метод, который состоит в использовании термоэлектрика на основе непрерывных твердых растворов, и большинство используемых сейчас термоэлектриков построены по этому методу. Сначала выбирается исходный основной материал (химический элемент или соединение), который обладает достаточно высокими термоэдс и электропроводностью. Если есть возможность подобрать ему пару для образования непрерывного ряда твердых растворов, то среди них могут оказаться материалы с высокой добротностью Z . Так, для Bi_2Te_3 его собственная Z довольно высока, но в твердом растворе со Sb_2Te_3 она повышается до рекордных величин для температур вблизи комнатной.

Bi_2Te_3 — кристаллическое соединение с гексагональной структурой и гетеродесмическим характером связи. Атомы обоих компонентов соединения объединяются в отдельные комплексы различными видами связи, образуя слоистую структуру [6].

Каждый слой состоит из атомов одного вида, расположенных в плоской гексагональной решетке. Слои смещены таким образом, что каждый атом данного слоя имеет в среднем слое трех соседей. Вдоль слоев преобладает атомный характер связи; между слоями действуют силы Ван-дер-Ваальса.

Гексагональная решетка имеет параметры: $a = 4.38(4) \text{ \AA}$, $c = 30.450 \text{ \AA}$, пространственная группа $R3m$ (карточка 08—0021 международной базы данных [7]). Изоморфный теллурид сурьмы Sb_2Te_3 имеет близкие параметры: $a = 4.26(4) \text{ \AA}$, $c = 30.458 \text{ \AA}$, и ту же пространственную группу $R3m$ (карточка 71—0393 международной базы данных [7]). Поэтому теллуриды висмута Bi_2Te_3 и сурьмы Sb_2Te_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов (ТР) Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 , что позволяет на основе этих материалов создавать высокоэффективные термоэлектрические материалы. В зависимости от состава ТР теллуриды висмута и сурьмы могут иметь либо дырочную проводимость (со стороны Sb_2Te_3), либо электронную проводимость (со стороны Bi_2Te_3).

Существенно нелинейные зависимости коэффициента термоэдс, электропроводности и решеточной теплопроводности от состава ТР предопределили своеобразный, также нелинейный, ход кривой изменения добротности для образцов с избытком теллура, при котором добротность составов со стороны теллурида сурьмы имеет наивысшее значение ($3 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$) из всех термоэлектрических материалов при 300 К.

Известны попытки повысить добротность за счет расширения круга элементов периодической системы в составах твердых растворов на основе Bi_2Te_3 [8—11] или путем легирования теллурида висмута элементами третьей и четвертой группы. Так, исследование в работе [9] влияния легирования Ga на термоэлектрические свойства монокристаллов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ показало аномальный рост термоэдс при комнатной температуре и увеличение безразмерной термоэлектрической эффективности при 300 К до 0.88. Кроме того, все большее число публикаций в последнее время появляется с исследованиями термоэлектрических свойств тонкопленочных твердых растворов в системе Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 , например, работы [12, 13].

Целью работы является получение термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, при различных технологических циклах в производственных и лабораторных условиях, и определение атомного состава и добротности полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение твердых растворов p -типа Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3

В работе были исследованы образцы низкотемпературного термоэлектрического материала

p-типа $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученные нами в производственных и лабораторных условиях.

В производственных условиях данный материал изготавливается следующим образом. Первоначальный синтез из исходных компонентов производится в вакуумированных кварцевых колбах. Затем полученный материал извлекается, дробится и засыпается в ампулы для последующего сплавления в условиях, аналогичных процессу синтеза. После чего полученный материал подвергается зонной плавке и далее называется зонноплавленным (ЗП). Состав шихты для получения ТР *p*-типа в атомных процентах таков: 10.4% Bi, 29.6% Sb, 60% Te, + 3.17% Te сверх стехиометрического и 1.19% Se для легирования. Предполагаемый состав ТР: $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3 + 3.17\% \text{Te} + 1.19\% \text{Se}$.

В лабораторных условиях исходная шихта засыпалась в ампулу и нагревалась в муфеле в течение 4-х часов до 800 °С градусов, выдерживалась в течение одного часа при этой температуре, после чего в течение 4-х часов охлаждалась.

Полученные слитки разрезались на пластины толщиной 1.5 мм, на каждой из которых измерялись коэффициент термоэдс, удельное сопротивление и теплопроводность. Фазовый анализ образцов в виде пластин и в виде порошков, полученных растиранием пластин, проводился на дифрактометре ДРОН-407. Определение составов ТР производилось на порошкообразных материалах в соответствии с законом Вегарда. [14, 15].

2. Определение фазового состава материалов, полученных в заводских и лабораторных условиях

Определение фазового состава производственных и лабораторных образцов в виде пластин и в виде порошков проводилось путем сопоставления дифрактометрических данных о межплоскостных расстояниях d_{hkl} и интенсивностях I брэгговских отражений рентгеновского $\text{Cu K}\alpha$ -излучения медного анода рентгеновской трубки от образца.

На рис. 1 представлена дифрактограмма пластины зонноплавленного (ЗП) образца $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученного в производственных условиях. В табл. 1 приведены данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} и интенсивностях I брэгговских отражений от этой пластины. Полученные результаты показывают, что ЗП образец является поликристаллическим с самой интенсивной линией, имеющей индексы (110), в отличие от значений интенсивностей из базы данных для Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , у которых самые интенсивные отражения дают плоскости с индексами (015). Этот факт свидетельствует о том, что зонноплавленный образец сильно текстурирован в направлении (110). Кроме того, все значения межплоскостных расстояний d_{hkl} этого образца, кроме первого, совпадающего в обоих соединениях Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , сдвинуты в сторону увеличения по сравнению с соответствующими

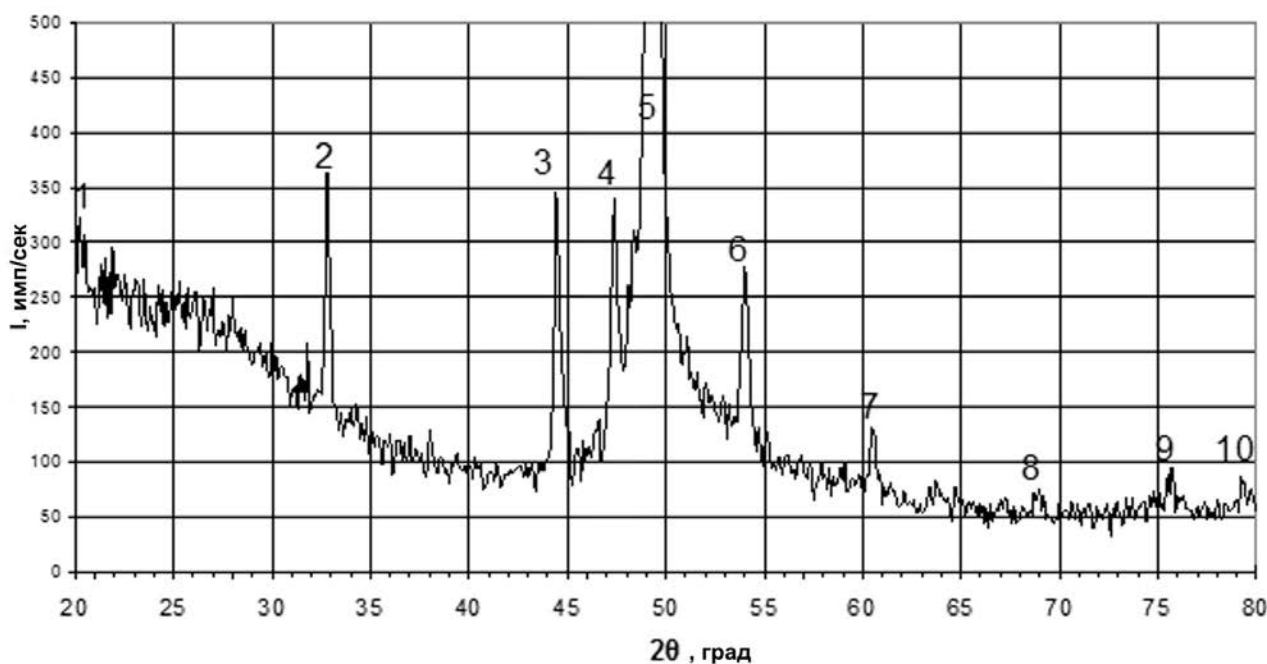


Рис. 1. Дифрактограмма пластины зонноплавленного образца $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

Таблица 1. Данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} (Å) и интенсивностях I брэгговских отражений от пластины зоноплавленного образца $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ и соединений Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 из базы данных [7]

№ линии	d_{hkl} ТР	I , %	Полуширина	hkl	d_{hkl} Sb_2Te_3	I , %	d_{hkl} Bi_2Te_3	I , %
1	5.08	0.12		0 0 6	5.076	41	5.10	10
2	3.17	0.73	1.25	0 1 5	3.157	99	3.22	100
3	2.37	0.90	0.38	1 0 10	2.349	32	2.37	80
4	2.23	0.88	0.50	0 1 11	2.215	34	2.23	10
5	2.14	100.00	0.27	1 1 0	2.13	30	2.19	40
6	1.97	0.68	0.62	1 0 13	1.977	38	2.03	40
7	1.78	0.19	0.35	2 0 5	1.766	14	1.81	30
8	1.58	0.07	1.50	0 2 10	1.578	75	1.61	30
9	1.46	0.08	2.00	0 0 21	1.45	16	1.48	40
10	1.40	0.11	2.00	0 1 20	1.408	24	1.41	20
№ карточки					71—0393			08—0021

значениями для Sb_2Te_3 , то-есть в сторону больших значений d_{hkl} , характерных для соединения Bi_2Te_3 . Этот факт подтверждает образование твердого раствора на основе Sb_2Te_3 , состав которого $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ мы далее определили в соответствии с законом Вегарда для ТР в линейном приближении.

После съемки дифрактограммы от пластины ЗП образца, нами был приготовлен образец из порошка, полученного растиранием в агатовой ступке той же пластины. На рис. 2 представлена дифрактограмма порошкообразного образца $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$. В табл. 2 приведены данные о меж-

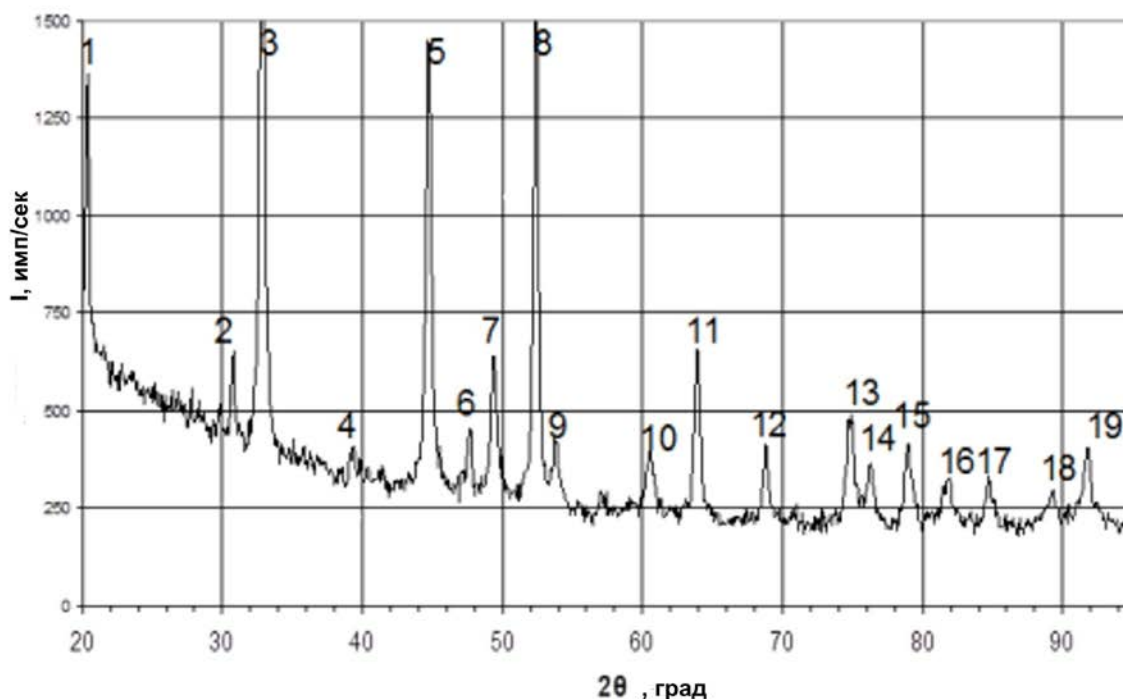


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, приготовленного из зоноплавленного образца $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$

Таблица 2. Данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} (Å) и интенсивностях I брэгговских отражений порошкообразного образца $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученного из пластины ЗП образца в производственных условиях

№ линии	d_{hkl} порошка	$I, \%$	Полуширина	d_{hkl} Зоноплав. пластины	$I, \%$	h	k	l
1	5.05	32.02	0.27	5.08	0.12	0	0	6
2	3.37	11.11	0.27			0	0	9
3	3.17	100.0	0.35	3.17	0.73	0	1	5
4	2.66	4.95	0.48			0	1	8
5	2.35	55.94	0.43	2.37	0.90	1	0	10
6	2.21	7.76	0.33	2.23	0.88	0	1	11
7	2.14	16.74	0.49	2.14	100.00	1	1	0
8	2.03	71.86	0.34			0	0	15
9	1.98	6.94	0.43	1.97	0.68	1	0	13
10	1.78	8.01	0.67	1.78	0.19	2	0	5
11	1.69	20.91	0.48			0	0	18
12	1.58	9.90	0.45	1.58	0.07	0	2	10
13	1.47	13.88	0.66	1.46	0.06	1	0	19
14	1.45	7.76	0.63			0	0	21
15	1.41	10.33	0.62	1.40	0.11	0	1	20
16	1.37	6.07	0.89			1	2	5
17	1.33	6.50	0.57			0	2	16
18	1.27	4.46	0.85			2	1	10
19	1.25	10.04	0.65			0	1	23

плоскостных расстояниях d_{hkl} и интенсивностях I брэгговских отражений этого образца. Полученные результаты показывают, что дифрактограмма порошкообразного образца содержит большее число линий той же фазы твердого раствора $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, самая интенсивная линия которой (015) теперь совпадает с известными значениями из базы данных, как и должно происходить при исчезновении текстуры с растиранием пластины в порошок. Тем же обстоятельством объясняется и большее число линий на дифрактограмме рис. 2, значения межплоскостных расстояний d_{hkl} на которой совпадают в пределах точности измерений с соответствующими значениями пластины ЗП образца, приведенных в табл. 1. Таким образом, полученные данные по-

казывают, что полученные зоноплавленные образцы представляют собой слитки, образованные микрокристаллами твердого раствора $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, преимущественно ориентированными в направлении [110]. При растирании образцов эта преимущественная ориентация (текстура) микрокристаллов разрушается.

Далее мы исследовали слитки, полученные из той же шихты в лабораторных условиях сплавлением в едином цикле. Один из слитков был разрезан на 44 шайбы толщиной 1.5 мм. Шайбы с номерами 1, 2, 21, 22, 41, 42 были использованы для дифрактометрических исследований фазового состава. На рис. 3 представлены дифрактограммы от этих пластин лабораторного

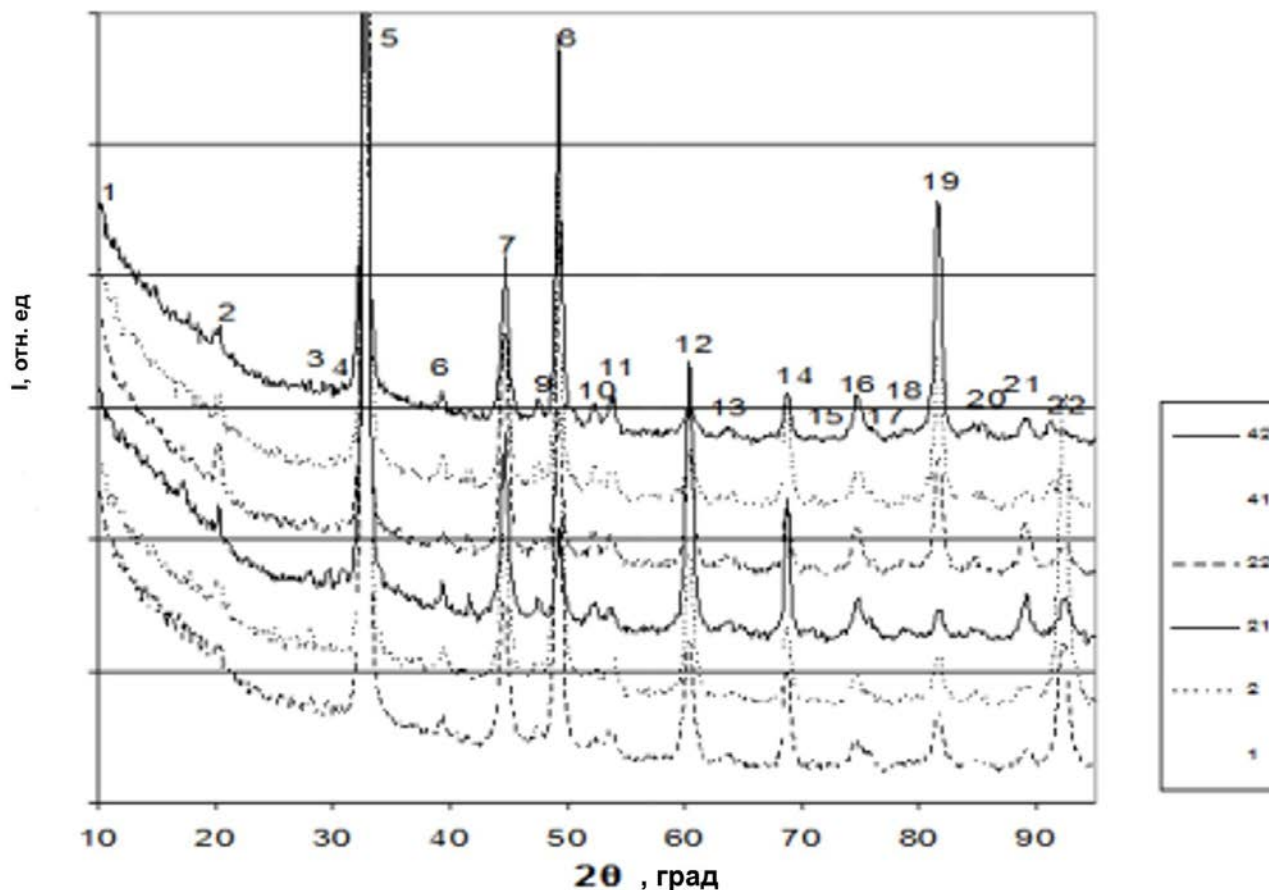


Рис. 3. Дифрактограммы пластин из разных частей слитка $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученного в лабораторных условиях. Справа указаны номера пластин

образца $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$. В табл. 3 приведены данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} и интенсивностях I брэгговских отражений от этих пластин. Полученные результаты показывают, что в результате сплавления в едином цикле той же шихты получается слиток, все части которого имеют одинаковые дифрактограммы, самая интенсивная линия которых имеет индексы (015), как у порошков этого же материала, порошков из ЗП слитка и значений из базы данных для Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 .

Это означает, что слиток, полученный в лабораторных условиях сплавления в едином цикле, состоит из произвольно ориентированных микроструктур твердого раствора $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$.

3. Определение параметров кристаллической решетки и атомного состава твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

Следующий этап нашей работы состоял в определении параметров твердых растворов в соответствии с квадратичной формулой для гексагональной сингонии:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right] \quad (1)$$

В соответствии с этой формулой, параметр c легко определяется через межплоскостное расстояние d_{00l} в направлении параметра c , с которым оно связано простым соотношением при $h=0$ и $k=0$:

$$c = d_{00l} \cdot l, \quad (2)$$

Для определения параметра c наших ТР, полученных в различных условиях, мы использовали средние значения d_{hkl} с индексами (006) и (0018).

Параметр a определяется из того же соотношения (1) по значению межплоскостного расстояния d_{110} , связь с которым приобретает для плоскостей с индексами (110) простой вид: $a = 2 \cdot d_{110}$.

Анализ не только наших экспериментальных данных, но и значений из международной базы данных (МБД), показывает, что параметр c практически одинаков у обоих соединений Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 , образующих твердые растворы

Таблица 3. Данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} (Å) и интенсивностях I брэгговских отражений дифрактограмм от разных частей слитка $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученного в лабораторных условиях

№	d_1	I_1	d_2	I_2	d_{21}	I_{21}	d_{22}	I_{22}	d_{41}	I_{41}	d_{42}	I_{42}	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3	h	k	l
1	10.27	0.94			10.37	1.12	10.17	1.60					10.152	10.160	0	0	3
2	5.10	0.86	5.13	1.24	5.10	1.84	5.10	4.31	5.10	1.91	5.08	2.08	5.076	5.078	0	0	6
3	3.70	0.67	3.69	1.58	3.70	0.64	3.70	1.46					3.665	3.767	1	0	1
4					3.37	0.66							3.383	3.398	0	0	9
5	3.18	100.00	3.17	100.00	3.18	100.00	3.18	100.00	3.17	100.00	3.18	100.00	3.157	3.222	0	1	5
6	2.67	1.17	2.66	1.80	2.66	1.64	2.66	1.75	2.66	2.17	2.67	1.95	2.651	2.689	0	1	8
7	2.36	8.61	2.36	12.24	2.36	11.13	2.36	24.20	2.36	11.81	2.36	16.75	2.349	2.376	1	0	10
8	2.22	1.13	2.22	1.69	2.23	1.08	2.23	1.90	2.23	2.06	2.22	2.35	2.215	2.238	0	1	11
9	2.15	31.42	2.15	45.40	2.15	5.45	2.15	15.82	2.15	19.80	2.15	39.88	2.13	2.192	1	1	0
10			2.03	1.07	2.03	1.36	2.03	3.13	2.03	1.96	2.03	2.56	2.03	2.031	0	0	15
11	1.98	1.13	1.98	2.54	1.99	1.12	1.98	2.99	1.99	1.69	1.98	3.50	1.977	1.995	1	0	13
12	1.78	7.12	1.78	12.01	1.76	16.58	1.78	12.61	1.78	4.34	1.78	3.23	1.766	1.812	2	0	5
13					1.69	0.76	1.70	0.95			1.70	1.08	1.692	1.693	0	0	18
14	1.57	5.63	1.59	6.54	1.59	8.41	1.59	7.14	1.59	7.94	1.59	4.91	1.578	1.611	0	2	10
15	1.54	0.39			1.55	0.46	1.54	0.95					1.537	1.565	2	0	11
16	1.48	1.76	1.48	2.43	1.47	2.36	1.48	5.03	1.48	2.86	1.48	4.91	1.47	1.4901	1	0	19
17					1.46	1.28	1.46	1.46					1.45	1.4513	0	0	21
18	1.41	0.70			1.41	0.40	1.41	1.53			1.41	1.55	1.408	1.414	0	1	20
19	1.37	3.36	1.37	4.46	1.37	1.72	1.37	12.90	1.37	12.18	1.37	24.68	1.3597	1.397	1	2	5
20			1.33	1.13	1.33	0.56	1.33	1.75	1.33	1.32	1.32	1.95	1.3249	1.3449	0	2	16
21	1.28	1.13	1.28	1.64	1.28	2.72	1.28	5.61	1.27	1.27	1.28	2.49	1.2683	1.2986	2	1	10
22	1.24	7.63	1.24	26.57	1.24	2.56	1.24	3.28	1.24	3.23	1.25	2.29	1.2303	1.266	3	0	0

$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, несмотря на существенное различие в величинах атомных радиусов 1.45 Å для Sb и 1.54 Å для Bi. Поэтому определение составов ТР в этой системе мы проводили с помощью линейной зависимости величины параметра a от состава (закона Вегарда), используя значения этого параметра

для соединений Sb_2Te_3 , $a=4.26(4)$ Å и Bi_2Te_3 , $a=4.38(4)$ Å из международной базы данных [7].

На рис. 4 приведена эта зависимость для системы ТР $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, известная как закон Вегарда. Используя эту зависимость, мы определили атомный состав зоноплавленного образца с неизменным

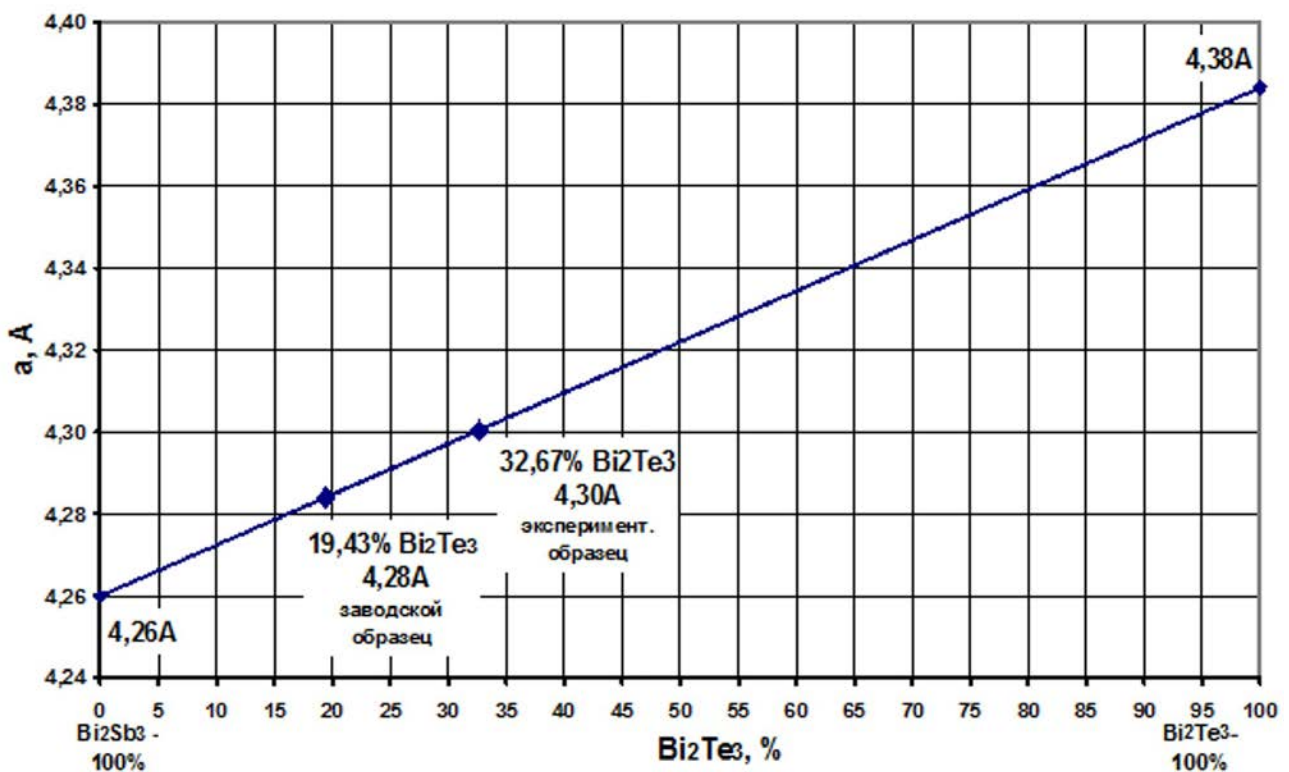


Рис. 4. Закон Вегарда для параметра a системы Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3

значением параметра для его пластин и порошка $a=4.28 \text{ \AA}$, как $(Bi_{0.19}Sb_{0.81})_2Te_3$.

Для лабораторного образца мы получили несколько отличающийся состав, поскольку значение d_{hkl} с индексами (015) несколько колебалось от пластины к пластине, в результате среднее значение параметра a оказалось равным $a=4.30 \text{ \AA}$, что соответствует атомному составу ТР $(Bi_{0.33}Sb_{0.67})_2Te_3$.

Таким образом, атомный состав ТР зоноплавленного образца, полученного в производственных условиях, в соответствии с нашими данными, отличается по содержанию висмута в большую сторону на такую же величину, как лабораторный образец отличается от рассчитанного состава в меньшую сторону содержания висмута. Повидимому, величина этих отклонений и соответствует точности определения состава ТР в линейном приближении закона Вегарда.

4. Значения электрофизических параметров и добротности материалов ТР, полученных в заводских и лабораторных условиях

Как было изложено выше, термоэлектрическая добротность Z материала определяется оптимальным сочетанием трех транспортных характеристик термоэлектрика в соответствии с соотношением:

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa \quad (3)$$

α – коэффициент термоэдс, ρ – удельное электрическое сопротивление, κ – теплопроводность.

Известно, что уменьшение удельного сопротивления / увеличение электропроводности связано с уменьшением полярности ковалентной связи, обуславливающим увеличение подвижности носителей заряда, а увеличение коэффициента термоэдс связано с увеличением плотности состояний вблизи уровня Ферми. И, наконец, уменьшению теплопроводности материала способствует увеличение степени его разупорядочения.

Измерение коэффициента термоэдс сводится к измерению э. д. с. и разности температур на образце. Так как величина α является функцией температуры, то перепад ΔT обычно выбирается небольшим, порядка нескольких градусов; α при этом относится к средней температуре образца. Для измерения температур двух участков сравнительно небольшого образца использовались две термодпары. Измерения напряжений на образце производилось компенсационным методом с помощью потенциометра типа РЗЗО-0.015% с чувствительным нуль-гальванометром, обеспечивающим высокую точность измерений.

Таблица 4. Значения удельного сопротивления ρ , коэффициента термо-э. д. с. α , теплопроводности κ и добротности Z для производственных образцов (№ 1-№ 22) и лабораторных образцов (№ 23-№ 44) твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

№	ρ , мОм·см	α , мкВ/К	κ , Вт/мК ¹	Z , 1/К	№	ρ , мОм·см	α , мкВ/К	κ , Вт/мК ¹	Z , 1/К	№	ρ , мОм·см	α , мкВ/К	κ , Вт/мК ¹	Z , 1/К
1	2.21	215	8.01	2.61	16	1.87	204	8.00	2.78	31	2.05	207	8.00	2.61
2	2.13	206	8.16	2.49	17	2.06	204	7.94	2.52	32	2.02	210	8.00	2.73
3	2.10	212	7.98	2.68	18	2.24	200	7.97	2.24	33	2.04	210	8.01	2.70
4	1.98	198	7.98	2.48	19	1.85	198	8.00	2.65	34	1.97	198	7.99	2.49
5	2.04	200	8.00	2.45	20	1.89	191	8.01	2.41	35	2.08	204	8.00	2.50
6	1.87	191	8.03	2.43	21	2.14	200	7.99	2.34	36	2.03	204	7.95	2.56
7	1.93	195	8.01	2.46	22	1.91	199	8.00	2.59	37	1.99	201	8.03	2.54
8	2.10	208	7.98	2.58	23	2.02	204	7.99	2.58	38	2.08	205	7.99	2.53
9	2.11	215	7.99	2.74	24	1.88	190	8.00	2.40	39	2.00	202	8.00	2.55
10	2.04	207	8.02	2.62	25	1.90	192	7.98	2.43	40	2.11	213	7.99	2.69
11	2.04	205	7.98	2.58	26	1.94	196	7.98	2.48	41	2.20	203	8.09	2.35
12	2.07	208	7.98	2.62	27	2.09	203	8.49	2.46	42	2.25	202	7.99	2.27
13	2.05	205	7.98	2.57	28	2.01	203	7.95	2.57	43	2.06	210	7.91	2.68
14	2.03	205	7.99	2.59	29	2.03	205	7.98	2.59	44	2.03	205	7.99	2.59
15	1.91	201	7.98	2.65	30	2.06	208	7.91	2.63					

Средняя величина коэффициента термоэдс α была измерена с относительной точностью $\pm 5\%$ на 44-х образцах, по 22 образца одного состава от каждого массива, полученного при различных технологических циклах в производственных условиях и в лабораторных условиях. Для 22-х производственных образцов (первые 22 номера в табл. 4) средняя величина коэффициента термоэдс составила $\alpha=203\pm 12$ мкВ/К. Такая же средняя величина термоэдс $\alpha=204\pm 12$ мкВ/К получена и для 22-х лабораторных образцов (номера 22—44 в табл. 4).

Удельное сопротивление ρ образцов определялось четырехзондовым методом. Соответствующие величины, измеренные с относительной точностью $\pm 10\%$, приведены в той же табл. 4 вместе со зна-

чениями α . Среднее значение сопротивления производственных образцов, составило $\rho=(2.04\pm 0.20)$ мОм·см и лабораторных образцов $\rho=(2.02\pm 0.20)$ мОм·см.

Определение теплопроводности образцов производилось сравнительным методом. Он относится к стационарным методам и заключается в том, что количество тепла, прошедшее через полупроводник, определяется исходя из известных параметров эталонного образца, находящегося в хорошем контакте с полупроводником. Измерение теплопроводности сравнительным стационарным методом заключается в определении разности температур на эталонах и полупроводнике:

$$\chi_{об} = \chi_{эт} (\Delta T_{эт} / \Delta T_{об}) \quad (3)$$

В качестве эталонных образцов использовались образцы из алюминия и меди, теплопроводность которых хорошо известна. Измеренные сравнительным методом величины теплопроводности производственных образцов ($\kappa=8.00\pm 0.02$) Вт/м.К¹ и лабораторных образцов ($\kappa=7.99\pm 0.02$) Вт/м.К оказались практически одинаковыми, как и предыдущие параметры, определяющие добротность.

Несмотря на некоторые возможные различия атомного состава для двух типов образцов, полученных в производственных и лабораторных условиях, средние величины добротности Z , рассчитанные по формуле (2), оказались практически одинаковыми в пределах точности измерений: $Z=(2.45 \pm 0.15)10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для ТР, полученных в производственных условиях, и $Z=(2.54 \pm 0.15)10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для ТР, полученных в лабораторных условиях.

К сожалению, эти величины не превосходят известные литературные данные для данного типа тройных твердых растворов. По-видимому, дальнейшие пути повышения величины добротности для этих материалов лежат либо в области значительного уменьшения размеров кристаллитов синтезируемых слитков до нанометровых [16], либо в области специальных обработок полученных материалов [17], либо в области нетрадиционного легирования, в том числе и редкоземельными элементами [8, 9].

ВЫВОДЫ

1) Получены низкотемпературные термоэлектрические материалы, представляющие собой тройные твердые растворы замещения в металлической подрешетке $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}$. Частичное замещение атомов сурьмы в металлической подрешетке Sb_2Te_3 атомами висмута более крупных размеров приводит к увеличению параметра a элементарной ячейки ТР, тогда как параметр c остается практически неизменным.

2) Атомный состав образцов, определенный из закона Вегарда для параметра a твердых растворов, отклоняется от рассчитанного состава $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3$: в лабораторных образцах $(\text{Bi}_{0.33}\text{Sb}_{0.67})_2\text{Te}_3$ — в сторону большего содержания висмута и в производственных зоноплавленных образцах $(\text{Bi}_{0.19}\text{Sb}_{0.81})_2\text{Te}_3$ — на такую же величину — в сторону меньшего содержания висмута. По-видимому, величина $x=\pm 0.07$ и составляет точность определения атомного состава в линейном приближении закона Вегарда.

3) Показана возможность выращивания экспериментальных образцов в одном цикле сплав-

ления шихты рассчитанного состава с приемлемой величиной добротности $\sim 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, практически совпадающей с соответствующей величиной образцов ТР, полученных в производственных условиях в результате последовательных операций синтеза, дробления и зонной перекристаллизации.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 757 и Задание № 3.1868.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чижигов Д. М., Счастливы В. П. *Теллур и теллуриды*. Москва, Наука, 1966, 280 с.
2. Абрикосов Н. Х., Шалимова Л. Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^IVB^VI* . Москва, Наука, 1975, 198 с.
3. Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. 1996, Машиностроение, т. 1, 992 с.
4. Иванова Л. Д., Гранаткина Ю. В., Сидоренко Н. А. // *Доклады VII Межгосударственного семинара. «Термоэлектрики и их применения»*, ноябрь, Санкт-Петербург, 2000, с. 6—11.
5. Гасенкова И. В., Свечникова Т. Е. // *Доклады VIII Межгосударственного семинара. «Термоэлектрики и их применения»*, ноябрь, Санкт-Петербург, 2002, с. 145—150.
6. Коржув М. А. // *Доклады VIII Межгосударственного семинара. «Термоэлектрики и их применения»*, ноябрь, Санкт-Петербург, 2002, с. 139—144.
7. JCPDS — International Centre for Diffraction Data. 2001, vol. 22.
8. Jeon H. — W., H N. — Pa, Hyun D. — B, Shim J. — D. // *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 9, p. 1213.
9. Марков О. И. // Автореферат дисс. докт. физ. — мат. наук. Курск, 2012.
10. Kulbachinskii V. A., Kytin V. G., Tarasov P. M., Yuzeev N. A. // *Physics of Solid State*, 2010, т. 52, № 9, p. 1707.
11. Kutasov V. A., Lukyanov L. N. // *Physics of Solid State*, 2006, vol., 48, № 12, p. 2164.
12. Cho S., Kim Y., Ketterson J. B. // *Appl. Phys. A*, 2004, vol. 79, p. 1729.
13. Bourgault D., Giroud C., Caillaud N., Carbone L., Aymami J. A. // *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, p. 8579.
14. Vegard L. // *Zeitschrift für Physik*, 1921, z. 17.
15. Denton A. R. and Ashcroft N. W. // *Phys. Rev. A*, 1991, vol. 43, p. 3164.
16. Patrushev T. N., Podorozhnyak S. A., Shelovanova G. N. // *J. of Siberian Federal University Engineering and Technologies*, 2013, vol. 6, p. 657.
17. Богомолов Д. И. Автореферат дисс. канд. тех. наук. Москва, 2013, 23 с.

OBTAINING AND INVESTIGATIONS OF COMPOSITION AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF TERNARY SOLID SOLUTIONS $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

© 2014 E. P. Domashevskaya¹, I. V. Bashkov², A. M. Sychev², N. A. Rumyantseva¹, V. E. Ternovaya¹,
O. B. Yatsenko¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: ft@phys.vsu.ru

²JSC NPO Corporation «RIF», 17/2 Dorozhnaya st., 394062 Voronezh, Russia
e-mail: info@rifcorp.ru

Abstract. The purpose of this papers is to show the possibility of polycrystal thermoelectric material growing in the same cycle as a result of combining the operations of synthesis and fusion zone recrystallization without loss of thermoelectric quality factor. That end the low-temperature thermoelectric materials $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ were obtained in plant and laboratory conditions. Determination of composition and unit cell parameters by **XRD methods** showed that obtained materials are substitutional solid solutions. **Obtained results** shows that substitution of antimony by bismuth in the metal sublattice Sb_2Te_3 changes the parameter a of the hexagonal unit cell, whereas the parameter c remains unchanged practically. The atomic composition of laboratory and plant samples $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ determined by the a parameter values in accordance with Vegard's law. Thermoelectric quality factor Z for obtained materials was determined by measuring three electrophysical values: the coefficient of thermal emf, electrical resistivity and thermal conductivity.

Conclusions: The possibility of growing experimental samples in one cycle of the fusion of the charge calculated composition with an acceptable value of the quality factor $\sim 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, is practically identical with that of samples obtained in a plants as a result of successive operations of synthesis, cleavage and zone recrystallization.

Keywords: low-temperature thermoelectric materials, solid solutions, zone melting material, lattice parameters, Vegard's law, the thermoelectric quality factor, thermo-emf, electrical resistivity, thermal conductivity.

REFERENCES

1. Chizhikov D. M., Schastlivy V. P. *Tellur and Telluride*. Moscow, Nauka Publ., 1966, 280 p.
2. Abrikosov N. H., Shalimova L. E. *Semiconductor materials based on compounds AIVBVI*. Moscow, Nauka Publ., 1975, 198 p.
3. Liakishev N. O., Bannykh O. A., Rokhlin L. L. *Diagrams of binary metallic systems*, vol. 1. Moscow, Engineering Publ., 1996, 992 p.
4. Ivanov L. D., Granatkin J. V., Sidorenko N. A. «*Thermoelectrics and their application*», Reports VII Interstate seminar, november, Saint Petersburg, 2000, pp. 6—11.
5. Gasenkova I. V., Svechnikova T. E. «*Thermoelectrics and their application*», Reports VIII Interstate seminar, november, Saint Petersburg, 2002, pp. 145—150.
6. Korzhuev M. A. «*Thermoelectrics and their application*», Reports VIII Interstate seminar, november, Saint Petersburg, 2002, pp. 139—144.
7. JCPDS — International Centre for Diffraction Data. 2001, vol. 22.
8. Jeon H. — W., H H. — Pa, Hyun D. — B, Shim J. — D. *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 9, p. 1213.
9. Markov O. I. Avtoreferat of diss. dr. phys. and math. nauk. Kursk, 2012.
10. Kulbachinskii V. A., Kytin V. G., Tarasov P. M., Yuzeev N. A. *Physics of Solid State*, 2010, vol. 52, no. 9, p. 1707.
11. Kutasov V. A., Lukyanov L. N. *Physics of Solid State*, 2006, vol. 48, no. 12, p. 2164.
12. Cho S., Kim Y., Ketterson J. B. *Appl. Phys. A*, 2004, vol. 79, p. 1729.
13. Bourgault D., Giroud C., Caillaud N., Carbone L., Aymami J. A. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, p. 8579.
14. Vegard L. *Zeitschrift für Physik*, 1921, z. 17.
15. Denton A. R. and Ashcroft N. W. *Phys. Rev. A*, 1991, vol. 43, p. 3164.
16. Patrushev T. N., Podorozhnyak S. A., Shelovanova G. N. *J. of Siberian Federal University Engineering and Technologies*, 2013, vol. 6, p. 657.
17. Bogomolov D. I. Avtoreferat of diss. cand. tekh. nauk. Moscow, 2013, 23 p.

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Башков Игорь Валерьевич — инженер 1-й категории отдела разработок новых технологий, ОАО «Корпорация НПО «РИФ»; тел.: +7 (473) 2202440, e-mail: info@rifcorp.ru

Румянцева Нина Анатольевна — старший инженер кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Сычев А. М. — ведущий инженер отдела разработок новых технологий, ОАО «Корпорация НПО «РИФ»; тел.: +7 (473) 2202440, e-mail: info@rifcorp.ru

Вера Евгеньевна Терновоя — к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Яценко Олег Борисович — д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Bashkov Igor V. — Engineer of the Development of New Technologies, JSC NPO Corporation «RIF»; ph.: +7 (473) 2202440, e-mail: info@rifcorp.ru

Rumantseva Nina A. — Senior Engineer of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Sychev A. M. — Leading Engineer of the Development of New Technologies, JSC NPO Corporation «RIF»; ph.: +7 (473) 2202440, e-mail: info@rifcorp.ru

Ternovaya Vera E. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Lecturer of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Yatsenko Oleg B. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Voronezh State University

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НАСЫЩЕННЫХ И НЕНАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 150—800 °С

© 2014 С. С. Березин¹, А. Ю. Завражнов¹, В. П. Зломанов², М. Б. Бабанлы³

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: alzavr08@rambler.ru

²Московский государственный университет, Воробьевы Горы, д. 1, стр. 3, 119991 Москва, Россия
e-mail: zlomanov@inogr.chem.msu.ru

³Бакинский государственный университет, Захид Халил, 23, AZ1148 Баку, Азербайджан
e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Поступила в редакцию: 17.11.2014 г.

Аннотация. В работе было изучено равновесие между твердым хлоридом железа (III) и его паром при температурах до точки смены характера равновесия «насыщенный — ненасыщенный пар» (154—231 °С). Спектрофотометрическое исследование абсорбционных характеристик паров Fe₂Cl₆ позволило найти концентрацию вещества в паре, а также определить температурную зависимость давления пара в этом интервале. Дополнительно были проведены высокотемпературные исследования с ненасыщенным паром хлорида железа (III), которые указали на вероятное появление в паре новой формы — дихлорида железа.

Ключевые слова: хлорид железа, пирит, химические транспортные реакции, спектрофотометрия.

ВВЕДЕНИЕ

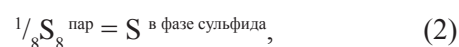
Как технологический материал, пирит (FeS₂) используется в качестве катода в литиево-металлических батареях [1]. Обладающий достаточной шириной запрещенной зоны 0.95 эВ и большим коэффициентом поглощения $\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 103 \text{ нм}$) [2, 3], в последнее время он также популярен как дешевая, нетоксичная альтернатива для современных солнечных ячеек. Новые возможности технологического применения пирита в качестве потенциальной замены используемых в настоящее время материалов открываются благодаря его изобилию в природе, низкой цене, относительно простому синтезу и нетоксичности. Одна из стандартных методик выращивания сульфидов переходных металлов — метод химических транспортных реакций (ХТР, англ.: CVT). Обычно в качестве прекурсоров и транспортных агентов используются галогениды металлов, которые образуют сульфидные продукты в реакции с элементарной серой в паровой фазе [4—6].

Наши предварительные ХТР — эксперименты по перекристаллизации сульфидов железа, вы-

полненные в условиях контролируемого давления пара серы, показали, что при использовании в качестве транспортного агента в газовом и жидкостном транспорте бромидов или хлоридов железа наблюдается заметный перенос и перекристаллизация сульфидов железа. В случае жидкостного транспорта осуществлялась перекристаллизация из расплавов галогенидов железа. Ряд наблюдений заставил предположить, что центральную роль в ХТР — переносе сульфидов железа играют превращения Fe(III) \leftrightarrow Fe(II), происходящие как в паре, так и в расплаве галогенида. Нами было выдвинуто предположение о том, что газовый или жидкостной транспорт сульфидов железа связан с реакцией:



которая в условиях контролируемого давления паров серы дополняется независимой реакцией:



Это предположение, а также методику жидкостного и газового ХТР — синтеза сульфидов железа

в двухтемпературных условиях с регулируемым (варьированием температуры холодной зоны) давлением паров серы мы обоснуем подробнее в отдельной работе.

С учетом изложенного основное внимание уделялось равновесию с участием паров галогенидов железа — и прежде всего — хлорида железа (III). Целью настоящей работы было изучить равновесие «Твердое тело — Пар» для хлорида железа (III), а также оценить — хотя бы качественно — состав ненасыщенного пара трихлорида железа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для достижения цели был выбран спектрофотометрический метод в варианте регистрации абсорбционных электронных спектров поглощения пара при высоких температурах. Преимущество такого варианта состоит в том, что в случае появления абсорбционных пиков при помощи данного метода можно отдельно фиксировать как концентрации имеющихся в паре молекулярных форм, так и определять парциальные и общее давления этого пара. Более того, в отличие от тензиметрии при помощи нуль-манометра, данный метод позволяет фиксировать низкие давления паров — от 0.01—0.1 мм рт. ст. Для реализации выбранного метода собирали установку на основе монохроматора МДР-41 (производства ОКБ СПЕКТР, СПб)

и печи резистивного нагрева (с проточным водяным охлаждением). Блок-схема установки указана на рис. 1.

Установка позволяет сканировать абсорбционные спектры в интервале длин волн от 200 до 800 нм с шагом до 0.01 нм при регистрации интенсивности фототока до 4095 единиц и разрешающей способности не хуже 0.1 единицы. Заметим, что для уменьшения температурного градиента в исследуемом равновесии центральная (внутренняя) часть печи была сделана в виде блока из нержавеющей стали с пазами для введения и закрепления кюветы с прорезанными в нем сквозными окнами ($\varnothing = 4$ мм) для прохождения излучения. Температура в печи измерялась и регулировалась ХА — термопарами в режиме обратной связи с использованием блока ТРМ-101, совмещенного с блоком управления тиристорами (симисторами) БУСТ (оба блока выпускаются компанией ОВЕН, Москва).

Для подготовки эксперимента небольшое количество синтезированного заранее безводного трихлорида железа перегоняли в вакуумированную кварцевую кювету. В кювету (производства фирмы Helma, Германия), изготовленную из оптического кварцевого стекла типа КУ-1 и представляющую собой параллелепипед с внутренними размерами $10 \times 10 \times 30$ мм, был впаян кварцевый переходник для вакуумирования и отпайки. Перенос FeCl_3 вели

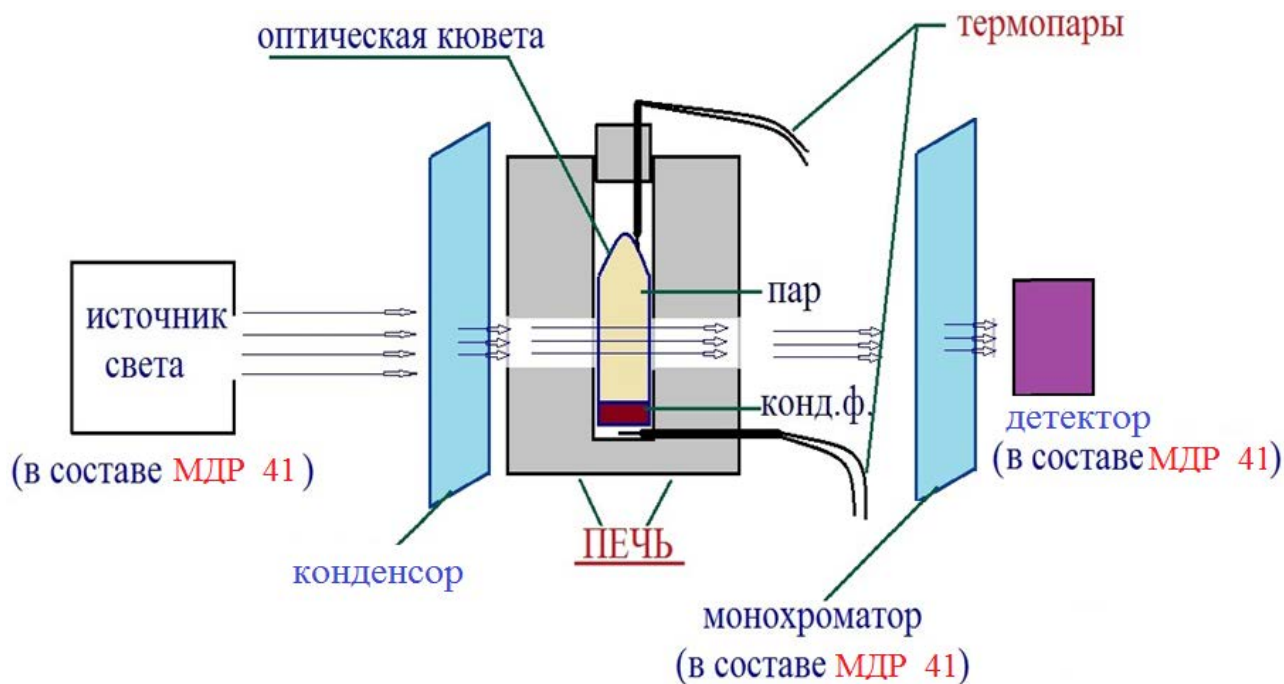


Рис. 1. Блок-схема спектрофотометрической установки для высокотемпературных исследований на основе монохроматора МДР-41 и печи резистивного нагрева

до появления заметного бурого налета на стенках кюветы, после чего изделие отплавляли и размещали в печи, как показано на (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент по исследованию абсорбционных характеристик хлорида железа (III) и — далее — состава и давления пара вели в режимах как пошагового увеличения, так и уменьшения температуры. Полученные данные по зависимости коэффициента оптического поглощения k от длины волны λ при различных температурах (интервал 154—264 °С) представлены на рис. 2.

Из приведенных на рис. 2 данных видно, что:

а) — спектр паров хлорида железа (III) в указанном интервале длин волн характеризуется двумя широкими полосами при максимумах поглощения при 242.50 и 261.23 нм, что хорошо согласуется с данными работы [7] и дает основание отнести оба пика к молекулярной форме Fe_2Cl_6 ;

б) — другие полосы в данном интервале температур не отмечаются — за исключением небольшого пика при длине волны 209 нм, регистрируемого только для самых низких температур и, возможно, связанного с мономерной формой FeCl_3 в очень разреженном паре;

в) — эти максимумы поглощения практически не смещаются при варьировании температуры (что дает возможность связать их интенсивность с определенной концентрацией Fe_2Cl_6 в паре);

г) — в интервале от 154 до 231 °С интенсивность поглощения резко увеличивается с температурой, а выше 231 °С положение полос почти не изменяется с температурой.

С учетом отмеченных особенностей можно сделать вывод о том, что в условиях данного экс-

перимента навеска хлорида железа (III) до температуры 231 °С давала насыщенный пар, который при более высокой температуре перешел в ненасыщенный (все имеющееся количество галогенида сублимировалось). Определение температуры в точке такой смены характера равновесия позволяет связать абсорбционные характеристики пара Fe_2Cl_6 с концентрацией и давлением этой формы в паре в том случае, если будет количественно определено содержание йода в кювете.

С целью такого определения после проведения всех спектрофотометрических экспериментов самую верхнюю часть кюветы вскрывали и в свободный объем заливали избыток водного раствора йодида калия. Хлорид железа (III) окислялся до свободного йода в соответствии с сильно смещенным вправо равновесием:



Выделившийся йод экстрагировали толуолом. Учитывая высокий коэффициент распределения йода в системе «вода — толуол» (больше 10^2) и большее по сравнению с водной фазой количество толуола, считали, что весь йод оказывается количественно переведенным в толуоловую фазу.

Предварительно проведенная калибровка — сканирование (на спектрофотометре СФ-2000) абсорбционных спектров серии толуоловых растворов йода вместе с аналогичным исследованием раствора йода, полученного в окислительно-восстановительной реакции, позволило определить количество хлорида железа (III), заключенного в кювету (рис. 3). Гравиметрическое определение объема заполненной чистым толуолом и пустой кюветы также позволило найти объем, а, следовательно, и концентрацию галогенида железа в ненасыщенном паре.

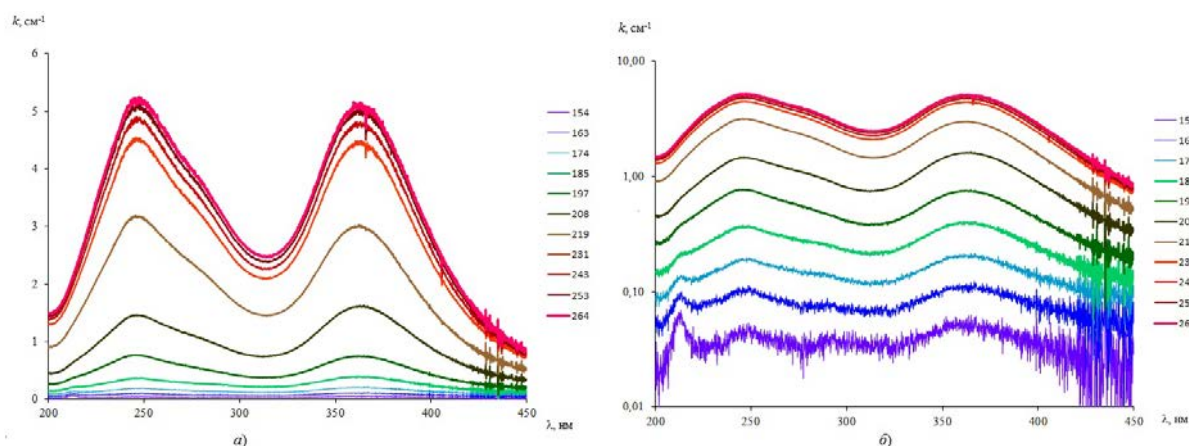


Рис. 2. Спектры поглощения насыщенного и ненасыщенного пара хлорида железа (III) в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах. Температуры (в °С) указаны справа от каждого из рисунков

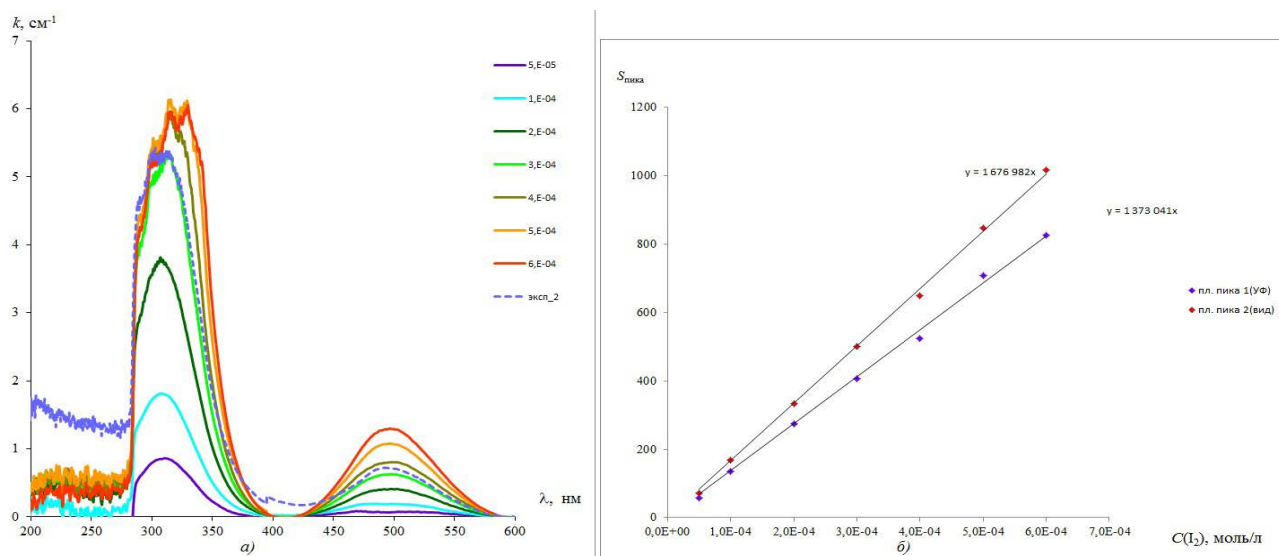


Рис. 3. Данные калибровки толуоловых растворов йода заданной концентрации, которые указаны в правой части рисунка (а) и концентрационные зависимости площадей обоих пиков поглощения (б)

Полученные данные дали возможность связать абсорбционные характеристики паров Fe_2Cl_6 и концентрацию вещества в паре, то есть получить по сути коэффициенты экстинкции. В качестве абсорбционных характеристик были выбраны коэффици-

енты оптического поглощения при длинах волн 242.50 и 361.23 нм (11 точек вокруг максимума поглощения), а также площади обеих полос поглощения в интервалах длин волн 230—255 и 350—370 нм. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты пропорциональности между концентрацией Fe_2Cl_6 в паре и абсорбционными характеристиками этого пара

$T, ^\circ\text{C}$	k (cm^{-1}) для пика $\lambda = 242.55$ нм	k (cm^{-1}) для пика при $\lambda = 361.23$ нм	$S_{\text{пика}}$ для 230—255 нм	$S_{\text{пика}}$ для 350—370 нм	$C(\text{I}_2)$, моль/л
231	4.42	4.46	105.08	86.70	3.60E-04
Коэффициенты в формулах $C(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) = q * k$ или $C(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) = q * S$		8.15E-05	8.09E-05	3.43E-06	4.16E-06

Приведенные в этой таблице данные дали возможность рассчитать давление насыщенного пара Fe_2Cl_6 при температурах до точки смены характера равновесия «насыщенный — ненасыщенный пар» и определить температурную зависимость давления

пара в этом температурном интервале. Соответствующие данные представлены на рис. 4 и в табл. 2.

Таким образом, полученные данные находятся в хорошем согласовании с литературными данными из [8].

Таблица 2. Данные по температурной зависимости пара Fe_2Cl_6 . Аппроксимация по уравнению $\lg(P) = A/T + B$

	Расчет по k (cm^{-1}) для пика $\lambda = 242.55$ нм	Расчет по k (cm^{-1}) для пика при $\lambda = 361.23$ нм	Расчет по площади $S_{\text{пика}}$ для 230—255 нм	Расчет по площади $S_{\text{пика}}$ для 230—255 нм	Литературные данные [8]
A	-13847	-13812	-13371	-13263	-14929
B	23.474	23.395	22.479	22.276	23.92

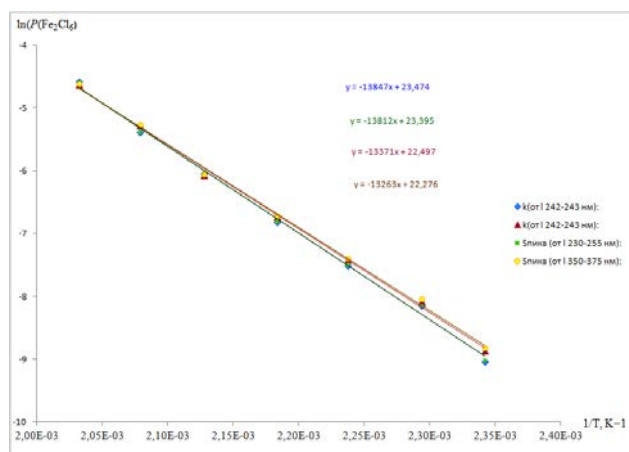
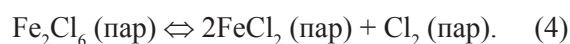


Рис. 4. Температурная зависимость давления насыщенного пара Fe_2Cl_6 в Аррениусовских координатах (по данным настоящей работы). Указано давление относительно стандартного (численно равно давлению, выраженному в атмосферах)

Исследование светопоглощения ненасыщенного пара хлорида железа (III) при более высоких температурах (371—791 °С) показывает существенное изменение вида спектра. Главной особенностью таких высокотемпературных спектров является появление мощной абсорбционной полосы с максимумом при длине волны 241,2 нм. Отдельный спектрофотометрический эксперимент, выполненный по аналогичной описанной выше ме-

тодике с дихлоридом железа (насыщенный пар) вместо трихлорида, выявил наличие в спектре пара той же полосы. Интенсивность полосы, связанной, по всей видимости, с молекулярной формой FeCl_2 , сильно возросла с увеличением температуры, что связано с увеличением летучести дихлорида железа. С учетом этого эксперимента представляется возможным оценить температурную зависимость константы КР гомогенного равновесия



Однако такое исследование является темой нашей следующей работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 13—03—01013а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ardel G., Golodnitsky D., Freedman K., Peled E., Appetecchi G., Romagnoli P., Scrosati B. // *J. of Power Sources*, 2002, vol. 110, p. 152.
2. Ennaoui A., Fiechter S., Pettenkofer C., Alonso-Vante N., Buker K., Bronold M., Hopfner C., Tributsch H. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1993, vol. 29, p. 289.
3. Puthussery J., Seefeld S., Berry N., Gibbs M., Law M. // *J. of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, p. 716.
4. Bouchard R. // *J. of Crystal Growth*, 1968, vol. 2, pp. 40—44.

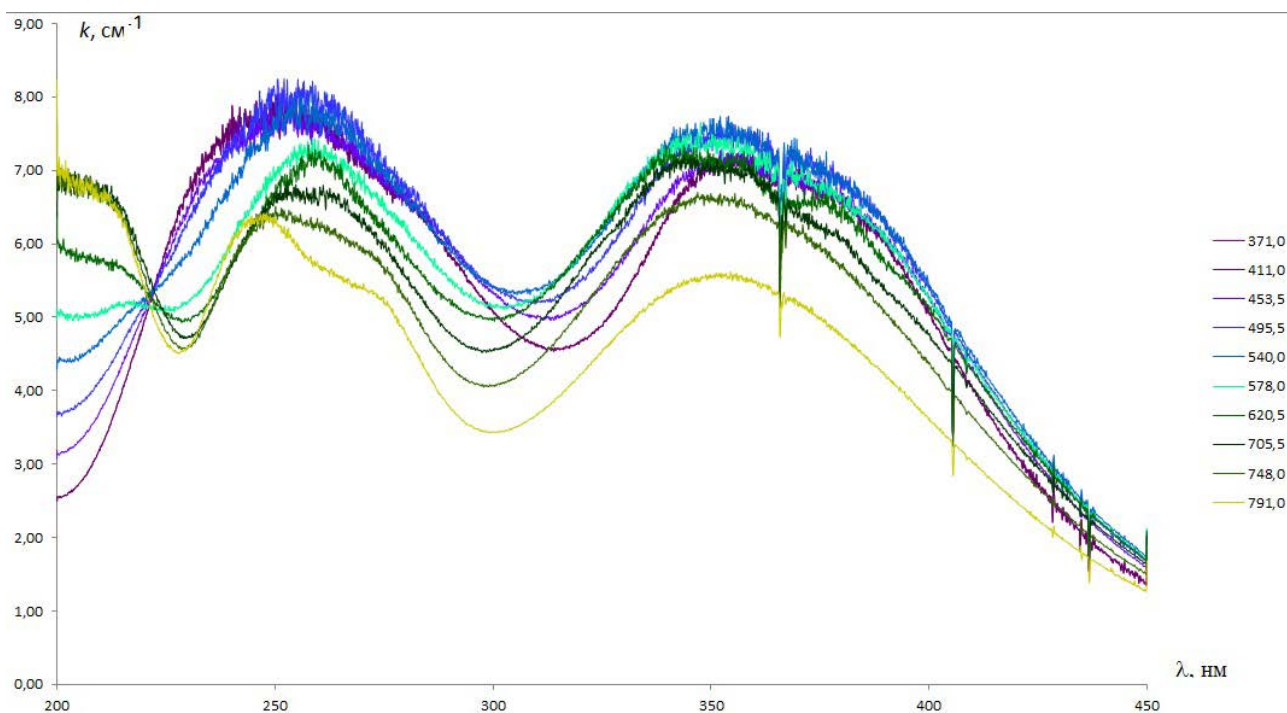


Рис. 5. Спектры поглощения в ненасыщенном паре хлорида железа (III) при высоких температурах. Температура (°С) указана в правой части рисунка

5. Butler S., Bouchard R. // *J. of Crystal Growth*, 1971, vol. 10, p.163.

6. Fiechter S., Mai J., Ennaoui A. // *J. of Crystal Growth*, 1986, vol. 78, p. 438.

7. Hodges P. J., Beattie Ian R. and Brown J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, vol. 8, no. 23, pp. 2696—2699. DOI: 10.1039/B605200B.

8. Позин М. Е. *Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот)*. Режим доступа: [c.http://booksonchemistry.com/index.php?id1=3&category=promproizv&author=pozin-me&book=1974-izd2&page=314](http://booksonchemistry.com/index.php?id1=3&category=promproizv&author=pozin-me&book=1974-izd2&page=314) (дата обращения: 17.11.2014)

UDK 541.1 + 542.943 + 547.211

SPECTROPHOTOMETRIC *IN SITU* STUDY OF THE COMPOSITION OF SATURATED AND UNSATURATED VAPORS OF IRON (III) CHLORIDE IN THE TEMPERATURE RANGE 150—800 °C

© 2014 S. S. Berezin¹, A. Yu. Zavrazhnov¹, V. P. Zlomanov², M. B. Babanly³

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: alzavr08@rambler.ru

²Moscow State University, Vorobyovy Gory 1, b. 3, 119991 Moscow, Russia
e-mail: zlomanov@inogr.chem.msu.ru

³Baku State University, Zahid Halilov, 23, AZ1148 Baku, Azerbaijan
e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Abstract. We report initial results from our spectrophotometric study of the equilibrium «solid — vapor» for iron chloride (III) in a wide range of temperatures (150—800 °C). The purpose of the work was to determine (at least qualitatively) the composition of unsaturated vapor of iron chloride (III). The experiment consisted in scanning absorption spectra of the vapor (wavelength interval 200—800 nm) in two temperature regimes: incremental increasing and decreasing. Obtained dependences of the coefficient of absorption k on wavelength λ at different temperatures showed that the character of equilibrium changes at the temperature 231 °C: the saturated vapor turns to unsaturated. The determination of this temperature let us measure concentration and pressure of Fe₂Cl₆. Further studies of unsaturated vapor pointed that at high temperatures it experiences significant changes and, probably, a new form FeCl₂ appears. As metal halides are often used as transport agents for growing sulfides, current results together with some future investigations in this field may find their application, for example, as a base for pyrite production for the needs of technology and energetics.

Keywords: iron chloride, pyrite, chemical vapor transport, spectrophotometry.

REFERENCES

1. Ardel G., Golodnitsky D., Freedman K., Peled E., Appetecchi G., Romagnoli P., Scrosati B. *Journal of Power Sources*, 2002, vol. 110, p. 152.

2. Ennaoui A., Fiechter S., Pettenkofer C., Alonso-Vante N., Buker K., Bronold M., Hopfner C., Tributsch H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1993, vol. 29, p. 289.

3. Puthussery J., Seefeld S., Berry N., Gibbs M., Law M. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, p. 716.

4. Bouchard R. *Journal of Crystal Growth*, 1968, vol. 2, pp. 40—44.

5. Butler S., Bouchard R. *Journal of Crystal Growth*, 1971, vol. 10, p.163.

6. Fiechter S., Mai J., Ennaoui A. *Journal of Crystal Growth*, 1986, vol. 78, p. 438.

7. Hodges P. J., Beattie Ian R. and Brown J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, vol. 8, no. 23, pp. 2696—2699. DOI: 10.1039/B605200B.

8. Pozin M. E. *Tehnologija mineral'nyh solej (udobrenij, pesticidov, promyshlennyh solej, okislov i kislot)*. Available at: <http://booksonchemistry.com/index.php?id1=3&category=promproizv&author=pozin-me&book=1974-izd2&page=314> (accessed 17 November 2014)

Березин Сергей Сергеевич — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Завражнов Александр Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: alzavr08@rambler.ru

Зломанов Владимир Павлович — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Московский государственный университет; e-mail: zlomanov@inogr.chem.msu.ru

Бабанлы Магомед Баба оглы — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Бакинский государственный университет; тел.: (+994) 124381528, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Berezin Sergei S. — post graduate student of General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Zavrzhnov Alexander Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor of General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; e-mail: alzavr08@rambler.ru

Zlomanov Vladimir P. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor of General Chemistry Department, Moscow State University; e-mail: zlomanov@inogr.chem.msu.ru

Babanly Magomed Baba ogly — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor of General and Inorganic Chemistry Department, Baku State University; ph.: (+994) 124381528, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

ТЕПЛОВЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ АГРЕГАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ВЫСЫХАЮЩЕЙ КАПЛЕ

©2014 Л. А. Битюцкая¹, Д. А. Жукалин¹, А. В. Тучин¹, А. А. Фролов², В. А. Буслов²

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

²Научно-исследовательский институт электронной техники, ул. Старых Большевиков, 5, 394033 Воронеж, Россия

e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2014 г.

Аннотация. При исследовании нелинейных тепловых динамических процессов при агрегации углеродных нанотрубок в высыхающей капле их водных коллоидных взвесей впервые наблюдалось явление образования тепловых автоволновых пространственно-временных структур. По своим отличительным признакам (неравновесность, нелинейность, спонтанность, открытость) автоволновой процесс агрегации нанотрубок относится к диссипативным структурам с нарастающей амплитудой колебаний температуры. В результате агрегации образуются самоподобные фрактальные структуры.

Ключевые слова: агрегация, углеродные нанотрубки, тепловые автоволны, диссипативная структура, высыхающая капля.

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизация — один из важнейших процессов, который необходимо учитывать при формировании наноструктур композитных и гибридных материалов [1, 2]. Локальные взаимодействия наноконпонентов в активной среде при контролируемых начальных условиях открывают новые возможности формирования иерархически-связанных структур [3]. Как правило объектом исследования, становится конечная самоорганизованная структура, а не сам процесс. Изучение взаимосвязи процесса формирования и свойств самоорганизованной структуры является актуальной задачей физики конденсированного состояния.

При формировании композитных и гибридных материалов часто используются углеродные нанотрубки (УНТ). Чистые УНТ являются полифункциональным самоорганизованным квантоворазмерным материалом, обладающим совокупностью уникальных физических свойств: механических, электрических, капиллярных, оптических и магнитных [4]. Успехи в технологии получения углеродных нанотрубок с контролируруемыми параметрами (симметрия, диаметр, длина) позволили перейти к новому этапу практического использования УНТ — получению наноконкомпозитов с заданными

свойствами [5]. Размерные эффекты в коротких УНТ малого диаметра открывают возможность реализации новых механизмов локального взаимодействия с материалами различной природы, с сохранением исходных свойств УНТ и расширением функциональных свойств второго наноконпонента [6]. При изучении взаимодействия наночастиц, как правило, пользуются адаптированными классическими теориями, которые не раскрывают в полной мере всю специфику наномасштаба.

Нобелевским лауреатом Ильей Пригожиным для спонтанно образующихся динамически-упорядоченных состояний в открытых системах при неравновесных условиях введено понятие «диссипативные структуры» (ДС) [7]. Универсальным типом ДС является «автоволновой процесс» (АВП), характерный для физических, химических, биологических и медицинских систем [8]. Идеи Пригожина нашли свое продолжение в работах С. П. Курдюмова, посвященных явлению тепловых диссипативных структур при горении, развивающихся в режиме с обострением [9]. Значимость ДС существенно возрастает с развитием нанотехнологий. Полнота описания процесса самоорганизации при получении наноструктур заключается в необходимости согласованной характеристики целево-

го твердофазного продукта и нелинейного процесса (ДС) его порождающего.

При определенных начальных условиях АВП ДС возникают в открытых проточных и закрытых реакторах с набором пространственно распределенных параметров [10]. В качестве модельного реактора с распределенной активной средой в последнее время используется высыхающая капля [11, 12]. Учитывая динамические условия высыхающей капли, капиллярные течения, нарастающую концентрацию компонентов, «капельный реактор» представляет большой интерес при самосборке и самоорганизации наночастиц. В работе [11] обнаружен нелинейный отклик изменения температурного поля при высыхании капель воды и водных солевых растворов. В настоящей работе исследованы нелинейные тепловые процессы, возникающие при агрегации углеродных нанотрубок в высыхающей капле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходных компонентов активной среды использовались короткие углеродные нанотрубки и дистиллированная вода. Коллоидная водная взвесь УНТ предварительно диспергирова-

лась ультразвуком 15 минут при 60 Вт. Морфология исходных углеродных нанотрубок контролировалась на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 120. УНТ представляли собой массив коротких, в основном закрытых трубок длиной от 50 до 500 нм, со средним диаметром от 20 до 40 нм с различной степенью дефектности (рис. 1а). Поверхностное натяжение в коллоидных взвесьях УНТ контролировалось методом висающей капли на приборе DataPhysics OCA 15EC. Обнаружена чувствительность величины поверхностного натяжения σ для нанотрубок различных длин. Для коротких трубок (~ 0.5 мкм) $\sigma = 71.91$ мН/м, для длинных трубок (~ 3 мкм) $\sigma = 72.36$ мН/м.

Ранее в наших работах [13—15] было показано увеличение реакционной способности коротких закрытых нанотрубок по сравнению с длинными. Это объясняется наличием активного центра, имеющего электрическую природу. На границе шапка/остов УНТ происходит перераспределение электронной плотности, и как следствие, образование двойного электрического слоя шириной ≈ 3.7 Å и короткодействующего сильного электрического поля $\sim 10^8$ В/м. Таким образом, короткие УНТ способствуют созданию электроактивной гидродинамической среды.

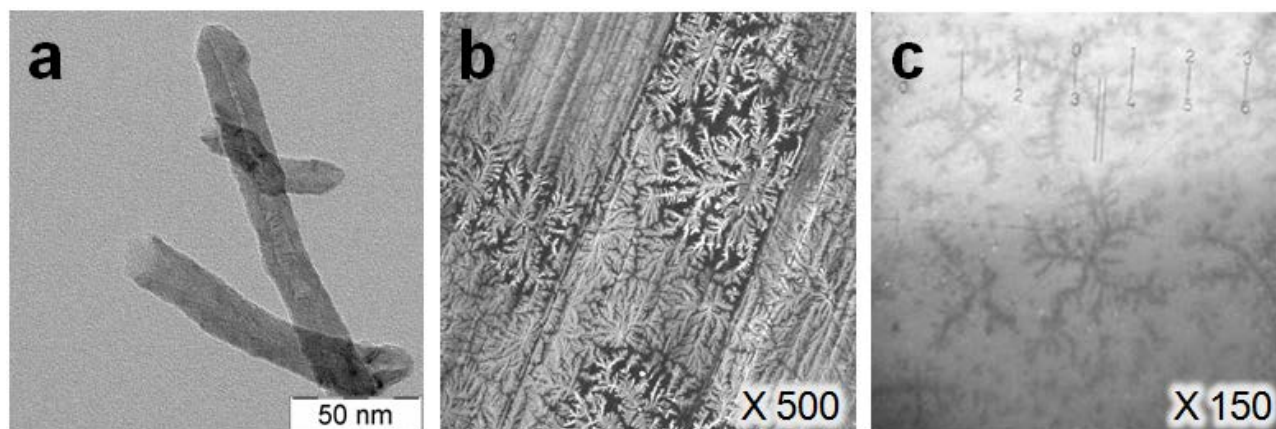


Рис. 1. (а) — ПЭМ исходных трубок, (б) — РЭМ, (с) — оптическая микроскопия фрактально агрегированных УНТ

Капля коллоидной взвеси углеродных нанотрубок наносилась на чистую гидрофильную подложку монокристаллического кремния и алюминиевую фольгу с последующим естественным испарением диспергирующей среды — воды. Средний объем капли до 5—10 мкл, диаметр капли на подложке — 3—5 мм, средняя высота — 1 мм. Все исследования проводились при нормальных условиях: давление 760 мм рт. ст., температура 300 К, влажность 65 %.

Процесс агрегации *in situ* при испарении водных взвесей УНТ контролировался оптическим микроскопом NU-2E с цифровой регистрацией; кинетика теплофизических процессов в ИК-диапазоне — тепловизором ThermaCAM SC 3000 с температурной чувствительностью 20 мК.

При визуальном наблюдении агрегации коротких углеродных нанотрубок в высыхающей капле выявлены характерные этапы процесса. Первоначально происходит испарение свободной воды

(индукционный этап). В режиме плоской капли на этапе самоорганизации наблюдается усиление гидродинамических турбулентных потоков и агрегация. Агрегация фрактальных кластеров имеет колебательный характер по типу коагуляция-разрушение. На последнем этапе самоорганизации происходит спонтанная агрегация и образование конечной структуры. Спонтанно сформированная (~ 1 с) конечная структура агрегатов УНТ контролировалась растровой электронной JEOL JSM-6390LV и оптической микроскопиями (рис. 1b, 1c). На макро, микро и наномасштабах наблюдается иерархическое самоподобие.

При теплофизических исследованиях агрегации УНТ наблюдаются три этапа формирования структур: индукционный, самоорганизации и релаксации системы к равновесным условиям. На первом этапе при испарении в течение ~ 25 минут, на границе капля-подложка, происходит перераспределение тепла. Температура поверхности капли близка к температуре окружающей среды, а крем-

ниевая подложка, выполняющая роль теплоотвода, вблизи трехфазной границы раздела охлаждается на ~ 5 К. На втором — обнаружены спонтанные быстропротекающие (~ 10 с), распределенные во времени и пространстве, температурные волны с нарастанием амплитуды от 0.2 до 0.9 К (рис. 2b). Этим волнам на тепловом портрете поверхности капли соответствуют гидродинамические периодические структуры (рис. 2a). Каждому моменту времени соответствует свой тепловой паттерн, а индикатором процесса возбуждения служит динамически меняющийся градиент температур. Этап самоорганизации завершается спонтанной агрегацией. На третьем этапе происходит релаксация к равновесному состоянию в течение ~ 30 минут.

По сумме отличительных признаков: неравновесность, нелинейность, спонтанность, открытость — явление возникновения локализованных тепловых АВП в высыхающей капле водной коллоидной взвеси коротких УНТ на плоской гидрофильной подложке относится к тепловым ДС.

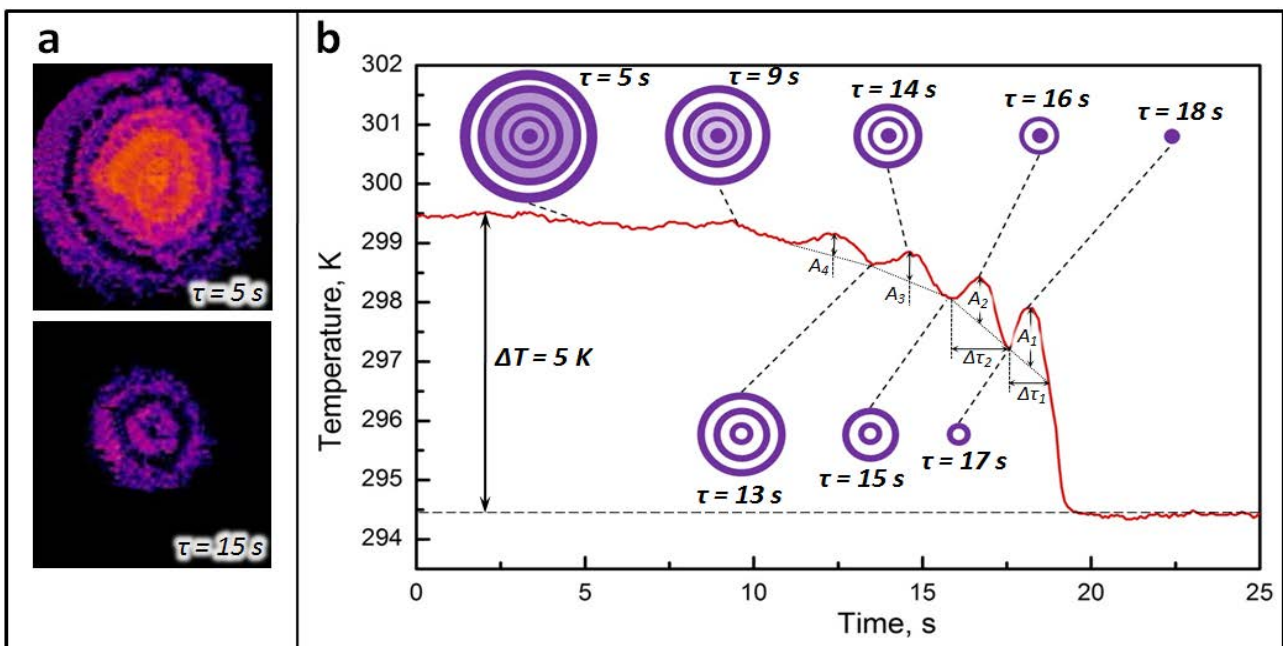


Рис. 2. Эволюция пространственно-временных тепловых структур в центральной точке высыхающей капли коллоидной взвеси УНТ. Тепловой портрет капли (a) и автоволновые колебания температуры (b)

Контрольные эксперименты для высыхающей капли дистиллированной воды также выявили гидродинамическую неустойчивость с температурной нестабильностью. При этом диссипативные процессы превалируют над процессами локализации, наблюдается уменьшение площади под кривыми совмещенных тепловых волн с незначительным изменением амплитуды (рис. 3a).

Для коллоидных водных взвесей УНТ тепловое поле представляет сложное пространственно-временное распределение, характерное для АВП с накачкой (рис. 3b). Происходит нарастание амплитуды и площади под кривыми совмещенных тепловых волн. Это свидетельствует о наличии тепловой обратной связи и высокой способности к самоорганизации системы. Аналогичные результаты полу-

чены в лазерной термохимии [16]. Однако подобные явления в высыхающей капле определяются и регулируются не только диффузией и теплопере-

дачей, но и гидродинамическими потоками, конвекцией, испарением, изменением концентрации наноконцентра и поверхностного натяжения.

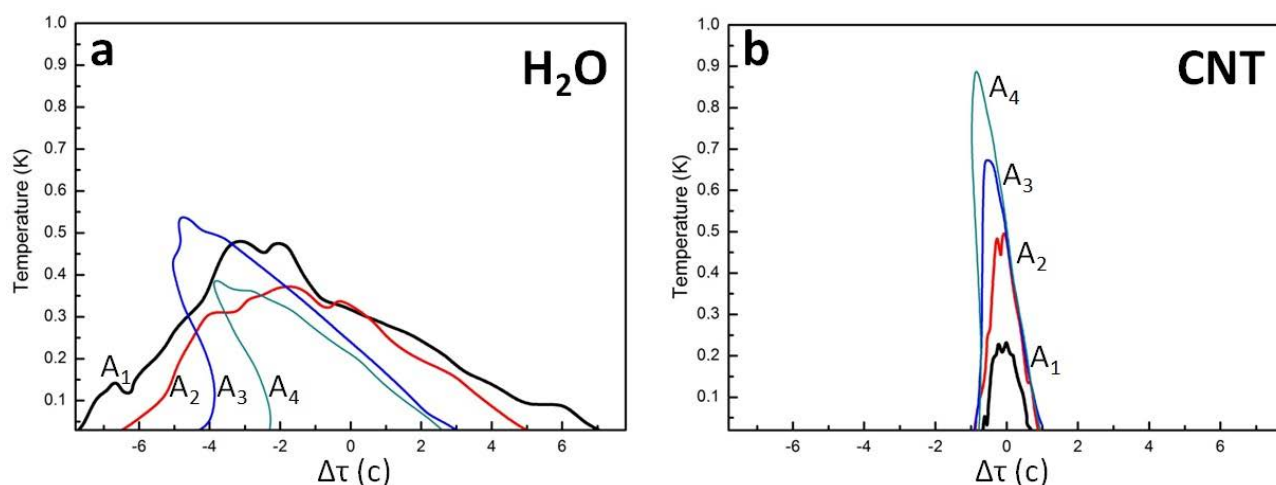


Рис. 3. Совмещение распределенных тепловых волн для экспериментально полученных кривых АВП ДС при испарении воды (а) и коллоидной взвеси УНТ (b)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении динамики высыхающей капли коллоидной взвеси УНТ в дистиллированной воде при комнатной температуре обнаружены пространственно-временные тепловые структуры, имеющие характер АВП с нарастающей амплитудой. Тепловые АВП являются термодинамической характеристикой процесса самоорганизации, и могут быть использованы для диагностики при получении функциональных материалов различного назначения. Каплю можно рассматривать как гидродинамический реактор, в котором энергия взаимодействия компонентов приводят к образованию локализованных ДС. Наличие взаимодействия в системе приводит к конкуренции гидродинамических тепловых потоков, порождаемых испарением капли, с одной стороны, и взаимодействием УНТ — с другой.

Авторы статьи благодарят компанию *Data Physics Instruments GmbH* в лице Марины Лангер за помощь в экспериментах по определению поверхностного натяжения и центр коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (ЦКПНО ВГУ) за проведение просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

Работа выполнена в рамках 7 рамочной программы ЕС Marie Curie Action (FP7-PEOPLE-2011-ISRES-ECONANOSORB-295260) и поддержана

федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (госконтракт 14.574.21.0112).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю. Д. // *Успехи химии*, 2014, т. 72, № 8, с. 731—763.
2. Кушнир С. Е., Казин П. Е., Трусов Л. А., Третьяков Ю. Д. // *Успехи химии*, 2012, т. 81, № 6, с. 739—760.
3. Лебедев-Степанов П. В., Кадушников Р. М., Молчанов С. П., Иванов А. А., Митрохин В. П., Власов К. О., Рубин Н. И., Юрасик Г. А., Назаров В. Г., Алфимов М. В. // *Российские нанотехнологии*, 2013, № 3—4, с. 5—23.
4. Дьячков П. Н. *Электронные свойства и применение нанотрубок*. Москва, Бином. Лаборатория знаний, 2011, 488 с.
5. Shokrieh M. M., Rafiee R. // *Mechanics of Composite Materials*, 2010, vol. 46, № 2, pp. 155—172.
6. Li L., Yang Y., Yang G., Chen X., Hsiao B. S., Chu B., Spanier J. E., Li C. Y. // *NanoLett*, 2006, vol. 6, № 5, pp. 1007—1012.
7. Николис Г., Пригожин И. *Самоорганизация в неравновесных процессах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации*. Москва, Мир, 1977. 512 с.
8. Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г. *Автоволновые процессы*. Москва, Наука, 1987. 240 с.
9. Куркина Е. С., Курдюмов С. П. // *Доклады академии наук*, 2004, т. 395, № 6, с. 743—748.

10. Вервейко Д. В., Вересокин А. Ю. // *Ученые записки. Электронный журнал Курского государственного университета*, 2009, № 3, с. 6—13.
11. Яхно Т. А., Казаков В. В., Санина О. А., Санин А. Г., Яхно В. Г. // *ЖТФ*, 2010, т. 80, № 7, с. 17—23.
12. Su B., Wang S., Song Y., Jiang L. // *Nano Research*, 2011, vol. 4, № 3, pp. 266—273.
13. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Avilov S. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. // *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.*, 2014, vol. 1. pp. 79—81.
14. Жукалин Д. А., Тучин А. В., Куликов Д. Г., Яценко А. А., Битюцкая Л. А., Лукин А. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 1, с. 23—26.
15. Жукалин Д. А., Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // *Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика*. 2014, № 3, с. 5—19.
16. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // *УФН*, 1982, т. 138, № 1, с. 45—94.

THERMAL DISSIPATIVE STRUCTURES IN THE CASE OF CARBON NANOTUBES AGGREGATION IN DRYING DROPS

©2014 L. A. Bityutskaya¹, D. A. Zhukalin¹, A. V. Tuchin¹, A. A. Frolov², V. A. Buslov²

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

²Research Institute of Electronic Engineering, Starykh Bol'shevikov str., 5, 394033 Voronezh, Russia
e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Abstract. The urgent problem of condensed matter physics is study interrelation of the formation process and properties of the self-organized structures. The main goal of this paper is studying non-linear dynamic processes of the aggregation of short carbon nanotubes in drying drops. The autowave process is a generic type of the dynamically ordered structures, which are typical for the physical, chemical, biological and medical systems. At recent time, the water drops are used as a reactor with distributed active medium. Taking into account the dynamic conditions of the drying droplet, the capillary flows, the increasing concentration of the components — «Droplet reactor» is of great interest in the self-assembly and self-organization of nanoparticles.

The colloidal suspension of the short carbon nanotubes in distilled water was used as the active medium. The dynamic of the thermophysical properties of aggregation process and morphology was investigated In situ. The phenomenon of formation of the thermal autowave spatio-temporal structures was observed. According to its distinctive features (disequilibrium, nonlinearity, spontaneity, openness) the autowave process of aggregation of nanotubes refers to the dissipative structure with the increasing amplitude of temperature fluctuations. As a result of the aggregation the fractal structures are formed.

Autowave processes are the thermodynamic characteristics of self-organization. Thus, it can be used for diagnosis in the synthesis of functional materials for various purposes.

Keywords: aggregation, carbon nanotubes, thermal autowaves, dissipative structure, drying droplet.

REFERENCES

1. Tret'yakov Yu.D. *Uspekhi khimii*, 2014, vol. 72, no. 8, pp. 731—763.
2. Kushnir S. E., Kazin P. E., Trusov L. A., Tret'yakov Yu.D. *Uspekhi khimii*, 2012, vol. 81, no. 6, pp. 739—760.
3. Lebedev-Stepanov P.V., Kadushnikov R. M., Molchanov S. P., Ivanov A. A., Mitrokhin V. P., Vlasov K. O., Rubin N. I., Yurasik G. A., Nazarov V. G., Alfimov M. V. *Rossiiskie nanotekhnologii*, 2013, vol. 8, no. 3—4, pp. 5—23.
4. D'yachkov P. N. *Elektronnye svoistva i primeneniye nanotrubok*. Moscow. Binom Publ., 2011. 488 p.
5. Shokrieh M. M., Rafiee R. *Mechanics of Composite Materials*, 2010, vol. 46, no. 2, pp. 155—172.
6. Li L., Yang Y., Yang G., Chen X., Hsiao B. S., Chu B., Spanier J. E., Li C. Y. *NanoLett*, 2006, vol. 6, no. 5, pp. 1007—1012.
7. Nikolis G., Prigozhin I. *Samoorganizatsiya v nernovnesnykh protsessakh. Ot dissipativnykh struktur k uporyadochennosti cherez fluktuatsii*. Moscow. Mir Publ., 1977, 512 p.
8. Vasil'ev V.A., Romanovskii Yu.M., Yakhno V. G. *Avtovolnovye protsessy*. Moscow. Nauka Publ., 1987. 240 p.
9. Kurkina E. S., Kurdyumov S. P. *Doklady akademii nauk*, 2004, vol. 395, no. 6, pp. 743—748.
10. Verveiko D. V., Veresokin A. Yu. *Uchenye zapiski. Elektronnyi zhurnal Kurskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2009, no. 3, pp. 6—13.

11. Yakhno T. A., Kazakov V. V., Sanina O. A., Sannin A. G., Yakhno V. G. *ZhTF*, 2010, vol. 80, no. 7, pp. 17—23.

12. Su B., Wang S., Song Y., Jiang L. *Nano Research*, 2011, vol. 4, no. 3, pp. 266—273.

13. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Avilov S. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.*, 2014, vol. 1, pp. 79—81.

14. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Kulikov D. G., Yatsenko A. A., Bityutskaya L. A., Lukin A. N. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 23—26.

15. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *Vestnik VGU. Seriya: Fizika. Matematika*, 2014, no. 3, pp. 5—19.

16. Bunkin F. V., Kirichenko N. A., Luk'yanchuk B.S. *UFN*, 1982, vol. 138, no.1, pp. 45—94.

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Жукалин Дмитрий Алексеевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (951) 568525, e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Тучин Андрей Витальевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Фролов Александр Александрович — инженер-технолог, Научно-исследовательский институт электронной техники; тел.: +7 (908) 1488958, e-mail: frolov412@mail.ru

Буслов Вадим Александрович — к. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, Научно-исследовательский институт электронной техники; тел.: +7 (915) 5822767, e-mail: vadbus@mail.ru

Bityutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Zhukalin Dmitry A. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (951) 5685250, e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Tuchin Andrey V. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Frolov Alexander A. — Process Engineer, Research Institute of Electronic Engineering; ph.: +7 (908) 1488958, e-mail: frolov412@mail.ru

Buslov Vadim A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Research Institute of Electronic Engineering; ph.: +7 (915) 5822767, e-mail: vadbus@mail.ru

COLD FUSION OF SILICON CARBIDE IN SiO₂-CNT COLLOIDAL NANOSYSTEM

© 2014 Dmitry Zhukalin¹, Andrey Tuchin¹, Dmitry Goloshchapov¹, Larisa Bituytskaya¹, Frank Roessner²

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

²Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Ammerlander Heerstrasse 114—118, D-26129 Oldenburg, Germany
e-mail: d.zhukalin@mail.ru, frank.roessner@uni-oldenburg.de

Received 01.10.2014

Abstract. Mechanisms and conditions of the formation of self-organized structures in colloid nano-system aerosol — carbon nanotubes (SiO₂-CNT) were studied using numerical and natural experiments. Within the framework of cap/body CNT model we identified two mechanism of interaction of CNT with SiO₂: covalent and Van-der-Waals. Covalent interactions resulted in the formation of self-organized stem structures with diameter 250—300 nm and length ~4 μm; van-der-Waals interactions resulted in the formation of spherical aggregates with the diameter ~2 μm. X-ray diffraction analysis of the obtained nanostructures revealed formation of the silicon carbide phase at room temperature.

Keywords: nanosystem, carbon nanotubes, silicon dioxide, electronic structure, density functional theory, charge, interface, nanocomposite, silicon carbide.

INTRODUCTION

Electrostatic interaction plays a special role in the technology of synthesis of nanomaterials. David Walker in his review (Walker D. A., et al.) [1] demonstrated the universal character of influence of electrostatic forces on aggregation and self-assembly of charged nanoparticles with the formation of nano-objects of variable geometry. In the opinion of the authors, despite the considerable advances in research of electrostatic interactions, the area of nano-scale interactions remains poorly understood. This is especially true in the case of CNT-based nanocomposites.

Pure CNTs represent polyfunctional quantum-sized material with an array of unique physical properties [2—4]. As a rule, carbon nanotubes are considered to be electroneutral and chemically inert. The advances in technology of production of nanotubes with controlled parameters (symmetry, diameter, length) allowed to proceed to the new phase of practical applications of CNTs, such as the development of nanocomposites with defined properties. The examples of such applications include: radiation-resistant nanocomposites for use in extreme conditions (space, atomic energy) [5]; nanoelectronics [6, 7]; sensors; synthesis of hybrid materials [8, 9], etc. The unique feature of these technologies is the emphasis on localization of inter-

actions of various components with CNTs on nanoscale, based on characteristic properties: sizability; symmetry; curvature; charge states, etc. There is an ever-increasing role for quanta-chemical calculations, theoretical evaluations, and quantitative experiments [5]. This approach led to the appearance of new methods of synthesis of hybrid materials, for example size-dependent soft epitaxy of polymer chains on CNT hexagons. The synthesis of polymers (polypropylene, polyethylene, nylon, etc) takes place on the surface of single- and multi-walled CNT with diameter 0.8—1.3 nm and 5—30 nm, with the formation of hybrid structure of the new type «shish-kebab» [11, 12]. In contrast to the tubes with small diameter, the crystallization of polymer on the surface of tubes with diameter greater than 100 nm is more difficult [10].

There is great interest to the local interactions of CNTs with oxygen-containing phases. The study of the influence of atomic oxygen and hydrogen on structural characteristics of composite materials polymer-CNT (at energies up to 200 eV) using the Density Function Theory (DFT) method, there was found to be the effect of lengthening and transposition of inter-atomic bonds leading to general deformation of nanostructures, even to the point of unzipping of nanotubes [5]. In one work [13], during high-temperature annealing of composite SnO_{2-x}/multi-walled

CNT in vacuum, there was transformation of its electronic structure along with local synthesis of tin oxycarbide.

In addition to external high-energy CNT activation methods, it is important to consider the internal reserve of the nanotubes themselves related to their size qualities, surface curvature and defects. Some works [14, 15] noted the diminishing oscillations of fundamental parameters, such as ionization potential (IP), electron affinity and band gap [16—18]. Instability of the fundamental parameters by the size of chair nanotubes is related to the peculiarity of redistribution of electron density of frontier orbitals [15].

In the previous work [8] of creating the composite from the colloid solutions of clinoptilolite and CNT at normal conditions, we identified qualitative change in morphology of the original structures. Using the method of IR-spectroscopy, we found a nonlinear dependency of the intensity of oscillations of T-O bonds, based on concentration of CNTs. In order to interpret this experimental data, we suggested the model of localized charge states in the interface cap/body CNT. We define the cap/body interface of CNT as a quantum-sized transitional layer brought about by the difference in the size of carbon atom rings and the length of bonds, creating a strong local electrical field (Fig. 1) [21].

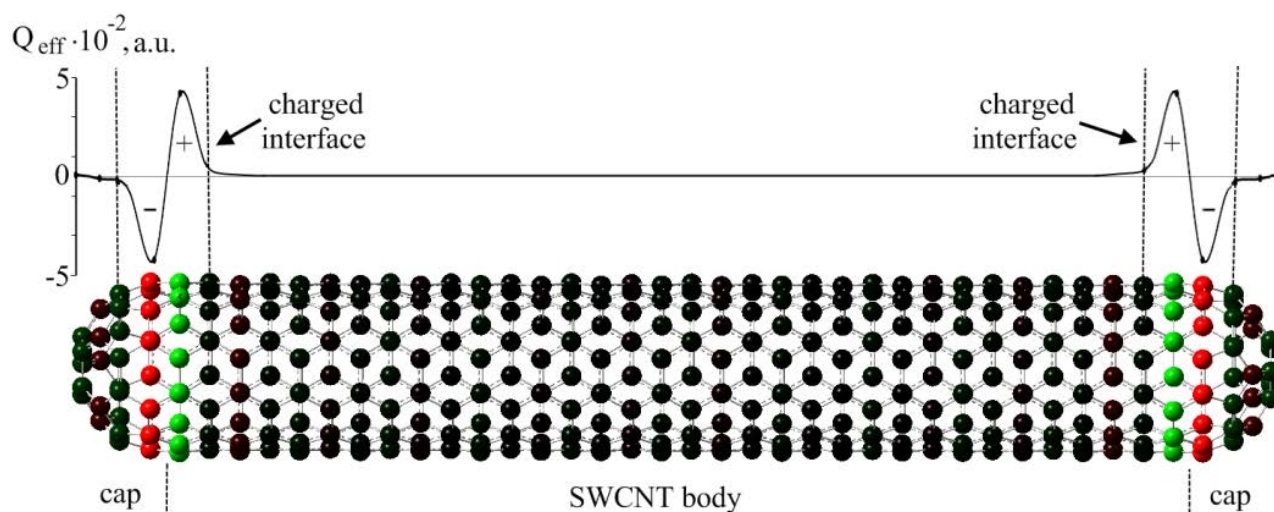


Fig. 1. The charged interface cap/body of CNT (5, 5)

Considering our finding of strong influence of short CNTs' interaction with zeolite on the intensity of T-O bond oscillations, in the present work we investigated the mechanisms and conditions of aggregation and synthesis of self-organized structures in model nanosystem SiO₂-CNT using the methods of numerical and natural experiments.

NUMERICAL CALCULATIONS

We conducted simulation of local interaction between nanofragment SiO₂ and carbon nanotube in the area of charged interface. Closed CNT without defects (5, 5), having length 0.6 to 6.1 nm was chosen as the model nanotube. Calculations were done using the DFT method in local spin density approximation LSDA. For calculating of charge properties we used exchange-correlation functional B3LYP. Calculations were performed using the program package Gaussian09 in the Supercomputer Center of Voronezh State University.

The caps of the model CNT (5, 5) represent fullerene C₆₀ bisected along the perpendicular axis C₅. The presence of pentagons on the tube's cap results to redistribution of electron density in such a way that the frontier ring of carbon atoms has effective negative charge Q_{eff} (cap), and the body's ring — positive charge Q_{eff} (body) [9, 22, 23]. The charges converging quickly to the values Q_{eff} (cap) = -0.041 ÷ -0.037 a. u. and Q_{eff} (body) = 0.035 ÷ 0.038 a. u. for CNT longer than 1.1 nm (a. u. — atomic units) [21]. Frontier sides of the cap's pentagons and body's hexagons are oriented perpendicular to the tube's axis, which determines the localization of the charge within the interface, the width of which is ≈ 3.7 Å. Therefore, the charges of neighboring orbitals in the cap/CNT region create localized (≈ 3.7 Å) strong (~10⁸ V/m) short-range electrical field at interface.

Test numerical experiments were conducted on functionalization of frontier positively and negatively charged rings of carbon atoms interface with the atoms of different electronegativity: hydrogen and fluorine.

The results of potential curves calculations are presented in Fig. 2. The energies of covalent bonds of hydrogen and fluoride with the atoms of carbon from negatively charged ring of the cap were 3 and 1.5 times

higher than with positively charged ring of the tube's body. Therefore, negatively charged ring of the cap can be viewed as local activity center with increased reaction capability.

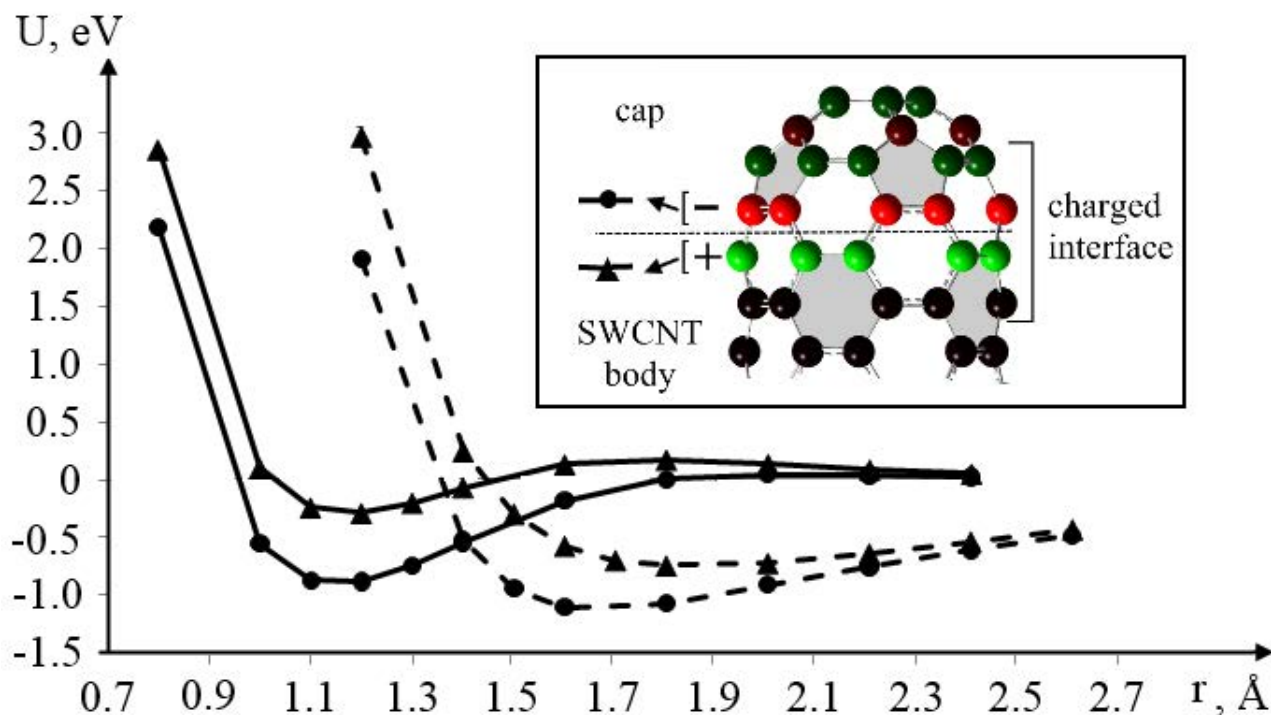


Fig. 2. Potential curves of interaction of hydrogen atoms (solid lines) and fluorine (punctate lines) with negatively-charged ring of carbon atoms (cap) and positively charged ring of SWCNT's body (5, 5). Full energy of non-interacting nanotube and hydrogen was set as zero point

Let's look at the interaction between the nano-size fragment of SiO₂ with CNT in the area of charged interface. Numerical experiments demonstrated the presence of the initial critical distance between the atoms of carbon and silicon $r_{Si-C}^{cr} \approx 1.94 \text{ \AA}$, within which there is a formation of covalent bonds Si-C and O-C, as well as bridges C-Si-O-C. If the initial distance is greater than r_{Si-C}^{cr} , then the calculated value is $r_{Si-C} \sim 2.54 \text{ \AA}$, which is characteristic of Van-der-Waals interactions. The priority of formation of Si-C bonds depending on carbon atom's position is as follows: 1. carbon atoms of the negatively charged ring of tube's cap; 2. carbon atoms of cap's pentagons; 3. carbon atoms of tube's body. Therefore, with adequate approximation of nanosized SiO₂ with the charged active center of the nanotube there is local synthesis of the new oxycarbide phase, which can serve as inciting event for further structural reorganization between the tube and the surrounding nanocomponent.

In real experiments, colloid CNT solutions contain a mass assortment of nanotubes of various lengths,

symmetry, level of defects, and represent electroactive environments. The same mass quantity of long and short tubes have a different number of active centers. It is known that the aggregation of long tubes ($>10 \text{ \mu m}$) with formation self-organized structures is difficult [23]. Short tubes aggregate according to fractal type without the synthesis of new phases with large ($\sim 0.2 \text{ \mu m}$) particles of SiO₂ [9]. On macro level, the sensitivity of aggregation process to the length of CNT is proven by measuring the surface tension σ using the hanging drop method on OCA 15EC instrument (DataPhysics, Germany). For the short tubes ($\sim 0.5 \text{ \mu m}$) used in the experiment the value was $\sigma = 71.91 \text{ mN/m}$, while for the long tubes ($\sim 3 \text{ \mu m}$) it was $\sigma = 72.36 \text{ mN/m}$.

METHODOLOGY OF EXPERIMENT

An important condition for realization of internal reserves of short nanotubes and the synthesis of new phases is to ensure the sizability of CNTs with the interacting component. To achieve this goal, in our experiment we used amorphous SiO₂ of AEROSIL

brand 300 particles $7\ \mu\text{m}$ and a «mass» of short CNTs ($\sim 0.5\ \mu\text{m}$) with average diameter $20\text{--}40\ \text{nm}$, obtained through arc discharge method.

The investigation of interaction of aerosil with carbon nanotubes was conducted in homogenous environment by mixing diluted colloid solutions of SiO_2 ($10\ \text{g/l}$) and CNT ($0.1\ \text{g/l}$) using the drop method [19, 20], with subsequent evaporation of dispersion medium — water. A drying drop is viewed as nanoreactor [20] with dynamic walls. In order to obtain a powdered composite for investigation by X-ray diffraction and IR spectroscopy, samples were evaporated from small volumes of colloidal suspensions.

Colloidal suspensions of initial components was dispersed prior to the experiment using the ultrasound disperser for 15 minutes at 60 Vt. The size of particles in diluted colloidal suspensions was controlled using the method of dynamic light scattering (DLS) on Nicomp 380 ZLS analyzer (USA). The morphology of obtained structures was investigated on scanning electron microscope JSM-6390LV (JEOL, Japan). Elemental analysis was conducted on analytical console Bruker AXS Microanalysis GmbH (Germany). Investigation of powder-like samples of pure aerosil and aggregates SiO_2/CNT was controlled on IR-spectrometer VERTEX-70 (Germany) by method of interrupted full internal reflection in the range from $600\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$. Transmission electron microscopy (TEM) performed on Carl Zeiss Libra 120.

Diffraction patterns of the samples were obtained on an automatic diffractometer PANalytical EMPYREAN with the use $\text{Cu K}\alpha_1$ (hybrid Ge {111} monochromator on the primary beam) and a position-sensitive detector PIXcel^{1D}. Measurements were made in reflection mode, $\theta/2\theta$ scan with a step 0.013° on 2θ . Measuring range $5\text{--}60^\circ 2\theta$. The calculation of the interplanar distances and the integrated intensities used to refine the cell parameters, conducted according to the profile analysis of experimental diffraction patterns (method Pauli). Indexing of the diffraction patterns — with the use by programs ITO, TREOR. The calculations for the refinement of the diffraction patterns, the definition and refinement of cell parameters were performed using program HighScore Plus 3.0.t (3.0.5).

RESULTS

A series of numerical calculations was confirmed experimentally. During the interaction of amorphous SiO_2 with a mass of short CNTs ($\sim 0.5\ \mu\text{m}$) at room temperature, we discovered 2 kinds of self-organized structures: stem (Fig. 3a) and spherical (Fig. 3b). These structures differ not only by shape, but also by the ratio of atomic concentrations of Si:O — 4:1 for stem structures, and 1:2 for spherical structures, with high carbon concentration in both cases. Based on the obtained data, it follows that there is a formation of silicene oxycarbide in the stem structures. The formation of oxycarbide phases during the interaction of SnO_2 with CNT, with the formation of O-C-Sn bond was convincingly shown in work [13].

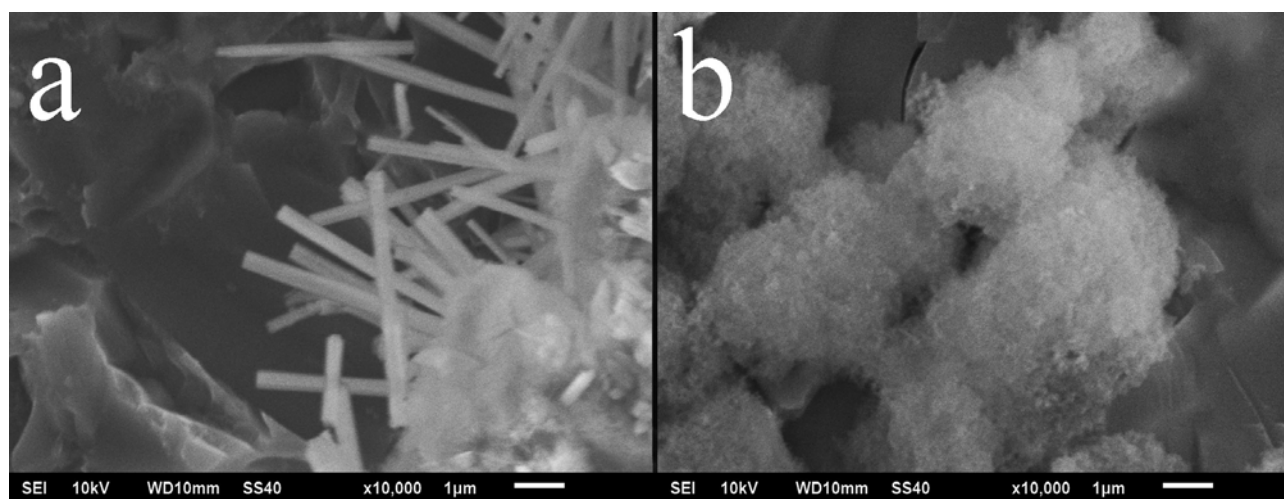


Fig. 3. Stem (a) and spherical (b) self-organized structures of SiO_2/CNT (X10000)

This difference in structure is explained by two types of interactions SiO_2/CNT within the framework of proposed theoretical model: the formation

of covalent bond C-Si in case of stem structures, and Van-der-Waals interaction in case of spherical structures.

X-ray diffraction analysis of the obtained nanostructures revealed formation of the silicon carbide nanophase at room temperature (Fig. 4).

The formation and synthesis of new structures in SiO₂/CNT nanosystem was confirmed by the results

of DLS analysis in colloidal suspensions and IR-spectroscopy of powder-like samples of aerosil with and without CNT. Using the DLS method, we found that the addition of CNT resulted in decrease of the size of initial globules.

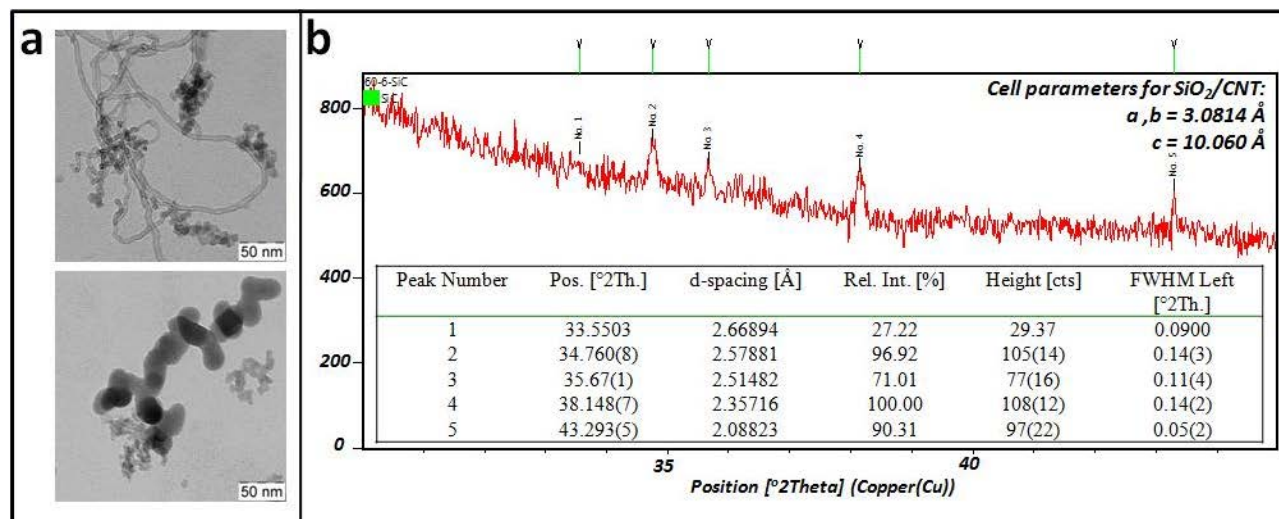


Fig. 4. TEM image (a) and diffraction pattern of the nanostructure of SiO₂/CNT (b)

Investigation of the nanotubes length dependence on interaction between CNT and SiO₂ was done by IR spectroscopy. Aerosil compared with aerosil doped CNT with length < 0.5 μm and aerosil doped CNT with length < 3.0 μm (Fig. 5).

Oscillation at 1639 cm⁻¹ corresponding to the bending vibrations of adsorbed molecules of water.

Oscillation mode at 1211 cm⁻¹ represents the antisymmetric stretching vibrations of the Si-O-Si siloxane groups flattened chains of tetrahedra SiO₄, the corners between which are equal to 180° [24]. Adding short CNTs leads to a shift mode in the long wavelength region of the spectrum.

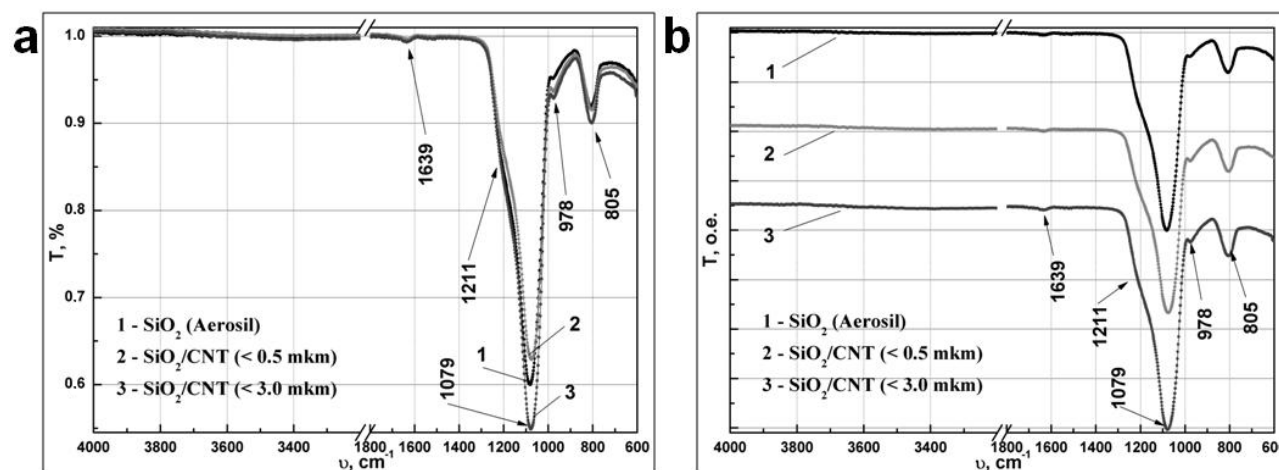


Fig. 5. Comparison of the IR spectrum mode aerosil (1) with tabulated values (a) and the spectrum changes when adding CNT length of 0.5 μm (2) and 3 μm (3) (b)

The intensity of the oscillation mode at 1079 cm⁻¹ in the sample aerosil/short CNT decreases, as compared with initial aerosil, and shifts toward longer

wavelengths. It is known that the absorption band in the IR spectra in the region 1100 (SiO₂) — 980 — (SiO) — 943 cm⁻¹ (Si) linked to the stretching vibra-

tions of the bridging oxygen Si-O-Si (stretching mode Si-O-Si) and used for determining the composition of the layers SiO_x [25]. Displacement of oscillation mode to lower frequencies indicates the increasing concentration of silicon in the sample aerosil/short CNT [26].

Fluctuations at 978 cm⁻¹ correspond to the stretching vibrations Si-(OH). Interval 900—500 cm⁻¹ belongs to the symmetric vibrations of Si-O [24].

In the case of adding of long CNT (~ 3.0 μm), at the spectrum of the sample is observed increase in the intensity of the vibrational modes, without asymmetries of oscillation at 1078 cm⁻¹ (Fig. 5a). These facts confirm the weak interaction of long CNT with aerosil.

CONCLUSIONS

On the basis of IR spectroscopic studies and elemental analysis, we can conclude that composite on aerosil and short CNTs is forming with a high content of silicon. Doping by long nanotubes leads to aggregation of the globules of the aerosil without changing the composition.

Therefore, during the study of interactions between nanomaterials in CNT-aerosil system at room temperature in drying drop, we found that with nanotubes of lengths less than 0.5 μm there were two types of structures forming: spherical aggregates with diameter ~2 μm, and self-organized stem structures with diameter 250—300 nm and length ~4 μm. X-ray diffraction analysis of the obtained nanostructures revealed formation of the silicon carbide phase at room temperature. Theoretical analysis confirmed that the mechanism of formation of such structures is due to the presence of charged interface within the closed short nanotubes, near the border of cap/body, which increases their reaction capability. The formation of stem structures is due to covalent interaction, while the formation of spherical aggregates is due to van-der-Waals interaction.

The authors would like to thank Marina Langer and DataPhysics Instruments GmbH company for their help in experiments to determine surface tension, as well as the center of collective use of scientific equipment of Voronezh State University for conducting SEM, TEM and X-ray diffraction.

This work was supported by the project FP7-IRSES-295260 «ECONANOSORB» under Marie Curie Actions of the 7th Framework Program of European Union and by RFBR, research projects N 14—02—31315.

REFERENCES

1. Walker D. A., Kowalczyk B., Cruz M. O., Grzybowski B. A. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, pp. 1316—1344.
2. Harlamova M. V. *Advances in Physical Sciences*, 2013, vol. 183, no. 11, pp. 1145—1174.
3. Shokrieh M. M., Rafiee R. *Mechanics of Composite Materials*, 2010, vol. 46, no. 2, pp. 155—172.
4. D'Yachkov P. N. Electronic properties and application of nanotubes, Moscow: Binom. Laboratory of Knowledge. Publ., 2011, 488 p.
5. Novikov L. S., Voronina E. N., Chirskaya N. P. *Journal of Advanced Materials*, 2013, no. 11, pp. 12—21.
6. Byrne MT, Gun'ko YK. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, no. 15, pp. 1672—1688.
7. Bazhenov A. V., Fursova T. N., Turanov A. N., Aronin A. C., Karandashev V. K. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 3, pp. 553—559.
8. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Kulikov D. G., Yatsenko A. A., Bityutskaya L. A., Lukin A. N. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 23—26.
9. Bityutskaya L. A., Golovinskiy P. A., Zhukalin D. A., Alekseeva E. V., Avilov S. V., Lukin A. N. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 59—64.
10. Li L. Polymer Crystallization Enabled Carbon Nanotube Functionalization: Morphology, Structure and Applications, Diss. of Doc. of Philosophy, Drexel University, USA, 2006, 181 p.
11. McNally T., Pötschke P. UK, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011, 820 p.
12. Miao X., Qi Y., Li X., Wang Y., Li X., Tian F., Li H., Bian F., Wang J., Li X. *Adv. Mat. Res.*, 2013, vol. 652—645, pp. 15—24.
13. Bolotov V. V., Nessov S. N., Koroussenko P. M., Povoroznyuk S. N. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 56, no. 9, pp. 1834—1838.
14. Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 8485—8489.
15. Tuchin A. V., Ganin A. A., Zhukalin D. A., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.*, 2014, vol. 1, pp. 40—46.
16. Buonocore F., Trani F., Ninno D., Matteo A. D., Cantele G., Iadonisi G. *Nanotech*, 2008, vol. 19, pp. 025711 (6).
17. Glukhova O. E. *Journal of Nano and Microsystem Technique*, 2008, vol. 96, no. 7, pp. 8—12.
18. Bormontov E. N., Ganin A. A. and Bityutskaya L. A. *Proceedings of SPIE*, 2012, vol. 8700, pp. 870011 (9).
19. Tarasevich Yu. Yu., Pravoslavnova D. M. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2007, vol. 52, no. 2, pp. 159—163.
20. Bin Su, Shutao Wang, Yanling Song, Lei Jiang *Nano Research*, 2011, vol. 4, no. 3, pp. 266—273.

21. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Avilov S. V., Bitytskaya L. A., Bormontov E. N. *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.*, 2014, vol. 1, pp. 79—81.
22. Yang H., Beavers M., Wang Z., Jiang A., Liu Z., Jin H., Mercado B. Q., Olmstead M. M., Balch A. L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, vol. 48, pp. 1—6.
23. Li Q., Zhu Y. T., Kinloch I. A., Windle A. H. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 13926—13930.
24. Chukin G. D. *Khimiya poverkhnosti i stroenie dispersnogo kremnezema*, Moscow, Paladin Publ., 2008, 172 p.
25. Shamilin S. N., Galakhov V. R., Aksenova V. I., Karpov A. N., Shvarts N. L., Yanovitskaya Z. Sh., Volodin V. A., Antonova I. V., Ezhevskaya T. B., Jedrzejewski J., Savir E., Balberg I. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2010, vol. 44, no. 4, pp. 550—555.
26. Gritsenko V. A. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2009, vol. 179, no. 9, pp. 921—930.

УДК 538.975

ХОЛОДНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ В КОЛЛОИДНОЙ НАНОСИСТЕМЕ SiO₂-УНТ

© 2014 Д. А. Жукалин¹, А. В. Тучин¹, Д. Л. Голощапов¹, Л. А. Битюцкая¹, Ф. Ресснер²¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия²Университет имени Карла фон Осецкого, Ольденбург, Германия
e-mail: d.zhukalin@mail.ru, frank.roessner@uni-oldenburg.de

Аннотация. Цель работы заключалась в исследовании взаимодействия наноразмерных компонентов: аморфного диоксида кремния SiO₂ со средним размером частиц 7 нм и массива коротких УНТ со средним диаметром 20—40 нм, полученных электродуговым методом. Изучая взаимодействие наноматериалов в коллоидной наносистеме SiO₂-УНТ при комнатной температуре, в высыхающей капле (нанореакторе) обнаружено, что при длине трубок менее 0.5 мкм образуются 2 типа структур: сферические агрегаты с диаметром ~2 мкм и самоорганизованные стержневые гибридные структуры диаметром 250—300 нм и длиной ~4 мкм. Теоретически доказано, что механизм формирования подобного рода структур обусловлен наличием в закрытых коротких трубках заряженного интерфейса вблизи границы шапка/остов УНТ, повышающего их реакционную способность. Формирование стержневых структур обусловлено ковалентным взаимодействием, сферических агрегатов — взаимодействием Ван-дер-ваальса. Формирование и синтез новых структур в наносистеме SiO₂-УНТ подтвердились результатами DLS анализа в коллоидных взвешях и ИК-спектроскопией порошкообразных образцов аэросила без и с УНТ. Методом DLS было обнаружено, что добавление УНТ привело к уменьшению размера исходных глобул, а анализ ИК-спектров выявил перераспределение интенсивностей и асимметрию мод колебаний. Проведенный дифракционный анализ полученных наноструктур выявил формирование нанофазы карбида кремния. Таким образом, в коллоидной наносистеме SiO₂-УНТ проведен холодный синтез карбида кремния.

Ключевые слова: наносистема, углеродные нанотрубки, оксикарбид кремния, электронная структура, функционал плотности, заряд, нанокомпозит, карбид кремния.

Жукалин Дмитрий Алексеевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (951) 568525, e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Zhukalin Dmitry A. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (951) 5685250, e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Тучин Андрей Витальевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Tuchin Andrey V. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович — к. ф.-м. н., ведущий инженер кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (905) 0531234, e-mail: goloshchapovdl@gmail.com

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Ресснер Франк — д. х. н., профессор кафедры технической химии, Ольденбургский университет имени Карла фон Осецкого; тел.: +49 (441) 7983355, e-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de

Goloshchapov Dmitry L. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Chief Engineer, Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; ph.: +7 (905) 0531234, e-mail: goloshchapovdl@gmail.com

Bityutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Roessner Frank — Dr. Sci. (Chem.), Professor of Industrial Chemistry Department, Carl von Ossietzky University of Oldenburg; ph. +49 (441) 7983355, e-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В КАНАЛЕ ОБЕССОЛИВАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО АППАРАТА

©2014 А. В. Коваленко¹, В. И. Васильева², В. В. Никоненко¹, А. М. Узденова³,
М. Х. Уртенов¹, Р. Sistat⁴, Е. Д. Белашова⁴

¹Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Россия

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

³Карачаево-Черкесский государственный университет им. У. Д. Алиева ул. Ленина, 29, 369200 Карачаевск,
Россия

⁴Европейский Институт Мембран, ИЦНИ (ЕИМ), Монпелье, Франция
savanna-05@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2014 г.

Аннотация. Данная работа посвящена разработке теории подобия процессов переноса ионов соли с учетом электроконвекции в канале обессоливания электродиализного аппарата, ограниченного идеально селективными гомогенными анионообменной и катионообменной мембранами. Введены критерии подобия, выяснен их физический смысл и приведены примеры. Высказаны рекомендации по проведению физических и вычислительных экспериментов. Предложены некоторые нетривиальные критерии подобия, с использованием которых проведено исследование влияния на электроконвекцию ряда параметров экспериментов.

Ключевые слова: электродиализ, обессоливание, критериальные числа, уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, критерии подобия.

ВВЕДЕНИЕ

Явление электроконвекции в мембранных системах представляет интерес для исследований, поскольку является, по мнению многих авторов, основным механизмом сверхпредельного массопереноса. Исследованию электроконвекции посвящено значительное число теоретических [1—18, 25, 26, 31, 32] и экспериментальных работ [11, 14—18, 27, 33, 34]. В этих работах используются, как правило, размерные величины. Поэтому фактически исследуется влияние отдельных факторов (скачка потенциала, средней скорости вынужденного течения раствора, геометрических характеристик канала, начальной концентрации, и т. д.) на процесс переноса. Однако влияние этих факторов проявляется не порознь, а совместно. Вследствие этого возникает проблема введения безразмерных комплексов из размерных величин, имеющих физический смысл и позволяющих выразить внутренние связи процесса. Как известно, для решения этой проблемы используется теория подобия, основанная на переходе к безразмерным параметрам в уравнениях

и формулах, описывающих процесс, с использованием характерных для изучаемой системы величин. В то же время, теория подобия является фактически теорией эксперимента и моделирования, включая физические и численные эксперименты. Три теоремы подобия указывают [21—24], какие величины необходимо измерять в эксперименте и как обрабатывать его результаты, а также как определять границы применимости результатов. Из этих теорем следует, что измерять надо величины, входящие в критерии подобия, а результаты нужно представлять в виде соотношений между критериями подобия, и они справедливы для всех подобных процессов.

Данная работа является продолжением и развитием работы [13]. **Целью** является развитие теории подобия процессов переноса в канале обессоливания с учетом электроконвекции, включая введение и определение физического смысла характерных величин и критериев подобия. В ней предложены некоторые нетривиальные критерии подобия и определен их физический смысл и про-

анализированы характеристики процесса переноса с их учетом.

1. Характерные значения параметров

При проведении и анализе физических и численных экспериментов [14—19, 27] можно видеть, что часть данных, условно говоря, неизменна, а другая часть варьируется от эксперимента к эксперименту. Если ограничиться экспериментами с раствором хлорида натрия, то неизменными можно считать коэффициенты диффузии катиона ($D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9}$ м²/с) и аниона ($D_2 = 2.05 \cdot 10^{-9}$ м²/с). Также считаются неизменными плотность раствора $\rho_0 = 1002.5$ кг/м³, коэффициент кинематической вязкости $\nu = 1006 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Используются также универсальные постоянные: число Фарадея F , универсальная газовая постоянная R , абсолютная температура T , диэлектрическая проницаемость среды ϵ_0 .

Изменяемыми параметрами, определяющими условия эксперимента, являются ширина канала обессоливания H , которая обычно меняется в зависимости от размера экспериментальной ячейки от 0.5 мм до 10 мм, длина канала L (от 1 мм до десятков сантиметров), средняя скорость вынужденного течения раствора V_0 (от 0 до 10 см/с), начальная концентрация раствора C_0 (от 10^{-3} моль/л до 2 моль/л). В зависимости от выбора режима (гальванодинамический или потенциодинамический) меняется заданная плотность тока или скачок потенциала. Ниже рассматривается потенциодинамический режим и предполагается, что скачок потенциала меняется от $d_\phi = 0$ В до $d_\phi = 3$ В.

2. Безразмерные параметры в уравнениях и краевых условиях

В работе [13] нами был осуществлен переход к безразмерному виду в краевой задаче, соответствующей модели [1], с использованием указанных выше характерных размерных величин, и были введены в рассмотрение следующие безразмерные параметры:

1) ширина $H^{(u)} = 1$ и длина $L^{(u)} = \frac{L}{H} = k_d H^{(u)} = k_d$,

2) число Пекле $Pe = \frac{V_0 H}{D_0}$, являющееся отношением конвективного переноса к молекулярному переносу,

3) число Рейнольдса $Re = \frac{V_0 H}{\nu}$, являющееся

отношением силы инерции $F_{in} = \rho_0 H^2 V_0^2$ к силе вязкого трения $F_{tr} = \nu \rho_0 V_0 H$,

4) малый параметр $\epsilon = \frac{RT\epsilon_0}{H^2 C_0 F^2} = 2 \left[\frac{l_d}{H} \right]^2$, где

$$l_d = \sqrt{\frac{RT\epsilon_0}{2C_0 F^2}} \text{ — Дебаевская длина. Малый параметр является удвоенным квадратом отношения Дебаевской длины к ширине канала. Этот параметр, впервые введен в работах [29, 30].}$$

5) общее критериальное число электрической силы $K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2}$.

В [13] показано, что постоянную K_{el} можно выразить через электрическую силу $F_{el} = RTC_0 H^2$ и силы инерции:

$$K_{el} = \frac{F_{el}}{F_{in}}, \quad (1)$$

6) общее критериальное число электроконвекции K_{ek} определяется как коэффициент при безразмерной электрической силе, ответственной за электроконвекцию, т. е. в виде:

$$K_{ek} = \epsilon K_{el}, \quad (2)$$

откуда следует его выражения через размерные параметры:

$$K_{ek} = \frac{(RT)^2 \epsilon_0}{\rho_0 V_0^2 H^2 F^2}. \quad (3)$$

Из определения числа электроконвекции K_{ek} следует существование такого его критического значения \bar{K}_{ek} , что при $K_{ek} \geq \bar{K}_{ek}$, электроконвекция возникает во всем канале.

Оценка безразмерных параметров показывает, что для характерных при электролизе значений размерных величин числа Пекле и Рейнольдса имеют порядки $10^2 \div 10^4$ и $1 \div 100$ соответственно. Число ϵ можно считать малым параметром, поскольку его значение меняется от 10^{-17} до 10^{-7} . Числа K_{el} и K_{ek} имеют порядок $10 \div 10^3$ и $10^{-14} \div 10^{-4}$ соответственно.

7) Введем в рассмотрение также безразмерные параметры, входящие в краевые условия [13]:

$$d_\phi^{(u)} = \frac{F}{RT_0} d_\phi, \quad d_0^{(u)} = \frac{F}{RT_0} d_\phi, \quad d_1^{(u)} = \frac{F}{RT_0} d_1, \quad C_{km}^{(u)} = \frac{C_{km}}{C_0},$$

$$C_{am}^{(u)} = \frac{C_{am}}{C_0}, \text{ где } d_\phi^{(u)} \text{ — общее значение потенциала,}$$

$d_0^{(u)}$ — начальное значение потенциала и $d_1^{(u)}$ — темп прироста потенциала, $C_{km}^{(u)}$ и $C_{am}^{(u)}$ — граничные значения концентраций на анионообменной и катионообменной мембранах соответственно.

Кроме того, важным параметром является отношение длины к ширине канала k_d . В рамках модели начальная концентрация в канале и концентрация на входе в канал считаются одинаковыми, хотя могут быть эксперименты, когда они разные. В ряде численных экспериментов для простоты расчетов принято $C_{am} = C_{km} = C_0$.

3. Понятие подобия

Из постановки задачи следует, что **размерными** определяющими параметрами эксперимента являются параметры: $H, L, C_0, V_0, C_{am}, C_{km}$. К этим параметрам нужно добавить еще один параметр, связанный со скачком потенциала. Если исследуется потенциодинамический режим, например, строится вольтамперная характеристика (ВАХ), то обычно $d_0 = 0$, а при потенциостатическом режиме $d_1 = 0$. Поэтому, как правило, со скачком потенциала связан всего один параметр, который обозначается как d_ϕ . Кроме того, к размерным параметрам относится и время проведения эксперимента t_k . Таким образом, имеется восемь размерных параметров, определяющих конкретный эксперимент: $H, L, C_0, V_0, C_{am}, C_{km}, d_\phi, t_k$.

Пусть имеется некоторый **набор размерных данных 1**: $C_{0,1}$ (моль/м³), $V_{0,1}$ (м/с), H_1 (м), L_1 (м), $C_{am,1}$ (моль/м³), $C_{km,1}$ (моль/м³), $d_{\phi,1}$ (В), t_1 (с), и другой **набор размерных данных 2**: $C_{0,2}$ (моль/м³), $V_{0,2}$ (м/с), H_2 (м), $C_{am,2}$ (моль/м³), $C_{km,2}$ (моль/м³), $d_{\phi,2}$ (В), t_2 (с).

Для того чтобы процессы, соответствующие двум разным наборам данных, были подобны необходимо и достаточно, чтобы выполнялось равенство безразмерных параметров в системе уравнений и краевых условиях. Как следует из безразмерных уравнений и краевых условий безразмерными параметрами задачи являются параметры $Pe, Re, \varepsilon, K_{el}, K_{ek}, d_\phi, C_{am}, C_{km}, L$. В связи с этим параметры $Pe, Re, \varepsilon, K_{el}, K_{ek}, d_\phi, C_{am}, C_{km}, L$ являются критериями подобия (обычно их называют тривиальными критериями).

Из теории подобия следует, что в экспериментах необходимо измерять величины: $Pe, Re, \varepsilon, K_{el}, K_{ek}, d_\phi, C_{am}, C_{km}, L$, а результаты эксперимента надо представлять в виде нетривиальных критериев подобия (они называются также инвариантами), например, в виде критерияльных зависимостей:
 $K_{ek} = f(Pe, Re, \varepsilon, d_\phi, K_{el}, C_{am}, C_{km}, L)$.

Для каждого явления, изучаемого с помощью критериев подобия, существует свое уравнение, например, при изучении электроконвекции вблизи

катионообменной мембраны нужно выразить безразмерный скачок потенциала d_{km} около мембраны как функцию от $Pe, Re, \varepsilon, K_{el}, K_{ek}, d_\phi, C_{am}, C_{km}, L$.

4. Подобные размерные наборы данных

Выведем соотношения для подобных размерных наборов данных. **Равенство чисел Пекле и Рейнольдса** обеспечивается, если:

$$V_{0,1} \cdot H_1 = V_{0,2} \cdot H_2. \quad (4)$$

Из равенства малых параметров ε следует:

$$C_{0,1} \cdot H_1^2 = C_{0,2} \cdot H_2^2. \quad (5)$$

Из равенства общих критериев электроконвекции получаем:

$$\frac{C_{0,1}}{V_{0,1}^2} = \frac{C_{0,2}}{V_{0,2}^2}. \quad (6)$$

Остальные уравнения имеют вид:

$$\frac{F}{RT_0} d_{\phi,1} = \frac{F}{RT_0} d_{\phi,2}, \quad (7)$$

$$\frac{C_{am,1}}{C_{0,1}} = \frac{C_{am,2}}{C_{0,2}}, \quad (8)$$

$$\frac{C_{km,1}}{C_{0,1}} = \frac{C_{km,2}}{C_{0,2}}, \quad (9)$$

$$\frac{L_1}{H_1} = \frac{L_2}{H_2}. \quad (10)$$

Таким образом, получаем систему уравнений (4—10) для **размерных и изменяемых параметров для подобных задач.** Эта система уравнений имеет однопараметрическое семейство решений. Действительно, выразим из (4) $V_{0,2}$, получим (11), а из (5) выразим $C_{0,2}$ и получим (12):

$$V_{0,2} = \frac{H_1}{H_2} V_{0,1}, \quad (11)$$

$$C_{0,2} = \frac{H_1^2}{H_2^2} C_{0,1}. \quad (12)$$

Подставив в (6), получим тождество, из которого следует, что какой-то параметр, например H_2 , может быть произвольным, тогда два других параметра однозначно выражаются через него, например, согласно формулам (11) и (12).

Остальные уравнения однозначно разрешаются:

$$d_{\phi,2} = d_{\phi,1}, \quad (13)$$

$$C_{am,2} = \frac{C_{0,2}}{C_{0,1}} C_{am,1}, \quad (14)$$

$$C_{km,2} = \frac{C_{0,2}}{C_{0,1}} C_{km,1}, \quad (15) \quad C_{km,2} = \frac{C_{0,2}}{C_{0,1}} C_{km,1} = 100C_{km}, \quad d_{\phi,2} = d_{\phi,1},$$

$$L_2 = \frac{H_2}{H_1} L_1. \quad (16) \quad C_{0,2} = C_{0,1} \left(\frac{H_1}{H_2} \right)^2 \text{ моль/м}^3 = 10 \text{ моль/м}^3.$$

Замечание 1. Принципиальным является, как видно из предыдущих вычислений, только первые три соотношения. После их решения другие параметры просто пересчитываются по формулам.

5. Конкретные примеры подбора безразмерных наборов данных

5.1. Пример расчета набора данных 2 подобного заданному набору 1

Пусть имеется конкретный набор данных 1: $C_{0,1} = 0.1 \text{ моль/м}^3$, $V_{0,1} = 0.1 \text{ м м / с}$, $H_1 = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $L_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, $d_{\phi,1} \text{ В}$, $C_{am,1} \text{ моль/м}^3$, $C_{km,1} \text{ моль/м}^3$. Найдем набор данных 2, эквивалентных набору 1, при длине равной

$L_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Из равенства $\frac{L_1}{H_1} = \frac{L_2}{H_2}$ следует, что

тогда $\frac{H_2}{H_1} = \frac{L_2}{L_1} = 10^{-1}$ или $H_2 = 10^{-1} H_1 = 0.65 \cdot 10^{-3} \text{ м}$,

$V_{0,2} = \frac{V_{0,1} H_1}{H_2} = 1 \text{ мм / с}$, $C_{am,2} = \frac{C_{0,2}}{C_{0,1}} C_{am,1} = 100 C_{am}$, и т. д.

Таким образом, получаем набор данных 2 подобный набору данных 1: $C_{0,2} = 10 \text{ моль/м}^3$, $V_{0,2} = 1 \text{ мм/с}$, $H_2 = 0.65 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $L_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $d_{\phi,2} = d_{\phi,1}$, $C_{am,2} = 100 C_{am}$, $C_{km,2} = 100 C_{km}$.

Если, например, известно решение краевой задачи для набора данных 2, то краевая задача для набора данных 1 решается путем преобразования решения для набора данных 2 с использованием простых формул.

Формулы преобразования получаются приравниванием безразмерных величин, например:

$$x^{(u)} = \frac{x_1}{H_1} = \frac{x_2}{H_2}; \quad y^{(u)} = \frac{y_1}{H_1} = \frac{y_2}{H_2}; \quad t^{(u)} = \frac{t_1 V_{0,1}}{H_1} = \frac{t_2 V_{0,2}}{H_2};$$

$$C_i^{(u)} = \frac{C_{i,1}}{C_{0,1}} = \frac{C_{i,2}}{C_{0,2}}, \text{ и т. д., откуда следует, например:}$$

$$x_1 = \frac{H_1}{H_2} x_2; \quad t_1 = \frac{H_1 V_{0,2}}{H_2 V_{0,1}} t_2; \quad C_{i,1}(t_1, x_1, y_1) = \frac{C_{0,1}}{C_{0,2}} C_{i,2}(t_2, x_2, y_2)$$

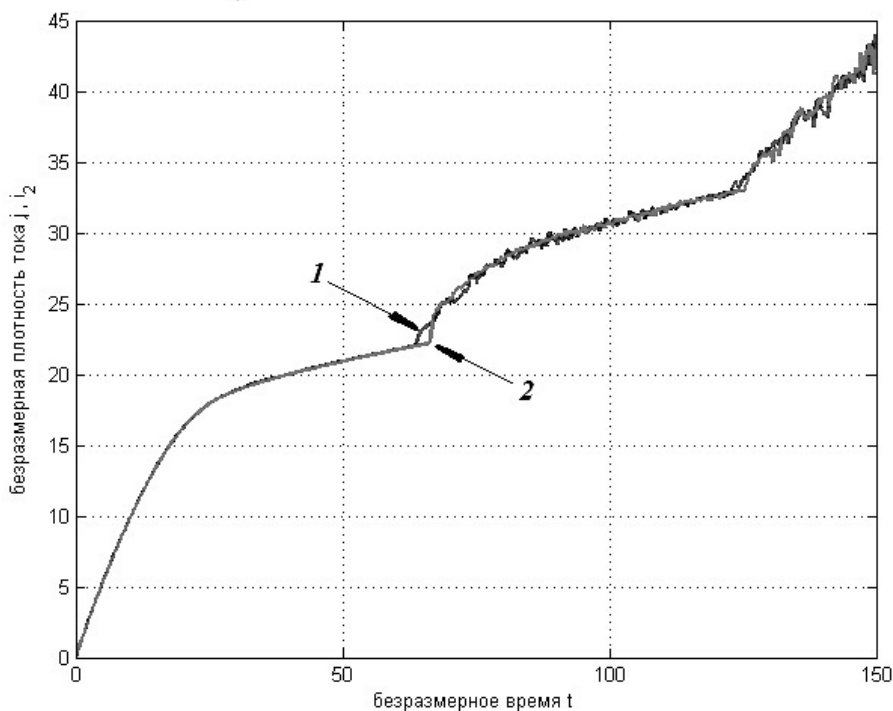


Рис. 1. Зависимость безразмерной плотности тока от безразмерного времени для двух различных, но подобных наборов исходных данных: 1 — первый набор данных, 2 — второй

5.2. Сопоставление решений для подобных наборов данных

Проведем сопоставление решений следующих подобных наборов данных: 1) $C_{0,1} = 0.01 \text{ моль/м}^3$ и $V_{0,1} = 0.8 \text{ мм/с}$, $H_1 = 1 \text{ мм}$, $L_1 = 2 \text{ мм}$, $\alpha_1 = 0.01 \text{ В/с}$.

2) $C_{0,1} = 0.1 \text{ моль/м}^3$ и $V_{0,1} = 2.53 \text{ м м / с}$, $H_1 = 0.316 \text{ мм}$, $L_1 = 0.632 \text{ мм}$, $\alpha_2 = 0.1 \text{ В/с}$.

На рис. 1 приведены ВАХ, посчитанные для обоих наборов данных. Как видно из рис. 1, имеется хорошее совпадение в области стационарности ВАХ. Отчетливо наблюдаемое отличие времени начала электроконвекции для обоих наборов данных объясняется тем, что момент начала электроконвекции является случайной величиной с неко-

торым математическим ожиданием и дисперсией. В области неустойчивости ВАХ тенденции совпадают с большой точностью, но сами значения, подверженные случайным колебаниям, незначительно отличаются. Кстати, если ВАХ численно рассчитать дважды для одного и того же набора данных получим такое же отличие, связанное с различной реализацией одной случайной величины. Анализ рис. 2 показывает, что неустойчивость ВАХ вызвана неустойчивостью области концентрационной поляризации, примыкающей к ионообменным мембранам, что в свою очередь вызвано неустойчивостью размеров электроконвективных вихрей и их бифуркациями.

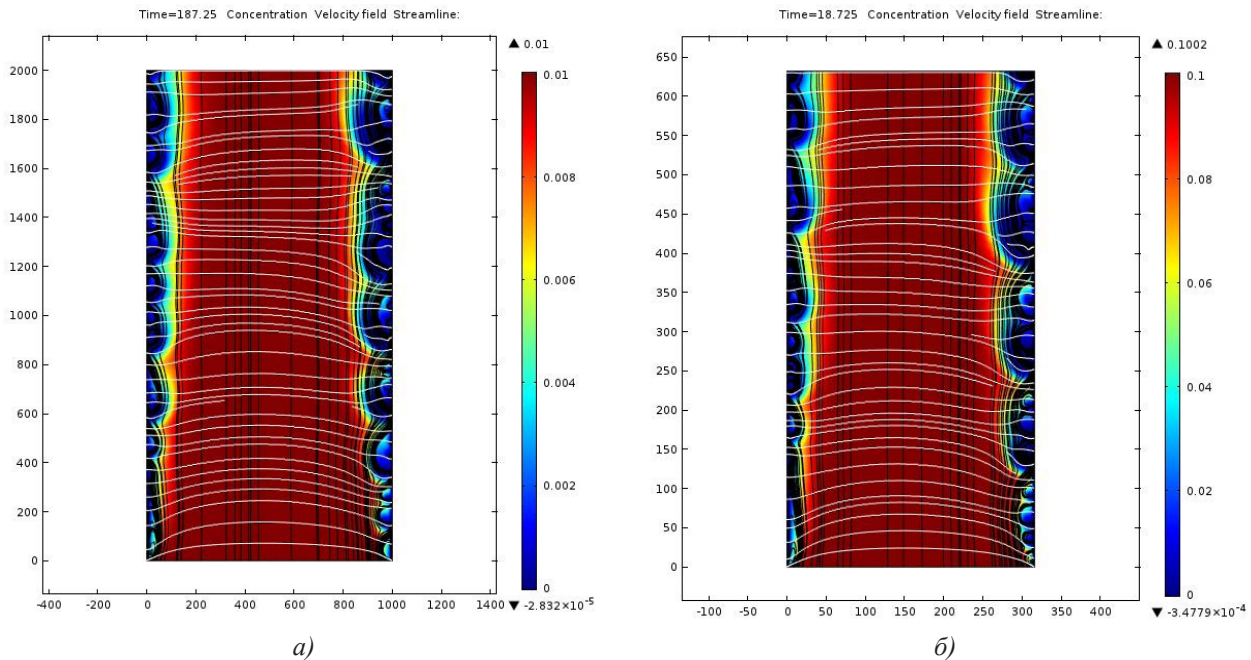


Рис. 2. Распределение концентраций (цветовая шкала), линий тока течения раствора (черный цвет) и плотности тока (белый цвет) при безразмерном времени $t=150$: а) набор данных 1, размерное время $t=187.25 \text{ с}$, б) набор данных 2, размерное время $t=18.725 \text{ с}$

6. Мультипликативные критерии подобия

Нами введены два нетривиальных критерия подобия, названные из-за формы мультипликативными. Один из нетривиальных мультипликативных критериев подобия был установлен выше по определению: $K_{ek} = \epsilon K_{els}$. Для нахождения еще одного нетривиального критерия подобия перемножим следующие тривиальные параметры подобия за-

дачи между собой: $\epsilon = \frac{RT\epsilon_0}{H^2 C_0 F^2}$, $K_{els} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2}$,

$Pe = \frac{V_0 H}{D_0}$, $Re = \frac{V_0 H}{\nu}$, тогда получим

$\epsilon K_{els} Pe Re = \frac{\epsilon_0 (RT)^2}{F^2 \rho_0 D_0 \nu}$. Правая часть является постоянной безразмерной физической величиной:

$k_0 = \frac{\epsilon_0 (RT)^2}{F^2 \rho_0 D_0 \nu}$. С учетом $K_{ek} = \epsilon K_{els}$ из этого равен-

ства получаем выражение (17), из которой следует (18):

$$K_{ek} Pe Re = k_0, \tag{17}$$

$$K_{ek} = \frac{k_0}{Pe Re}. \tag{18}$$

Поскольку в данной работе предполагается, что D_0 и v являются постоянными, числа Пекле и Рейнольдса связаны соотношением $Pe = Re \cdot v / D_0$, следовательно (17) может быть переписано в виде:

$$K_{ek} = \frac{k_1}{(Re)^2}, \quad (19)$$

где $k_1 = \frac{D_0 k_0}{v} = \frac{\epsilon_0 (RT)^2}{F^2 \rho_0 v^2}$ — некоторая безразмерная физическая постоянная.

Из (19) следует, что число электроконвекции K_{ek} явно зависит только от Re , причем чем меньше скорость вынужденного течения (Re), тем сильнее развита электроконвекция (зависимость квадратичная). Указанная зависимость следует и непосредственно из вида числа электроконвекции K_{ek} , однако она носит частный характер (при фиксированном значении каждого параметра), а зависимость (19) является общей, комплексной.

В то же время из (19) следует, что от начальной концентрации C_0 и граничных концентраций C_{am} , C_{km} электроконвекция **зависит не явно, а опосредованно**. Численный анализ показывает (рис. 3),

что электроконвекция **слабо зависит** от концентрации C_0 , C_{am} , C_{km} . Уменьшение граничных концентраций $C_{am} = C_{km} = C_0$ на два порядка приводит к незначительному увеличению размеров электроконвективных вихрей. Влияние граничных концентраций $C_{am} = C_{km} = C_0$ на вид ВАХ также несущественно (рис. 4).

Замечание 2. Параметры C_{am} , C_{km} , C_0 оказывают значительное влияние на распределение концентрации и напряженности электрического поля, что видно по критериальному числу ϵ .

7. Локальное критериальное число электроконвекции и пороговая кривая

В работе [13] приведены условия возникновения электроконвекции вблизи катионообменной и анионообменных мембран в размерном виде. В отличие от общего критериального числа для расчета локального критериального числа у поверхности катионообменной мембраны необходимо использовать величину локальной электрической силы $F_{el,km}$ у ее поверхности. Таким образом, критериальное число $K_{el,km}$ электроконвекции у поверхности катионообменной мембраны, можно

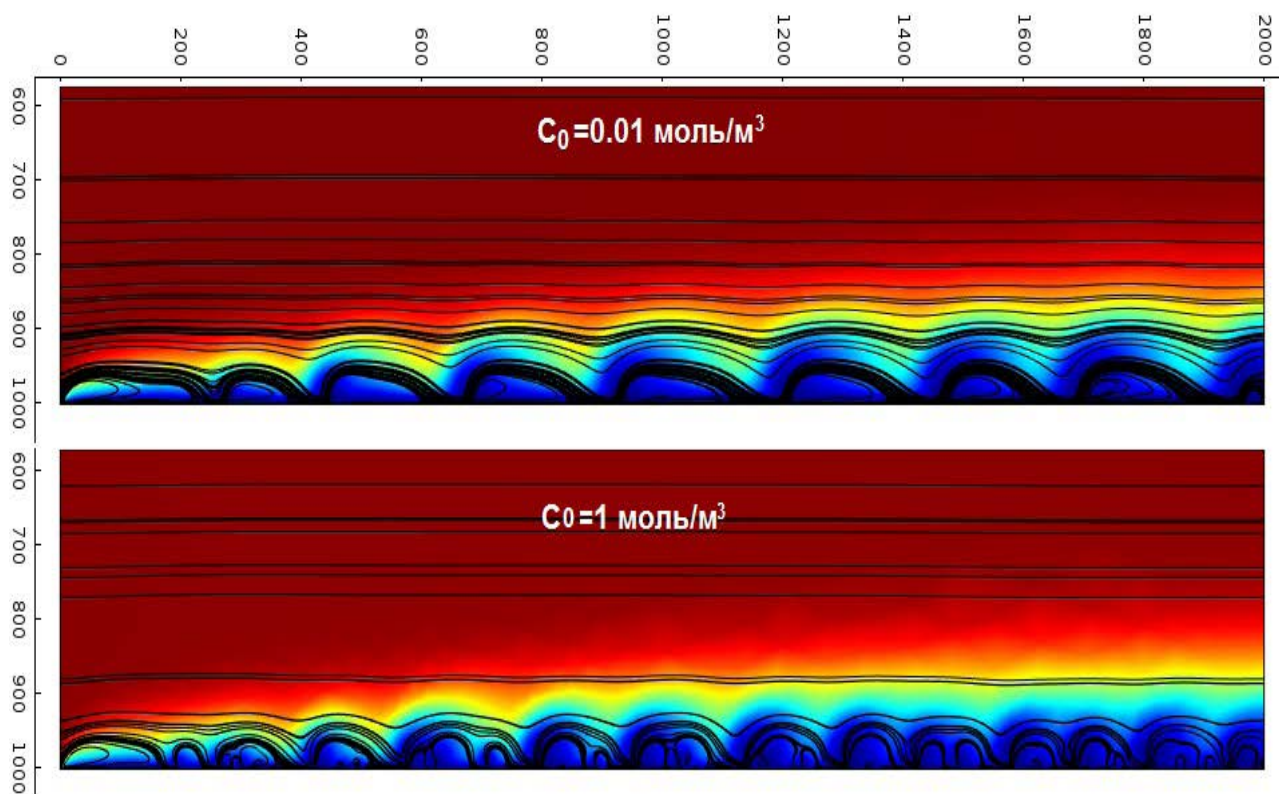


Рис. 3. Линии тока течения раствора при одинаковом значении падения потенциала и различных концентрациях $C_{am} = C_{km} = C_0$. Размеры предпоследних вихрей (по внешней замкнутой линии): 48×167 мкм для $C_{am} = C_{km} = C_0 = 0.01$ моль/м³; 39×77 мкм для $C_{am} = C_{km} = C_0 = 1$ моль/м³

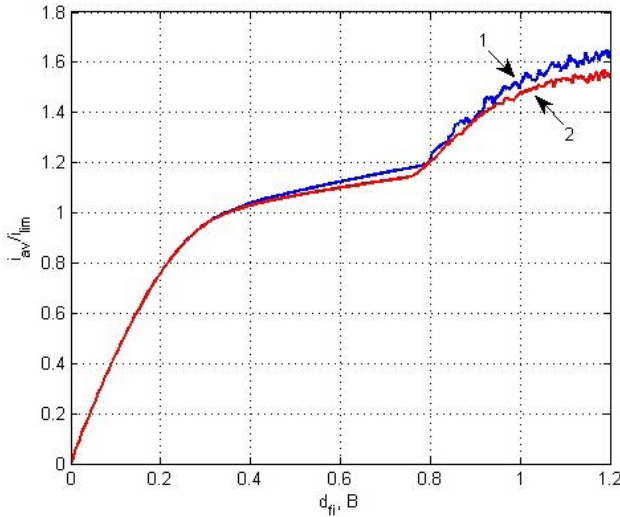


Рис. 4. Вольтамперные характеристики при разных значениях начальных и граничных концентраций $C_{am} = C_{km} = C_0$: $C_{am} = C_{km} = C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$ (1); $C_{am} = C_{km} = C_0 = 1 \text{ моль/м}^3$ (2).

определить в виде $K_{el, km} = \frac{F_{el, km}}{F_{in}}$. В работе [13] вычислены усредненные электрическая сила и сила инерции, показано, что

$$K_{el, km} = \frac{\epsilon_0 (d_{\phi, km})^2}{\rho_0^2 LDV_0} \quad (20)$$

Из определения числа $K_{el, km}$ следует существование его критического значения $\bar{K}_{el, km}$, что при условии

$$K_{el, km} \geq \bar{K}_{el, km} \quad (21)$$

электрическая сила у поверхности катионообменной мембраны преобладает над силой инерции и начинается электроконвекция у ее поверхности.

Локальные критериальные числа позволяют ввести **понятие пороговой кривой электроконвекции** для электромембранных систем с вынужденной конвекцией. Пусть для определенности, электроконвекция начинается у катионообменной мембраны при некотором критическом значении $\bar{K}_{el, m}$. Выражения (20) и (21) дают соотношение между падением потенциала $d_{\phi, km}$ и средней скоростью V_0 , когда начинается электроконвекция:

$$\frac{\epsilon_0 (d_{\phi, km})^2}{\rho_0^2 LDV_0} \geq \bar{K}_{el, km}.$$

Из этой формулы следует, что для того, чтобы при заданной средней скорости вынужденной конвекции V_0 возникла электроконвекция необходимо, чтобы значение падения потенциала $|d_{\phi, km}|$ было выше кривой

$$(d_{\phi, km})^2 = \bar{K}_{el, km} \frac{\rho_0^2 LDV_0}{\epsilon_0} \quad (22)$$

которую можно назвать **пороговой кривой возникновения электроконвекции у катионообменной мембраны**.

Нами на основе математической модели была численно найдена пороговая кривая и приведено ее сопоставление с расчетами по формуле (22), которое показало ее адекватность при небольших скоростях.

Запишем пороговую кривую через безразмерные параметры. Учитывая, что величина $\bar{K}_{el, km}$ является безразмерной, обезразмерим $d_{\phi, km}$ и выразим длину через ширину, тогда $L = k_d H$, а формула (22) запишется в виде (индекс «и» опущен):

$$(d_{\phi, km})^2 = (\hat{K}_{el, km})^2 \text{Re}, \quad \text{или} \quad d_{\phi, km} = \hat{K}_{el, km} \sqrt{\text{Re}}, \quad (23)$$

где $\hat{K}_{el, km} = \frac{F \rho_0}{RT_0} \sqrt{\frac{vkD_0}{\epsilon_0} \bar{K}_{el, km}}$ — некоторое безразмерное число.

Замечательно простой вид формулы (23) связан с тем, что $d_{\phi, km}$ в принципе зависит от всех безразмерных критериев. С другой стороны важно то, что величину $d_{\phi, km}$ можно измерить в физическом эксперименте.

Замечание 3. Возле анионообменной мембраны справедливо соотношение, аналогичное (23), со своим безразмерным числом $\hat{K}_{el, am}$.

ВЫВОДЫ

В статье предложено развитие теории подобия процессов переноса в канале обессоливания электродиализного аппарата. Выяснен физический смысл коэффициентов подобия. Приведены примеры подобия для размерных наборов данных, что может оказать помощь при интерпретации и сравнении результатов различных экспериментов с использованием электродиализных ячеек с различными геометрическими размерами, помочь распространить результаты, полученные для лабораторных ячеек, на промышленные электродиализаторы.

Развитая теория подобия может использоваться как теория планирования физических и вычислительных экспериментов, поскольку она указывает необходимые для измерений и вычислений безразмерные параметры и в каком виде нужно искать закономерности массопереноса.

Математическая эквивалентность подобных наборов данных не означает вычислительной эквивалентности соответствующих этим наборам краевых задач. Разница в вычислительной сложности может быть значительной. Теория подобия позволяет использовать те наборы данных, для которых численные расчеты удобнее проводить.

В работе выведены новые критерии подобия и проанализированы характеристики процесса переноса с их учетом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-08-93105-НЦНИЛ_а, № 13-08-93106-НЦНИЛ_а и № 13-08-96525_р_юг_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Urtenov M. K., Uzenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Sistasat P., Pourcelly G. // *Journal Membrane Science*, 2013, vol. 447, pp. 190.
2. Мищук Н. А., Духин С. С. // *Коллоид. журн.*, 1988, т. 50, с. 237—244.
3. Dukhin S. S. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1991, vol. 35, pp. 173—196.
4. Mishchuk N. A., Takhistov P. V. // *Colloids Surf.*, 1995, A 95, pp. 119—131.
5. Rubinstein I., Shtilman L. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1979, vol. 75, pp. 231—246.
6. Духин С. С., Мищук Н. А. // *Коллоид, журн.*, 1989, т. 51, № 4, с. 659—671.
7. Mishchuk N., Trond H., Tormod V., Janko A., Helmut K. // *Electrophoresis*, 2009, vol. 30, pp. 3499—34506.
8. Mishchuk N. A., Dukhin S. S. // *In Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*; Delgado A. V., ed. by Marcel Dekker: New York, 2002, pp 241—275.
9. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. // *Электрохимия*, 2002, т. 38, № 8, с. 956.
10. Rubinstein I., Zaltzman B., Pudnik T. // *Physical Review E*, 2002, vol. 65, pp. 041507—1—10.
11. Rubinstein S. M., Manukyan G., Staicu A., Rubinstein I., Zaltzman B., Lammertink R. G., Mugele F., Wessling M. // *Physical Review Letters*, 2008, vol. 101, pp. 236101—1—4.
12. Узденова А. М., Коваленко А. В., Никоненко В. В., Уртенев М. Х. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 4, с. 492—498.
13. Коваленко А. В., Узденова А. М., Уртенев М. Х., Никоненко В. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 4, с. 404—412.
14. Vasil'eva V. I., Zhiltsova A. V., Malykhin M. D., Zabolotskii V. I., Lebedev K. A., Chermit R. Kh., Sharafan M. V. // *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, iss. 2, p. 120.
15. Rubinstein I., Zaltzman B., Futerman A., Gitis V., Nikonenko V. // *Phys. Review E*, 2009, vol. 79, pp. 021506.
16. Vasil'eva V., Shaposhnik V., Zhiltsova A., Grigorchuk O., Zabolotsky V. // *Desalination and Water Treatment*, 2010, vol. 14, pp. 214.
17. Васильева В. И., Шапошник В. А. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Петруня И. П. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2005, т. 5, вып. 4, с. 545.
18. Письменная Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А., Пурселли Ж., Ларше К. // *Электрохимия*, 2012, т. 48, № 6, с. 677.
19. Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Grigorchuk O. V., Petrunya I. P. // *Desalination*, 2006, vol. 192, pp. 408.
20. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. *Перенос ионов в мембранах*. Москва, Наука. 1996, 392 с.
21. Бусленко Н. П. *Моделирование сложных систем*. Москва, Наука. 1978. 399 с.
22. Веников В. А. *Теория подобия и моделирования*. Москва, Высшая школа. 1976. 479 с.
23. Лебедев А. Л. *Основы теории подобия и моделирования*. Ленинград, ЛЭТИ. 1971. 245 с.
24. Хикс Ч. Р. *Основные принципы планирования эксперимента*. Москва, Мир. 1967. 406 с.
25. Уртенев М. Х., Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Уртенев М. Х. // *Электрохимия*, 1986, Т. 22, № 3, с. 298.
26. Уртенев М. Х., Коваленко А. В. *Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений. Часть I. Одномерные задачи*. Germany. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011, 280 с.
27. Sistasat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet Ch., Pourcelly G., Nikonenko V. // *Electrochim. Acta.*, 2008, vol. 53, pp. 6380.
28. Pismenskiy A., Kovalenko A., Urtenov M. // «*Ion transport in organic and inorganic membranes*», Proceeding International Conference, 2014, pp.167.
29. Графов Б. М., Черненко А. А. // *Докл. АН СССР*, 1962, т. 146, № 1, с. 135.
30. Графов Б. М., Черненко А. А. // *Журнал физической химии*, 1963, т. 37, с. 664.
31. Kwak R., Guan G., Peng W. K., Han J. // *Desalination*, 2013, vol. 308, pp. 138—146.
32. Kwak R., Pham V. S., Lim K. M., Han J. // *Physical Review Letter*, 2013, vol. 110, pp. 114501.
33. Ibanes R., Stamatialis D. F., Wessling M. // *J. of Membrane Science*, 2004, vol. 239, pp. 119—128.
34. Choi Y. H., Moon S. H. // *J. Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 265, pp. 93—100.

SIMILARITY THEORY OF TRANSPORT PROCESSES IN ELECTRODIALYSIS DESALINATION CHANNEL

©2014 Anna V. Kovalenko¹, Vera I. Vasil'eva², Victor V. Nikonenko¹, Aminat M. Uzdenova³,
Mahamet K. Urtenov¹, Philippe Sizat⁴, Ekaterina D. Belashova⁴

¹Kuban State University, Stavropolskaya str., 149, 350040 Krasnodar, Russia

²Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia,
savanna-05@mail.ru

³Karachaevo-Cherkessian State University, Lenin str., 29, 369200 Karachaevsk, Russia

⁴Institut Europeen des Membranes, Universite Montpellier 2, CC 047, 34095 Montpellier Cdx 5, France

Abstract. Subject of research — transport processes in electro-membrane systems; theme — the electroconvection; purpose — the development of scaling theory of transport processes in electro-membrane systems. The research method — mathematical and numerical modeling.

The results of the work. A theory of similarity introduced similarity criteria, clarify their physical meaning and examples. Recommendations are given for the physical and computational experiments. Offer some nontrivial similarity criteria using which investigated the effect of some parameters on electroconvection.

Proposed local criterial number allows you to enter the threshold curve electroconvection for electro systems with forced convection. Given the physical meaning of the threshold curve.

Scope of results: theoretical and experimental studies of transport processes in electro systems based electroconvection, simulation and optimization of geometrical and technological parameters of the electro dialysis desalination devices.

Keywords: electro dialysis, desalination, criteria numbers, Nernst-Planck-Poisson equations, Navier-Stokes equations, similarity theory.

REFERENCES

1. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V.I., Sizat P., Pourcelly G. *J. Membrane Science*, 2013, vol. 447. pp. 190. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033>
2. Mishchuk N. A., Dukhin S. S. *Kolloid. zhurn.*, 1988, vol. 50, pp. 237—244.
3. Dukhin S. S. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1991, vol. 35. pp. 173—196.
4. Mishchuk N. A., Takhistov P. V. *Colloids Surf.*, 1995, A 95, pp. 119—131.
5. Rubinstein I., Shtilman L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1979, vol. 75, pp. 231—246.
6. Dukhin S. S., Mishchuk N. A. *Kolloidnyi zhurnal*, 1989, vol. 51, no. 4, pp. 659—671.
7. Mishchuk N., Trond H., Tormod V., Janko A., Helmut K. *Electrophoresis*, 2009, vol. 30, pp. 3499—34506..
8. Mishchuk N. A., Dukhin S. S. *In Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*; Delgado A. V., ed. by Marcel Dekker: New York. 2002, pp 241—275.
9. Rubinshtein I., Zaltzman B., Pretz J., Linder C. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, no. 8, c. 956.
10. Rubinstein I., Zaltzman B., Pudnik T. *Physical Review E*, 2002, vol. 65, pp. 041507—1—10.
11. Rubinstein S. M., Manukyan G., Staicu A., Rubinstein I., Zaltzman B., Lammertink R. G., Mugele F.,

Wessling M. *Physical review letters*, 2008, vol. 101, pp. 236101—1—4.

12. Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Urtenov M. Kh. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 4, c. 492—498.

13. Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Uzdenova A. M., Urtenov M. Kh. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 4, c. 404—412.

14. Vasil'eva V.I., Zhiltsova A. V., Malykhin M. D., Zabolotskii V. I., Lebedev K. A., Chermit R. Kh., Sharafan M. V. *Russ. J. Electrochem*, 2014, vol. 50, iss. 2, p. 120.

15. Rubinstein I., Zaltzman B., Futerman A., Gitis V., Nikonenko V. *Phys. Review E*, 2009, vol. 79, p. 021506.

16. Vasil'eva V., Shaposhnik V., Zhiltsova A., Grigorochuk O., Zabolotsky V. *Desalination and water treatment*, 2010, vol. 14, p. 214.

17. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A. Zabolotskii V. I., Lebedev K. A., Petrunya I. P. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2005, vol. 5, no. 4, p. 545.

18. Pismenskaya N.D., Nikonenko V. V., Mel'nik N.A., G. Pourcelly, G. Larchet *Russ. J. Electrochem*, 2012, vol. 48, iss. 6, p. 610.

19. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A., Grigorochuk O. V., Petrunya I. P. *Desalination*, 2006, vol. 192, p. 408.

20. Zabolotskii V. I., Nikonenko V. V. *Perenos ionov v membranakh*, Moscow, Nauka Publ., 1996. 392 p.

21. Buslenko N. P. *Modelirovanie slozhnykh sistem*, Moscow, Nauka Publ., 1978, 399 p.
22. Venikov V. A. *Teoriya podobiya i modelirovaniya*, Moscow, Vysshaya shkola, Publ., 1976, 479 p.
23. Lebedev A. L. *Osnovy teorii podobiya i modelirovaniya*, Leningrad, LETI Publ., 1971, 245 p.
24. Khiks Ch.R. *Osnovnye printsipy planirovaniya eksperimenta*, Moscow, Mir Publ., 1967, 406 p.
25. Urtenov M. Kh., Gnusin N. P., Zabolotskii V. I., Nikonenko V. V., Urtenov M. Kh. *Elektrokhimiya*, 1986, vol. 22, no. 3, p. 298.
26. Urtenov M. Kh., Kovalenko A. V. *Kraevye zadachi dlya sistemy elektrodifuzionnykh uravnenii. Chast' 1. Odnomernye zadachi*. Germany. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011, 280 p.
27. Sistat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet Ch., Pourcelly G., Nikonenko V. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 6380.
28. Pismenskiy A., Kovalenko A., Urtenov M. «*Ion transport in organic and inorganic membranes*», Proceeding International Conference, 2014, p. 167.
29. Grafov B. M., Chernenko A. A. *Dokl. AN SSSR*, 1962, vol. 146, no. 1, p. 135.
30. Grafov B. M., Chernenko A. A. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 1963, vol. 37, p. 664.
31. Kwak R., Guan G., Peng W. K., Han J. *Desalination*, 2013, vol. 308, p. 138.
32. Kwak R., Pham V. S., Lim K. M., Han J. *Physical Review Letter*, 2013, vol. 110, p. 114501.
33. Ibanes R., Stamatalis D. F., Wessling M. *J. of Membrane Science*, 2004, vol. 239, p. 119—128.
34. Choi Y. H., Moon S. H. *J. Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 265, pp. 93—100.

Коваленко Анна Владимировна — к. экон. н., доцент, доцент кафедры прикладной математики, Кубанский государственный университет; тел.: +7 (918) 4440042, e-mail: savanna-05@mail.ru

Kovalenko Anna V. — Cand. Sci. (Econ.), Associate Professor, Kuban State University; ph.: +7 (918) 4440042, e-mail: savanna-05@mail.ru

Васильева Вера Ивановна — д. х. н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208828, e-mail: viv155@mail.ru

Vasil'eva Vera I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; ph.: (473) 2208828, e-mail: viv155@mail.ru

Никоненко Виктор Васильевич — д. х. н., профессор, Кубанский государственный университет; тел.: +7 (918) 4145816, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Nikonenko Victor V. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Kuban State University; ph.: +7 (918) 4145816, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Узденова Аминат Магомедовна — к. ф.-м. н., доцент, Карачаево-Черкесский государственный университет им. У. Д. Алиева; тел.: +7 (918) 7123471, e-mail: uzd_am@mail.ru

Uzdenova Aminat M. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Karachaevo-Cherkessk State University named after U. D. Aliev, Karachaevsk; ph.: +7 (918) 7123471, e-mail: uzd_am@mail.ru

Уртенов Махамет Хусеевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой прикладной математики, Кубанский государственный университет; тел.: +7 (918) 4659466, e-mail: urtenovmax@mail.ru

Urtenov Mahamet Kh. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Chief of the Department of Applied Mathematics, Kuban State University; ph.: +7 (918) 4659466, e-mail: urtenovmax@mail.ru

Philippe Sistat — PhD, профессор, Европейский Институт Мембран, ИЦНИ (ЕИМ), Монпелье, Франция; тел.: +3 (361) 0116107, e-mail: philippe.sistat@univ-montp2.fr

Philippe Sistat — PhD, Professor, Institut Europeen des Membranes, France; ph.: +3 (361) 0116107, e-mail: philippe.sistat@univ-montp2.fr

Белашова Екатерина Дмитриевна — Европейский Институт Мембран, ИЦНИ (ЕИМ), Монпелье, Франция; аспирантка, тел.: +3 (364) 0142449, e-mail: katbelashva@rambler.ru

Belashova Ekaterina D. — post graduate student, Institut Europeen des Membranes, Universite Montpellier, France; ph.: +3 (364) 0142449, e-mail: katbelashva@rambler.ru

СТРУКТУРА, МИКРОМОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2014 В. А. Кочубей, В. В. Агучин, Т. А. Гаврилова, В. Н. Кручинин, Л. Д. Покровский

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, пр. Лаврентьева, 13,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: kochubey@isp.nsc.ru*

Поступила в редакцию 15.10.2014 г.

Аннотация. Исследованы структура, микроморфология и оптические характеристики толстых, непрозрачных пленок вольфрама, нанесенных на подложки из кремния методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока. По данным, полученным методом ДЭВЭО, приповерхностный слой пленок — смесь аморфной и поликристаллической компонент. Кристаллическая компонента отнесена к вольфраму, пространственная группа $Im\bar{3}m$. Исследования пленок методом РЭМ показали, что размеры неоднородностей на поверхности пленки составляют величину $\sim 30 \div 300$ нм, а толщина пленок ~ 400 нм. Методом спектральной эллипсометрии определены дисперсионные зависимости показателя преломления, $n(\lambda)$, и коэффициента поглощения пленок вольфрама, $k(\lambda)$, в диапазоне длин волн $\lambda = 250\text{—}1100$ нм.

Ключевые слова: магнетронное распыление, пленка, вольфрам, спектральная эллипсометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрам является перспективным материалом для металлизации полупроводников в микросхемах с целью дальнейшего увеличения плотности элементов на единицу объема. Дело в том, что обычно применяемая для этих целей медь не позволяет делать размер соединительных проводников слишком малым вследствие размерного эффекта роста удельного сопротивления и из-за уменьшения прочности меди при нагреве ее электрическим током слишком большой плотности [1—5]. Размерный эффект связан с тем, что при уменьшении линейного размера сечения проводника до величин меньших длины свободного пробега электронов в материале проводника удельное сопротивление последнего начинает резко расти по сравнению с табулированными в физических справочниках величинами для «толстых» проводников из-за дополнительного вклада от эффекта рассеивания электронов на границах проводника.

Длина свободного пробега электронов в меди при комнатной температуре составляет величину ~ 40 нм, в то время как для вольфрама соответствующее значение около 2 нм [2—5]. Из-за размерного эффекта теоретически оцениваемое удельное

сопротивление проводника из меди становится больше удельного сопротивления вольфрамового проводника при уменьшении линейного размера поперечного сечения последнего до величин меньших 25 нм [1, 5]. Для сравнения, при комнатной температуре (293 К), удельное сопротивление массивного образца меди составляет величину $\rho = 1.7$ мком·см, что более чем втрое меньше величины $\rho = 5.3$ мком·см для образца вольфрама. Кроме того, при рабочей температуре 413 К (140 °С), характерной для многих электронных устройств, медь, имеющая температуру плавления $T = 1358$ К (1085 °С), начинает деградировать вследствие электромиграции ее атомов в полупроводник, механического напряжения материала в местах образовавшихся пор и т. д. [1, 6]. Вольфрам, имеющий температуру плавления 3695 К (3422 °С), при вышеуказанной рабочей температуре практически не подвержен деградационным процессам.

По указанным причинам в настоящее время становится весьма актуальным исследование физических свойств тонких пленок вольфрама, нанесенных на поверхность полупроводника. Структура и морфология таких пленок существенно влияют на их механические свойства. Оптические

свойства пленок важно знать при использовании тонких полупрозрачных пленок вольфрама толщиной ~25 нм и менее. Настоящее исследование микроструктурных и оптических свойств пленок вольфрама методически близко к аналогичным исследованиям пленок других металлов, проведенным ранее [7—13].

Нанесение пленок вольфрама

Пленки вольфрама были получены методом магнетронного распыления мишени из металлического вольфрама в режиме постоянного тока. Детальное описание данной установки распыления вместе с ее основными техническими характеристиками приведено ранее в [14—17]. Пленки вольфрама, которые исследовались в настоящей работе, синтезированы при следующих параметрах распыления: температура подложки $T = 120$ °С, мощность магнетрона $W = 320$ Вт (ток $I = 0.6$ А), поток аргона $Q = 1.200$ л/час, давление аргона в процессе распыления $p \sim 0.1$ Па, время экспозиции $t = 45$ мин. Подложки, на которые наносился вольфрам, представляли собой пластины монокристаллического кремния (100) размером ~ 25 мм \times 25 мм, толщиной 0.4 мм.

Структурные параметры пленок

Исследование кристаллической структуры образцов пленок вольфрама проводилось методом дифракции электронов высокой энергии на отражение (ДЭВЭО) в электронно-оптической установке EF-Z 4 (Карл Цейсс, Германия) при ускоряющем напряжении 50 кВ. На рис. 1 приведена электронограмма, полученная методом ДЭВЭО, для образца пленки вольфрама, нанесенной при вышеприведенных условиях. Вид электронограммы говорит о том, что полученная пленка представляет смесь кристаллической и аморфной компонент. Причем кристаллическая компонента — мелкокристаллический поликристалл со слабовыраженной

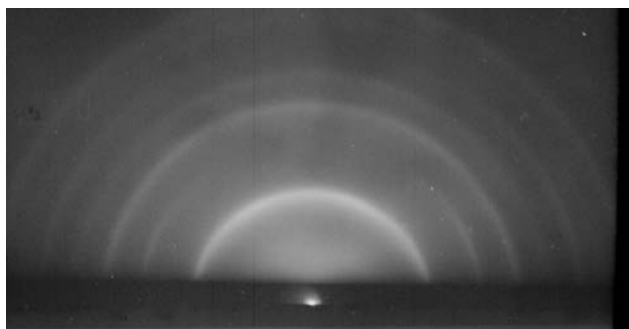


Рис. 1. Электронограмма образца пленки вольфрама на кремнии, полученная методом ДЭВЭО

текстурой. Идентификация кристаллической фазы исследуемого образца производилась на основе сопоставления экспериментальных данных, полученных из электронограммы, с табличными значениями межплоскостных расстояний известных кристаллических фаз вольфрама. В табл. 1 приведены табулированные в [18] данные по межплоскостным расстояниям и интенсивностям линий, полученных на порошковых образцах вольфрама. Межплоскостные расстояния выражены в ангстремах, а интенсивность в единицах 100-балльной шкалы, показанных в виде нижнего индекса при численном значении каждого межплоскостного расстояния. Так «1.29₂₃» означает, что линия, которая соответствует межплоскостному расстоянию 1.29 Å, имеет интенсивность 23 единицы 100-балльной шкалы. Также приведены индексы hkl соответствующих кристаллографических плоскостей вольфрама. Интенсивность линий электронограммы исследуемого образца вольфрама приведена в табл. 1 качественно, по системе: с — сильная, сл — слабая, о. сл — очень слабая. Такая качественная характеристика интенсивности линий электронограммы в данном случае вполне достаточна, так как табулированные в [18] данные приведены для порошков, а исследуемый образец — поликристалл, имеющий текстуру, хотя и слабовыраженную. Кроме того, исследуемый образец пленки имеет кроме кристаллической, еще и значительную аморфную составляющую, поэтому интенсивность рефлексов электронограммы может быть ослаблена по сравнению с чисто поликристаллическим образцом. Вследствие этого, при сравнении исследуемого образца с табличными данными, следует учитывать только величины межплоскостных расстояний, значения же интенсивностей соответствующих линий являются вспомогательными параметрами, которые могут быть оценены только качественно.

Таблица 1. Сопоставление межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов, полученных методом ДЭВЭО, с табулированными в [18] данными для вольфрама

$d_l(\text{Å}), Im3m, hkl$	-	2.24 ₁₀₀ 110	1.58 ₁₅ 200	1.29 ₂₃ 211
$d(\text{Å})$	2.86	2.28	1.6	1.31
интенсивность	о.сл	с	о.сл	сл

Данные, приведенные в табл. 1, демонстрируют хорошее соответствие межплоскостных расстоя-

ний, определенных для линий экспериментальной электронограммы, с табличными для гранцентрированной кубической модификации вольфрама, относящейся к пространственной группе симметрии $Im\bar{3}m$. Интенсивности линий также удовлетворительно, с учетом вышеприведенных замечаний, соответствует табличным данным. Исключение составляет очень слабая линия, соответствующая межплоскостному расстоянию $d = 2.86 \text{ \AA}$. Эта линия не наблюдалась ранее в имеющихся данных для структуры вольфрама. Происхождение этой линии непонятно. Несмотря на это, из анализа данных ДЭВЭО следует, что исследуемый образец пленки вольфрама на кремнии представляет собой смесь аморфной и кристаллической компонент. Причем кристаллическая компонента представлена мелкокристаллическими поликристаллами кубической сингонии, пространственная группа $Im\bar{3}m$, с постоянной решетки $a = 3.164 \text{ \AA}$ [18].

Микроморфология пленок вольфрама

Микроморфология пленок вольфрама была охарактеризована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке LEO 1430 при энергии электронов 10 кэВ. На рис. 2 приведено полученное методом РЭМ изображение участка пленки вольфрама. Структурные параметры именно этой пленки, полученные методом ДЭВЭО, обсуждены выше. Поверхность участка пленки вольфрама имеет волнистый характер с широкими «холмами» и «долинами». Поперечные размеры указанных неровностей колеблются от ~ 30 — 40 нм до ~ 250 — 300 нм. Возможно, что такой рельеф поверхности пленки связан с имеющимися в ней механическими напряжениями. Последние исследовались, например, в работе [1]. С помощью метода РЭМ была также оценена толщина исследуемой пленки вольфрама. Для этого был изготовлен скот сэндвича кремний-вольфрам. Этот скот был затем рассмотрен под углом к нормальному к поверхности образца направлению. Установлено, что толщина пленки вольфрама составляет величину $s \sim 400$ нм. То есть, данная пленка является относительно толстой и очевидно непрозрачной в оптическом диапазоне спектра.

Оптические свойства пленок вольфрама

Дисперсионные оптические характеристики (зависимости показателя преломления, $n(\lambda)$, и коэффициента поглощения, $k(\lambda)$) толстых непрозрачных пленок вольфрама определялись с помощью спектрального эллипсометра «Спектроскан»

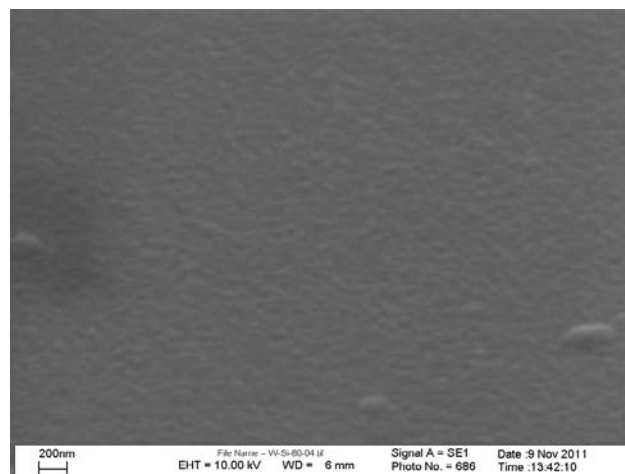


Рис. 2. Фотография участка пленки вольфрама, полученная методом РЭМ

[19—21]. Измерения спектральных зависимостей эллипсометрических углов Ψ и Δ проводились в диапазоне длин волн $\lambda = 250$ — 1100 нм. Спектральное разрешение прибора составляло 2 нм, время записи одного спектра не превышало 20 с, угол падения луча света на образец составлял 50° , 60° и 70° . Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам.

Решение обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) и подгонка спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ осуществлялась в соответствии с основным уравнением эллипсометрии:

$$\operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (1)$$

где R_p, R_s — комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней, зависят от оптических постоянных и толщин слоев [22]. При этом подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов во всем спектральном диапазоне для m точек спектра осуществлялась при помощи минимизации функции ошибки:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m \left[(\Delta_{\text{exp.}} - \Delta_{\text{calc.}})^2 + (\Psi_{\text{exp.}} - \Psi_{\text{calc.}})^2 \right]. \quad (2)$$

Спектральные зависимости поляризационных углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для исследуемого образца пленки вольфрама на кремниевой пластине показаны на рис. 3.

Для расчета зависимостей $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ на основе полученных спектральных зависимостей $\Psi(\lambda)$

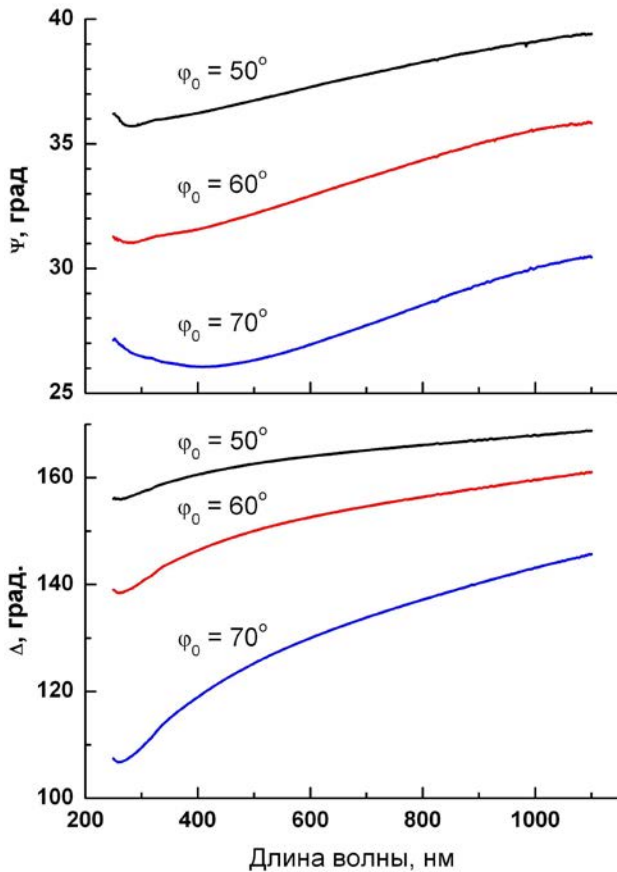


Рис. 3. Спектральные зависимости поляризационных углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для пленки вольфрама на кремнии для углов падения 50° , 60° и 70°

и $\Delta(\lambda)$ использовалось решение ОЗЭ в соответствии с уравнением (1) для оптической модели (полубесконечная отражающая подложка — (воздушная среда), независимо для каждой точки спектра по трем значениям угла падения луча света на образец. Результаты расчетов $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для исследуемого образца вольфрама на кремниевой пластине показаны на рис. 4. Ход кривых на рисунке качественно соответствует типичным зависимостям $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для металлов. Для сравнения на рис. 4 приведены данные по оптическим свойствам монокристаллов вольфрама, взятые из работы [23], а также данные по спектральным зависимостям $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ тонких пленок вольфрама, полученных с помощью осаждения металла при пиролизе $W(CO)_6$ [24]. Причем последние данные приведены для трех различных температур пиролиза: 350°C , 400°C и 450°C . Видно, что оптические константы пиролитических пленок вольфрама сравнительно низкие во всем исследованном диапазоне длин волн. Предположительно это связано с наличием в металле остаточных примесей органических компонент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены физические параметры пленок вольфрама, нанесенных на кремний методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока. Исследованы кристаллическая структура, микроморфология и оптические свойства. Установлено, что полученные магнетронным распылением пленки вольфрама, при избранных условиях нанесения, на своей поверхности представляют собой смесь аморфной и кристаллической компонент.

Исследования микрорельефа пленок показали, что поверхность пленок имеет холмистый характер. Причем размеры неровностей на поверхности пленок колеблются в пределах от $\sim 30\text{—}40$ нм до $\sim 250\text{—}300$ нм. Возможно, что такой микрорельеф поверхности пленки вольфрама связан с имеющимися в ней механическими напряжениями.

В результате исследования оптических свойств пленок вольфрама получены спектральные зависимости показателя преломления, $n(\lambda)$, и коэффици-

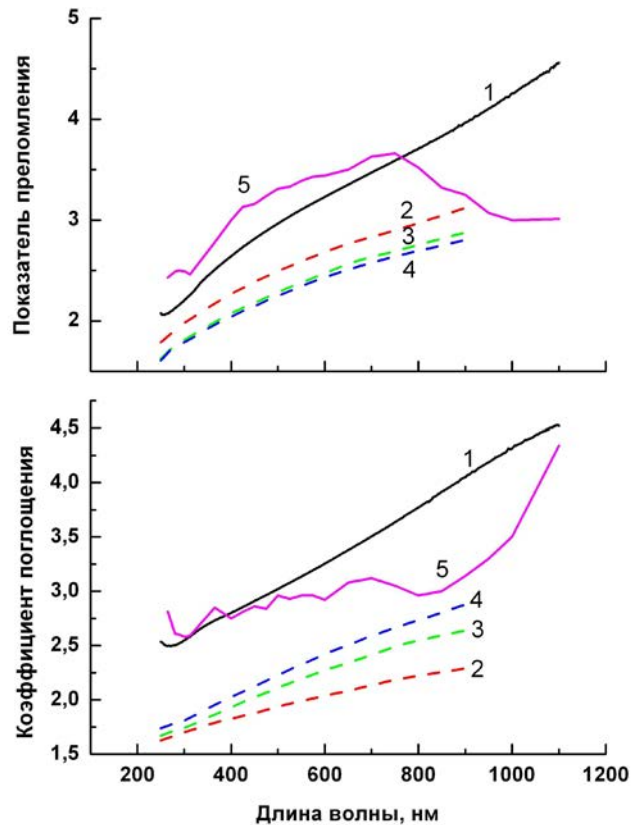


Рис. 4. 1 — спектральные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента поглощения $k(\lambda)$ образца пленки вольфрама на кремнии (данные настоящей работы); 5 — $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для монокристаллического вольфрама [23]; 2, 3, 4 — $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для тонких пленок вольфрама, полученных пиролизом $W(CO)_6$ [24]

ента поглощения, $k(\lambda)$, в диапазоне длин волн 250—1100 нм. Характер этих зависимостей качественно соответствует обычным графикам $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для металлов. Полученные данные по $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ можно в дальнейшем использовать для неразрушающего бесконтактного контроля толщины тонких, полупрозрачных пленок вольфрама, применяемых в различных нанoeлектронных технологиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dooho Choi, Bincheng Wang, Suk Chung, Xuan Liu, Amith Darbal, Adam Wise, Noel T. Nuhfer, and Katayun Barmak // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2011, vol. 29, № 5, p. 051512.
2. Chen F. and Gardner D. // *IEEE Electron Device Lett.*, 1998, vol. 19, p. 508.
3. Sun T., Yao B., Warren A. P., Kumar V., Roerts S., Barmak K., and Coffey K. R. // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2008, vol. 26, p. 605.
4. Sun T., Yao B., Warren A. P., Barmak K., Tonney M. F., Peale R. E., and Coffey K. R. // *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, p. 041402.
5. Sun T., Yao B., Warren A. P., Barmak K., Tonney M. F., Peale R. E., and Coffey K. R. // *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, p. 155454.
6. Hau-Riege C.S. // *Microelectron. Reliab.*, 2004, vol. 44, p. 195.
7. Atuchin V. V., Grigorieva T. I., Pokrovsky L. D., Kruchinin V. N., Lychagin D. V., Ramana C. V. // *Modern Phys. Lett. B*, 2012, vol. 26, № 5, p. 1150029.
8. Gavrilova T. A., Atuchin V. V., Kruchinin V. N., Lychagin D. V. // *Phys. Procedia*, 2012, vol. 23, p. 61.
9. Атучин В. В., Гаврилова Т. А., Кочубей В. А., Кручинин В. Н., Покровский Л. Д. // *Фунд. пробл. совр. материаловед.*, 2011, т. 8, вып. 4, с. 77.
10. Grigor'eva T.I. and Khasanov T. Kh. // *Optics and Spectroscopy*. 2010, vol. 108, № 4, p. 591.
11. Кочубей В. А., Атучин В. В., Кожухов А. С., Кручинин В. Н., Покровский Л. Д. // *Фунд. пробл. совр. материаловед.*, 2013, т. 10, вып. 2, с. 194.
12. Кочубей В. А., Атучин В. В., Покровский Л. Д., Солдатенков И. С., Троицкая И. Б., Кожухов А. С., Кручинин В. Н. // *Письма о материалах*. 2013, т. 3, вып. 4, с. 326.
13. Кочубей В. А., Атучин В. В., Покровский Л. Д., Солдатенков И. С., Троицкая И. Б., Кожухов А. С., Кручинин В. Н. // *Фунд. пробл. совр. материаловед.*, 2014, т. 11, вып. 2, с. 153.
14. Кочубей В. А., Покровский Л. Д., Григорьева Т. И. // *Фунд. пробл. совр. материаловед.*, 2005, т. 2, вып. 3, с. 103.
15. Атучин В. В., Кочубей В. А., Покровский Л. Д., Хасанов Т. Х. // *Фунд. пробл. совр. материаловед.*, 2006, т. 3, вып. 1, с. 22.
16. Кочубей В. А., Покровский Л. Д., Хасанов Т. Х. // *Фунд. пробл. совр. материаловед.*, 2007, т. 4, вып. 3, с. 52.
17. Ramana C. V., Atuchin V. V., Kochubey V. A., Pokrovsky L. D., Shutthanandan V., Becker U., Ewing R. C. // *Appl. Surf. Sci.*, 2007, vol. 253, p. 5368.
18. William Frank McClune (Ed.), «*Powder Diffraction File. Inorg. Phases*», JCPDS — Int. Cent. Diff. Data, 1601 Parc. Line, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA; W, cub., set 04—080.
19. Рыхлицкий С. В., Спесивцев Е. В., Швец В. А., Прокопьев В. Ю. // *ПТЭ*, 2007, вып. 2, с. 160.
20. Ramana C. V., Utsunomiya S., Ewing R. C., Becker U., Atuchin V. V., Aliev V. Sh., Kruchinin V. N. // *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, p. 011917.
21. Саркисов С. Ю., Атучин В. В., Гаврилова Т. А., Кручинин В. Н., Бережная С. А., Коротченко З. В., Толбанов О. П., Чернышев А. И. // *Известия вузов. Физика*, 2010, т. 53, с. 346.
22. Мутилин С. В., Хасанов Т. // *Оптика и спектроскопия*. 2008. т. 105, вып. 3, с. 512.
23. Номерованная Л. В., Кириллова М. М., Носков М. М. // *ЖЭТФ*, 1971, т. 60, вып. 2, с. 748.
24. Davazoglou D., Pallis G., Psycharis V., Gioti M., Logothetidis S. // *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, № 11, p. 6070.

STRUCTURE, MICROMORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN FILMS DEPOSITED BY DC MAGNETRON SPUTTERING

©2014 V. A. Kochubey, V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, V. N. Kruchinin, L. D. Pokrovsky

*Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 13 Lavrentieva Aven., 630090 Novosibirsk, Russia
e-mail: kochubey@isp.nsc.ru*

Abstract. Thick nontransparent tungsten films have been prepared by dc magnetron sputtering of metal W target. Structural properties of the films have been evaluated by RHEED and SEM methods. RHEED analysis shows that films contain a mixture of polycrystalline and amorphous components with evident crystalline component domination. The crystalline component has been identified as

cubic W, space group $Im\bar{3}m$. SEM observation of thick W films reveals the shallow hillock micromorphology with hillock base diameter of ~ 30 – 250 nm. The hillock micromorphology is supposedly appeared due to internal mechanical tensions in thick W films. Dispersive optical parameters of the W films have been measured by spectroscopic ellipsometry (SE) over spectral range of 250–1100 nm. The instrumental spectral resolution was 2 nm, the recording time of the spectrum did not exceed 20 s. The SE measurements were produced at three angles of incidence of light beam on the sample of 50° , 60° and 70° . The four-zone measurement method was used with subsequent averaging over all the four zones. To calculate the dependencies of refractive index $n(\lambda)$ and extinction coefficient $k(\lambda)$ on optical wavelength λ , the experimental data were processed using the semi-infinite reflection medium model. The dependencies $n(\lambda)$ and $k(\lambda)$ obtained in the present experiment are in reasonable relation with earlier known data and can be used for precise nondestructive and noncontact thickness determination of thin semitransparent W films by SE method.

Keywords: Tungsten film, magnetron sputtering, SEM, RHEED, spectroscopic ellipsometry

REFERENCES

1. Dooho Choi, Bincheng Wang, Suk Chung, Xuan Liu, Amith Darbal, Adam Wise, Noel T. Nuhfer, and Katayun Barmak. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2011, vol. 29, no. 5, p. 051512. DOI: 10.1116/1.3622619
2. Chen F. and Gardner D. *IEEE Electron Device Lett.*, 1998, vol. 19, no. 12, pp. 508–510.
3. Sun T., Yao B., Warren A. P., Kumar V., Roerts S., Barmak K., and Coffey K. R. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2008, vol. 26, p. 605. <http://dx.doi.org/10.1116/1.2938395>
4. Sun T., Yao B., Warren A. P., Barmak K., Toney M. F., Peale R. E., and Coffey K. R. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, p. 041402. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.041402>
5. Sun T., Yao B., Warren A. P., Barmak K., Toney M. F., Peale R. E., and Coffey K. R. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, p. 155454. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155454>
6. Hau-Riege C. S. *Microelectron. Reliab.*, 2004, vol. 44, p. 195. DOI:10.1016/j.microrel.2003.10.020
7. Atuchin V. V., Grigorieva T. I., Pokrovsky L. D., Kruchinin V. N., Lychagin D. V., Ramana C. V. *Modern Phys. Lett. B*, 2012, vol. 26, no. 5, p. 1150029.
8. Gavrilova T. A., Atuchin V. V., Kruchinin V. N., Lychagin D. V. *Phys. Procedia*, 2012, vol. 23, p. 61. DOI:10.1016/j.phpro.2012.01.016
9. Atuchin V. V., Gavrilova T. A., Kochubey V. A., Kruchinin V. N., Pokrovsky L. D. *Fund. probl. sovr. materialoved.*, 2011, vol. 8, iss. 4, p. 77.
10. Grigor'eva T. I. and Khasanov T. Kh. *Optics and Spectroscopy*. 2010, vol. 108, no. 4, p. 591. DOI: 10.1134/S0030400X10040132
11. Kochubey V. A., Atuchin V. V., Kozhukhov A. S., Kruchinin V. N., Pokrovsky L. D. // *Fund. probl. sovr. materialoved.*, 2013, vol. 10, iss. 2, p. 194.
12. Kochubey V. A., Atuchin V. V., Pokrovsky L. D., Soldatenkov I. S., Troitskaya I. B., Kozhukhov A. S., Kruchinin V. N. *Pis'ma o materialakh*, 2013, vol. 3, iss. 4, p. 326.
13. Kochubey V. A., Atuchin V. V., Pokrovsky L. D., Soldatenkov I. S., Troitskaya I. B., Kozhukhov A. S., Kruchinin V. N. *Fund. probl. sovr. materialoved.*, 2014, vol. 11, iss. 2, p. 153.
14. Kochubey V. A., Pokrovsky L. D., Grigor'eva T. I. *Fund. probl. sovr. materialoved.*, 2005, vol. 2, iss. 3, p. 103.
15. Kochubey V. A., Pokrovsky L. D., Grigor'eva T. I. *Fund. probl. sovr. materialoved.*, 2005, vol. 2, iss. 3, p. 103.
16. Kochubey V. A., Pokrovsky L. D., Khasanov T. Kh. *Fund. probl. sovr. materialoved.*, 2007, vol. 4, iss. 3, p. 52.
17. Ramana C. V., Atuchin V. V., Kochubey V. A., Pokrovsky L. D., Shutthanandan V., Becker U., Ewing R. C. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, vol. 253, p. 5368. DOI:10.1016/j.apsusc.2006.12.012
18. William Frank McClune (Ed.), «*Powder Diffraction File. Inorg. Phases*», JCPDS — Int. Cent. Diff. Data, 1601 Parc. Line, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA; W, cub., set 04–080.
19. Rykhliitskii S. V., Spesivtsev E. V., Shvets V. A., Prokop'ev V. Yu. *PTE*, 2007, iss. 2, p. 160.
20. Ramana C. V., Utsunomiya S., Ewing R. C., Becker U., Atuchin V. V., Aliev V. Sh., Kruchinin V. N. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, p. 011917. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2811955>
21. Sarkisov S. Yu., Atuchin V. V., Gavrilova T. A., Kruchinin V. N., Berezhnaya S. A., Korotchenko Z. V., Tolbanov O. P., Chernyshev A. I. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2010, vol. 53, p. 346.
22. Mutilin S. V., Khasanov T. *Optika i spektroskopiya*, 2008, vol. 105, iss. 3, p. 512.
23. Nomerovannaya L. V., Kirillova M. M., and Noskov M. M. *Soviet Physics JEPT*, 1971, vol. 33, no. 2, p. 405.
24. Davazoglou D., Pallis G., Psycharis V., Gioti M., Logothetidis S. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, № 11, p. 6070. <http://dx.doi.org/10.1063/1.359133>

Кочубей Василий Александрович — к. ф.-м. н., ведущий инженер-технолог, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; тел.: +7 (383) 3308889, e-mail: kochubey@isp.nsc.ru

Атучин Виктор Валерьевич — к. ф.-м. н., доцент, заведующий лабораторией, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; тел.: +7 (383) 3308889, e-mail: atuchin@isp.nsc.ru

Гаврилова Татьяна Александровна — научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; тел.: +7 (383) 3309082, e-mail: gavr@isp.nsc.ru

Кручинин Владимир Николаевич — к. ф.-м. н., научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; тел.: +7 (383) 3309628, e-mail: kruch@isp.nsc.ru

Покровский Лев Дмитриевич — ведущий инженер-технолог, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; тел.: +7 (383) 3308889

Kochubey Vasily A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Engineer, Institute of Semiconductor Physics SB RAS; ph.: +7 (383) 3308889, e-mail: kochubey@isp.nsc.ru

Atuchin Victor V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Head of Laboratory, Institute of Semiconductor Physics SB RAS; ph.: +7 (383) 3308889, e-mail: atuchin@isp.nsc.ru

Gavrilova Tatiana A. — Researcher, Institute of Semiconductor Physics SB RAS; ph.: +7 (383) 3309082, e-mail: gavr@isp.nsc.ru

Kruchinin Vladimir N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Institute of Semiconductor Physics SB RAS; ph.: +7 (383) 3309628, e-mail: kruch@isp.nsc.ru

Pokrovsky Lev D. — Leading Engineer, Institute of Semiconductor Physics SB RAS; ph.: +7 (383) 3308889

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ТРИГЛИЦЕРИДОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТАНОЛОМ В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ОКСИДАМИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

© 2014 М. Ю. Крысин¹, А. В. Зорина¹, Н. В. Столповская¹, Д. В. Ляпун², А. С. Сидякин¹

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

²Открытое акционерное общество «ЭФКО», ул. Фрунзе 2, 309850 г. Алексеевка, Белгородская обл., Россия
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.10.2014 г.

Аннотация. Изучены реакции метанолиза триглицеридов жирных кислот растительных масел в условиях гетерогенного катализа оксидами кальция и магния.

Ключевые слова: переэтерификация, гетерогенный катализ, растительное масло, триглицериды, метанолиз.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс переэтерификации триглицеридов природного происхождения, в том числе с целью получения высокочистого биодизеля — метиловых эфиров жирных кислот, чаще всего проводят с применением различных катализаторов в гомогенных средах. Однако на стадии выделения целевых эфиров жирных кислот, как правило, требуется нейтрализация катализаторов, что, естественно, усложняет технологическую схему и приводит к определенным количествам отходов производства. Побочный продукт метанолиза триглицеридов — глицерин также содержит примеси и требует дополнительной очистки [1—3].

Более экономичным и оптимальным с точки зрения экологии является использование в реакциях метанолиза гетерогенных катализаторов, которые легко отделяются от реакционной массы декантированием или фильтрованием, что дает возможность получения достаточно чистых как метиловых эфиров жирных кислот, так и глицерина [4—5].

Цель данной работы состояла в исследовании реакций метанолиза триглицеридов растительных масел (кокосового, пальмового, подсолнечного и соевого) с применением гетерогенных основных катализаторов — оксидов кальция и магния в мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка катализатора оксида кальция: Гидроксид кальция выдерживали в муфельной печи при заданной температуре (600, 800 и 1000 °С) в течение 1 часа.

Подготовка катализатора оксида магния: Нитрат магния выдерживали в муфельной печи при заданной температуре (600, 800 и 1000 °С) в течение 1 часа.

Подготовка катализатора смеси оксида кальция и оксида магния: Эквимолярные количества гидроксида кальция и нитрата магния выдерживали в муфельной печи при заданной температуре (600, 800 и 1000 °С) в течение 1 часа.

Проведение переэтерификации: 18 моль (727.5 мл) метанола помещают в стеклянный реактор, снабженный обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляют расчетное количество соответствующей каталитической системы (табл. 1), суспендируют при помощи интенсивного перемешивания (не менее 600 об./мин.), приливают 2 моль подогретого до 50 °С растительного масла и нагревают до заданной температуры (табл. 2—5), продолжая интенсивное перемешивание. Контроль за ходом протекания процесса осуществляют методом тонкослойной хроматографии и ГХМС анализа [6]. По окончании реакции катализатор отфильтровывают, промывают метанолом и используют повторно после предварительной подготовки. Избыток метанола отгоняют и регенерируют, глицериновый и эфирный слои разделяют на делительной воронке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование гетерогенных катализаторов позволяет решить ряд проблем, возникающих при проведении метанолиза в условиях гомогенного катализа, таких как:

Таблица 1. Зависимость содержания метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла в реакционной смеси от времени синтеза и используемого катализатора

Содержание метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла, %										
Катализатор	Время (ч)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO (600 °C)	53	88	91	92	92	92	92	92	92	92
CaO (800 °C)	73	98	98	98	98	98	98	98	98	98
CaO (1000 °C)	70	92	93	93	95	95	95	95	95	95
MgO (600 °C)	24	36	39	42	45	46	46	46	46	46
MgO (800 °C)	26	38	44	45	47	47	47	47	47	47
MgO (1000 °C)	25	38	43	46	46	46	46	46	46	46
CaO+MgO (600 °C)	43	54	60	65	69	71	72	72	72	72
CaO+MgO (800 °C)	48	58	64	70	71	74	74	74	74	74
CaO+MgO (1000 °C)	47	58	63	70	72	75	75	75	75	75

— простое удаление катализатора из реакционной массы и возможность его повторного использования;

— получение достаточно чистых метиловых эфиров жирных кислот и глицерина, не требующих дополнительной очистки;

— высокая степень конверсии исходных триглицеридов в продукты реакции [7].

Однако использование гетерогенного катализа зачастую связано с проведением реакций при высоких температурах и повышенном давлении. Еще одним недостатком подобных процессов является длительность переэтерификации три-

глицеридов растительных масел метанолом [8—10].

Были исследованы процессы получения метиловых эфиров жирных кислот на примере кокосового масла в условиях гетерогенного катализа при невысоких температурах и без использования повышенного давления. Метанолиз проводили при температуре кипения реакционной смеси (73 °C) и в присутствии 1 % (от массы масла) следующих катализаторов:

— оксида кальция, полученного при прокаливании гидроксида кальция при 600 °C, 800 °C и 1000 °C;

Таблица 2. Зависимость времени процесса метанолиза триглицеридов жирных кислот кокосового масла от температуры и количества катализатора — оксида кальция (800 °C)

Время достижения 98% содержания МЭЖК, ч.										
Температура процесса, °C	Количество катализатора, % от массы масла									
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1	1.5	2	
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
50	—	—	—	—	12	12	10	10	10	
60	—	10	10	10	6	5	5	5	5	
70	12	7	5	4	2	2	2	2	2	

— оксида магния, полученного при прокаливании нитрата магния при 600 °С, 800 °С и 1000 °С;
 — смеси оксидов магния и кальция, полученных при прокаливании эквимольных количеств гидроксида кальция и нитрата магния при 600 °С, 800 °С и 1000 °С.

Контроль за ходом протекания реакции проводили по содержанию метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в пробе при помощи методов тонкослойной и газовой хроматографии.

Результаты, полученные в ходе исследований, представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Как видно из табл. 1, использование оксида кальция более эффективно по сравнению с оксидом магния. Конверсия исходных триглицеридов жирных кислот кокосового масла при проведении процессов с оксидом кальция достигает значений $\geq 90\%$ в течение 2—3 часов, в то время как для процессов с оксидом магния данный показатель не превышает 47%. Как и следовало ожидать, использование смеси оксидов кальция и магния сопровождается 75% конверсией исходных триглицеридов.

Оптимальным способом подготовки катализатора является прокалывание гидроксида кальция в течение 1 часа при 800 °С. Более низкая каталитическая активность оксида кальция, полученного при 600 °С, вероятно, обусловлена неполным разложением гидроксида кальция или образованием небольших количеств карбоната кальция. Незна-

чительное ухудшение показателей для оксида кальция, полученного при 1000 °С, возможно, связано со спеканием частиц и уменьшением общей контактной площади реакционной среды и катализатора.

Таким образом, в рассмотренных реакциях метанолиза наиболее эффективным гетерогенным катализатором является оксид кальция, полученный при прокаливании при 800 °С. Для более детального изучения влияния температуры процесса и количества данного катализатора были исследованы реакции метанолиза триглицеридов различных растительных масел (кокосового, пальмового, подсолнечного, соевого). Взаимодействие проводили до достижения содержания метиловых эфиров жирных кислот 98%.

Результаты, полученные для различных растительных масел, представлены в табл. 2—5.

Таким образом, оптимальными условиями для достижения 98% конверсии исходных масел в соответствующие МЭЖК является использование в качестве гетерогенного катализатора оксида кальция, полученного при прокаливании при 800 °С, в количестве 0.5% от массы загрузки кокосового, подсолнечного и соевого масла. Для пальмового масла необходимое количество катализатора немного выше и составляет 0.7% от массы масла, что, вероятно, связано с наличием воды в исходном субстрате (до 1.5%), уменьшающей

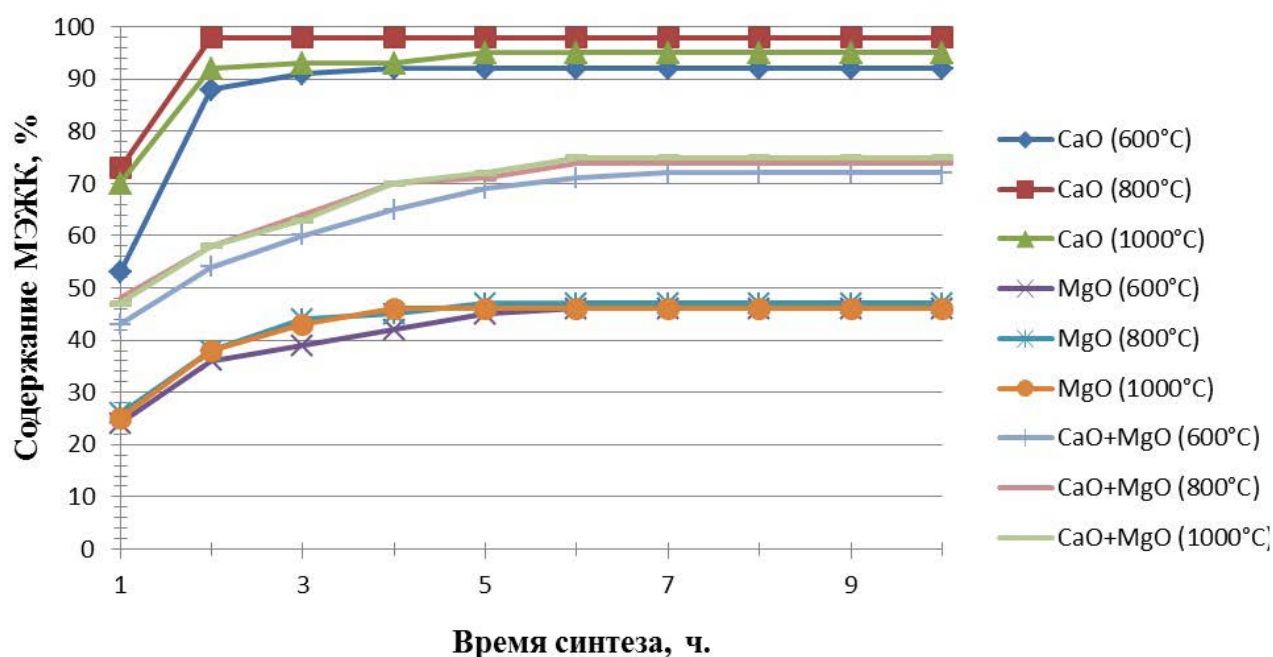


Рис. 1. Зависимость степени конверсии триглицеридов кокосового масла от времени при использовании различных катализаторов

Таблица 3. Зависимость времени процесса метанолиза триглицеридов жирных кислот пальмового масла от температуры и количества катализатора — оксида кальция (800 °С)

Время достижения 98% содержания МЭЖК, ч.									
Температура процесса, °С	Количество катализатора, % от массы масла								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1	1.5	2
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	15	14	14
60	—	—	—	—	14	12	10	10	10
70	—	12	10	10	8	4	4	4	4

Таблица 4. Зависимость времени процесса метанолиза триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла от температуры и количества катализатора — оксида кальция (800 °С)

Время достижения 98% содержания МЭЖК, ч.									
Температура процесса, °С	Количество катализатора, % от массы масла								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1	1.5	2
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	10	10	8	8	8	8	8
60	—	—	10	8	8	8	7	7	7
70	—	12	8	3	2	2	2	2	2

Таблица 5. Зависимость времени процесса метанолиза триглицеридов жирных кислот соевого масла от температуры и количества катализатора — оксида кальция (800 °С)

Время достижения 98% содержания МЭЖК, ч.									
Температура процесса, °С	Количество катализатора, % от массы масла								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1	1.5	2
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	11	10	8	8	8	8	8
60	—	—	10	8	8	7	7	7	7
70	—	11	7	3	2	2	2	2	2

эффективность катализатора. Снизить время реакции до 2-х часов для производных кокосового, подсолнечного и соевого масел и до 4-х часов для пальмового масла позволяет проведение процесса при 70 °С. Увеличение времени реакции для пальмового масла, также обусловлено наличием в нем незначительных количеств воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксид кальция, полученный при прокаливании при 800 °С, является эффективным гетерогенным катализатором в реакциях метанолиза триглицеридов растительных масел.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotwal M. S., Niphadkar P. S., Deshpande S. S., Bokade V. V., Joshi P. N. // *Fuel*, 2009, vol. 88, № 9, pp. 1773—1778.

2. Barcelo G., Grenouillat D., Senet J. — P., Sennyey G. // *Tetrahedron*, 1990, vol. 46, pp. 1839—1848.

3. Schuchardt U., Vargas R. M., Gelbard G. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, vol. 99, № 2, pp. 65—70.

4. Kandedo J., Lee K. T., Bhatia S. // *Biomass and bioenergy*, 2009, vol. 33, № 2, pp. 271—276.

5. Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G. // *Catalysis communication*, 2007, vol. 8, № 12, pp. 2159—2165.

6. Гринева А. А., Воронюк И. В., Фалалеев А. В., Шихалиев Х. С. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2014, т. 14, вып. 3, с. 458—467.

7. Srilatha K., Prabhavathi Devi B. L.A., Lingaiah N., Prasad R. B.N., Sai Prasad P. S. // *Bioresource Technology*, 2012, vol. 119, p. 306—311.

8. Moradi G., Mohadesi M., Hojabri Z. // *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 2014, vol. 113, № 1, pp. 169—186.

9. Hirano T. Патент США, № 6090959, 2000.

10. Prado R. G., de Almeida G. D., de O. Carvalho M. M., Galvao L. M., Bejan C. C.C., da Costa L. M., Pinto F. G., Tronto J., Pasa V. M.D. // *Catalysis Letters*, 2014, vol. 144, № 6, p. 1062—1073.

TRANSESTERIFICATION OF TRIGLYCERIDES OF VEGETABLE OIL WITH METHANOL UNDER HETEROGENEOUS CATALYSIS CALCIUM AND MAGNESIUM OXIDES

©2014 M. Yu. Krysin¹, A. V. Zorina¹, N. V. Stolpovskaya¹, D. V. Lyapun², A. Sidyakin¹

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

²Joint Stock Company «EFKO», ul. Frunze 2 309850 Alekseyevka, Belgorod region, Russia
e-mail: kaf261@rambler.ru

Abstract. The aim of this work was to study the reactions of methanolysis of triglycerides of vegetable oils (coconut, palm, sunflower and soy) using heterogeneous basic catalysts — calcium and magnesium oxides in mild conditions. Preliminary preparation of catalysts was maintaining calcium hydroxide and magnesium nitrate at various temperatures (600, 800, and 1000 °C) for 1 hour. Calcium oxide exhibits the maximum effectiveness as a heterogeneous catalyst in reactions methanolysis of vegetable oils, obtained by calcining at 800 °C in an amount of 0.5—0.7% by weight of the oil load. The reaction time is 2—4 hours at 70 °C.

Keywords: transesterification, heterogeneous catalysis, vegetable oil triglycerides, methanolysis.

REFERENCES

1. Kotwal M. S., Niphadkar P. S., Deshpande S. S., Bokade V. V., Joshi P. N. *Fuel*, 2009, vol. 88, no. 9, pp. 1773—1778. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.04.004 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

2. Barcelo G., Grenouillat D., Senet J. — P., Sennyey G. *Tetrahedron*, 1990, vol. 46, pp.1839—1848. DOI:

10.1016/S0040—4020 (01) 89753—2 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

3. Schuchardt U., Vargas R. M., Gelbard G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, vol. 99, no. 2, pp. 65—70. DOI: 10.1016/1381—1169 (95) 00039—9 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

4. Kandedo J., Lee K. T., Bhatia S. *Biomass and bioenergy*, 2009, vol. 33, no. 2, pp. 271—276. DOI: 10.1016/j.

biombioe.2008.05.011 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

5. Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G. *Catalysis communication*, 2007, vol. 8, no. 12, pp. 2159—2165. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.04.028 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

6. Grineva A. A., Voronyuk I. V., Falaleev A. V., Shikhaliyev Kh.S. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 458—467.

7. Srilatha K., Prabhavathi Devi B. L.A., Lingaiah N., Prasad R. B.N., Sai Prasad P. S. *Bioresource Technology*, 2012,

vol. 119, pp. 306—311. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.098 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

8. Moradi G., Mohadesi M., Hojabri Z. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 2014, vol. 113, no 1, pp. 169—186. DOI: 10.1007/s11144—014—0728—9 Available at: <http://www.researchgate.net>

9. Hirano T. Patent USA, no. 6090959, 2000.

10. Prado R. G., de Almeida G. D., de O. Carvalho M. M., Galvao L. M., Bejan C. C.C., da Costa L. M., Pinto F. G., Tronto J., Pasa V. M.D. *Catalysis Letters*, 2014, vol. 144, no 6, p. 1062—1073. DOI: 10.1007/s10562—014—1252—2 Available at: <http://www.springer.com>

Крысин Михаил Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Зорина Анна Вячеславовна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208521, e-mail: anna.v.zorina@gmail.com

Столповская Надежда Владимировна — к. х. н., доцент кафедры органической химии; Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473) 2208521, e-mail: gusnv@yandex.ru

Ляпун Денис Викторович — начальник бюро разработок инновационных продуктов обособленного подразделения пос. Малобыково ОАО «ЭФКО»; ОАО «ЭФКО»; тел.: +7 (951) 5677507, e-mail: d.lyapun@efko.org

Сидякин Алексей Сергеевич — магистрант кафедры химии природных соединений; Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208433, e-mail: sid9kin@rambler.ru

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Department of the Organic Chemistry; Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

Zorina Anna V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry; Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208521; e-mail: anna.v.zorina@gmail.com

Stolpovskaya Nadezhda V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry; Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208521; e-mail: gusnv@yandex.ru

Lyapun Denis V. — Chief of the Bureau of the Development of Innovation Products of the Separate Subdivision Malobykovo Millage «EFKO»; ph.: +7 (951) 5677507; e-mail: d.lyapun@efko.org

Sidyakin Aleksey S. — Master Student, Chemistry of Natural Compounds Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208433; e-mail: sid9kin@rambler.ru

ТВЕРДОСТЬ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПЛЕНОК ГЕТЕРОСИСТЕМЫ Ag-Cu

© 2014 С. Б. Кушев¹, М. А. Босых¹, А. В. Костюченко¹, С. А. Солдатенко¹, М. С. Володина¹,
К. С. Соловьев²

¹ Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия

² Военно-воздушная академия им. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, ул. Старых Большевиков, 54 «А»,
394064 Воронеж, Россия

e-mail: kushev_sb@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2014 г.

Аннотация. Проведено сопоставление твердости пленок Ag, Cu и композита Ag-Cu, полученных вакуумной конденсацией на подложки SiO₂/Si. Установлено, что при конденсации на неподогреваемые подложки (T_п=300 К) пленки композита Ag-Cu имеют твердость выше, чем пленки Ag и Cu, а при T_п= 570 К не превышает твердости наиболее прочной составляющей (Cu). Исследование структуры пленок и морфологии поверхности в области отпечатка индентора позволило сделать вывод о смене механизма пластической деформации при изменении дисперсности металлических пленок.

Ключевые слова: пленка, композит, серебро, медь, морфология поверхности, наноиндентирование, твердость.

ВВЕДЕНИЕ

Металлическая пара Cu и Ag принадлежит к системам с ограниченной взаимной растворимостью (растворимость Cu в Ag составляет 14%, Ag в Cu — 4.9% при 780 °С [1]). Пленки, полученные в процессе вакуумной конденсации Ag и Cu на поверхность подложек методом совместного термического испарения [2, 3] или магнетронного распыления [4—6], имеют нанокристаллическую структуру, обусловленную образованием фаз твердых растворов Cu в Ag и Ag в Cu [7]. Исследования механических свойств пленок системы Ag-Cu с размером зерен менее 15 нм методом наноиндентирования показали [8], что их твердость в широком интервале концентраций компонентов превышает значения твердости, рассчитанной на основе математической модели обобщенного закона «смеси», используемого для прогнозирования механических свойств двухфазных композитов с любой объемной долей, формой зерна и фазового распределения [9]. Аномальную твердость этой системы невозможно объяснить нанокристаллическим упрочнением композита, так как при размерах зерен менее 15 нм существенный вклад в пластичность вносит механизм зернограничного проскаль-

зывания [10]. В настоящее время нет однозначной интерпретации данного отклонения, не ясны механизмы упрочнения пленок гетеросистемы Ag-Cu.

Цель данной работы — сравнительная оценка твердости нанокристаллических пленок гетеросистемы Ag-Cu и установление причин высокой твердости пленочных композитов Ag-Cu.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки Ag, Cu и Cu-Ag толщиной 1.0—1.5 мкм получали термическим испарением и конденсацией в вакууме 5·10⁻⁴ Па соответствующих металлов из одного или двух источников на поверхность термически оксидированных пластин (111) Si со слоем оксида толщиной около 0.5 мкм при температуре подложек T_п = 300 и 570 К и скорости конденсации около 30 нм/с. Подобранные режимы испарения обеспечивали состав пленок Ag-Cu, близкий к эквиатомному. Толщину пленок измеряли на микроинтерферометре МИИ-4.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом АСМ (Solver P47). Обработка АСМ данных в программе Image Analysis проводили с точностью 10 нм по горизонтали и 0.1 нм по вертикали.

Механические свойства пленок исследовали методом наноиндентирования на приборе Nano Hardness Tester с максимальными нагрузками 5 мН (скорость нагружения (v_n) и разгрузки (v_p) 4 мН/мин, время выдерживания при максимальной нагрузке ($t_{\text{макс. нагр.}}$) 5 с), 10 мН ($v_n = v_p = 5$ мН/мин, $t_{\text{макс. нагр.}} = 5$ с). Скорости загрузки выбраны таким образом, что при минимальной нагрузке индентор проникает до 30% от толщины исследуемых образцов, максимальная нагрузка взята из расчета, что индентор будет погружаться на 50% от толщины исследуемых образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

К числу наиболее критичных факторов, приводящим к методическим ошибкам при наноиндентировании, относятся шероховатость поверхности и неоднородность распределения фаз в гетерофазных пленках. В связи с этим в работе методом АСМ были проведены исследования морфологии поверхности полученных пленок. Исследование показало, что для пленки Ag, полученной при 300 К, перепад высот составляет 170 нм и значение шероховатости — 70 нм (рис. 1, кривая 1).

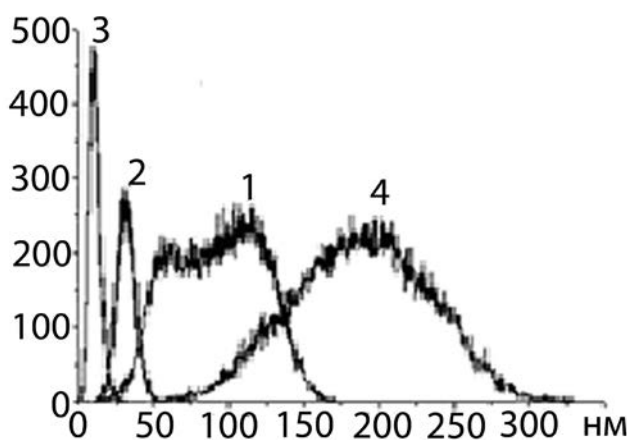


Рис. 1. Гистограммы распределения высоты рельефа поверхности пленки Ag (кривая 1), Cu (кривая 2) и двухфазной пленки Ag-Cu, сконденсированных при $T_{\text{п}} = 300$ К (кривая 3) и 570 К (кривая 4)

Рельеф поверхности характеризуется платообразными вершинами блоков с развитыми межблочными канавками. Гистограмма распределения высот содержит две моды. Верхняя мода соответствует среднему перепаду высот рельефа на плато блоков, нижняя — перепаду высот в канавках.

Для пленок Cu рельеф поверхности менее развит, что связано с их большей дисперсностью, чем пленки Ag. Шероховатость поверхности составля-

ет 25 нм. Еще более однородный рельеф имеют пленки композита, для них шероховатость не превышает 15 нм. Увеличение температуры подложки до 570 К приводит к возрастанию шероховатости поверхности пленки композита Ag-Cu до 80 нм. АСМ-изображение (режим фазового контраста) поверхности этой композитной пленки, представленное на рис. 2, соответствует двухфазному составу. Площадь, занимаемая каждой фазой, примерно одинаковая (темный и светлый контраст) в соответствии с эквипольным составом пленок.

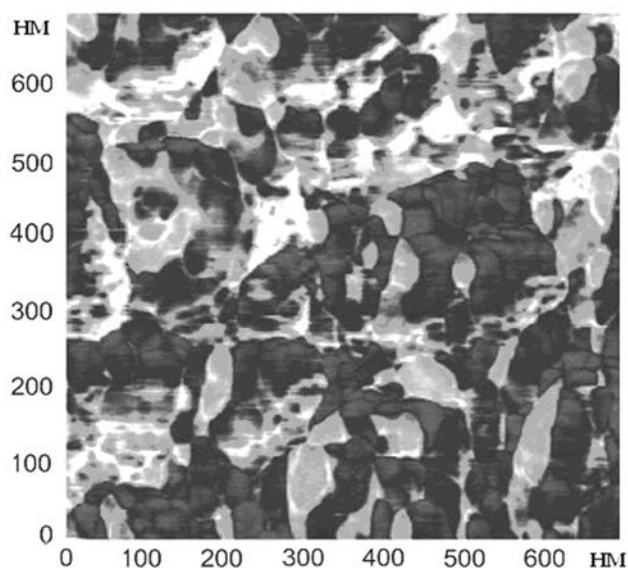


Рис. 2. АСМ-изображение в режиме фазового контраста поверхности пленок Ag-Cu ($T_{\text{п}} = 570$ К)

Фазы распределены равномерно по площади пленки, образуя гетерофазную мозаичную структуру пленки. Из топографического анализа АСМ-изображения следует, что области одного контраста образованы из лабиринтоподобных блоков одной фазы. Блоки, в свою очередь, разбиты на более мелкие фрагменты с латеральными размерами, совпадающими с размерами зерен композитной пленки.

Полученные данные о морфологии поверхности и распределении фаз в приповерхностной области свидетельствуют о том, что ни шероховатость поверхности, не превышающая допустимого значения 10% от максимальной глубины проникновения по международному стандарту ISO 14577—4, ни гетерофазность субструктуры (размеры отпечатка индентора на порядок превышают размеры однофазных областей) не будут оказывать существенного влияния на значения нанотвердости при выбранных режимах наноиндентирования.

На рис. 3 приведены отпечатки наноиндентора в режиме топологии поверхности, профилограммы вдоль выделенной линии через отпечаток и трехмерные изображения (в, е, и) поверхности пленок Ag, Cu и Ag-Cu, полученных при $T_{\text{п}}=300$ К. Как видно из рис. 3, в результате индентирования по краям отпечатка образуется валик. Его возвышение над средней поверхностью образца достигает максимума в середине стороны треугольника. Макси-

мальное значение высоты и ширины валика, определенные по профилограммам, приведены в табл. 1. Поверхность валика сохраняет элементы рельефа, соответствующие исходной поверхности образца.

Расчет объема отпечатка наноиндентора и образовавшегося валика показал, что они равны между собой. В то же время, как видно из таблицы, ширина и высота валика при одной и той же глубине погружения индентора для данных структур

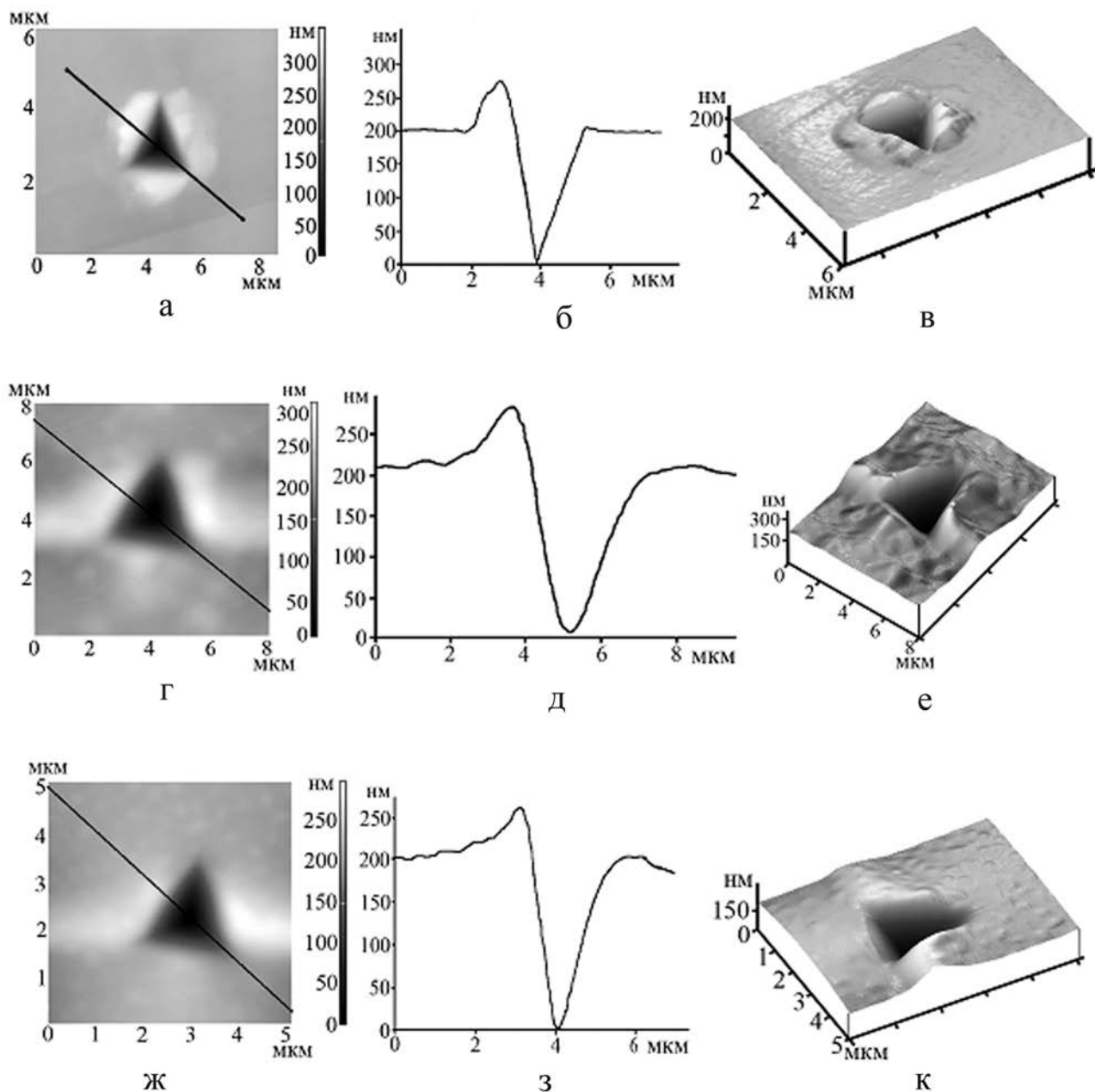


Рис. 3. АСМ-сканы отпечатков наноиндентора в режиме топологии поверхности (а, г, ж), профилограммы вдоль выделенной линии через отпечаток (б, д, з) на поверхности и трехмерные изображения (в, е, и) поверхности пленок Ag (а, б, в), Cu (г, д, е) и Ag-Cu (ж, з, и)

Таблица 1. Характеристики отпечатка индентора и валика, образующегося на поверхности пленки в результате наноиндентирования

Пленка	Ширина валика, мкм	Высота валика, нм	Объем отпечатка индентора, $V_{отп.}$, мкм ³	Объем валика, $V_{вал.}$, мкм ³	$V_{вал.}/V_{отп.}$
Ag	1.34	331.5	0.597	0.611	0.98
Cu	2.82	293.8	0.797	0.781	0.98
Ag-Cu	3.36	256.5	0.637	0.629	0.98

различна, по всей видимости, связано со сменой механизмов пластической деформации при изменении дисперсности пленок.

Как показано в [11] в металлических наноструктурах с размером зерен более 50 нм пластическая деформация происходит по дислокационному механизму. При увеличении дисперсности структуры пленок скольжение дислокаций лимитируется эффектом размера зерен, происходит дисперсионное упрочнение материала. Далее, при размерах зерен менее 15 нм основной вклад в пластическую деформацию вносит механизм межзеренного проскальзывания.

Ранее в работе [12] нами было показано, что пленки Cu, Ag, сконденсированные при 300 К, и пленки Cu-Ag, сконденсированные при $T_{п} = 570$ К, имеют поликристаллическую субструктуру. Размеры зерен для пленок Cu находятся в диапазоне от 6 до 40 нм, для пленок Ag основная часть зерен имеет размер в диапазоне 3—60 нм, отдельные зерна достигают 500 нм и более. Крупные зерна содержат микродвойниковые прослойки и находятся в матрице нанокристаллической субструктуры. В процессе совместной конденсации металлов Cu и Ag на неподогреваемые подложки формируется высокодисперсная пленка (размер зерен ~ 5 нм) смеси фаз: аморфная, твердый раствор Cu в Ag и твердый раствор Ag в Cu неравновесной концентрации. Увеличение температуры подложки приводит к распаду аморфной фазы с выделением фаз твердых растворов равновесного состава, их последующей коалесценции, рекристаллизации и формированию двухфазных пленок с нанокристаллической структурой.

Смена механизмов пластической деформации при изменении дисперсности структуры отражается на морфологии поверхности в области отпечатка индентора. В случае действия дислокационного механизма наблюдается пластинчатый выход материала пленки у края индентора и в ре-

зультате образуется компактный валик на краю отпечатка. При уменьшении размера зерен основным механизмом деформации становится процесс зернограничного проскальзывания. В этом случае вдавливание индентора приводит к распространению механических напряжений на достаточно протяженном участке от края индентора и в результате происходит кластерная фрагментация выхода материала пленки на поверхность. Следовательно, протяженность образующегося валика больше, а максимальная высота его меньше.

На рис. 4 приведены диаграммы нагрузка (P) — глубина внедрения (h) индентора для пленок Ag, Cu и Ag-Cu, по усредненным результатам серии. Из них, следует, что деформация исследуемых пленок имеет упругопластический характер.

В табл. 2 приведены средние значения твердости по Мейру (H), модуля Юнга (E) и доли упругой составляющей в работе индентирования (η).

Твердость пленок Cu и Ag, полученных при обеих нагрузках практически одинакова и составляет 1.8—2.0 ГПа, и 1.3 ГПа соответственно, и сравнима с данными для массивных образцов (Cu — 1.3—1.8 ГПа [13]; Ag — 0.7 ГПа до 1.75 ГПа, [14]). Твердость пленок Ag-Cu, полученных при 300 К, близка к максимальному значению для пленок данной системы ($H = 4$ ГПа) [8]. Величина модуля упругости для пленок Cu и Ag сравнимы с данными для массивных образцов (Cu — 120—130 ГПа [13]; Ag — 124 ГПа [14]) и пленок (Cu — 110—130 ГПа [15]; Ag — 85—112 ГПа [14]). Увеличение значения модуля упругости пленок при увеличении нагрузки связано с тем, что отклик индентора при его проникновении вглубь образца определяется механическими свойствами не только пленки, но и подложки, причем с увеличением глубины проникновения вклад подложки возрастает [16].

Данные наноиндентирования свидетельствуют о том, что твердость пленки Ag-Cu, сконденсиро-

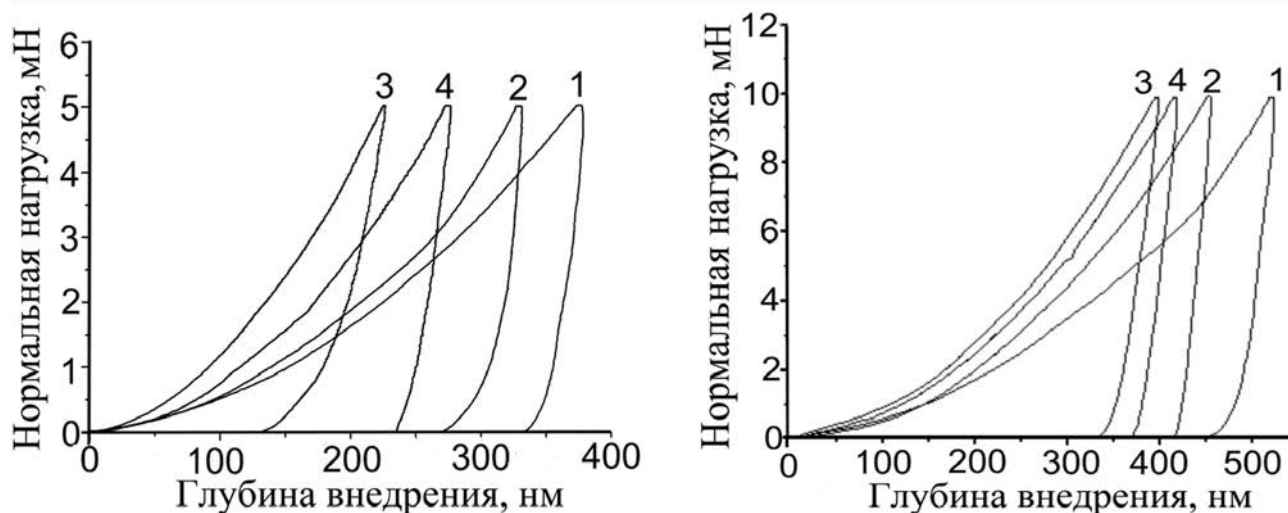


Рис. 4. Диаграммы P - h для максимальной нагрузки 5 мН (а) и 10 мН (б): 1 — пленка Ag, $T_{\text{п}}=300$ К; 2 — пленка Cu, $T_{\text{п}}=300$ К; 3 — пленка Ag-Cu, $T_{\text{п}}=300$ К; 4 — пленка Ag-Cu, $T_{\text{п}}=570$ К, (б)

ванной при $T_{\text{п}}=300$ К превышает значения твердости как однофазных пленок, так и пленки композита Ag-Cu, полученной при $T_{\text{п}}=570$ К. Проведенная в работе [8], оценка значений механических характеристик пленочной композиции Ag-Cu на основе математической модели обобщенного закона «смеси» показала, что твердость и модуль Юнга не должны превышать значений наиболее прочной и упругой компоненты (Cu). Напротив, механические характеристики, рассчитанные по данной модели, хорошо согласуются со значениями для пленки Ag-Cu, полученной при $T_{\text{п}}=570$ К, характеризующейся равновесной двухфазной структурой.

Один из способов описания взаимосвязи структурного состояния материала с его упруго-пластическими характеристиками основан на построении по результатам наноиндентирования диаграммы зависимости H/E_r от h_s/h_c , где E_r — контактный модуль упругости (величина, учитывающая взаимодействие материала с индентором), h_s — величина упругого прогиба поверхности образца по контуру отпечатка, h_c — истинная глубина отпечатка при максимальной нагрузке на индентор [17]. Диаграмма зависимости H/E_r от h_s/h_c пленок Ag-Cu с различной степенью кристалличности представлена на рис. 5.

Таблица 2. Механические свойства пленок системы Ag-Cu

$T_{\text{п}}=300$ К						
P_{max}	5 мН			10 мН		
Пленка	Ag	Cu	Ag-Cu	Ag	Cu	Ag-Cu
H , ГПа	1.3	2	4.1	1.3	1.8	3.8
E , ГПа	107	123	106	110	130	114
η , %	7.7	10.1	36.1	9.4	8.4	31.9
$T_{\text{п}}=570$ К						
H , ГПа	1.2	1.8	2.2	1.2	1.8	2.6
E , ГПа	110	128	116	138	135	154
η , %	7.5	10.0	16.8	9.2	8.1	14.5

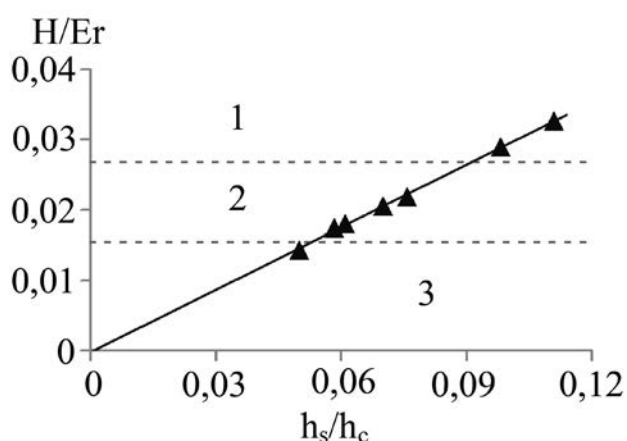


Рис. 5. Диаграмма зависимости H/E_r от h_s/h_c для пленок Ag-Cu с аморфно-нанокристаллической (1), нанокристаллической (2) и субмикроструктурной (3) структурой

Из диаграммы, представленной на рис. 5, видно, что при увеличении степени кристалличности происходит снижение соотношения H/E_r . Полученная зависимость согласуется с известными данными [17] для металлических материалов. Из анализа зависимости H/E_r от h_s/h_c дана оценка предельной твердости ($H_{пред.}$) пленочных гетероструктур системы Ag-Cu в различном структурном состоянии: для аморфно-нанокристаллических $H_{пред.} = 17$ ГПа, для субмикроструктурных $H_{пред.} = 20$ ГПа. Небольшое различие предельной твердости аморфно-нанокристаллических и субмикроструктурных пленок Ag-Cu свидетельствует о сходстве их структуры ближнего порядка, в частности, о небольшом различии значения относительного свободного объема в отличие от аморфно-нанокристаллических фольг, полученных быстрой закалкой из жидкого состояния [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в эквивалентных термических режимах конденсации пленка толщиной около 1 мкм системы Ag-Cu, полученная в результате совместного распыления металлов, имеет твердость выше, чем пленки Ag и Cu. Увеличение твердости гетерофазной пленки композита Ag-Cu по сравнению с однофазными пленками металлов связано с его аморфно-нанокристаллической структурой.

Исследование методом АСМ морфологии поверхности пленок Ag, Cu и композита Ag-Cu в об-

ласти отпечатка индентора и структуры пленок позволило сделать вывод о смене механизма пластической деформации при изменении дисперсности металлических пленок.

Работа поддержана грантом Минобрнауки (проект № 523).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Murray J. L. // *Metall. Trans. A*, 1984, vol. 15, pp. 261—268.
- Иевлев. В.М., Шведов Е. В., Ампилогов В. П., Меркулов Г. В. // *ФММ*, 2000, т. 90, № 2, с. 72—76.
- Dirks A. G., Van den Broek J. J. and Wierenga P. E. // *J. Appl. Phys.*, 1984, vol. 55, pp.4248—4256.
- Sheng H. W., Wilde G., Ma E. // *Acta Mater.*, 2002, vol. 50, pp.475—488.
- Chen Hao, Zuo Jian-Min // *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, pp. 1617—1628.
- Gohil S., Banerjee R., Bose S., Ayyub P. // *Scripta Materialia*, 2008, vol. 58, pp. 842—845.
- Bol'shov L.A., Veshchunov M. S. // *Sov. Phys. JETP* 64 (3), September 1986, pp. 635—639.
- Misják A. F., Barna P. B., Radnóczy G. // *Materials Science*, 2008, vol. 2, pp. 389—390.
- Fan Z., Tsakiroopoulos P., Miodownik A. P. // *J. of Materials Science*, 1994, vol. 29, pp. 141—150.
- Решетняк Е. Н., Стрельницкий В. Е. // *Вопросы атомной науки и техники*, 2008, № 2, с. 119—130.
- Cao Yifang, Allameh Seyed, Nankivil Derek, Sethi-araj Steve, Otiti Tom, Soboyjo Wole // *Materials Science and Engineering A*, 2006. vol. 427, pp. 232—240.
- Босых М. А., Куцев С. Б., Антонова М. А., Канькин С. В., Солдатенко С. А., Лукин О. А. // «V Всероссийская конференция по наноматериалам», сборник материалов, Звенигород, М.: ИМЕТ РАН, 2013, с. 146—147.
- Klassen R. J., Diak B. J., Saimoto S. // *Materials Science and Engineerin*, 2004, vol. 387—389, pp. 297—301.
- Soboyejo W. O. *Mechanical Properties of Engineering Materials*. Marcel Dekker, New York, NY, 2002, 583 p.
- Volinsky A. A., Vella J., Adhietty I. S., Sarihan V., Mercado L., Yeung B. H., Gerberich W. W. // *Materials Research Society*, 2001, vol. 649, pp. 5.3.1—5.3.6.
- Головин Ю. И. *Наноиндентирование и его возможности*. Москва, Машиностроение, 2009. 312 с.
- Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П. // *Наука та інновації*. 2010. 6, № 5, с. 7—18.
- Глезер А. М. // *Рос. хим. ж.* (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2002, т. 46, № 5, с. 57—63.

HARDNESS HIGHLY DISPERSED FILMS GETEROSITEMY Ag-Cu

©2014 Sergey Kushev¹, Maxim Bosyh¹, Alexander Kostyuchenko¹, Sergei Soldatenko¹, Maria Volodina¹, Constantin Solovev²

¹Voronezh State Technical University, Moskovsky pr., 14, 394026 Voronezh, Russia

²Air Force Academy N. E. Zhukovsky and Yuri Gagarin, st. Old Bolsheviks, 54 «A», 394064 Voronezh, Russia
e-mail: kushev_sb@mail.ru

Abstract. The films obtained during vacuum condensation Ag and Cu on the surface of the substrate have a nanocrystalline structure induced by the formation of phases in the solid solution of Ag and Cu in the Ag-Cu, and their hardness in a broad range of component concentrations exceed the calculated value. Currently, there is no unambiguous interpretation of abnormal hardness of nanocrystalline films of Ag-Cu, and no clear mechanism of hardening. Therefore, the aim of the present work — a comparative evaluation of the hardness of nanocrystalline Ag-Cu films and determination of the causes of high hardness film composites Ag-Cu. Films Ag, Cu and Cu-Ag with thickness 1.0—1.5 micrometers was prepared by thermal evaporation and condensation under vacuum of $5 \cdot 10^{-4}$ Pa corresponding metals from one or two sources on the surface is thermally oxidized wafer (111) Si with an oxide layer thickness about 0.5 microns at a temperature of the substrate $T_s = 300$ and 570 K and a condensation rate of about 30 nm / sec. Surface morphology of the films was investigated by AFM, mechanical properties was investigated by the method of nanoindentation with a maximum load of 5 mN and 10 mN.

Analysis of the nanoindenter fingerprint and film structure Ag, Cu and Cu-Ag condensed at $T_A = 300$ K showed that the difference in the mechanisms of plastic deformation associated with the dispersion structure, reflected on the surface morphology in an indentation. In the case of the dislocation mechanism of action observed sheet output of the film material at the edge of the indenter and the result is a compact hillock on the edge of the print. With decreasing grain size becomes the main mechanism of deformation process of grain boundary sliding. In this case, the indentation results in the spread of mechanical stress over a considerable portion from the edge of the indenter and the resulting spread of the hillock is formed larger and the maximum height thereof smaller. Nanoindentation data show that film hardness Ag-Cu, condensed with $T_A = 300$ K greater than the hardness value as a single-phase films and film composite Ag-Cu, obtained by $T_A = 570$ K.

According to the results of nanoindentation are constructed curves H / E_r from h_s/h_c and then determine the maximum hardness (H_{max}) of the film heterostructures system Ag-Cu in different structural states: for amorphous-nanocrystalline $H_{max} = 17$ GPa for submicrocrystalline $H_{max} = 20$ GPa. Thus, it is shown that the equivalent thermal condensation modes film composite Ag-Cu thickness of about 1 micron, the resulting co-sputtering of metal, has a higher hardness than the film of Ag and Cu. Increased hardness heterophase film composite Ag-Cu as compared with single-phase films of metals is due to its amorphous-nanocrystalline structure. AFM study of the surface morphology of the films Ag, Cu and Ag-Cu composite in the indenter and the film structure allowed us to conclude about the change of the mechanism of plastic deformation in the changes of dispersion of metal films.

The results are of interest in the VLSI technology in creating systems metallization interconnect electromigration resistant, as well as in numerous applications (fine coating, wear resistance electrical contacts, etc.).

Keywords: film, composite, silver, copper, surface morphology, nanoindentation hardness.

REFERENCES

1. Murray J. L. *Metall. Trans. A*, 1984, vol. 15, pp. 261—268.
2. Ievlev. V.M., Shvedov E. V., Ampilogov V. P., Merkulov G. V. *FMM*, 2000, vol. 90, no. 2, pp. 72—76.
3. Dirks A. G., Van den Broek J. J. and Wierenga P. E. *J. Appl. Phys.*, 1984, vol. 55, pp.4248—4256. DOI: 10.1063/1.333027.
4. Sheng H. W., Wilde G., Ma E. *Acta Mater.*, 2002, vol. 50, pp.475—488. DOI: 10.1016/S1359—6454(01)00374—3.
5. Chen Hao, Zuo Jian-Min. *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, pp. 1617—1628. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.10.036
6. Gohil S., Banerjee R., Bose S., Ayyub P. *Scripta Materialia*, 2008, vol. 58, pp. 842—845. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.12.043

7. Bol'shov L.A., Veshchunov M. S. *Sov. Phys. JETP* 64 (3), September 1986, pp. 635—639.
8. Misják A. F., Barna P. B., Radnóczy G. *Materials Science*, 2008, vol. 2, pp. 389—390. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.07.202
9. Fan Z., Tsakiroopoulos P., Miodownik A. P. *J. of Materials Science*, 1994, vol. 29, pp. 141—150. DOI: 10.1007/BF00356585
10. Reshetnyak E. N., Strel'nitskii V. E. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki*, 2008, no. 2, pp. 119—130.
11. Cao Yifang, Allameh Seyed, Nankivil Derek, Sethiaraj Steve, Otiti Tom, Soboyjo Wole. *Materials Science and Engineering A*, 2006. vol. 427, pp. 232—240. DOI: 10.1016/j.msea.2006.04.080
12. Bosykh M. A., Kushchev S. B., Antonova M. A., Kannykin S. V., Soldatenko S. A. Lukin O. A. «*Vserossiiskoi konferentsiya po nanomaterialam*», Sb. mat., Zvenigorod, 2013, Moscow, IMET RAN, pp. 146—147.
13. Klassen R. J., Diak B. J., Saimoto S. *Materials Science and Engineerin*, 2004, vol. 387—389, pp. 297—301. DOI: 10.1016/j.msea.2004.02.079
14. Soboyejo W. O. *Mechanical Properties of Engineering Materials*. Marcel Dekker, New York, NY, 2002, 583 p.
15. Volinsky A. A., Vella J., Adhietty I. S., Sarihan V., Mercado L., Yeung B. H., Gerberich W. W. *Materials Research Society*, 2001, vol. 649, pp. 5.3.1—5.3.6. DOI: 10.1557/PROC-649-Q5.3
16. Golovin Yu.I. *Nanoindentirovanie i ego vozmozhnosti*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2009, 312 p.
17. Firstov S. A., Gorban» V.F., Pechkovskii E. P. *Nauka ta innovatsii*, 2010, vol. 6, no. 5, pp. 7—18.
18. Glezer A. M. // *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. obva im. D. I. Mendeleeva)*, 2002, vol. 46, no. 5. pp. 57—63.

Куцев Сергей Борисович — д. ф.-м. н., профессор, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Kushev Sergey B. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Voronezh State Technical University; ph.: (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Босых Максим Александрович — инженер, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: makcbosikh@list.ru

Bosikh Maxim A. — Engineer, Voronezh State Technical University; ph.: (+7 (473) 2467633, e-mail: makcbosikh@list.ru

Костюченко Александр Викторович — докторант, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Kostuchenko Alexandr V. — PhD, Voronezh State Technical University; ph.: +7 (473) 2467633, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич — к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: rmileme@mail.ru

Soldatenko Sergey A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Voronezh State Technical University; ph.: +7 (473) 2467633, e-mail: rmileme@mail.ru

Володина Мария Сергеевна — аспирант, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: rmileme@mail.ru

Volodina Maria S. — post-graduate student, Voronezh State Technical University; ph.: (473) 2467633, e-mail: rmileme@mail.ru

Соловьев Константин Семенович — к. ф.-м. н., доцент, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»; ph.: +7 (473) 2467633, e-mail: rmileme@mail.ru

Soloviev Konstantin S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Air Force Academy named after NE Zhukovsky and Professor Yuri Gagarin; ph.: +7 (473) 2467633, e-mail: rmileme@mail.ru

О ВЛИЯНИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СРЕДЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2014 А. В. Матвеев

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского пр. Мира, 55А, 644077 Омск, Россия
e-mail: matav@mail.ru

Поступила в редакцию 06.06.2014 г.

Аннотация. В рамках метода функционала плотности осуществлено моделирование сегрегации атомов и проведен самосогласованный расчет смещения приповерхностных ионных плоскостей, поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности алюминиево-литиевых сплавов с учетом эффектов поверхностной сегрегации. Исследовано влияние диэлектрических свойств контактной среды на поверхностные и энергетические характеристики сплавов различных концентраций.

Ключевые слова: сегрегация, сплав, алюминий, литий, моделирование, функционал плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальные вопросы металловедения сплавов на основе алюминия, содержащих литий, в значительной степени связаны с определением содержания лития и выяснением закономерностей его распределения в поверхностных слоях [1]. Кроме того, при разработке элементов изделий микро- и нанoeлектроники, химических источников токов, капиллярных аккумуляторов энергии и т. д. необходимы данные о влиянии диэлектрических сред на поверхностные характеристики металлических сплавов [2, 3]. Алюминиево-литиевые сплавы являются неудобным объектом для экспериментального исследования, поскольку легкие элементы (Li) трудны для детектирования [3, 4]. В связи с этим моделирование и теоретические расчеты характеристик алюминиево-литиевых сплавов представляют значительный интерес.

В данной работе в рамках метода функционала электронной плотности [5] проводятся оценки поверхностных и энергетических характеристик сплавов алюминия с литием в зависимости от диэлектрической проницаемости контактной среды. Нами обобщена физико-математическая модель поверхностной сегрегации в бинарных сплавах металлов [6—8], в которой мы учли влияние диэлектрических свойств граничащей с металлическим сплавом среды на характеристики контак-

ной поверхности. На основе обобщенной модели проведен самосогласованный расчет концентрационных зависимостей поверхностной сегрегации бинарных сплавов Al_xLi_{1-x} ($x \geq 0.5$) с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности, а также определено влияние поверхностной сегрегации на значения поверхностной энергии и работы выхода электронов. Получены и проанализированы концентрационные зависимости поверхностной энергии и работы выхода электронов алюминиево-литиевых сплавов с учетом эффектов поверхностной сегрегации и диэлектрических свойств контактной среды.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим полубесконечный металлический сплав, граничащий с диэлектрической средой (рис. 1). Неупорядоченный сплав A_xB_{1-x} представляется средним периодическим псевдопотенциалом, формфактор которого имеет вид $w(q) = xw_A(q) + (1-x)w_B(q)$, где $w_i(q)$ — формфактор i -го компонента, $i = (A, B)$. Средний объем сферы Вигнера-Зейца псевдопотенциала $\langle \Omega \rangle$ задается в приближении Вегарда [7]: $\langle \Omega \rangle = x\Omega_A + (1-x)\Omega_B$, где Ω_i — объем сферы Вигнера-Зейца i -го компонента, $\langle \Omega \rangle^{-1} = n_0$ — средняя объемная электронная плотность сплава.

Распределение положительного заряда ионных остовов в направлении, перпендикулярном грани-

це раздела (ось z , рис. 1), с учетом сегрегации задается трехступенчатой функцией:

$$n_{\pm}(z) = n_0\theta(-z - L) + n_{s1}\theta(z)\theta(h - z) + n_{s2}\theta(-z)\theta(L + z), \quad (1)$$

где $\theta(z)$ — ступенчатая функция [5]. Средняя электронная плотность n_{si} в адсорбционных слоях толщиной h ($i = 1$) и L ($i = 2$) определяется выражениями:

$$n_{si} = \langle \Omega_{Si} \rangle^{-1} = [x_{Si}\Omega_A + (1-x_{Si})\Omega_B]^{-1},$$

где x_{Si} — концентрация компонента А бинарного сплава A_xB_{1-x} в адсорбционном слое, в нашем случае — это алюминий (Al_xLi_{1-x}).

Решение линеаризованного уравнения Томаса-Ферми с использованием граничных условий, отражающих непрерывность электростатического потенциала $\phi(z, \epsilon)$ и электрической индукции $\epsilon d\phi/dz$ при $z = -L$, $z = 0$ и $z = h$, а также конечность потенциала при $z \rightarrow \pm\infty$, позволяет при связи $\phi(z, \epsilon) = -4\pi n(z, \epsilon) / \beta^2$ (атомная система единиц

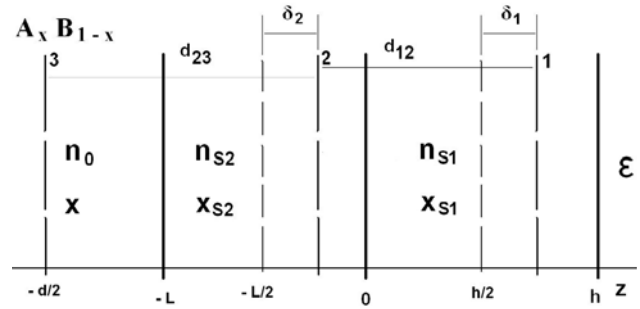


Рис. 1. Геометрическое представление распределения приповерхностных слоев. Металлический сплав A_xB_{1-x} с объемной электронной плотностью n_0 занимает область $z < -L$, адсорбционные слои со средней электронной плотностью n_{s1} — $0 < z < h$, n_{s2} — $-L < z < 0$, соответственно, контактная среда с диэлектрической проницаемостью ϵ — $z > h$

[5]) получить следующее выражение для плотности электронного распределения $n(z, \epsilon)$ в заданной системе:

$$n(z, \epsilon) = \begin{cases} n_0[1 - 0.5 \exp(\beta(z + L))] + 0.5n_{s2} \exp(\beta z)[\exp(\beta L) - 1] + 0.5n_{s1} \exp(\beta z)[1 - \exp(-\beta h)] + N \exp(\beta z), & z < -L; \\ 0.5n_0 \exp(-\beta(z + L)) + N \exp(\beta z) + n_{s2}[1 - 0.5 \exp(\beta z) - 0.5 \exp(-\beta(z + L))] + 0.5n_{s1} \exp(\beta z)[1 - \exp(-\beta h)], & -L < z < 0; \\ 0.5n_0 \exp(-\beta(z + L)) + 0.5n_{s2} \exp(-\beta z)[1 - \exp(-\beta L)] + n_{s1}[1 - 0.5 \exp(-\beta z) - 0.5 \exp(\beta(z - h))] + N \exp(\beta z), & 0 < z < h; \\ \{n_0 \exp(-\beta L) + n_{s2}[1 - \exp(-\beta L)] + n_{s1}[\exp(\beta h) - 1]\} \times \exp(-\beta(z + h(\Delta - 1)) / \Delta) / (\Delta + 1), & z > h. \end{cases} \quad (2)$$

Параметры Δ и N определяются через диэлектрическую проницаемость контактной среды следующим образом:

$$\Delta = \sqrt{\epsilon}, \quad N = 0.5 \frac{\Delta - 1}{\Delta + 1} [(n_{s2} - n_0) \exp(-\beta(L + 2h)) + (n_{s1} - n_{s2}) \exp(-2\beta h) - n_{s1} \exp(-\beta h)].$$

В дальнейшем параметр β в выражении (2) считался вариационным. С физической точки зрения величина β^{-1} представляет собой характерную толщину поверхностного слоя, на котором резко меняется электронная плотность [5].

Определим полную поверхностную энергию бинарного сплава [6, 7] в следующем виде:

$$\sigma(\beta, \delta_i, \kappa) = \sigma_0(\beta, \kappa) + \sigma_{ei}(\beta, \delta_i, \kappa) + \sigma_{ii}(\delta_i, \kappa), \quad (3)$$

где σ_0 — вклад от электронной системы в рамках модели «желе», σ_{ii} — возникает от электростати-

ческого взаимодействия ионов между собой, σ_{ei} — связан с разностью в электростатическом взаимодействии электронов с дискретными ионами и с однородным фоном «желе». Вариационные параметры δ_i задают смещения первой ($i = 1$) и второй ($i = 2$) приповерхностных ионных плоскостей в сплаве. Вариационный параметр κ определяет равновесное изменение поверхностной концентрации компонента А (алюминия) бинарного сплава A_xB_{1-x} в первом адсорбционном слое $x_{s1} = x + \kappa$ и во втором адсорбционном слое $x_{s2} = x - \kappa$ (рис. 1). С химической точки зрения величина κ представляет собой долю атомов поверхностно-активного компонента бинарного сплава, которые обеспечивают поверхностную сегрегацию в нем. При этом перераспределение атомов в двух приповерхностных слоях бинарного сплава мы рассматриваем как частный случай заместительной адсорбции (см.

наши работы по моделированию заместительной адсорбции [9—12]). Таким образом, уравнение баланса атомов поверхностно-активного компонента бинарного сплава в двух адсорбционных слоях имеет вид: $2x = x_{S1} + x_{S2}$.

Составляющая σ_0 поверхностной энергии бинарного сплава в выражении (3) представляет собой разность между полной энергией системы, когда электроны распределены в соответствии с функцией $n(z, \varepsilon)$ (2), и положительным фоном $n_+(z)$ (1):

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \{w[n(z, \varepsilon)] - w[n_+(z)]\} dz, \quad (4)$$

где плотность полной энергии электронного газа $w[n(z, \varepsilon)]$ включает электростатическую, кинетическую, обменную и корреляционную энергии, а также градиентные поправки второго и четвертого порядка на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий. В работах [5, 12] приведены выражения для составляющих градиентного разложения плотности энергии и выявлено их влияние на значения поверхностной энергии различных металлов и сплавов в зависимости от вида приближений. В данной работе для обменно-корреляционных поправок на неоднородность мы использовали приближение Вашишты-Сингви (ссылки на оригинальные работы приведены, например, в [5, 12]).

При вычислении вклада от электрон-ионного взаимодействия был использован псевдопотенциал Ашкрофта [5]. В соответствии с работой [13] поправка σ_{ei} вычисляется следующим образом:

$$\sigma_{ei} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta V(z) \{n(z, \varepsilon) - n_+(z)\} dz, \quad (5)$$

где $\delta V(z)$ — величина, имеющая смысл среднего по плоскостям от суммы ионных псевдопотенциалов за вычетом потенциала однородного фона положительного заряда. С использованием методики, развитой в работах [5—12], для σ_{ei} мы получили следующее выражение:

$$\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \kappa) = \sigma_{ei}(\beta, \kappa) + \Delta\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) + \sigma_{ei}^E(\beta, \kappa) + \Delta\sigma_{ei}^E(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa), \quad (6)$$

где

$$\sigma_{ei}(\beta, \kappa) = \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta d_0 \exp(-\beta d_0 / 2)}{1 - \exp(-\beta d_0)} ch(\beta r_0) \right\} \times (n_0^2 - n_0 n_{S1} \exp(-\beta L)(1 - \exp(-\beta h)) - n_0 n_{S2}(1 - \exp(-\beta L))) + \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta h \exp(-\beta h / 2)}{1 - \exp(-\beta h)} ch(\beta r_{S1}) \right\} (1 - \exp(-\beta h)) \times$$

$$(2n_{S1}^2 - n_0 n_{S1} \exp(-\beta L) - n_0 n_{S2}(1 - \exp(-\beta L))) + \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta L \exp(-\beta L / 2)}{1 - \exp(-\beta L)} ch(\beta r_{S2}) \right\} (1 - \exp(-\beta L)) \times (2n_{S2}^2 - n_{S1} n_{S2}(1 - \exp(-\beta h)) - n_0 n_{S2}),$$

$$\Delta\sigma_{ei} = \frac{2\pi h}{\beta^2} \exp(-\beta h / 2) ch(\beta r_{S1})(1 - \exp(\beta \delta_1)) \times \{2n_{S1}^2 - n_0 n_{S1} \exp(-\beta L) - n_{S1} n_{S2}(1 - \exp(-\beta L))\} + \frac{2\pi L}{\beta^2} \exp(-\beta L / 2) ch(\beta r_{S2})(1 - \exp(\beta \delta_2)) \times \{2n_{S2}^2 - n_0 n_{S2} - n_{S1} n_{S2}(1 - \exp(-\beta h))\} + 2\pi (n_{S1}^2 h \delta_1^2 + n_{S2}^2 L \delta_2^2 \exp(-\beta h)),$$

$$\sigma_{ei}^E(\beta, \kappa) = \frac{4\pi N}{\beta^3} \left\{ \frac{\beta n_0 d_0 \exp(-\beta(d_0 / 2 + L))}{1 - \exp(-\beta d_0)} ch(\beta r_0) - n_0 \exp(-\beta L) + n_{S2} L \beta \exp(-\beta L / 2) ch(\beta r_{S2}) - n_{S2}(1 - \exp(-\beta L)) - n_{S1}(\exp(\beta h) - 1) + n_{S1} h \beta \exp(\beta h / 2) ch(\beta r_{S1}) \right\},$$

$$\Delta\sigma_{ei}^E = \frac{4\pi n_{S1} N h}{\beta^2} \exp(\beta h / 2) ch(\beta r_{S1})(\exp(\beta \delta_1) - 1) + \frac{4\pi n_{S2} N L}{\beta^2} \exp(-\beta L / 2) ch(\beta r_{S2})(\exp(\beta \delta_2) - 1) - 4\pi N (n_{S1} h \delta_1^2 \exp(\beta h) + n_{S2} L \delta_2^2).$$

В выражении (6) параметры, относящиеся к бинарному сплаву, обозначены индексом «0», к приповерхностным слоям — «S_i» (i = 1, 2). Для алюминий-литиевых сплавов состава Al_xLi_{1-x} межплоскостные расстояния $d_0 = x d_{Al} + (1-x) d_{Li}$, $d_{S1} = x_{S1} d_{Al} + (1-x_{S1}) d_{Li}$, радиусы обрезания псевдопотенциала:

$$r_0 = \left(\frac{x Z_{Al} r_{Al}^3 + (1-x) Z_{Li} r_{Li}^3}{x Z_{Al} + (1-x) Z_{Li}} \right)^{1/3},$$

$$r_{Si} = \left(\frac{x_{Si} Z_{Al} r_{Al}^3 + (1-x_{Si}) Z_{Li} r_{Li}^3}{x_{Si} Z_{Al} + (1-x_{Si}) Z_{Li}} \right)^{1/3},$$

где $Z_{Al} = 3$ и $Z_{Li} = 1$ — заряды ионов алюминия и лития соответственно.

С использованием метода, изложенного в работе [14], и методики, развитой в наших работах

[5—12], для σ_{ii} нами было получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} = & \sqrt{3} \frac{Z_0^2}{c_0^3} \exp\left(-\frac{4\pi d_0}{\sqrt{3}c_0}\right) + \\ & 2\sqrt{3} \frac{Z_{s2}^2}{c_{s2}^3} \exp\left(-\frac{4\pi(L-2\delta_2)}{\sqrt{3}c_{s2}}\right) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{s2}}\right)) + \quad (7) \\ & 2\sqrt{3} \frac{Z_{s1}^2}{c_{s1}^3} \exp\left(-\frac{4\pi(h-2\delta)}{\sqrt{3}c_{s1}}\right) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{s1}}\right)) - \\ & 2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{s2}}{(c_0 c_{s2})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0}{c_0} + \frac{L-2\delta_2}{c_{s2}}\right)\right) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{s2}}\right)) \\ & - 2\sqrt{3} \frac{Z_{s1} Z_{s2}}{(c_{s1} c_{s2})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{h-2\delta_1}{c_{s1}} + \frac{L-2\delta_2}{c_{s2}}\right)\right) \times \\ & (1 - \exp\left(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{s2}}\right)) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{s1}}\right)) - \\ & 2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{s1}}{(c_0 c_{s1})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0 + L/2}{c_0} + \frac{h-2\delta_1 + L/2}{c_{s1}}\right)\right) \times \\ & \times (1 - \exp\left(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{s1}}\right)), \end{aligned}$$

где c — расстояние между ближайшими атомами в плоскости, параллельной поверхности бинарного сплава: $c_0 = x c_{Al} + (1-x) c_{Li}$, $c_{s1} = x_{s1} c_{Al} + (1-x_{s1}) c_{Li}$.

В результате полная поверхностная энергия бинарного сплава $\sigma(\beta, \delta_i, \kappa)$ как функция вариационных параметров определяется суммой вкладов, задаваемых выражениями (4)—(7), с плотностью электронного распределения $n(z, \epsilon)$ из (2). В соответствии с методом функционала электронной плотности значения вариационных параметров β_{min} , $\delta_{min}^{1,2}$, κ_{min} , используемых при определении величины поверхностной энергии, находятся из условия ее минимальности [5]. В итоге величины β_{min} , $\delta_{min}^{1,2}$, κ_{min} приобретают явную функциональную зависимость от параметров n, r, Z, d, c, ϵ , характеризующих электронные свойства металлического сплава и его компонентов, симметрию поверхностной грани и адсорбционных слоев, диэлектрические свойства контактной среды, а также неявную зависимость друг от друга. Исходные параметры n, r, d, c для Al и Li рассчитываются с учетом симметрии кристаллической решетки этих металлов и приведены во многих справочниках, а также в нашей работе [5].

Другой важной энергетической характеристикой бинарного сплава является работа выхода электронов с его поверхности. Работа выхода определяется как минимальная энергия необходимая для удаления электрона из объема твердого

тела. Ее природа связана с существованием потенциального барьера вблизи поверхности металла. Величина работы выхода определяется разностью высоты потенциального барьера Φ_D и химического потенциала μ :

$$W(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) = \Phi_D - \mu. \quad (8)$$

Дипольный потенциальный барьер включает в себя следующие составляющие:

$$\Phi_D = \Phi_0(\beta) + \Phi_{ei}(\beta, \kappa) + \Phi_{ei}^\delta(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa),$$

где $\Phi_0(\beta)$ — дипольный потенциальный барьер на поверхности бинарного сплава в рамках модели «желе», $\Phi_{ei}(\beta, \kappa)$ — поправка на электрон-ионное взаимодействие при учете дискретного распределения заряда ионов в узлах кристаллической решетки бинарного сплава. При вычислении поправки к дипольному потенциальному барьеру на электрон-ионное взаимодействие Φ_{ei} использовался псевдопотенциал Ашкрофта [5]. Методика расчета работы выхода электронов подробно изложена в наших работах [5—7, 9—10, 12]. Выражения для составляющих дипольного потенциального барьера Φ_0 , Φ_{ei} и химического потенциала μ без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta = 0$) приведены в работах [5, 12].

Учет эффектов поверхностной релаксации атомов бинарного сплава приводит к дополнительной поправке к дипольному потенциальному барьеру $\Phi_{ei}^\delta(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa)$. Опуская громоздкие математические формулы для промежуточных расчетов, приведем лишь окончательное выражение:

$$\begin{aligned} \Phi_{ei}^\delta = & 4\pi n_{s1} h \delta_1 \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_1 - h/2))}{\Delta + 1 - \exp(-\beta(d_0 + L + h))} - 1 \right\} \\ & - \frac{4\pi n_{s1} \exp(\beta(\delta_1 - h/2))}{\beta^2 (\Delta + 1 - \exp(-\beta(d_0 + L + h)))} \times \\ & \{ \beta h \cosh(\beta r_{s1}) - 2 \exp(-\beta \delta_1) \sinh(\beta h/2) \} + \\ & 4\pi n_{s2} L \delta_2 \exp(-\beta h) \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_2 - L/2))}{\Delta + 1 - \exp(-\beta(d_0 + L + h))} - 1 \right\} \\ & - \frac{4\pi n_{s2} \exp(-\beta h) \exp(\beta(\delta_2 - L/2))}{\beta^2 (\Delta + 1 - \exp(-\beta(d_0 + L + h)))} \times \\ & \{ \beta L \cosh(\beta r_{s2}) - 2 \exp(-\beta \delta_2) \sinh(\beta L/2) \}. \end{aligned}$$

Значения параметров $\beta, \delta_1, \delta_2$ и κ , от которых в соответствии с приведенными выше выражениями также зависит величина работы выхода (8), определялись из условия минимума полной поверхностной энергии бинарного сплава (3).

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для расчетов концентрационной зависимости поверхностной сегрегации $x_s(x)$, параметров релаксации поверхности δ_1, δ_2 , величин поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности по изложенной выше методике нами была разработана программа на языке C++ с использованием пакета Visual Studio 2012. Минимизация полной поверхностной энергии (3) осуществлялась по методу Хука-Дживса [5]. Сначала коротко рассмотрим рассчитанные нами зависимости основных поверхностных и энергетических характеристик от величины диэлектрической проницаемости ϵ контактной среды для чистых металлов Al и Li. Изучение данных закономерностей необходимо для полноценного понимания изменений характеристик поверхности бинарного сплава из этих металлов под влиянием контактной среды.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости поверхностных характеристик (параметра падения электронной плотности β и параметра абсолютной релаксации приповерхностной ионной плоскости δ_1) Al и Li от диэлектрической проницаемости ϵ контактной среды. На кривых параметра β имеется выраженный максимум, а на кривых δ — минимум при значениях $\epsilon = 1.5\text{—}2$ отн. ед. для Al и $\epsilon = 6\text{—}7$ для Li.

Поведение параметра падения электронной плотности β с изменением значений диэлектрической проницаемости среды обсуждалось ранее в теоретических работах других авторов. Напр., Кобелев А. В. и др. в своей работе [15] аналитиче-

ски показали, что параметр β имеет выраженный максимум при $\epsilon = 8\text{—}9$ отн. ед. для всех металлов. В рамках модели «желе» они получили следующее выражение для данной зависимости: $A\beta^4 + B\beta^2 + C = 0$, где A, B, C — функции ϵ и n_+ (см. формулу (1)). Учет электрон-ионных и ион-ионных взаимодействий ионов кристаллической решетки приводит к смещению максимума в область более низких значений ϵ . Таким образом, наши расчеты параметра падения электронной плотности контакта поверхности металла с диэлектрической средой согласуются с классическими работами по исследованию электронного распределения поверхности металлов в рамках метода функционала электронной плотности. Напротив, в работах Созаева В. А. и др. [2—3, 16] были получены монотонные зависимости значений параметра β некоторых металлов и сплавов с ростом диэлектрической проницаемости контактной среды.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости энергетических характеристик (поверхностной энергии σ и работы выхода электронов с поверхности W) Al и Li от диэлектрической проницаемости ϵ контактной среды. На всех кривых имеется выраженный минимум (минимум σ при $\epsilon \approx 2$ отн. ед., минимум W при $\epsilon \approx 2$ для Al и $6\text{—}7$ для Li). Диапазон образования минимума работы выхода соответствует диапазону максимума параметра β , поскольку основной вклад в работу выхода W дает дипольный потенциальный барьер $\Phi_0(\beta) = 4\pi n_0/\beta^2$ (см. формулу (8) и др. наши работы [5, 12, 17]). В то время как зависимость σ от β и ϵ имеет более сложный характер и поведение

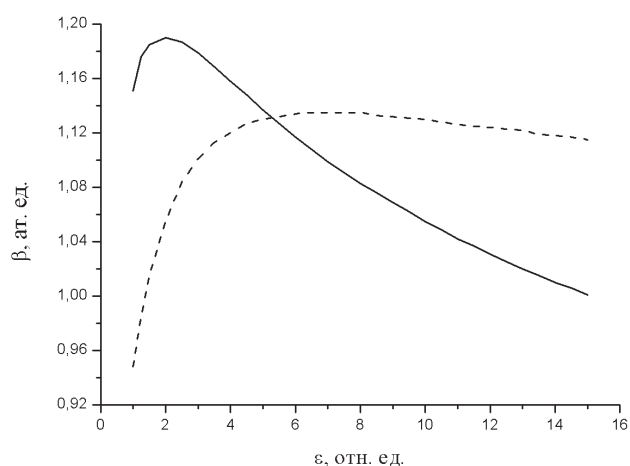


Рис. 2. Зависимости параметра падения электронной плотности от диэлектрической проницаемости контактной среды для плотноупакованных граней алюминия (сплошная кривая) и лития (штриховая кривая)

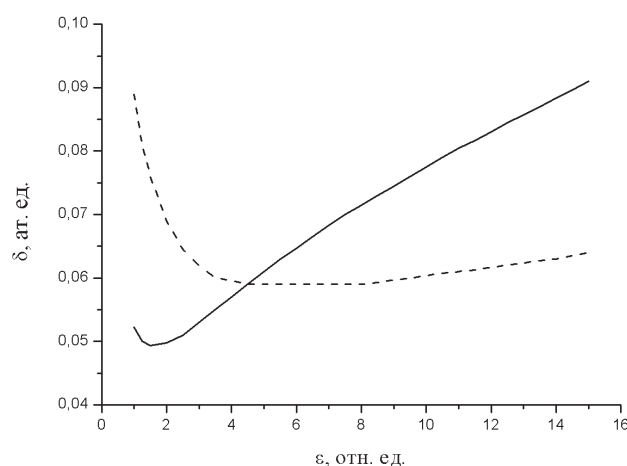


Рис. 3. Зависимости параметра абсолютной релаксации приповерхностной ионной плоскости от диэлектрической проницаемости контактной среды для плотноупакованных граней алюминия (сплошная кривая) и лития (штриховая кривая)

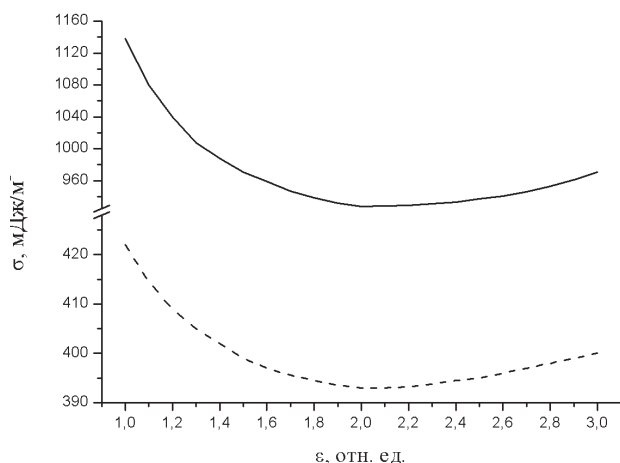


Рис. 4. Зависимости поверхностной энергии от диэлектрической проницаемости контактной среды для плотноупакованных граней алюминия (сплошная кривая) и лития (штриховая кривая)

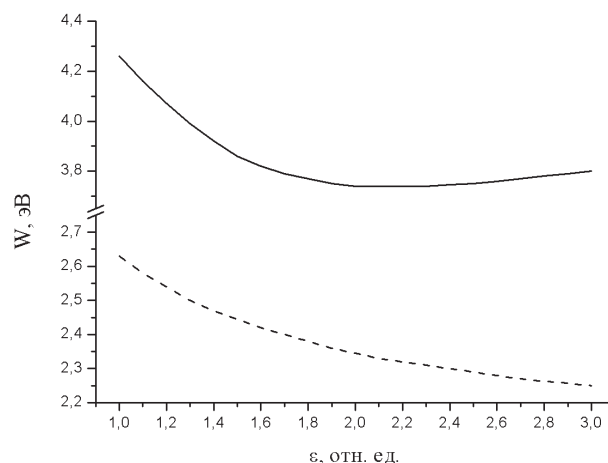


Рис. 5. Зависимости работы выхода электронов от диэлектрической проницаемости контактной среды для плотноупакованных граней алюминия (сплошная кривая) и лития (штриховая кривая)

поверхностной энергии σ с ростом значений диэлектрической проницаемости ε во многом зависит от типа используемых поправок к плотности энергии электронного газа и точности их учета. Например, в работах Созаева В. А. и др. [2—3, 16] минимума в поверхностной энергии не было выявлено вообще, и σ монотонно уменьшается с ростом ε . Однако в работе Вакилова А. Н. и др. [18] по расчету адгезионных характеристик контакта двух металлов с зазором из диэлектрика минимум поверхностной энергии выявляется и соответствует максимуму энергии адгезии двух металлов при $\varepsilon = 1.5\text{—}3$ отн. ед.

В табл. приведены основные поверхностные (параметры β , δ_1 , δ_2 , поверхностная концентрация x_{S1}) и энергетические (σ , W) характеристики алюминиево-литиевых сплавов эквиатомного состава ($x = 0.5$), рассчитанные нами для разных значений диэлектрической проницаемости контактной среды: $\varepsilon = 1$ (вакуум), $\varepsilon \approx 1.4$ (сжиженные бутадиев, бутан, пропан), $\varepsilon \approx 2$ (н-гексан, н-гептан, циклогексан, керосин, бензин, бензол, толуол, нефтяные масла, бутадиевый каучук), $\varepsilon \approx 3$ (гексахлорбутадиев, вазелин, кварцевые стекла). Сопоставление расчетных значений параметров x_{S1} и x показывает, что для всех рассмотренных нами значений ε имеют место эффекты поверхностной сегрегации с накоплением в поверхностном слое атомов лития ($1 - x_{S1} > x$). Причем с увеличением значений диэлектрической проницаемости контактной среды эффекты поверхностной сегрегации в сплаве увеличиваются. Таким образом, поверхностно-активным компонентом в алюминиево-литиевых сплавах всегда является литий. Результаты наших расчетов

подтверждаются экспериментальными данными о наличии эффекта поверхностной сегрегации в алюминиево-литиевых сплавах разных концентраций с выходом на поверхность атомов лития [1].

Учет эффектов решеточной релаксации поверхности показывает, что для всех рассмотренных нами значений ε в алюминиево-литиевых сплавах наблюдается расширение приповерхностных межплоскостных расстояний ($\delta_1 > 0$, $\delta_2 > 0$) по сравнению с объемным значением d_0 . Учет этих эффектов одновременно обуславливает незначительное изменение значений параметра поверхностной сегрегации x_S в сторону уменьшения концентрации поверхностно-активного компонента на поверхности сплава. Например, для $\varepsilon = 1$ значения $1 - x_{S1} = 0.70$ (без учета поверхностной релаксации) и 0.69 (с учетом поверхностной релаксации). Сами эффекты поверхностной релаксации (параметры δ_1 , δ_2) оказываются малочувствительными к изменению значений диэлектрической проницаемости ε .

В целом в алюминиево-литиевых сплавах для поверхностных и энергетических характеристик нами выявлены те же тенденции с изменением значений диэлектрической проницаемости среды, которые наблюдаются и в чистых металлах. Так, при низких значениях ε (как правило, это неполярные гидрофобные органические жидкости или газообразные вещества) параметр β монотонно увеличивается с ростом значений диэлектрической проницаемости, достигая максимума при $\varepsilon > 2$. Работа выхода электронов с ростом ε монотонно уменьшается, а поверхностная энергия имеет выраженный минимум в области $\varepsilon = 1.5\text{—}2$ отн. ед.

Таблица. Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик бинарного сплава Al_xLi_{1-x} эквиатомного состава для разных значений диэлектрической проницаемости среды

ϵ	$1-X_s$	$\beta, \text{Å}$	$\delta, \text{Å}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$W, \text{эВ}$
1	0.5	0.56	0	745	4.47
	0.5	0.55	0.02	737	3.95
	0.70	0.58	0	672	4.25
	0.69	0.57	0.01	671	4.06
1.4	0.5	0.59	0	707	4.18
	0.5	0.57	0.02	700	3.69
	0.71	0.60	0	635	3.97
	0.70	0.60	0.01	634	3.76
2	0.5	0.60	0	706	4.08
	0.5	0.58	0.02	698	3.58
	0.72	0.61	0	629	3.84
	0.72	0.61	0.01	628	3.62
3	0.5	0.59	0	743	4.06
	0.5	0.58	0.02	732	3.52
	0.76	0.62	0	649	3.70
	0.75	0.62	0.01	648	3.50

На рис. 6 приведены концентрационные зависимости поверхностной энергии для плотноупакованной грани алюминиево-литиевых сплавов в богатой алюминиевой области ($x > 0.5$), рассчитанные нами при разных значениях диэлектрической проницаемости контактной среды. Квадратик соответствует экспериментальному значению поверхностной энергии для Al (111) [19], линии —

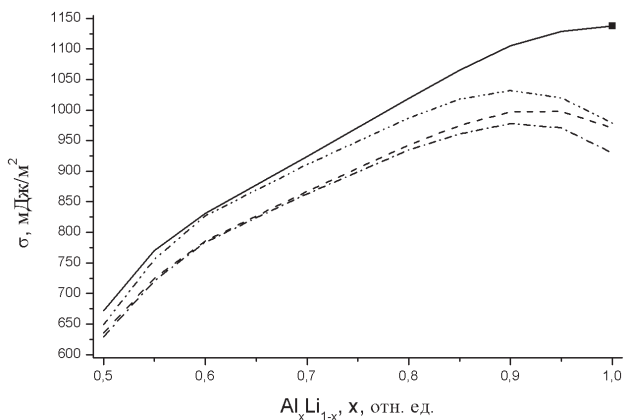


Рис. 6. Концентрационные зависимости поверхностной энергии σ сплавов Al_xLi_{1-x} , рассчитанные для значений $x > 0.5$

расчетным (сплошная — для случая с $\epsilon = 1$, штриховая — $\epsilon \approx 1.4$, штрихпунктирная — $\epsilon \approx 2$ и штрих-дупунктирная — $\epsilon \approx 3$). Поведение концентрационной зависимости поверхностной энергии с ростом значений диэлектрической проницаемости ϵ для сплавов Al-Li аналогично таковому для чистых металлов — имеется выраженный минимум при $\epsilon = 1.5$ —2 отн. ед., при больших значениях ϵ поверхностная энергия монотонно возрастает. Однако практическое значение имеют лишь контактные среды с небольшими значениями диэлектрической проницаемости, которые приведены в таблице. Как видно из рис. 6, в диапазоне $1 < \epsilon < 3$ имеет место небольшое понижение значений поверхностной энергии для всех концентраций x бинарного сплава Al_xLi_{1-x} .

На рис. 7 приведены концентрационные зависимости работы выхода электронов с наиболее плотноупакованной поверхности алюминиево-литиевых сплавов, рассчитанные нами при разных значениях диэлектрической проницаемости контактной среды. Квадратик соответствует экспериментальному значению для Al (111) [19], линии —

ховая — $\epsilon \approx 1.4$, штрихпунктирная — $\epsilon \approx 2$ и штрих-дипунктирная — $\epsilon \approx 3$); пунктирная линия — результаты расчета авторов работ [2—3, 16] при $\epsilon = 1$. При небольших значениях диэлектрической проницаемости контактной среды ($\epsilon < 3$ отн. ед.) работа выхода электронов с поверхности бинарного сплава Al-Li монотонно убывает с ростом ϵ , что также соответствует поведению работы выхода для чистых металлов Al и Li. Аналогичная зависимость работы выхода электронов от величины относительной диэлектрической проницаемости была получена в работах [2—3, 16], но с более низкими значениями самой работы выхода.

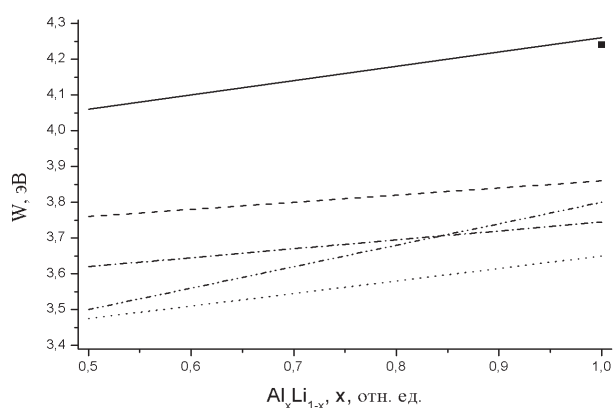


Рис. 7. Концентрационные зависимости работы выхода электронов W сплавов Al_xLi_{1-x} , рассчитанные для значений $x > 0.5$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках метода функционала электронной плотности на основе построенной нами обобщенной модели поверхностной сегрегации проведены расчеты поверхностных и энергетических характеристик алюминий-литиевых сплавов и отдельных металлов (Al, Li) с учетом диэлектрических свойств контактной среды. В бинарных сплавах Al_xLi_{1-x} для всех рассмотренных нами концентраций ($x > 0.5$) выявлены эффекты поверхностной сегрегации с выходом на поверхность атомов лития. Получены и проанализированы концентрационные зависимости эффектов поверхностной сегрегации и релаксации, параметра падения электронной плотности, поверхностной энергии и работы выхода электронов от диэлектрической проницаемости контактной среды ($\epsilon \leq 3$). Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик алюминий-литиевых сплавов находятся в соответствии с экспериментальными данными и могут найти практическое применение в микро-

и наноэлектронике, химической и авиационной промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульга А. В. // «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010», сборник научных трудов, Москва, МИФИ, 2010, т. 2, с. 24—29.
2. Граневский С. Л., Далакова Н. В., Кашежев А. З. и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, 2009, № 6, с. 149—153.
3. Созаев В. А., Чернышова Р. А. // *Письма в ЖТФ*, 2005, т. 31, № 10, с. 1—4.
4. Илларионов Э. И., Колобнев Н. И., Горбунов П. З. *Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике*. Москва, Наука, 2001, 192 с.
5. Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Матвеев А. В., Прудников В. В. *Теоретические модели и методы в физике поверхности*. Учеб. Пособие. Омск: Омский госуниверситет, 2005, 212 с.
6. Матвеев А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 3, с. 358—376.
7. Матвеев А. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013, № 8, с. 75—85.
8. Матвеев А. В. // *Вестник Омского университета*, 2013, № 4, с. 91—101.
9. Матвеев А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 3, с. 289—304.
10. Матвеев А. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2011, № 1, с. 97—103.
11. Матвеев А. В. // *Вестник Омского университета*. 2011. № 2. С. 62—69.
12. Матвеев А. В. *Моделирование адсорбции металлов*, сборник научных статей. Издательский Дом «LAP LAMBERT Academic Publishing», Германия, 2012, 152 с.
13. Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф. // *Физика металлов и металловедение*, 1978, т. 45, № 1, с. 25—32.
14. Ferrante J., Smith J. R. // *Surf. Sci.*, 1973, vol. 38, № 1, p. 77—92.
15. Кобелева Р. М., Кобелев А. В., Кузема В. Е. и др. // *Физика металлов и металловедение*, 1976, № 3, с. 493—498.
16. Созаев В. А., Лошицкая К. П., Чернышова Р. А. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2005, № 9, с. 104—108.
17. Матвеев А. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2009, № 8, с. 81—87.
18. Вакилов А. Н., Прудников В. В. // *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1991, № 12, с. 72—75.
19. *Физические величины, справочник*, под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. Москва, Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.

ABOUT INFLUENCE OF DIELECTRIC PROPERTIES OF THE MEDIUM ON SURFACE CHARACTERISTICS OF ALUMINUM-LITHIUM ALLOYS

©2014 A. V. Matveev

Omsk State University named after F. M. Dostoevsky 644077, Omsk, Mira av., 55 A
matav@mail.ru

Abstract. The density functional method modeling of the atom segregation has been made and the self-consistent calculation of the shift of near-surface ionic planes, the surface energy and the electron work function on the surface of aluminum-lithium alloys has been carried out taking into account effects of the surface segregation. Influence of dielectric properties of the contact medium onto the surface and energy characteristics of the alloys with different concentrations has been investigated.

Keywords: segregation, alloy, aluminum, lithium, modeling, density functional.

REFERENCES

1. Shul'ga A. V. «*Nauchnaya sessiya NIYaU MIFI-2010*», sbornik nauchnykh trudov, Moscow, MIFI, 2010, vol. 2, pp. 24—29.
2. Granevskii S. L., Dalakova N. V., Kashezhev A. Z. i dr. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Vakuum, chistye materialy, sverkhprovodniki*, 2009, no. 6, pp. 149—153.
3. Sozaev V. A., Chernyshova R. A. *Pis'ma v ZhTF*, 2005, vol. 31, no. 10, pp. 1—4.
4. Illarionov E. I., Kolobnev N. I., Gorbunov P. Z. *Alyuminievye splavy v aviakosmicheskoi tekhnike*. Moscow, Nauka Publ., 2001, 192 p.
5. Vakilov A. N., Mamonova M. V., Matveev A. V., Prudnikov V. V. *Teoreticheskie modeli i metody v fizike poverkhnosti*. Ucheb. Posobie. Omsk: Omskii gosuniversitet, 2005, 212 p.
6. Matveev A. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2012, vol. 14, no. 3, pp. 358—376.
7. Matveev A. V. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, no. 8, pp. 75—85.
8. Matveev A. V. *Vestnik Omskogo universiteta*, 2013, no. 4, pp. 91—101.
9. Matveev A. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 289—304.
10. Matveev A. V. *J. of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, vol. 1, pp. 97—103.
11. Matveev A. V. *Vestnik Omskogo universiteta*, 2011, no. 2, pp. 62—69.
12. Matveev A. V. *Modelirovanie adsorbtsii metallov, sbornik nauchnykh statei*. Izdatel'skii Dom «LAP LAMBERT Academic Publishing», Germaniya, 2012, 152 p.
13. Kobeleva R. M., Gel'chinskii B. R., Ukhov V. F. *The Physics of Metals and Metallography*, 1978, vol. 45, no. 1, pp. 25—32.
14. Ferrante J., Smith J. R. *Surf. Sci.*, 1973, vol. 38, no. 1, p. 77—92.
15. Kobeleva R. M., Kobelev A. V., Kuzema V. E. i dr. *The Physics of Metals and Metallography*, 1976, no. 3, pp. 493—498.
16. Sozaev V. A., Loshitskaya K. P., Chernyshova R. A. *J. of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2005, no. 9, pp. 104—108.
17. Matveev A. V. *J. of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2009, no. 8, pp. 81—87.
18. Vakilov A. N., Prudnikov V. V. *Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces*, 1991, no. 12, pp. 72—75.
19. *Fizicheskie velichiny: spravochnik*, in Grigor'ev I. S., Meilikhov E. Z. (Ed.) Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991, 1232 p.

Matveev Aleksandr Viktorovich — к. ф.-м. н., доцент кафедры прикладной и медицинской физики, Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского; тел.: +7 (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru

Matveev Alexander V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of Applied and Medical Physics Department, Omsk F. M. Dostoevsky State University; ph.: (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

©2014 Г. И. Лазоренко, А. С. Каспржицкий, В. А. Явна

*Ростовский государственный университет путей сообщения, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного
Ополчения, 2, 344038 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: glazorenko@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.10.2014 г.

Аннотация: Данная работа посвящена созданию метода определения пластичности глинистых грунтов методом инфракрасной спектроскопии. Исследованы образцы моно- и полиминерального грунта различной влажности. Полученные результаты сопоставлены с результатами определения диапазона пластичности, полученными стандартными российскими и международными методами. Установлена корреляция между консистенцией глинистого грунта, при которой он проявляет свои пластические свойства, и положением наиболее интенсивных линий в ИК спектрах поглощения. Показана возможность определения параметров пластичности глинистых грунтов по данным инфракрасной спектроскопии с более высокой точностью, по отношению к существующим стандартным методам.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия; теория функционала плотности; глинистые грунты; предел текучести; предел пластичности; число пластичности.

ВВЕДЕНИЕ

Для выбора рациональных технологических процессов при производстве земляных работ, правильного подбора рабочего оборудования строительных машин, обеспечения прочности и долговечности земляного полотна железных и автомобильных дорог требуется совершенствование инженерно-геологических методов исследований, комплексное обоснование и достоверность определения физических и физико-механических характеристик грунтов.

Одним из важнейших показателей, широко используемым при классификации связанных грунтов и определении их расчетных параметров, является пластичность. В практике инженерно-геологических исследований в качестве показателей пластичности используются значения влажностей, соответствующих переходу грунта из твердого состояния в пластичное (влажность на границе раскатывания — W_p [1, 2], или Plastic limit — PL [3]) и из пластичного состояния в текучее (влажность на границе текучести — W_L [1, 2], или Liquid limit — LL [3]). Интервал влажности между пределами

пластичности и текучести характеризуется числом пластичности, или Plasticity index — PI [3], которое используется как классификационный показатель грунта.

Методы определения параметров W_p и W_L в РФ регламентированы ГОСТ 5180—84. Согласно требованиям этого стандарта, влажность на границе текучести соответствует состоянию, при котором подготовленная грунтовая паста обеспечивает погружение в нее балансирующего конуса установленных размеров и массы. В международном стандарте ISO/TC 17892—12:2004 также используется конус, но с другими параметрами и глубиной погружения, в стандарте ASTM D 4318—10 — прибор и методика А. Казагранде. При этом последний основан на установлении взаимосвязи между влажностью образца грунта и количеством ударов чаши с грунтовой пастой о резиновое основание, необходимых для устранения сделанного на образце продольного углубления. Между методами также имеются различия в размере анализируемых фракций. Измерение нижнего предела пластичности, в соответствии с существующими стандар-

тами, проводится по одинаковой методике, где величина W_p определяется как влажность раскатываемой в жгут грунтовой пасты, при которой она теряет свою связность и начинает распадаться на отдельные фрагменты установленного размера. Определенные различия методов измерения величины W_p заключаются лишь в размерах анализируемой фракции, а также допущении к использованию специального устройства для раскатывания грунта в жгут.

Существующие на сегодняшний день направления оценки пластичности грунтов, основывающиеся на традиционных методах [1—3], достаточно трудоемки, характеризуются низкой надежностью получаемых результатов и не всегда объективны в силу неоднозначности методик. Так, недостатком стандартных методов в части определения величины W_p является высокая трудоемкость процесса многократного раскатывания жгутов исследуемого грунта ручным способом, а также низкая надежность получаемых результатов из-за невозможности точного контроля за измерением размеров раскатываемых жгутов. Разные экспериментаторы могут производить различные усилия раскатывания, что обуславливает субъективный характер получаемых значений W_p . Кроме того, поверхность и середина образца, раскатанного в жгут, могут иметь различную влажность, что впоследствии приведет к ошибкам в определении границы раскатывания. Применение устройств для раскатывания грунта в жгут зачастую дает более низкие значения W_p по сравнению с ручным способом.

При определении параметра W_L , на достоверность результатов измерений существенно влияет скорость погружения балансирующего конуса в грунтовую пасту. Балансирный конус, падающий на образец грунтовой пасты, оказывает на него воздействие ударного характера, завышающее величину показателя текучести, особенно в глинах с повышенной влажностью на границе текучести. При этом достаточно сложно реализовать указанное в данном методе условие погружение конуса (на глубину 10 мм в течение 5 с). Недостатком метода также является необходимость подбора влажности грунта, при которой выполняется предложенное условие перехода его в текучее состояние, путем подготовки неопределенного количества проб. Особенностью метода А. Казагранде является его трудоемкость и зависимость результатов измерений от человеческого фактора. Последнее обстоятельство обусловлено сложностью обеспечить одинаковую силу и скорость встряхивания

чаши с образцом грунта, а также длительными сроками испытаний. Кроме того необходимо проводить испытания над неопределенным количеством проб пока не будет достигнута искомая консистенция грунта.

Кроме стандартных методов определения показателей пластичности глинистых грунтов, традиционно используемых в инженерных изысканиях, известны также другие методы [4—9], ряд из которых основан на использовании различных эмпирических зависимостей. Рассматриваемые методы также имеют недостатки, поскольку предлагаемые в них уравнения взаимосвязи W_p и W_L с различными параметрами имеют статистический характер и не могут распространяться на глинистые грунты другого состава и генезиса, т. к. пластичность глин в значительной степени определяется их минеральным, химическим и гранулометрическим составом.

Таким образом, целью настоящей работы является развитие новых, удовлетворяющих практику строительства, эффективных подходов достоверного анализа основных характеристик связных грунтов. Их можно строить на основе современных физических методов, позволяющих изучать структурные особенности веществ и их фазовые состояния. В данной работе эта задача решается с использованием метода инфракрасной спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования

В качестве объекта исследования был выбран полиминеральный глинистый грунт, взятый с участка земляного полотна железной дороги с координатой 45 км 800 м на перегоне Лихая — Морозовская Северо-Кавказской железной дороги — филиала ОАО «Российские железные дороги», а также один из наиболее распространенных породообразующих глинистых минералов — каолинит $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ (Глуховецкое месторождение, Украина). Выбор последнего обусловлен существенной зависимостью физических характеристик грунтов от их минерального состава, где наиболее активными компонентами, определяющими характерные черты поведения грунта в целом, являются именно глинистые минералы.

Особенности выполненных рентгеноструктурных исследований

Рентгенофазовые исследования выполнены при помощи дифрактометра Ultima-IV фирмы Rigaku (Япония) в университете ИГЕМ РАН г. Мо-

сква. Результаты исследования детально изложены в [10].

Количественный фазовый анализ выполнен методом полнопрофильной подгонки дифрактограмм от неориентированных препаратов в программном продукте RockJock [11]. В качестве внутреннего эталона использовался хорошо окристаллизованный цинкит (ZnO — 10%). Введение внутреннего эталона является необходимой мерой при исследованиях аморфизированных и плохоокристаллизованных фаз. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при количественном анализе многокомпонентных минеральных образцов и природных ассоциаций [12, 13]. Метод является модифицированным методом Ритвельда [14] и метода RIR [15]. Получены следующие концентрации минералов ассоциации: кальцит — 0.01; иллит — 0.20; каолинит — 0.07; каолинит-сметит — 0.12; кварц — 0.31; альбит — 0.07; доломит — следы; иллит-сметит — 0.17 и сметит — 0.05.

Особенности экспериментальных и теоретических исследований и их результаты

Экспериментальные исследования выполнены с помощью ИК-Фурье спектрометра ALPHA фирмы Bruker Optics (Bruker Optik GmbH, Germany) методом нарушенного полного внутреннего отражения. Исследованы образцы полиминерального глинистого грунта и пороодообразующего минерала группы каолинита разной влажности, предварительно размельченные в фарфоровой ступке и просеянные через сито 1 мм в воздушно-сухом состоянии. Инфракрасные спектры сняты в среднем инфракрасном диапазоне от 500 до 4000 cm^{-1} с использованием программного обеспечения OPUS. Исследована естественная поверхность образца, нанесенного на кристалл селенида цинка ($ZnSe$), площадь контакта с поверхностью кристалла составила 19.6 mm^2 . Съемка инфракрасных спектров выполнена с использованием модуля ALPHA-E. Режим съемки: разрешение — 2 cm^{-1} , каждый спектр получался усреднением 25 сканов. Данные параметры съемки выбраны в качестве компромиссных, поскольку они, с одной стороны, позволяют изучать тонкую структуру спектра и, с другой стороны, обеспечивают сохранение заданной влажности образца в процессе измерения. Показатели пластичности исследуемых образцов определялись по стандартным методикам, изложенным в [1, 3]. Результаты исследований представлены на рис. 1, 2. На рис. 1 представлены фрагменты ИК-спектров

каолинита и полиминерального глинистого грунта в интервале значений волнового числа 800—1200 cm^{-1} в воздушно-сухом состоянии. Из сравнения экспериментальных спектров исследованных образцов можно сделать вывод о том, что положения основных линий хорошо совпадают. Основное отличие спектра полиминерального грунта от спектра каолинита — большая ширина линий спектра полиминерального грунта, которая может быть связана с вкладом колебаний атомов кристаллических структур других минералов, входящих в его состав. Для интерпретации полученных экспериментальных данных выполнен теоретический расчет инфракрасного спектра глинистой составляющей на примере каолинита.

Расчеты выполнены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М. В. Ломоносова в программном пакете NWChem в рамках теории функционала плотности [16]. Колебательные спектры рассчитаны в обобщенном градиентном приближении (GGA) с потенциалом RPBE с разложением блоховских функций электронов по базису плоских волн с энергией отсечки равной 600 эВ. Для генерации k-точек был использован метод Монкхорста-Пака с сеткой размерностью $3 \times 1 \times 1$.

Сравнение экспериментальных и теоретических спектров позволяет определить основные типы колебаний атомов в решетке. Анализ спектра (рис. 1) показывает, что появления полос поглощения в области 1000...1100 cm^{-1} обусловлено валентными колебаниями атомов группы Si-O и деформационными колебаниями атомов группы O-H гидроситового слоя. К ним можно отнести наиболее интенсивные линии с волновыми числами 1007

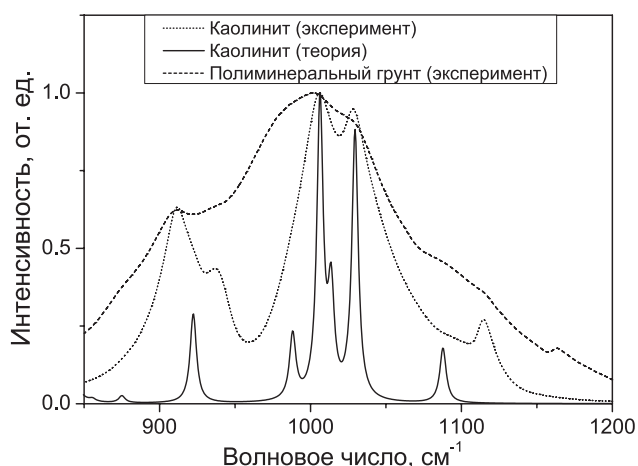


Рис. 1. Инфракрасные спектры каолинита и полиминерального грунта в воздушно-сухом состоянии

и 1029 см^{-1} . Деформационные колебания ОН-групп алюмоокислородных октаэдров каолинита проявляются в области $900\text{...}960\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемая на ИК-спектре полиминерального образца широкая полоса в области $900\text{...}1100\text{ см}^{-1}$ обусловлена наличием в нем схожих по химическому составу минералов группы иллита, смешанослойных глинистых минералов и кварца, содержание которых по результатам количественного анализа составляет 20, 29 и 31 % соответственно. В частности, ИК-спектр α -кварца, по данным [17], содержит интенсивную полосу в области частот $1200\text{...}1100\text{ см}^{-1}$, сильные полосы около 530 и 460 см^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям тетраэдров кремнекислородного каркаса (O–Si–O и Si–O–Si), а также полосу дублета в области $830\text{...}750\text{ см}^{-1}$, относящуюся к колебаниям (Si–O–Si) колец из SiO_4 . По данным [18, 19] ИК-спектры монтмориллонита и иллита содержит интенсивную полосу в области частот $1200\text{...}900\text{ см}^{-1}$ с максимумом в области 1020 см^{-1} .

На рис. 2 приведено спектральное положение наиболее интенсивной линии спектра (с волновым числом 1007 см^{-1} , рис. 1) при изменении влажности образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты, приведенные на рис. 2, позволяют рассмотренный диапазон изменения влажности разделить на поддиапазоны, характеризующиеся одинаковым качественным поведением волнового числа наиболее интенсивной линии спектров рассмотренных объектов.

Поддиапазон до 19 % для каолинита и 8 % для полиминерального грунта характеризуется уменьшением волнового числа соответствующей линии в спектрах образцов. Эту закономерность можно интерпретировать через увеличение приведенной массы соответствующих осцилляторов за счет взаимодействия атомов глинистых частиц с адсорбированными на их поверхности молекулами воды. Дальнейшее увеличение влажности этих объектов до 28 % и 17 % соответственно приводит к началу заполнения порового пространства. При этом наблюдается более быстрое дальнейшее уменьшение волнового числа рассматриваемой линии, что может объясняться ростом взаимодействия атомов глинистых частиц с поровой водой и атомами соседних частиц. Этот вид взаимодействия приводит к образованию молекулярных структур, включающих фрагменты глинистых частиц и молекулы воды. На верхней границе этого диапазона влажность грунта соответствует пределу пластичности, определенному инженерными методами определения влажности на пределе раскатывания [1–3]. При этом для каолинита это значение влажности достаточно точно соответствует хорошо выраженному минимуму графика, в то время как для полиминерального грунта минимум графика не столь выражен, и наблюдается плавный переход из твердого состояния в пластичное в интервале влажностей 14–19 %. Такая закономерность может объясняться тем, что переход в пластичное состояние различных глинистых компонентов полиминерального грунта осуществляется при разных значениях влажности. Дальнейшее накопление воды до 47 % для каолинита и 27 % для поли-

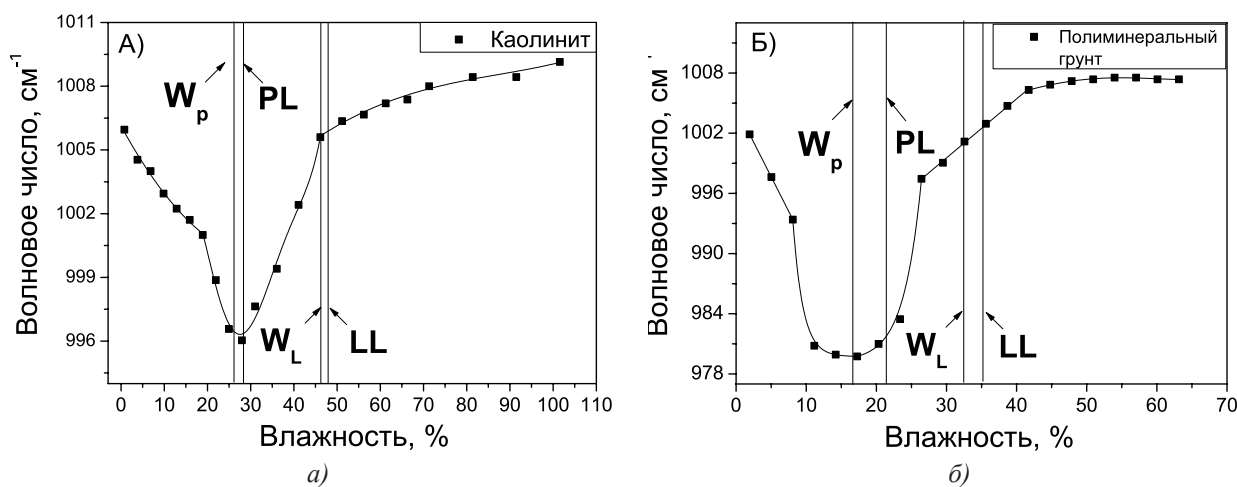


Рис. 2. Кривые зависимости волнового числа от влажности наиболее интенсивной линии ИК спектров каолинита (а) и полиминерального грунта (б)

минерального грунта приводит к уменьшению взаимодействия между атомами соседних глинистых частиц, что связано с разбуханием грунтов и экранировкой взаимодействия дополнительными слоями воды в поровом пространстве. В результате приведенная масса осцилляторов уменьшается, что приводит к увеличению волнового числа анализируемой линии спектра. Соответствующие диапазоны влажности относятся к области пластичности грунтов, а их верхние границы определяют значение влажности на границе текучести. В случае полиминерального грунта переход в текучее состояние характеризуется интервалом значений влажности от 27% до 45%, что, с точностью до взаимодействия глинистых частиц разного минерального состава, объясняется их последовательным переходом в текучее состояние. Так, верхняя граница этого поддиапазона влажностей хорошо согласуется со значением влажности на границе текучести 47% входящего в его состав каолинита. Дальнейшее накопление воды в текучем состоянии грунтов сказывается несущественно на взаимодействии атомов глинистых частиц между собой и с молекулами воды. В этом диапазоне влажностей волновое число линий спектра меняется незначительно.

На рис. 2А и 2Б приведены также результаты определения показателей пластичности различными стандартными методами [1, 3]. Сопоставление результатов измерений спектральных характеристик и результатов стандартных измерений позволяют отметить, что:

а) величина W_p для исследуемых образцов соответствует минимуму волнового числа в диапазоне изменения влажности 0—40% для каолинита и 0—25% для полиминерального грунта;

б) характерный излом кривой на рис. 2 (А), наблюдаемый выше W_p , совпадает с результатам стандартных измерений W_L . В случае полиминерального грунта на графике зависимости волнового числа от влажности выше W_p имеются два характерных излома, обусловленных плавным фазовым переходом грунта в текучее состояние, между которыми лежат значения W_L , полученные стандартными методами.

ВЫВОДЫ

1. Существующие на сегодняшний день методы определения показателей пластичности грунтов имеют ряд недостатков, главные из которых заключаются в значительной трудоемкости и длительности процесса измерений, а также в низкой

надежности получаемых результатов из-за невозможности точного контроля за состоянием, при котором грунт проявляет свои пластические свойства.

2. Физическим методом, позволяющим изучать структурные особенности связных грунтов и их фазовые состояния, является инфракрасная спектроскопия. Установлено, что существует корреляционная зависимость между консистенцией глинистого грунта, при которой он проявляет свои пластические свойства, и положением наиболее интенсивных полос поглощения на ИК спектрах, относящихся к валентным колебаниям Si-O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 5180—84 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик».
- ISO/TS 17892—12:2004 «Geotechnical investigation and testing — Laboratory testing of soil — Part 12: Determination of the Atterberg limits».
- ASTM D 4318—10 «Standard Test Method for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soil».
- Сокуров В. В., Ермолаева А. Н. // Известия ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева, 2008, № 250, с. 62.
- Пат. 2453840 (2009). РФ. 2012.
- Пат. 2289807 (2005) РФ. 2006.
- Barnes G. E. // *Appl. Clay Sci.*, 2013, vol. 80—81, p. 281.
- Haigh S. K., et al. // *J. Engineering Mechanics, Geotechnique*, 2013, vol. 63, № 6, p. 435.
- Al-Dahlaki M. H., Al-Sharify G. A. // *J. of Engineering and Development*, 2008, vol. 12, № 1, p. 107.
- Advanced Nano- and Piezoelectric Materials and their Applications / Editor by Parinov I. A. Nova Science Publ. Inc. New York, 2014, 203 p.
- Eberl D. D. User's guide to RockJock — A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U. S. Geological Survey Open-File Report, 2003, № 2003—78.
- Osacky M., Geramian M., Ivey D. G., Liu Q., Etsell T. H. // *Fuel*, 2013, vol. 113, p. 148
- Bristow T. F., Kennedy M. J., Morrison K. D., Mrofká D. D. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, vol. 90, p. 64.
- Rietveld H. M. // *J. Appl. Cryst.*, 1969, vol. 2, p. 65.
- Hubbard C. R., Evans E. H., Smith D. K. // *J. Appl. Cryst.*, 1976, vol. 9, p. 169.
- Воеводин В. В. и др. // *Открытые системы*, 2012, № 7, с. 36.
- Плюснина И. И. *Инфракрасные спектры минералов*. Москва МГУ, 1977, с. 175.
- Oinuma K., Hayashi H. // *The American Mineralogist*, 1965, vol. 50, p. 213.
- Fiore S., Cuadros J., Huertas F. *Bari: Digilabs*, 2010, p. 175.

APPLICATION OF IR SPECTROSCOPY TO DETERMINE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE MATERIALS BASED ON LAYERED ALUMINOSILICATE

©2014 G. I. Lazorenko, A. S. Kasprzhitskiy, V. A. Yavna

Rostov State Transport University, sq. Narodnogo Opolcheniya 2, 344038 Rostov-on-Don, Russia
e-mail: glazorenko@yandex.ru

Abstract. This work is devoted to studying the plasticity of clay. The samples of mono- and polymineral soils of different moistness are studied using the infra-red spectroscopy method; their plastic limits are determined according to standard Russian and international methods. Measured spectra are assigned via density functional theory (DFT) calculation of the vibrational spectra of minerals' clay component. A correlation between the clay soil consistency at which it shows its plastic properties and the positions of the most intensive absorption bands in IR spectra is discovered. A possibility to identify the parameters of clay soil plasticity from infra-red spectroscopy data is demonstrated, with higher speed and accuracy in comparison to available standard methods. The results can be used to determine the physical properties of clay soils and their classification, well as for the determination of rational technological schemes for the production of ceramic products.

Keywords: infrared spectroscopy; density functional theory; clay soils; liquid limit; plastic limit; plasticity index.

REFERENCES

1. GOST 5180—84 «Grunt. Metody laboratornogo opredeleniya fizicheskikh kharakteristik».
2. ISO/TS 17892—12:2004 «Geotechnical investigation and testing — Laboratory testing of soil — Part 12: Determination of the Atterberg limits».
3. ASTM D 4318—10 «Standard Test Method for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soil».
4. Sokurov V. V., Ermolaeva A. N. *Izvestiya VNIIG im. B. E. Vedeneeva*, 2008, no. 250, p. 62.
5. Kutergin V. N. Patent RF, no. 2453840, 2012.
6. Kondratenko V. A. Patent RF, no. 2289807, 2006.
7. Barnes G. E. *Appl. Clay Sci.*, 2013, vol. 80—81, p. 281. DOI: 10.1016/j.clay.2013.04.014
8. Haigh S. K., Vardanega P. J., Bolton M. D. *Geotechnique*, 2013, vol. 63, no. 6. p. 435. DOI: 10.1680/geot.11.P.123
9. Al-Dahlaki M. H., Al-Sharify G. A. *J. of Engineering and Development*, 2008, vol. 12, no.1, p. 107.
10. Parinov I. A. *Advanced Nano- and Piezoelectric Materials and their Applications*. New York, Nova Science Publ. 2014, 203 p.
11. Eberl D. D. *User's guide to RockJock — A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data*. U. S. Geological Survey Open-File Report, 2003, no. 2003—78, 47 p.
12. Osacky M., Geramian M., Ivey D. G., Liu Q., Etzell T. H. *Fuel*, 2013, vol. 113, p. 148. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.099
13. Bristow T. F., Kennedy M. J., Morrison K. D., Mrofká D. D. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, vol. 90, p. 64. DOI: 10.1016/j.gca.2012.05.006
14. Rietveld H. M. *J. Appl. Cryst.*, 1969, vol. 2, no. 2, p. 65. DOI: 10.1107/S0021889869006558
15. Hubbard C. R., Evans E. H., Smith D. K. *J. Appl. Cryst.*, 1976, vol. 9, no. 2, p. 169. DOI: 10.1107/S0021889876010807
16. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., and Opanasenko V. *Chapman & Hall/CRC Computational Science*, 2013, p. 283.
17. Plyusnina I. I. *Infrakrasnye spektry mineralov*. Moscow, MGU Publ., 1977, 175 p.
18. Hayashi H., Oinuma K. *The American Mineralogist*, 1965, vol. 50, p. 476.
19. Fiore S., Cuadros J., Huertas F. *Interstratified Clay Minerals: Origin and Geochemical Significance*. Bari, Digilabs, 2010, 175 p.

Явна Виктор Анатольевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики, Ростовский государственный университет путей сообщения; тел.: +7 (903) 4741403, e-mail: vay@rgups.ru

Yavna Victor A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the of Physics Department, Rostov State Transport University; ph.: +7 (903) 4741403, e-mail: vay@rgups.ru

Каспржицкий Антон Сергеевич — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Ростовский государственный университет путей сообщения; тел.: +7 (928) 7579539, e-mail: akasprzhitsky@yandex.ru

Kasprzhitskiy Anton S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Physics Department, Rostov State Transport University; ph.: +7 (928) 7579539, e-mail: akasprzhitsky@yandex.ru

Лазоренко Георгий Иванович — аспирант кафедры физики, Ростовский государственный университет путей сообщения; тел.: +7 (903) 4346867, e-mail: glazorenko@yandex.ru

Lazorenko Georgy I. — postgraduate student of the Physics Department, Rostov State Transport University; ph.: +7 (903) 4346867, e-mail: glazorenko@yandex.ru

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПЛОСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ — ВОЗДУХ

© 2014 В. А. Постников

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры; ул. Державина, 2, 86123 Макеевка, Украина
e-mail: postva@yandex.ru*

Поступила в редакцию 06.02.2014 г.

Аннотация. В работе представлен анализ изменения свободной энергии Гиббса ΔG при зародышеобразовании плоского кристалла из раствора на межфазной границе жидкость — воздух. На примере нафталина определены критические размеры l_c , h_c зародыша кристалла и работа A_c его образования. Проанализированы условия образования кристаллических зародышей в зависимости от концентрационного и температурного факторов.

Ключевые слова: свободная энергия Гиббса, поверхностное натяжение, зародышеобразование кристалла, антрацен, нафталин, межфазная граница, раствор.

ВВЕДЕНИЕ

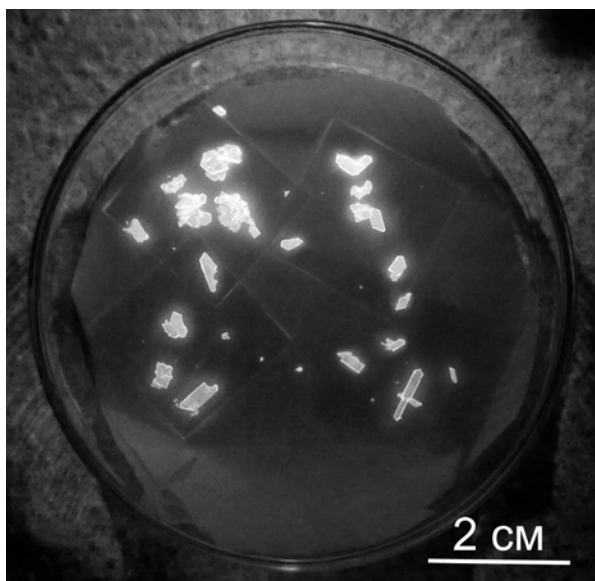
В настоящее время задачи органической полупроводниковой электроники тесно сопряжены с необходимостью развития физико-химических основ кристаллизации органических веществ. Для изготовления устройств электронной техники нужны методы быстрого роста качественных монокристаллических пленок. В недавней работе [1] сообщается о методике сверхбыстрого роста (до 40 мм в сутки) монокристаллических пластин нафталина и дифенила на границе раздела жидкость — воздух. Предложенный способ основан на постепенном переводе замкнутой системы в пересыщенное состояние (в изотермических условиях) за счет процессов испарения и конденсации растворителей двух типов — хорошего (этанол) и плохого (вода), и связан с закономерностями адсорбции органических веществ на границе раздела фаз. Применяя данную методику с использованием толуола в качестве хорошего растворителя и этанола в качестве плохого, автором в течение суток были получены монокристаллические пластины антрацена $C_{14}H_{10}$ размером до 6 мм. В качестве примера на рис. 1 приведено фотоизображение группы полученных за один ростовой цикл монокристаллов антрацена, люминесцирующих в ультрафиолетовых лучах (а), и оптические микроизображения отдельных монокристаллических пластин (б, в). Данный результат

в отношении скорости роста значительно превосходит результат работы [2], где авторам аналогичным способом в смеси растворителей дихлорметана и метанола на границе раздела жидкость — воздух удалось вырастить монокристаллическую пластину антрацена размером до 1 см и толщиной до 300 мкм в течение двух недель.

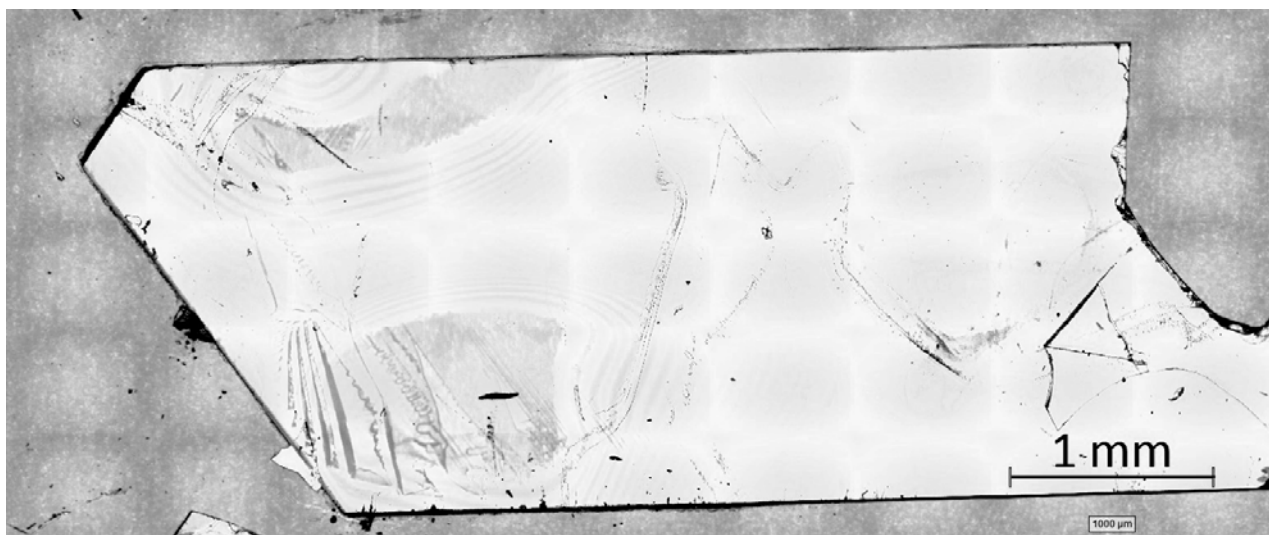
Настоящая работа посвящена анализу изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании плоского зародыша кристалла на межфазной границе жидкость — воздух.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

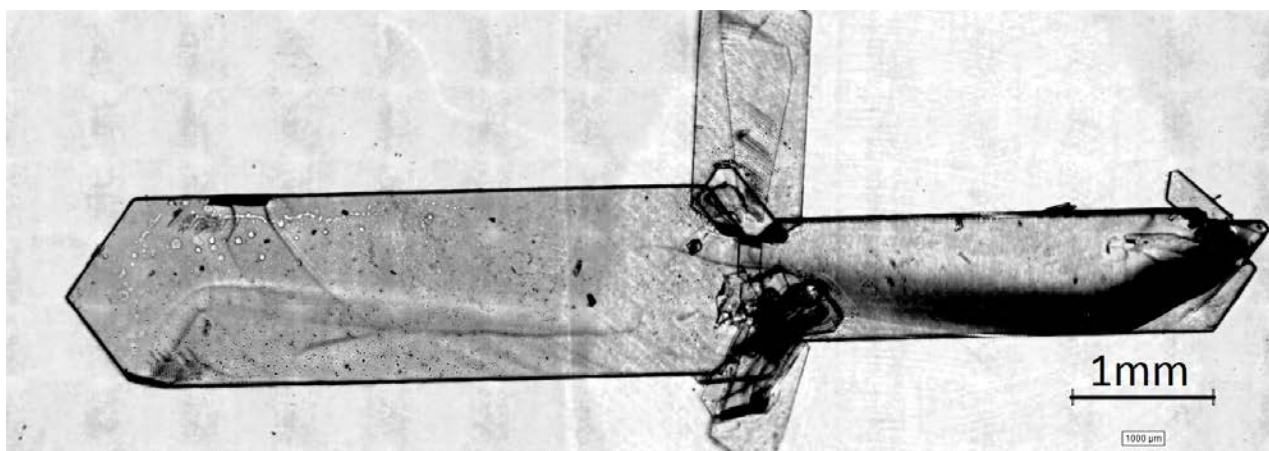
Рассмотрим модель плоского зародыша кристалла толщиной h на границе раздела воздух (1) — жидкий раствор (2), иллюстрация которой представлена на рис. 2. Для упрощения вычислений будем считать, что основание зародыша квадратной формы со стороной l . Как известно, при образовании кристаллического зародыша ключевую роль играет межфазная поверхностная энергия, значение которой на границе кристалл — воздух, кристалл — раствор, боковая поверхность — воздух и воздух — раствор соответственно σ_{c1} , σ_{c2} , σ_{hl} и σ_{l2} . Далее, при анализе параметров зародышеобразования будем опираться на теорию образования плоских зародышей кристаллов на границе раздела подложка — жидкий раствор [3].



a)



б)



в)

Рис. 1. *a* — фотоизображение группы монокристаллов антрацена (под УФ-лучами); *б, в* — оптические микроизображения монокристаллических пластинок антрацена (в отраженных лучах)

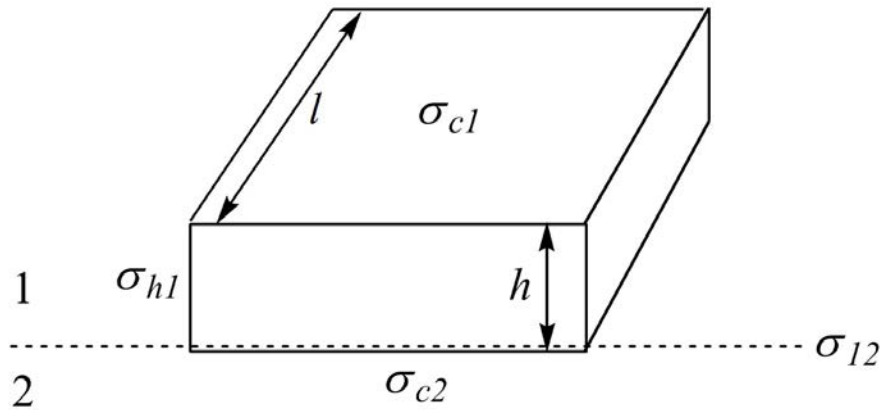


Рис. 2. Модель плоского зародыша кристалла на межфазной границе жидкость (2) — воздух (1)

Свободная энергия Гиббса системы при образовании твердого зародыша на плоской границе раздела двух сред изменяется на величину:

$$\Delta G = -\left(\frac{l^2 h}{\Omega}\right) \Delta\mu + l^2 \Delta\sigma + 4lh\sigma_{hl}, \quad (1)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_{cl} + \sigma_{c2} - \sigma_{l2}$ — изменение свободной энергии единицы поверхности раздела при появлении на ней кристаллического слоя, $\Delta\mu$ — движущая сила кристаллизации (разность химических потенциалов твердой и жидкой фаз) и Ω — молярный объем ($\Omega = M/\rho$, M — молярная масса, ρ — плотность). Величина $\Delta\sigma$ характеризует смачивание кристалла раствором и может быть выражена через работу адгезии W_a [3, 4]: $\Delta\sigma = 2\sigma_{cl} - W_a$. Таким образом, величина $\Delta\sigma$ есть мера того, насколько легче оторвать кристалл от поверхности раствора, чем его расщепить. В случае $\Delta\sigma < 0$ имеет место полное смачивание, и если плотность кристалла выше, чем плотность раствора, то образование кристаллов на межфазной границе жидкость — воздух невозможно. При $\Delta\sigma > 0$ смачивание умеренное или плохое. Движущую силу $\Delta\mu$ можно выразить через концентрацию c раствора: $\Delta\mu = RT \cdot \ln(c/c_0) = RT \cdot \ln(\xi)$, где R — универсальная газовая постоянная, c_0 — концентрация насыщенного раствора, ξ — относительное пересыщение.

Как показано в [3], работа образования кристаллического зародыша A_c зависит не только от его абсолютных размеров l и h , но и от их отношения, т. е. формы зародыша. Минимизация поверхностной энергии ($l^2 \Delta\sigma + 4lh\sigma_{hl}$) при постоянном объеме зародыша ($l^2 h = const$) дает условие равновесной формы:

$$\frac{h}{l} = \frac{\Delta\sigma}{2\sigma_{hl}}. \quad (2)$$

С учетом соотношения (2), минимизация функции ΔG позволяет найти размеры критического зародыша l_c, h_c и работу его образования A_c :

$$l_c = \frac{4\Omega\sigma_{hl}}{\Delta\mu}, \quad h_c = \frac{2\Omega\Delta\sigma}{\Delta\mu}, \quad A_c = \frac{16\Omega\sigma_{hl}^2\Delta\sigma}{\Delta\mu^2} \quad (3)$$

Формулы (2) — (3) имеют физический смысл при $\Delta\sigma > 0$ и $(l_c, h_c) > d$ (период решетки). В случае плоских зародышей $l_c \gg h_c$ физический смысл не нарушается при условии $h_c \geq d$. Согласно представлениям о поверхностной активности веществ [4], на межфазной границе многокомпонентного раствора с воздухом могут формироваться мономолекулярные слои молекул того вещества, которое обеспечивает наименьшее межфазное поверхностное натяжение σ_{l2} . Например, для системы нафталин — этанол — вода поверхностно активным веществом является нафталин, молекулы которого гидрофобные [4—5]. Надо полагать, что при определенной концентрации молекул в условиях пересыщения ($\xi > 1$) в мономолекулярном слое начинается процесс образования твердых зародышей, минимальная толщина которых h_{cm} не меньше толщины этого слоя. Приравнивая величину h_{cm} к периоду кристаллической решетки d в выражении (3), получим нижнюю оценку для концентрационной зависимости величины $\Delta\sigma^*$ при образовании критического зародыша:

$$\Delta\sigma^* = \left(\frac{d}{2\Omega}\right) \Delta\mu = \frac{d\rho RT}{2M} \ln(\xi). \quad (4)$$

Графики зависимости величины $\Delta\sigma^*$ от пересыщения ξ в выражении (4) на примере нафталина ($d = 0.854$ нм [6]) при разных температурах приведены на рис. 3. Как видно из данного рисунка, в ненасыщенном растворе ($\xi < 1$) величина $\Delta\sigma^* < 0$. При изменении температуры системы в пределах

от 273 К (кривая 1) до 313 К (кривая 3) в условиях пересыщения ($\zeta > 1$) происходит небольшое увеличение величины $\Delta\sigma^*$.

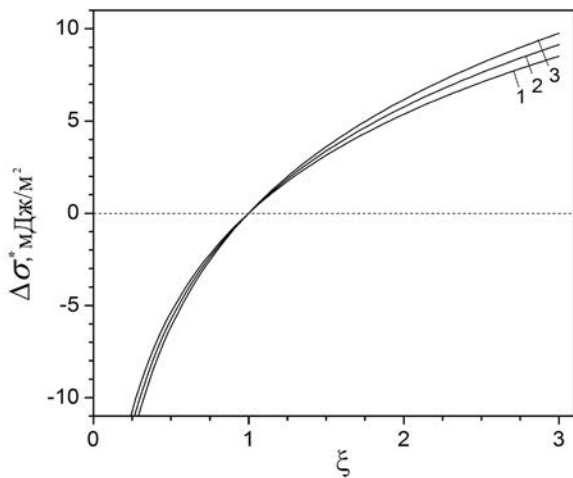


Рис. 3. Зависимость величины $\Delta\sigma^*$ от относительного пересыщения раствора при температурах: 273 К (1), 293 К (2) и 313 К (3)

Без учета анизотропии поверхностной энергии кристалла ($\sigma_{cl} \approx \sigma_{hl}$) и при использовании соотношения (4), на рис. 4а представлены графики изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании плоского зародыша кристалла нафталина (при 293 К) в зависимости от размера l для разных значений пересыщения ζ . При построении графиков использовались данные для межфазного поверхностного натяжения кристалла нафталина на межфазной границе с воздухом $\sigma_{cl} = 60$ мДж/м² [5]. Максимум функции ΔG соответствует критическим размерам

зародыша l_c и работе его образования A_c . На рис. 4а показано, как с ростом пересыщения раствора ζ снижаются значения параметров l_c и A_c . В частности при $\zeta = 1.2$ — $l_c = 67$ нм ($\sim 78d$), при $\zeta = 1.5$ — $l_c = 30$ нм ($\sim 35d$) и при $\zeta = 3.0$ — $l_c = 11$ нм ($\sim 13d$). При $\zeta = 1.0$ функция ΔG вырождается в параболу с минимумом в начале координат (зародышеобразование не происходит).

Графики, характеризующие влияние температуры на зависимость $\Delta G = f(l)$ при пересыщении $\zeta = 1.5$, приведены на рис. 4б. Как видно из данного рисунка, при увеличении температуры от 273 К (кривая 1) до 313 К (кривая 3) величина энергетического барьера зародышеобразования A_c снижается приблизительно на 13%, что является существенным, учитывая тот факт, что вероятность образования зародыша пропорциональна функции « $\exp(-\Delta G/kT)$ ».

Таким образом, на основании теории образования плоских зародышей кристаллов на границе подложка — жидкость [3], в работе впервые проведен анализ изменения энергии Гиббса ΔG при образовании плоского зародыша кристалла из раствора на межфазной границе жидкость — воздух, определены критические размеры l_c , h_c зародыша и работа A_c его образования. Для образования кристаллов на границе раздела фаз найден критерий, основанный на знаке параметра смачивания $\Delta\sigma$: при $\Delta\sigma < 0$ (полное смачивание) — образование не возможно, при $\Delta\sigma > 0$ (умеренное или плохое смачивание) — образование возможно. На примере нафталина проведена численная оценка полученных результатов.

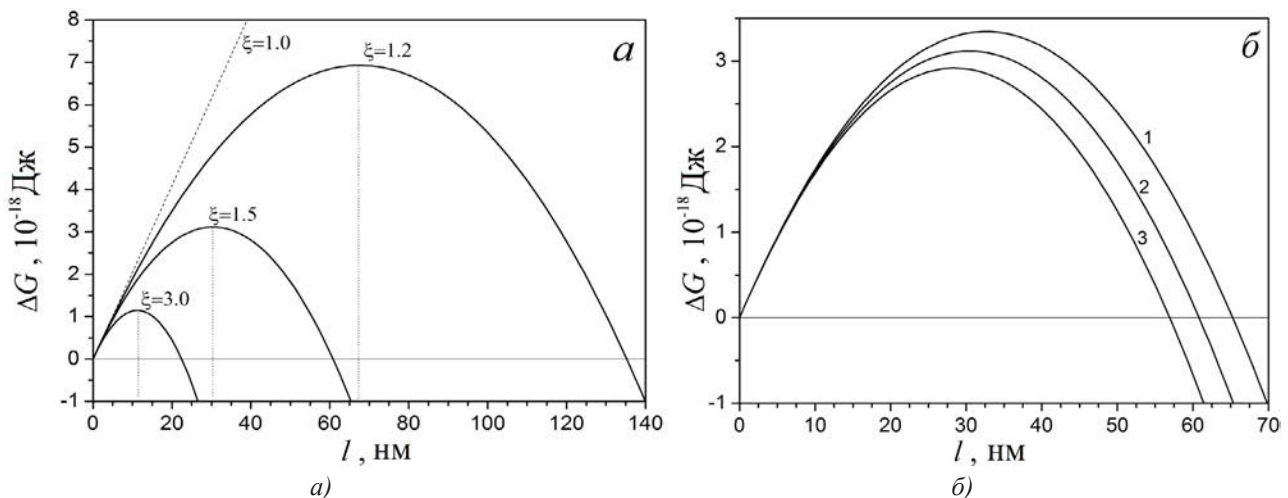


Рис. 4. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG плоского зародыша кристалла нафталина в зависимости от размера l при разных относительных пересыщениях раствора ζ (а) и при разных температурах для $\zeta = 1.5$ (б): 273 К (1), 293 К (2) и 313 К (3)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постников В. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, Т. 15, № 2, С. 74—78.
2. Shang H., et al. // *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, vol. 14, pp. 869—874.
3. *Современная кристаллография*, под ред. Вайнштейна Б. К., [Chernov, A. A. *Modern Crystallography III*. Springer, 1984)]. Москва, Наука, 1979, т. 3, с. 55.
4. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. *Коллоидная химия*. Москва, Высшая школа, 2004. 445 с.
5. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. // *УФН*, 1972, т. 108, вып. 1, с. 19—20.
6. Alt H. C. and Kalus J. // *Acta Cryst*, 1982, B38, pp. 2595—2600.

THE THERMODYNAMICS OF THE PLANAR CRYSTAL NUCLEI FORMATION AT THE LIQUID — AIR INTERFACE

©2014 V. A. Postnikov

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Physical Materials Science Department, str. Derzhavina, 2, 86123 Makeevka, Ukraine
e-mail: postva@yandex.ru

Abstract. The paper is devoted to the thermodynamic study of the large flat organic compounds (naphthalene, anthracene) single crystals formation from the solution at the liquid — air interface. The free Gibbs energy changes of flat nuclei formation at liquid — air interface has been analyzed. The crystal nucleus critical size l_c , h_c and work of his formation A_c was defined for naphthalene example. It has been founded that the possibility of crystals formation and growth on the surface of the liquid — air is determined by the sign of the wetting parameter $\Delta\sigma$. The crystal nuclei formation condition depending on the concentration and temperature factors has been analyzed. The presented results are significant for the theory and practice of organic single crystals growth.

Keywords: Gibbs free energy, surface tension, crystal nucleation, anthracene, naphthalene, air — liquid interphase, solution..

REFERENCES

1. Postnikov V. A. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 2, pp. 74—78.
2. Shan-Chun H., Cheng-Lun H., Chun-Wei H., Shih-Ying Y., Chun-Wen W., Chi-Ming L., Kuo-Chang L. and Wen-Wei W. *CrystEngComm*, 2012, vol. 14, pp. 4570—4574. DOI: 10.1039/C2CE25316J
3. *Sovremennaya kristallografiya*, in Vainshteina B. K. (Ed.). [Chernov, A. A. *Modern Crystallography III*. Springer, 1984)]. Moscow, Nauka Publ., 1979, vol. 3, p. 55.
4. Shchukin E. D., Pertsov A. V., Amelina E. A. *Kolloidnaya khimiya*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004, 445 p.
5. Rebinder P. A., Shchukin E. D. *UFN*, 1972, vol. 108, iss. 1, pp. 19—20.
6. Alt H. C. and Kalus J. *Acta Cryst*, 1982, B38, pp. 2595—2600. DOI:10.1107/S056774088200942X

Постников Валерий Анатольевич — к. х. н., доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (ДонНАСА); тел.: +38 (0622) 901502, e-mail: postva@yandex.ru

Postnikov Valeriy A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, doctoral of the Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture; ph.: +38 (0622) 901502, e-mail: postva@yandex.ru

УДК: 621.315.592

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЕ ПОЛУПРОВОДНИКА МЕТОДОМ АНАЛИЗА ЗАВИСИМОСТЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЕМКОСТИ

©2014 Е. А. Татохин¹, А. В. Буданов¹, М. Е. Семёнов², Е. В. Руднев²

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, д. 19, 394036 Воронеж, Россия,

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: rudneff@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2014 г.

Аннотация. В работе предложен новый метод спектроскопии глубоких уровней в запрещенной зоне полупроводников на основе анализа зависимостей изотермической релаксации емкости использованием методов регрессионного, корреляционного и кластерного анализа. Также представлены результаты спектроскопии глубоких уровней в запрещенной зоне арсенида галлия n-типа, полученные с помощью предлагаемого метода.

Ключевые слова: глубокие уровни, регрессионный анализ, корреляционный анализ, кластерный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Определение параметров глубоких уровней (ГУ) в запрещенной зоне полупроводников является одной из важных задач, которую приходится решать разработчикам и производителям полупроводниковых приборов. В настоящее время для определения параметров ГУ широко используется метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (PCGU или DLTS — Deep Level Transient Spectroscopy) [1]. Достоинствами метода являются высокая чувствительность, возможность определения параметров ГУ при изменении их заполнения как основными, так и неосновными носителями, возможность исследования ГУ как в полупроводниковых приборах, изготовленных по реальной технологии, так и в исходном полупроводнике [1—3]. Вместе с тем этот метод не лишён и недостатков, главным из которых является недостаточная разрешающая способность [2, 4]. Альтернативой предложенному в работе [1] методу может служить спектроскопия ГУ по данным об изотермической релаксации ёмкости (ИРЕ). Зависимости ИРЕ являются более информативными, чем DLTS-спектр [2, 4]. Поэтому целью данной работы является: во-первых, разработка метода определения

параметров ГУ в запрещённой зоне полупроводника по данным об ИРЕ, во-вторых, определение этим методом спектра ГУ в полуизолирующем $n-GaAs$.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ ПО ЗАВИСИМОСТЯМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЕМКОСТИ

Для определённости изложения, будем рассматривать диод Шоттки на базе донорного полупроводника. Метод определения параметров ГУ по зависимостям ИРЕ состоит из трёх этапов.

Этап I. Регрессионный анализ зависимостей ИРЕ

Так как ёмкость диода Шоттки при заданной температуре пропорциональна корню квадратному от концентрации ионизированных доноров [2, 3], то для адекватного определения параметров ГУ преобразуем зависимость $C = f(t)$ (здесь C — ёмкость диода, t — время) в зависимость $C^2 = f(t)$.

Для определения параметров ГУ необходимо вычислить значения скоростей термоэмиссии во всём исследуемом интервале температур. В данной работе эти величины вычислялись методом регрес-

сионного анализа по соответствующим зависимостям $C^2 = f(t)$.

В запрещённой зоне полупроводника существует множество донорных ГУ, каждый из которых при данной температуре вносит соответствующий вклад в релаксацию ёмкости диода. Предположим, что при данной температуре T и обратном напряжении смещения на диоде V_r , для каждого донорного ГУ в запрещённой зоне полупроводника преобладающим процессом будет термическая генерация электронов с уровней в зону проводимости. Иными словами, будем считать, что релаксация каждого из ГУ происходит по экспоненциальному закону. Тогда уравнение регрессии запишется в следующем виде:

$$\hat{C}^2(t) = A + \sum_{i=1}^M B_i e^{\alpha_i t}, \quad (1)$$

где M — число экспоненциальных членов в уравнении; A , B_i и α_i — коэффициенты нелинейной регрессии. Они имеют следующий физический смысл. Во-первых, $A = C_s^2$, где C_s — равновесное значение ёмкости диода Шоттки при данной температуре. Во-вторых, если выполняются условия: $B_i < 0$ и $\alpha_i < 0$, то ($B_i (= C_{0i}^2)$, ($\alpha_i (= e_{ni}$, где C_{0i} — ёмкость диода Шоттки в момент времени $t = 0$, соответствующего подаче на структуру обратного напряжения смещения V_r , и обусловленная концентрацией i -того ионизированного донорного ГУ; e_{ni} — скорость термоэмиссии электронов с i -того ГУ в зону проводимости при данной температуре).

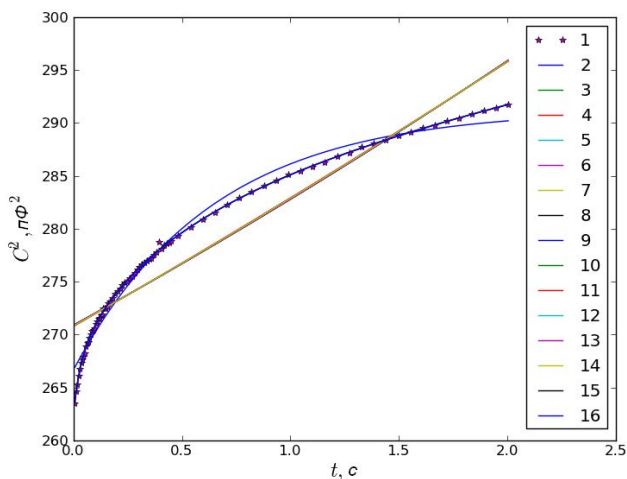


Рис. 1. Экспериментальная (1) и теоретические (2—16) зависимости $C^2 = f(t)$, рассчитанные с использованием уравнения (1) и алгоритма Левенберга — Маркардта при значениях M от 1 до 15 (кривые 2, 3, и т. д. соответственно)

Нахождение коэффициентов в уравнении (1) может быть осуществлено методом наименьших квадратов (рис. 1) [5]. В случае нелинейной регрессии идеальных методов нахождения этих величин не существует [5]. Поэтому в данной работе использовались метод градиентного спуска, алгоритм Левенберга — Маркардта и квазиньютоновский метод [6]. Численные эксперименты показали, что наиболее оптимальным в плане адекватности конечных результатов наиболее предпочтительным для данной задачи является квазиньютоновский метод.

Значение M заранее неизвестно для каждой кривой $C^2 = f(t)$. Искусственное задание этой величины неизбежно приведёт к неконтролируемой погрешности при определении параметров ГУ. Поэтому для решения этой проблемы использовался «метод выбора «наилучшего подмножества» предикторов» [5]. Для этого, в данном случае, необходимо:

1. задать величину \tilde{M} — максимального числа экспоненциальных членов в уравнении (1);
2. для $\forall M \in [1, \tilde{M}] \subset Z$ (Z — множество целых чисел) решить уравнение (1), то есть найти все коэффициенты, входящие в него;
3. используя эти коэффициенты, для каждого момента времени экспериментальной зависимости $C^2 = f(t)$ (рис. 1, кривая 1) вычислить теоретические зависимости $\hat{C}^2 = f(t)$ (рис. 1, кривые 2—16);
4. для $\forall M \in [1, \tilde{M}] \subset Z$ вычислить по известным формулам [5, 7] величину R^2 множественного коэффициента корреляции (коэффициента детерминации).
5. построить зависимость $R^2 = f(M)$ (рис. 2) и выбрать M , соответствующее максимуму этой зависимости;

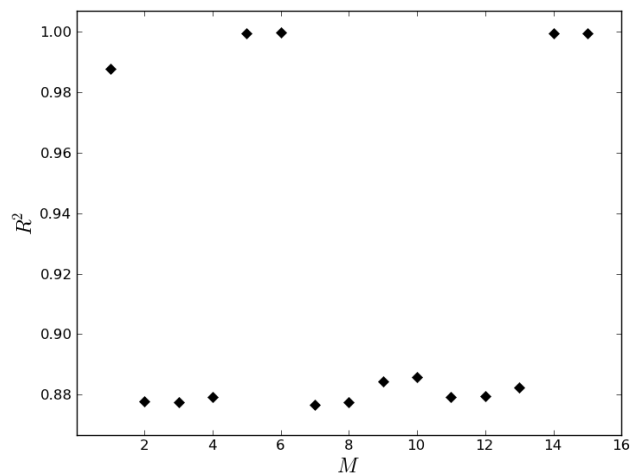


Рис. 2. Зависимость коэффициента детерминации от числа экспоненциальных членов в уравнении (1)

б. использовать при дальнейшем анализе значения A , B_i и α_i , соответствующие выбранному значению M .

Продолав все выше описанные процедуры для зависимостей ИРЕ, измеренных при заданных значениях прямого смещения на диоде V_d , обратного смещения V_r , длительности импульса прямого смещения t_d , длительности импульса обратного смещения t_r и для всех температур $T \in [T_{min}, T_{max}]$ (здесь T_{min} и T_{max} — минимальная и максимальная температуры диапазона измерения ИРЕ, соответственно), определяем множества значений: $\{A\}$, $\{B_i\}$ и $\{\alpha_i\}$.

Если элементы множеств $\{B_i\}$ и $\{\alpha_i\}$ удовлетворяют условию

$$\begin{cases} B_i < 0 \\ \alpha_i < 0 \end{cases}, \quad (2)$$

то значения температуры T и соответствующие им значения (α_i) отображаются в виде точек в аррениусовских координатах.

В том случае, когда релаксация ГУ происходит по экспоненциальному закону, температурная зависимость скорости термоэмиссии электронов с него в зону проводимости будет выражаться следующим соотношением [1—3]:

$$e_n(T) = \sigma v(T) N_c(T) e^{\frac{E_c - E}{kT}}, \quad (3)$$

где σ — сечение захвата; $v(T)$ — средняя тепловая скорость электронов в полупроводнике; $N_c(T)$ — эффективная плотность электронных состояний в зоне проводимости; E_c — нижний край зоны проводимости; E — энергия теплового возбуждения ГУ; k — постоянная Больцмана. А это значит, что в пределах температурного интервала, где перезарядка ГУ определяется процессом термоэмиссии электронов в зону проводимости, соответствующие точки в аррениусовских координатах будут удовлетворять линейному закону. Определив для них коэффициенты линейной регрессии, можно определить такие параметры ГУ как энергия теплового возбуждения и сечение захвата.

Для проверки состоятельности положений первого этапа предлагаемого метода была решена следующая задача. Во-первых, используя экспериментальные данные о параметрах ГУ в арсениде галлия (табл. 1), была построена совокупность модельных зависимостей ИРЕ. Предполагалось, что мгновенная суммарная концентрация ионизированных донорных ГУ при данной температуре определяется соотношением

$$n(t, T) = \sum_{i=1}^6 [N_i - (N_i - n_i(0, T)) \cdot e^{-e_m(T)t}], \quad (4)$$

где N_i — концентрация центра локализации заряда (ЦЛЗ), образующего i -тый ГУ в запрещенной

Таблица 1. Исходные данные и результаты анализа модельного множества зависимостей ИРЕ

№	ПАРАМЕТРЫ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ							
	Экспериментальные (по данным [3])		Рассчитанные					
	$E_c - E$, эВ	σ , см ²	$E_c - E$, эВ	σ , см ²	Корреляционные параметры			
r					m	$(\hat{i}($	$\hat{i}_{1-\gamma, m-2}$ (по данным [7])	
1	0.13	$3 \cdot 10^{-16}$	0.125	$5.24 \cdot 10^{-17}$	-0.9997	87	380.12	< 2.66
2	0.2	$9 \cdot 10^{-16}$	0.2	$2.35 \cdot 10^{-16}$	-0.9972	77	115.48	< 2.66
3	0.35	$1.6 \cdot 10^{-14}$	0.315	$7.54 \cdot 10^{-15}$	-0.9972	82	119.27	< 2.66
4	0.41	$1.5 \cdot 10^{-14}$	0.439	$1.26 \cdot 10^{-14}$	-0.9951	34	56.93	< 2.75
5	0.6	$1.4 \cdot 10^{-13}$	0.649	$1.62 \cdot 10^{-13}$	-0.9512	179	41.01	< 2.62
6	0.84	$6 \cdot 10^{-14}$	0.887	$2.1 \cdot 10^{-14}$	-0.8952	73	16.93	< 2.66

зоне полупроводника (в данной задаче $N_i = 10^{14} \text{ см}^{-3}$); $n_i(0, T)$ — концентрация дырок на i -том ГУ в момент времени $t = 0$ при заданной температуре T ($n_i(0, T) = 10^5 \text{ см}^{-3}$); $e_{ni}(T)$ — скорость термоэмиссии электронов с i -того ГУ в зону проводимости при данной температуре (определялась по формуле (3) на основе экспериментальных данных, представленных в табл. 1). Температура изменялась в диапазоне от 100 К до 580 К с шагом в 1 К. Во-вторых, полученное множество релаксационных зависимостей использовалось для решения обратной задачи: определение параметров ГУ. Для этого применялся первый этап алгоритма. Расчёт коэффициентов в уравнении (1) проводился квази뉴тоновским методом. Полученные аррениусовские зависимости представлены на рис. 3. Результаты их анализа приведены в табл. 1. Для подтверждения линейной взаимосвязи между соответствующими точками в аррениусовских координатах в табл. 1 приведены коэффициенты корреляции r [5, 7] и число точек m , образующих каждую из линейных зависимостей. Для оценки статистической значимости отличия коэффициента корреляции от нуля использовался t -критерий Стьюдента [7]. Для этого по известной формуле [7] вычислялась величина \hat{t} — коэффициента корреляции. Абсолютное значение этой величины сравнивалось с табличным значением t -критерия Стьюдента $\hat{t}_{1-\gamma, m-2}$ [7], определённого на уровне значимости $\gamma = 0.01$.

Данная задача решалась для проверки возможности использования методов регрессионного анализа для определения параметров ГУ по зависимостям ИРЕ. Выбор для этого «идеальной» модельной совокупности ИРЕ вполне оправдан по

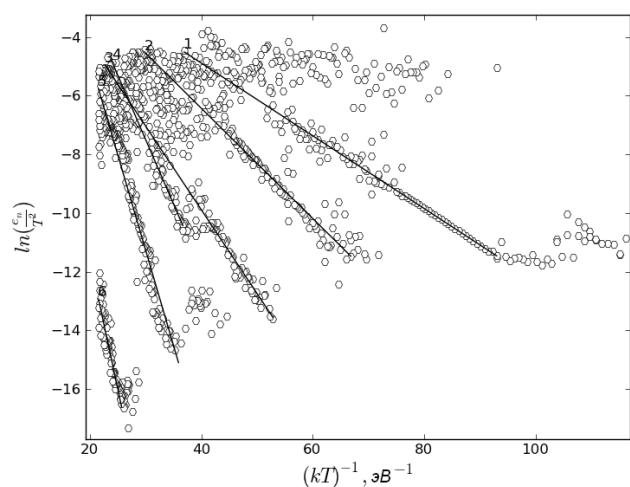


Рис. 3. Аррениусовские зависимости, рассчитанные по модельному множеству зависимостей ИРЕ

следующим причинам. Во-первых, заранее известно, что модельные релаксационные зависимости образуются суммарным вкладом от известного числа однократно ионизируемых донорных центров, заполнение которых дырками происходит по экспоненциальному закону. Во-вторых, заранее известные, заложенные в модель параметры ГУ позволяют оценить точность метода.

Как видно из анализа данных, приведённых в табл. 1, относительная ошибка определения энергии активации ГУ предлагаемым методом не превышает 10%. Кроме того, значения коэффициентов корреляции r (табл. 1) свидетельствуют о «весьма тесной» и «тесной» линейной корреляции [7] между соответствующими предикторами и откликами [5] в аррениусовских координатах (рис. 1). Так как $(\hat{t} > \hat{t}_{1-\gamma, m-2})$ для каждой из выделенных зависимостей (рис. 1), то коэффициент корреляции статистически значимо отличается от нуля с надёжностью 99%.

Таким образом, результаты проделанного численного эксперимента позволяют сделать вывод о принципиальной возможности определения параметров ГУ с использованием методов регрессионного и корреляционного анализов по зависимостям ИРЕ. Более того, такой подход может гарантировать высокую точность и надёжность результатов.

Однако, в целом, метод определения параметров ГУ по зависимостям ИРЕ не может быть ограничен только той последовательностью действий, которая была изложена выше. Дело в том, что объективный анализ множества точек в аррениусовских координатах (рис. 1), а именно выделение из всей совокупности точек, удовлетворяющих линейному закону, представляет собой трудоёмкую задачу. Проблема заключается в необходимости адекватно классифицировать эти точки. То есть, разделить их на отдельные группы: кластеры точек, характеризующих температурные зависимости скоростей термоэмиссии различных ГУ, удовлетворяющих уравнению (3); кластеры точек, характеризующие зависимости $e_n = f(T)$, не удовлетворяющие уравнению (3) и кластеры точек, являющихся результатом ошибок при вычислении коэффициентов нелинейной регрессии в уравнении (1).

Причём, практическое значение для определения параметров ГУ имеет только первая группа точек. Так как при анализе зависимостей ИРЕ, измеренных на реальных образцах, число ГУ, участвующих в образовании этих релаксационных

кривых, заранее неизвестно, то однозначно решить такую задачу представляется возможным только методами кластерного анализа.

Этап II. Корреляционно-кластерный анализ множества точек в аррениусовских координатах

Рассмотрим множество точек в аррениусовских координатах $U = \{u_1, u_2, \dots, u_{m_p}\}$, где $u_i = (x_i, y_i)$ — i -тый элемент множества, имеющий соответствующие

координаты $x_i = (kT)_i^{-1}$ и $y_i = \ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right)_i$, m_p —

общее количество элементов. Цель второго этапа, во-первых, адекватно выделить точки, удовлетворяющие различным линейным зависимостям, во-вторых, вычислив для этих зависимостей коэффициенты линейной регрессии, определить такие параметры ГУ, как энергии активации и сечения захвата. Для решения этой задачи, на основе алгоритма QT (Quality Treshold) Clustering, предложенного в работе [8], был разработан специальный алгоритм, состоящий из следующей последовательности действий.

1. Задаём величины порога качества (QT) и минимального объёма кластера (η). Порог качества подбирается эмпирически, но для данной задачи его значение должно удовлетворять условию $-1 < QT < 0$. По сути, QT имеет смысл «наихудшего» допустимого коэффициента корреляции при выделении линейных зависимостей. Чем ближе его значение к -1 , тем «теснее» линейная взаимосвязь между предикторами и откликами [5, 7] для соответствующих точек в аррениусовских координатах. η — это минимальное допустимое число точек в кластере, то есть точек, удовлетворяющих выделенной линейной зависимости. Так же, как и значение QT , величина параметра η подбирается эмпирически. Однако, для оптимизации процесса кластеризации и получения адекватных результатов, на величину минимального объёма кластера имеет смысл наложить следующие ограничения.

$$С\ одной\ стороны,\ \eta > \frac{3,08^2(1-QT^2)}{QT^2} + 2.$$

Иными словами, величина η должна гарантированно обеспечивать статистически значимое отличие коэффициента корреляции от нуля с надёжностью 80% (3.08 — максимальное значение критерия Стьюдента на уровне значимости 0.2 [7]). С другой стороны, значение η не должно быть слишком велико. Дело в том, что увеличение этого

параметра приводит к уменьшению количества выделяемых кластеров и, как следствие, к снижению разрешающей способности всего метода определения параметров ГУ в целом.

2. Определим величину $c = 1$, как метку текущего кластера;

$$3.\ \forall i \in [1, m_p - 2] \subset Z$$

3.1 если элемент множества u_i не имеет метки кластера, то:

$$3.1.1\ создаём\ множество\ \hat{U} = \{u_i\};$$

$$3.1.2\ создаём\ множество\ G = \emptyset;$$

$$3.1.3\ \forall j \in [i+1, m_p - 1] \subset Z$$

3.1.3.1 если элемент u_j не имеет метки класте-

ра и $\frac{y_j - y_i}{x_j - x_i} < 0$, то:

$$3.1.3.1.1\ \{u_j\} \cup \hat{U};$$

$$3.1.3.1.2\ \forall l \in [j+1, m_p] \subset Z$$

3.1.3.1.2.1 если элемент u_l не имеет метки кластера, то:

3.1.3.1.2.1.1 для u_l и всех элементов множества \hat{U} вычисляем коэффициент корреляции r ;

$$3.1.3.1.2.1.1.1\ если\ r \leq QT,\ то\ \{u_l\} \cup \hat{U};$$

3.1.3.1.3 если число элементов множества \hat{U} — $\hat{m} \geq \eta$, то:

$$3.1.3.1.3.1\ \hat{U} \cup G;$$

3.1.4 если $G \neq \emptyset$, то:

3.1.4.1 определяем $\tilde{U} \subset G$ для которого число элементов максимально;

3.1.4.2 $\forall u \in \tilde{U}$ присваиваем текущую метку кластера c ;

$$3.1.4.3\ c := c + 1.$$

$$4.\ \forall i \in [1, c - 1] \subset Z$$

4.1 для всей совокупности элементов множества U , для которых метка кластера равна i , вычисляем коэффициенты линейной регрессии a_i и b_i , которые имеют следующий физический смысл:

$$(a_i = (E_i, b_i = \ln\left(\frac{e_{n\infty}}{T_\infty^2}\right)_i) \text{ (здесь } E_i \text{ — энергия теплового возбуждения } i\text{-того ГУ, } e_{n\infty} \text{ — скорость термоэмиссии с этого уровня при бесконечно большой температуре } T_\infty);$$

4.2 зная коэффициент b_i , определяем величину сечения захвата i -того ГУ σ_i , пользуясь известным из работы [2] соотношением.

Таким образом, при выполнении вышеизложенной последовательности действий, получаем набор параметров (E и σ) для различных ГУ, дающих вклад в релаксацию ёмкости при заданных режимах измерения ИРЕ.

Достоинства предлагаемого алгоритма кластеризации состоят в следующем. Во-первых, при наличии линейных корреляций для точек в аррениусовских координатах алгоритм гарантирует разделение их на соответствующие кластеры. Во-вторых, при выполнении процедуры кластеризации нет необходимости исходно задавать количество кластеров. Эта величина определяется автоматически при выполнении алгоритма. Данный факт является особенно важным в виду того, что исходно при анализе зависимостей ИРЕ число ГУ, участвующих в релаксации ёмкости, неизвестно. Поэтому использование данного алгоритма позволяет получать более объективные результаты. Действительно, при использовании предлагаемого метода, снимается проблема выделения максимумов DLTS-сигнала сложной конфигурации, характерная для традиционного метода DLTS.

Таким образом, последовательное применение первого и второго этапа предлагаемого метода позволяет автоматически определить параметры ГУ по зависимостям ИРЕ. Однако алгоритмы, лежащие в основе этих этапов, не являются строго аналитическими. То есть, в данном случае невозможно получить соотношения для определения погрешности косвенных измерений. Поэтому для оценки достоверности получаемых параметров ГУ разработан третий этап, использующий методы математической статистики и кластерного анализа.

Этап III. Кластерный и статистический анализ параметров глубоких уровней

Для реализации этого этапа необходимо. Во-первых, провести измерения ИРЕ на m_s различных образцах, изготовленных на базе одного и того же полупроводника по сходной технологии. Измерение зависимостей ИРЕ желательно проводить в m_{reg} различных режимах и в одном температурном диапазоне. Выполнение этого условия должно обеспечить репрезентативность данных для дальнейшего статистического анализа. Во-вторых, с использованием алгоритмов первого и второго этапов, провести анализ $m_s \cdot m_{reg}$ наборов зависимостей ИРЕ. В результате получится m_c кластеров линейных зависимостей в аррениусовских координатах и $2m_c$ соответствующих параметров.

Рассмотрим множество $W = \{w_1, w_2, \dots, w_{m_c}\}$, где $w_i = (a_i, b_i)$ — i -тый элемент множества. Для статистической оценки полученных результатов элементы множества W необходимо объединить в группы, относящихся к одинаковым ГУ. Для этого используется алгоритм QT (Quality Treshold

Clustering [8], состоящий в данном случае из следующей последовательности действий.

1. Поскольку координаты элементов множества W имеют разный масштаб и физический смысл, задаём величины порогов качества $QT_a > 0$ и $QT_b > 0$, а также минимальное число элементов в кластере ξ . Значения QT_a и QT_b определяют максимально допустимые расстояния вдоль соответствующих координат между соседними элементами в кластере.

2. Определим величину $\tilde{c} = 1$, как метку текущего кластера.

3. $\forall i \in [1, m_c - 1] \subset Z$

3.1 если элемент множества w_i не имеет метки кластера, то:

3.1.1 создаём множество $\tilde{W} = \{w_i\}$

3.1.2 $\forall j \in [i + 1, m_c] \subset Z$

3.1.2.1 если элемент множества w_j не имеет метки кластера, то:

3.1.2.1.1 вычисляем расстояния вдоль координат между элементами: $\Delta a_{ij} = \sqrt{(a_i - a_j)^2}$,

$\Delta b_{ij} = \sqrt{(b_i - b_j)^2}$;

3.1.2.1.2 если $\Delta a_{ij} \leq QT_a$ и $\Delta b_{ij} \leq QT_b$, то:

3.1.2.1.2.1 $\{w_j\} \cup \tilde{W}$;

3.1.3 если число элементов множества $\tilde{W} - m_w \geq \xi$, то:

3.1.3.1 $\forall w \in \tilde{W}$ присваиваем метку кластера \tilde{c} ;

3.1.3.2 $\tilde{c} := \tilde{c} + 1$;

3.1.3.3 вычисляем координаты центра масс кластера:

$$\langle a_{\tilde{c}} \rangle = \frac{1}{m_w} \sum_{l=1}^{m_w} a_l, \quad \langle b_{\tilde{c}} \rangle = \frac{1}{m_w} \sum_{l=1}^{m_w} b_l;$$

3.1.3.4 определяем границы доверительных интервалов для координат a и b элементов множества \tilde{W} ;

3.1.3.5 зная величины $\langle b_{\tilde{c}} \rangle$, вычисляем наиболее вероятное значение сечения захвата для данного ГУ и абсолютную погрешность измерения этой величины.

Таким образом, вышеизложенные процедуры позволяют однозначно идентифицировать m_{cl} ГУ, определить их параметры и доверительные интервалы для них. Тот факт, что вычисленные $2m_{cl}$ параметра являются результатом анализа $m_s \cdot m_{reg}$ независимых экспериментов, позволяет сделать вывод об их статистической достоверности. Причём, чем больше значение $m_s \cdot m_{reg}$, тем выше их надёжность.

В результате выполнения третьего этапа метода, множество W разбивается на $m_{dl} + 1$ подмножество. Множество $\bar{W} \subset W$ включает в себя некластеризованные элементы, которые не обладают таким же высоким уровнем достоверности, как и элементы m_{dl} кластеризованных подмножеств. Поэтому они анализируются в отдельном порядке.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ АНАЛИЗА ЗАВИСИМОСТЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЁМКСТИ

С целью проверки состоятельности предлагаемого метода определения параметров ГУ и оценки его разрешающей способности было проведено исследование спектра глубоких энергетических состояний в запрещённой зоне арсенида галлия донорного типа. Для этого была изготовлена серия из $m_s = 9$ образцов, представляющих собой диоды Шоттки $Al-GaAs$. В качестве подложки использовался арсенид галлия ориентации $\langle 100 \rangle$ с концентрацией мелкой донорной примеси 10^{16} см^{-3} . Алюминиевые контакты площадью 1 мм^2 наносились методом термического напыления. В качестве тыльного контакта применялась индий — галлиевая эвтектика.

Измерение ИРЕ проводилось на установке, описанной в работе [9], в диапазоне температур T от 100 К до 366 К с шагом в 2 К. Для каждого из m_s образцов использовалось $m_{reg} = 3$ режима измерения ИРЕ. Параметры этих режимов: для всех трёх — $V_d = 2 \text{ В}$, $t_d = 10 \text{ мс}$, $t_r = 2 \text{ с}$; № 1 — $V_r = -0.199 \text{ В}$, № 2 — $V_r = -1 \text{ В}$, № 3 — $V_r = -2 \text{ В}$. При заданном значении температуры, за интервал времени от 0 до t_r проводилось не менее 170 измерений ёмкости.

При регрессионном анализе зависимостей ИРЕ (первый этап метода) максимальное число экспоненциальных членов $\hat{M} = 5$. Это значение было подобрано экспериментально, исходя из принципа оптимизации процесса вычислений. Оно, с одной

стороны, обеспечивает нахождение глобального максимума зависимости $R^2 = f(M)$ для большинства из зависимостей ИРЕ. С другой стороны, поскольку квазиньютоновский метод, используемый для определения параметров в уравнении (1), требует больших вычислительных затрат, выбранное значение \hat{M} позволяет сократить время, необходимое для нахождения этих коэффициентов.

Типичный результат выполнения первого этапа предлагаемого метода представлен на рис. 4. Корреляционно-кластерный анализ множества точек, отображённых на рис. 4 (как и для всех $m_s \cdot m_{reg}$ наборов ИРЕ) проводился при условии — $QT = -0.9988775$, $\eta = 5$. Результаты реализации второго этапа метода представлены на рис. 4 и табл. 2. Номера выделенных линейных зависимостей между предикторами и откликами на рис. 4 соответствуют номерам ГУ в табл. 2. Как видно из анализа этих данных, предлагаемый в работе алгоритм корреляционно-кластерного анализа позволяет проводить качественную идентификацию ГУ. Значения коэффициентов корреляции (табл. 2) и тот факт, что для всех выделенных ГУ ($\hat{i} > \hat{i}_{1-\gamma, \hat{m}-2}$ на уровне значимости $\gamma = 0.01$, свидетельствуют о статистической значимости получаемых результатов.

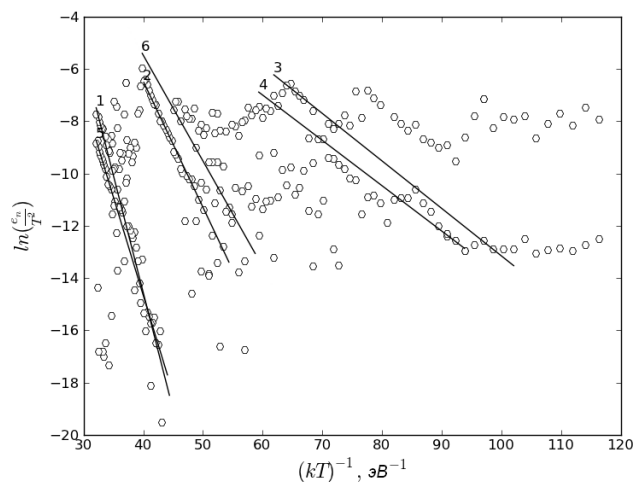


Рис. 4. Аррениусовские зависимости, выделенные методом кластерного анализа ($QT = -0.9988775$, $\eta = 5$)

Таблица 2. Результаты корреляционно-кластерного анализа множества точек в аррениусовских координатах, представленных на рис. 4 ($\gamma = 0,01$)

№	$E_c - E_i, \text{ эВ}$	$\ln\left(\frac{e_{\text{нпо}}}{T_{\infty}^2}\right)_i$	$\sigma_i, \text{ см}^2$	\hat{m}	r	$(\hat{i} ($	$\hat{i}_{1-\gamma, \hat{m}-2}$ (по данным [7])
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.8972	21.3297	$8.01 \cdot 10^{-8}$	21	-0.998918	93.63	2.86

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
2	0.4828	12.8378	$1.64 \cdot 10^{-11}$	15	-0.998913	77.27	3.01
3	0.1819	5.0224	$6.63 \cdot 10^{-15}$	10	-0.999259	73.43	3.35
4	0.1736	3.4111	$1.32 \cdot 10^{-15}$	8	-0.99888	51.71	3.71
5	0.7524	15.4291	$2.19 \cdot 10^{-10}$	8	-0.99907	56.76	3.71
6	0.405	10.724	$1.99 \cdot 10^{-12}$	6	-0.99963	73.7	4.6

В результате выполнения первого и второго этапов метода для всех $m_s \cdot m_{reg}$ наборов ИРЕ было сформировано множество W , состоящее из $m_c = 188$ элементов. Третий этап метода проводился при условиях — $QT_a = 0.0539706$, $QT_b = 0.5561836$ и $\zeta = 3$. К сожалению, объёмы статьи не позволяют полностью привести результаты корреляционно-кластерного и кластерного

анализов для всей совокупности полученных параметров. Однако, для иллюстрации особенностей второго и третьего этапов метода в табл. 3 приведены результаты для трёх ГУ выделенных в диапазоне температур от 258 К до 366 К.

Результаты статистического анализа всей совокупности выделенных кластеров параметров ГУ представлены в табл. 4.

Таблица 3. Результаты корреляционно-кластерного анализа ($\gamma = 0,01$) точек в аррениусовских координатах и кластерного анализа параметров глубоких уровней в запрещённой зоне арсенида галлия

№	$E_c - E$, эВ	$\ln\left(\frac{e_{nso}}{T_\infty^2}\right)$	σ , см ²	r	\hat{m}	$(\hat{i}($	$\hat{i}_{1-\gamma, \hat{m}-2}$ (по данным [7])
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.8962	21.07	$6.18 \cdot 10^{-8}$	-0.999469	8	75.14	3.71
	0.9244	21.28	$7.63 \cdot 10^{-8}$	-0.999006	12	70.87	3.17
	0.875	21.33	$7.98 \cdot 10^{-8}$	-0.998988	7	49.66	4.03
	0.8972	21.33	$8.01 \cdot 10^{-8}$	-0.998918	21	93.63	2.86
	0.8717	20.8	$4.73 \cdot 10^{-8}$	-0.998973	14	76.38	3.05
	0.8827	20.87	$5.08 \cdot 10^{-8}$	-0.999033	15	81.93	3.01
	0.8849	21.46	$9.12 \cdot 10^{-8}$	-0.999051	10	64.88	3.35
2	0.8674	20.62	$3.94 \cdot 10^{-8}$	-0.999038	12	72.04	3.17
	0.9069	20.49	$3.49 \cdot 10^{-8}$	-0.999008	9	59.35	3.5
	0.8844	20.14	$2.44 \cdot 10^{-8}$	-0.999159	8	59.69	3.71
	0.8254	20.09	$2.31 \cdot 10^{-8}$	-0.999578	7	76.94	4.03
	0.8422	20.72	$4.37 \cdot 10^{-8}$	-0.999506	11	95.41	3.25
	0.8975	20.36	$3.02 \cdot 10^{-8}$	-0.998899	16	79.67	2.98

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8
3	0.8336	19.12	$8.68 \cdot 10^{-9}$	-0.998894	20	90.13	2.88
	0.8403	19.36	$1.11 \cdot 10^{-8}$	-0.998883	13	70.11	3.11
	0.8254	19.59	$1.42 \cdot 10^{-8}$	-0.999268	12	82.6	3.17
	0.8093	18.57	$5.09 \cdot 10^{-9}$	-0.999214	9	66.69	3.5
	0.8459	18.66	$5.55 \cdot 10^{-9}$	-0.999158	8	59.65	3.71
	0.8446	19.63	$1.47 \cdot 10^{-8}$	-0.998879	15	76.08	3.01
	0.8317	19.26	$1.01 \cdot 10^{-8}$	-0.999168	16	91.66	2.98
	0.8269	18.97	$7.59 \cdot 10^{-9}$	-0.998953	18	87.34	2.92

Таблица 4. Результаты статистического анализа параметров глубоких уровней в запрещенной зоне арсенида галлия

№	$\langle E_c - E \rangle$, эВ	ΔE , эВ	$\langle \sigma \rangle$, $см^2$	$\Delta \sigma$, $см^2$
1	2	3	4	5
1	0.8903	0.00675	$6.962 \cdot 10^{-8}$	$6.25 \cdot 10^{-9}$
2	0.8706	0.01303	$3.262 \cdot 10^{-8}$	$3.36 \cdot 10^{-9}$
3	0.8322	0.00424	$9.623 \cdot 10^{-9}$	$1.27 \cdot 10^{-9}$
4	0.7873	0.01289	$1.471 \cdot 10^{-9}$	$2.23 \cdot 10^{-10}$
5	0.7678	0.01167	$3.362 \cdot 10^{-10}$	$8.3 \cdot 10^{-11}$
6	0.6563	0.00717	$8.511 \cdot 10^{-8}$	$3.89 \cdot 10^{-9}$
7	0.4834	0.01385	$1.034 \cdot 10^{-12}$	$9.25 \cdot 10^{-14}$
8	0.4809	0.00743	$1.857 \cdot 10^{-11}$	$2.52 \cdot 10^{-12}$
9	0.384	0.01082	$2.286 \cdot 10^{-14}$	$9 \cdot 10^{-16}$
10	0.3823	0.01533	$1.008 \cdot 10^{-12}$	$2.3 \cdot 10^{-13}$
11	0.3738	0.00972	$1.843 \cdot 10^{-15}$	$1.47 \cdot 10^{-16}$
12	0.3458	0.00139	$5.13 \cdot 10^{-15}$	$4.96 \cdot 10^{-16}$
13	0.306	0.01615	$6.453 \cdot 10^{-16}$	$1.26 \cdot 10^{-16}$
14	0.3014	0.02058	$1.092 \cdot 10^{-16}$	$9,51 \cdot 10^{-18}$
15	0.2987	0.00642	$1.53 \cdot 10^{-13}$	$2.56 \cdot 10^{-14}$

1	2	3	4	5
16	0.2361	0.01253	$4.155 \cdot 10^{-13}$	$1.88 \cdot 10^{-14}$
17	0.2191	0.00917	$3.033 \cdot 10^{-14}$	$1.95 \cdot 10^{-15}$
18	0.1947	0.00774	$7.392 \cdot 10^{-15}$	$9.14 \cdot 10^{-16}$
19	0.1935	0.01699	$1.384 \cdot 10^{-16}$	$3.23 \cdot 10^{-17}$
20	0.1723	0.00559	$3.179 \cdot 10^{-15}$	$2.09 \cdot 10^{-16}$
21	0.1665	0.0082	$1.441 \cdot 10^{-15}$	$8.75 \cdot 10^{-17}$
22	0.1641	0.01041	$2.379 \cdot 10^{-16}$	$3.48 \cdot 10^{-17}$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Анализ данных, представленных в работе, позволяет сделать следующие заключения.

Предлагаемый в работе метод определения параметров ГУ обладает значительно большей разрешающей способностью по сравнению с классическим DLTS-методом. Если метод Д. В. Лэнга позволяет выделять в арсениде галлия донорного типа в температурном интервале $T \in [100, 400]$ К шесть, семь глубокоуровневых ЦЛЗ [3, 10], то предлагаемый в работе метод однозначно идентифицирует 22 ГУ, существование которых обосновано методами математической статистики.

Используемый в работе метод позволяет более точно и адекватно определять значения сечения захвата ГУ (особенно высокотемпературных), чем DLTS-метод. Для иллюстрации этого вывода рассмотрим теоретические DLTS-спектры для двух ГУ (рис. 5): 1 — $E_c - 0.84$ эВ, $\sigma = 6 \cdot 10^{-14}$ см² [3]; 2 — $E_c - 0.8322$ эВ, $\sigma = 9.623 \cdot 10^{-9}$ см² (табл. 4, № 3). Для построения этих спектров использовалась известная из работы [2] формула:

$$\frac{\Delta C}{C_s} = \frac{N_{dl}}{2N_D} \left[e^{-e_n(T)t_1} - e^{-e_n(T)t_2} \right], \quad (5)$$

где $\Delta C = C(t_2) - C(t_1)$; t_1 и t_2 — границы окна сканирования; N_{dl} — концентрация ГУ; N_D — концентрация мелкой донорной примеси. Величина

$\frac{N_{dl}}{2N_D}$ определяет только амплитуду DLTS-сигнала,

что в данном численном эксперименте не существенно. Поэтому для простоты полагалось, что $N_{dl} = N_D = 10^{14}$ см⁻³.

Из анализа зависимостей, представленных на рис. 5, видно, что теоретический DLTS-пик от первого ГУ (график 1) проявляется в диапазоне температур от 500 К до 650 К, в то время как экспериментально он наблюдается в диапазоне от 325 К до 410 К [3, 10]. В тоже время, теоретический DLTS-пик от второго ГУ (график 2), параметры которого определены в данной работе, практически при такой же энергии активации, как и у первого, проявляется в том же интервале температур, что и на экспериментальном DLTS-спектре. В свою очередь, из анализа соотношений (3, 5) видно, что положение DLTS-пику от ГУ определяется не только величиной энергии активации уровня, но и его сечением захвата. Уменьшение величины сечения захвата должно приводить к смещению

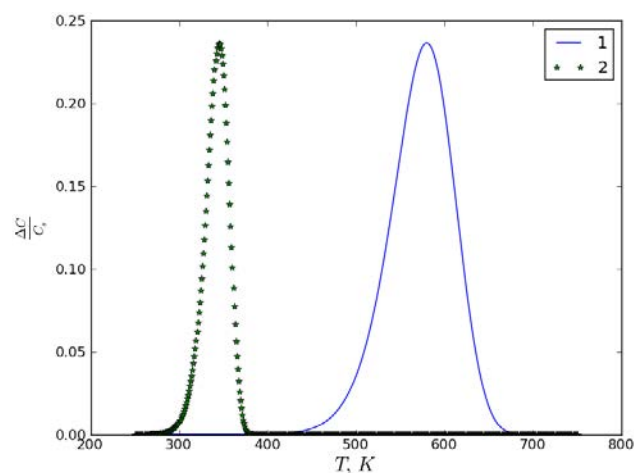


Рис. 5. Теоретические DLTS-спектры ($t_1 = 0.5$ с, $t_2 = 2$ с) для глубоких уровней: $E_c - 0.84$ эВ, $\sigma = 6 \cdot 10^{-14}$ см² (1); $E_c - 0.8322$ эВ, $\sigma = 9.623 \cdot 10^{-9}$ см² (2)

DLTS-пика в сторону более высоких температур. Таким образом, из всего вышесказанного следует, что при использовании классического DLTS-метода получают заведомо заниженные значения сечения захвата, особенно для ГУ, лежащих вблизи середины запрещённой зоны полупроводника. В тоже время представленный в работе метод лишён этого недостатка.

Важным достоинством предлагаемого метода является его практически полная автоматизированность. Это означает, что влияние субъективности экспериментатора на конечный результат ограничивается только выбором параметров \tilde{M} , QT , η , QT_a , QT_b и ξ . Этот факт, несомненно, повышает объективность получаемых результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lang D. V. // *J. Appl. Physics*, 1974, vol. 45, № 7, pp. 3023—3033.

2. Берман Л. С., Лебедев А. А. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках*. Ленинград, Наука, 1981, 176 с.

3. Денисов А. А., Лактюшин В. Н., Садофьев Ю. Г. // *Обзоры по электронной технике. Серия 7*, 1985, № 54.

4. Берман Л. С. // *ФТП*, 1998, т. 32, № 6, с. 688—689.

5. Дрейпер Н. Смит Г. *Прикладной регрессионный анализ*. Пер. с англ., в 2 кн. Москва, Финансы и статистика, 1987, 717 с.

6. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. *Практическая оптимизация*. Пер. с англ. Москва, Мир, 1985, 509 с.

7. Кремер Н. Ш. *Теория вероятности и математическая статистика: Учебник для вузов*. Москва, ЮНИТИ-ДАНА, 2-е изд., 2004, 573 с.

8. Heuer L. J., Kruglyak S., Yooseph S. *Genome Res*, 1999, vol. 9, pp. 1106—1115.

9. Каданцев А. В., Котов Г. И., Левин М. Н., Татаринцев А. В., Шлык Ю. К. *ИТЭ*, 2004, № 6, с. 138—139.

10. Reddy C. V., Fung S., Beling C. D. *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, № 16, pp. 11290—11297.

DEEP LEVELS PARAMETERS DETERMINATION IN THE SEMICONDUCTOR BAND GAP BY THE ISOTHERMAL CAPACITY RELAXATION METHOD

© 2014 E. A. Tatohin¹, A. V. Budanov¹, M. E. Semenov², E. V. Rudnev²

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, pr. Revolution, 19, 394036 Voronezh, Russia

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

e-mail: rudneff@mail.ru

Abstract. Deep levels parameters determination by isothermal capacity relaxation in our methodology is based on three stages of numerical analysis. Firstly we need to carry out a regression analysis of isothermal capacity relaxation characteristics. The modeling exercise results motivate to carry out a correlation-cluster analysis of set of points in Arrhenius coordinates. A consistent application of these two stages provides an opportunity to automatically determine the deep level parameters. However, applying algorithms are not pure analytic. The third stage uses mathematical statistics and cluster analysis methods to estimate the validity of obtained deep level parameters. Experimental investigation of deep levels energies spectrums in n-type gallium arsenide band gap was carried out. As an important result it should be noted that our method possesses much better resolving power in comparison with the standard DLTS-method. We can make a conclusion that our method allow to determine the deep level capture cross sections more precisely in comparison with standard DLTS-method, especially for deep levels located in the middle of semiconductor band gap. Also one of the advantages of the method under consideration consists in its almost full automatization.

Keywords: deep levels, regression analysis, correlation analysis, cluster analysis.

REFERECES

1. Lang D. V. *J. Appl. Phys.*, 1974, vol. 45, no. 7, pp. 3023—3033. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1663719>.

2. Берман Л. С., Лебедев А. А. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках*. Ленинград, Наука Publ., 1981, 176 p.

3. Denisov A. A., Laktyushin V. N., Sadof'ev Yu. G. *Obzory po elektronnoy tekhnike. Seriya 7*, 1985, 54 p.

4. Берман Л. С. *FTP*, 1998, vol. 32, no. 6, pp. 688—689. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftp/1998/06/p688—689.pdf>

5. Draper N. Smith H. *Prikladnoi regressionnyi analiz*. Per. s angl., v 2 kn. Moskva, Finansy i statistika Publ., [Applied Regression Analysis, Second Edition] 1987, 717 p.
6. Gill F., Myurrei U., Rait M. *Prakticheskaya optimizatsiya*. [Practical Optimization. Philip E. Gill Walter Murray Margaret H. Wright. Systems Optimization Laboratory Department of Operations Research Stanford University California, USA] Per. s angl. Moscow, Mir Publ., 1985, 509 p.
7. Kremer N. Sh. *Teoriya veroyatnosti i matematicheskaya statistika: Uchebnyk dlya vuzov*. Moscow, YuNI-TI-DANA Publ., 2004, 573 p.
8. Heyer L. J., Kruglyak S., Yooseph S. *Genome Res*, 1999, vol. 9, pp. 1106—1115. DOI:10.1101/gr.9.11.1106
9. Kadantsev A. V., Kotov G. I., Levin M. N., Tatarintsev A. V., Shlyk Yu.K. *PTE [Instruments and Experimental Techniques]*, 2004, no. 6, pp. 138—139.
10. Reddy C. V., Fung S., Beling C. D. *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, № 16, pp. 11290—11297. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11290> Available at: <http://hdl.handle.net/10722/43180>

Татохин Евгений Анатольевич — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7 (920) 2186892, e-mail: tea.vsuet@mail.ru

Буданов Александр Владимирович — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7 (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Семёнов Михаил Евгеньевич — д. ф.-м. н., профессор кафедры цифровых технологий, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (903) 6528639, e-mail: mkl150@mail.ru

Руднев Евгений Владимирович — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

Tatokhin Evgeny A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Physics Department, Voronezh State University of Engineering Technologies; ph.: +7 (920) 2186892, e-mail: tea.vsuet@mail.ru

Budanov Alexander V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Physics Department, Voronezh State University of Engineering Technologies; ph.: +7 (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Semenov Michael E. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Digital Technologies Department, Voronezh State University; ph.: +7 (903) 6528639, e-mail: mkl150@mail.ru

Rudnev Evgeniy V. — Can. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

СВЕРХТЕКУЧЕСТЬ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА И ТВЕРДОГО ТЕЛА

© 2014 Н. П. Углев, С. Н. Углев

ООО «КЦН «Матрица», Куйбышева, 47, 614016 Пермь, Россия

e-mail: ouglev@mail.ru

Поступила 11.10.2014 г.

Аннотация. Рассмотрены возможные физические механизмы, приводящие к функциональному расслоению жидких металлических смесей при выдержке их в капиллярах различного размера, формы и ориентации. Показано, что в рамках известных физических законов эффект частичного расслоения не может быть объяснён, что требует введения для жидких металлов как минимум ещё одного, ранее не известного свойства. Предположено, что в составе структуры металла присутствуют атомы в особом двумерном состоянии, не имеющие силового взаимодействия с соседними атомами, в связи с чем они обладают свойством сверхтекучести на межфазной границе между металлом и стенкой капилляра. Это предположение позволяет объяснить наблюдаемое поведение расплавов в капиллярах.

Ключевые слова: жидкость, капилляр, расслоение, сверхтекучесть, металлические расплавы, конвекция, седиментация, Марангони эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из необъяснённых качественно и количественно свойств простой жидкости является способность металлических расплавов, помещённых на некоторое время в вертикальный капилляр из инертного материала, к частичному расслоению по высоте. Этот эффект выявлен для многих бинарных металлических расплавов, однако основной массив экспериментальных данных получен для смесей олова и свинца. Разнообразные исследования этого эффекта были выполнены, в основном, более 30 лет тому назад, после чего тема была практически забыта.

В классическом эксперименте капилляры из кварца или алунда, заполненные сплавом, помещали в вертикальном положении в электронагревательную печь, где выдерживались 0.5—3 часа, после чего их резко охлаждали для фиксации состояния образца и проводили химический анализ содержимого по высоте. Результаты типичного эксперимента [1] представлены на рис. 1.

В результате подобных экспериментов было выяснено, что конечное распределение концентрации по высоте асимптотически приближается к равновесному, имеющему вид барометрической кривой [2] для распределения блоков металлов (кластеров) двух разных составов с разной плот-

ностью [3], содержащих 10^3 — 10^4 атомов металлов. В специальных экспериментах было показано, что эффект капиллярного расслоения (КР) характерен именно для жидкого состояния и не связан с процессами кристаллизации расплава. Скорость переноса при КР на 1—2 порядка превышает диф-

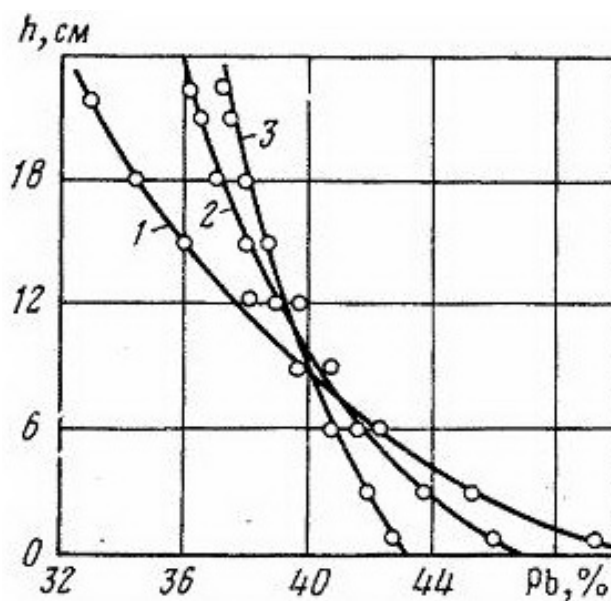


Рис. 1. Влияние температуры на распределение свинца по высоте вертикального капилляра для сплава Sn+40%Pb (мас). 1—200 °C; 2—250 °C; 3—350 °C (60 мин)

фузионный перенос и направлена в противоположную сторону. На рис. 2 показано распределение концентрации по высоте вертикального капилляра на границе между чистым жидким оловом и жидким свинцом после выдержки капилляра диаметром 3 мм при 350 °С 180 мин., полученное нами в сравнительном эксперименте.

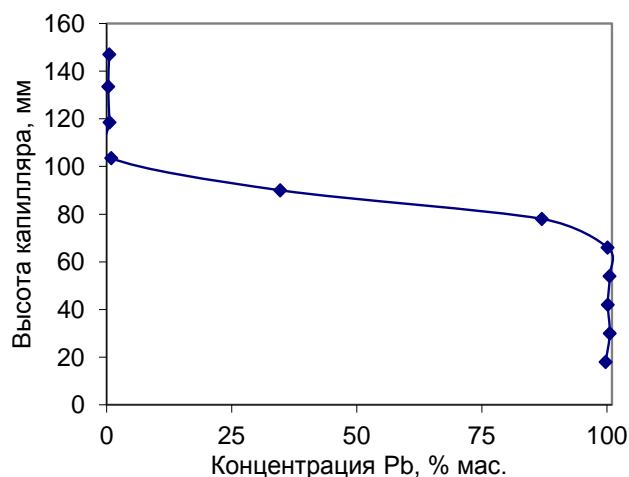


Рис. 2. Взаимная диффузия на границе между оловом и свинцом при 350 °С. Вертикальный капилляр (180 мин)

Обращает на себя внимание, также, обратная зависимость эффективности КР от температуры, если за эффективность принимать величину достигнутого перепада концентрации, или среднего коэффициента наклона (КН) полученной кривой. Эта особенность сразу исключает диффузию атомов из возможных механизмов этого эффекта.

Возможные механизмы расслоения

Теоретически возможно предложить ограниченное количество механизмов расслоения металлов в капиллярах. Все они могут быть проверены количественным расчётом, или экспериментально.

1. Седиментационный механизм, — заключающийся в разнонаправленном движении отдельных атомов или их группировок с различной плотностью под действием силы тяжести и силы Архимеда.

2. Конвекционный механизм, — заключающийся в предварительном пространственном разделении разнородных атомов или их группировок на отдельные протяженные зоны с различной плотностью, с последующим течением этих зон в противоположных направлениях. Особенно это может быть актуально для наклонных капилляров (ниже).

3. Термодиффузионный механизм, — возникающий из-за изменения химического потенциала

атомов при наложении градиента температуры по длине капилляра.

4. Поверхностное концентрирование металла с меньшей поверхностной энергией на границе металл-стенка (капилляра) с последующим течением этой плёнки вверх или вниз из-за разности плотностей расплава на периферии и в центре образца (вариант механизма № 2).

5. Расслоение на основе механизма Марангони-Гиббса, заключающееся в непрерывном течении одного из компонентов в область с повышенной температурой для уменьшения поверхностной энергии системы при наличии градиента температуры по образцу (вариант механизма № 4).

Чаще всего для объяснения КР привлекают механизмы № 2 и № 5.

Обсуждение возможных механизмов КР

Седиментационный механизм (№ 1) рассмотрен ранее на трёх структурных уровнях [1, 6]. Простая оценка по формуле Стокса показывает, что осаждение (или всплытие) отдельных атомов не обеспечивает кинетические параметры процесса (разность концентраций по высоте капилляра 10—15% мас. за 1—2 часа эксперимента) — расхождение величин составляет 11—12 порядков: подставляя в формулу Стокса значение радиуса атома свинца r , м, (вычисленного из величины атомного объёма в точке плавления [4]), с учётом вязкости олова $\eta \approx 1.4$ спз при температуре 400 °С [5], получим оценку скорости осаждения атома (v , м/с):

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9 \cdot \eta} = \frac{2 \cdot (1,62 \cdot 10^{-10})^2 \cdot (10000 - 7000) \cdot 9,81}{9 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ м/с} \quad (1)$$

Характерная длительность эксперимента составляет 10^4 с, характерная высота капилляра 0.2 м.

Даже для частиц радиусом 50 нанометров ($\approx 10^7$ атомов) [3] при расчёте по уравнению Стокса кинетические расхождения с экспериментальными данными по КР составляют 2—4 порядка, поэтому этот механизм далее не рассматривается [6]. (см. также обсуждение конвекционного механизма ниже):

$$v = \frac{2 \cdot (50 \cdot 10^{-9})^2 \cdot (10000 - 7000) \cdot 9,81}{9 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}} = 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$$

За период эксперимента кластер подобного размера сместится на 0.1 мм.

Расплавы олова со свинцом не являются молекулярными растворами — на микрофотографиях образцов, закалённых из жидкого состояния, видно, что структура сплава представляет собой смесь крупных (1—3 микрона) блоков двух видов, состоящих преимущественно из чистых металлов ($\approx 95\%$ мас). Расчет по формуле Стокса, с учётом сил Архимеда, показывает, что частицы такого размера способны переместиться под действием силы тяжести в среде соответствующей вязкости ($\eta \approx 1.4$ спз) за полчаса на 10—30 мм, что может привести к некоторому распределению концентрации по высоте, по крайней мере, в области верхнего и нижнего концов капилляра. С целью оценки этой возможности нами проведён эксперимент с капилляром диаметром 1.01 мм, длиной 350 мм, который 30 минут выдержали в горизонтальном положении при 250 °С и быстро (за 2—3 сек) охладили до кристаллизации. Далее, образец в капилляре, не меняя ориентации, разрезали по вертикальной плоскости, проходящей через ось капилляра. Микроструктура верхнего и нижнего краёв образца, вырезанного из середины капилляра, представлена на рис. 3 и 4. Учитывая оценку перемещения блоков, представленную выше, следовало бы ожидать полного расслоения расплава в тонком капилляре: сверху олово, снизу свинец, однако видимой разницы в структуре сплава не зафиксировано. По-видимому, взаимное перемещение блоков затрудняется энергетическим барьером, связанным с необходимостью изменения формы и поверхностной энергии этих структурных элементов [6]. Аналогичные результаты получены нами и для вертикальных капилляров в зоне 3—5 мм от концов капилляра [7].

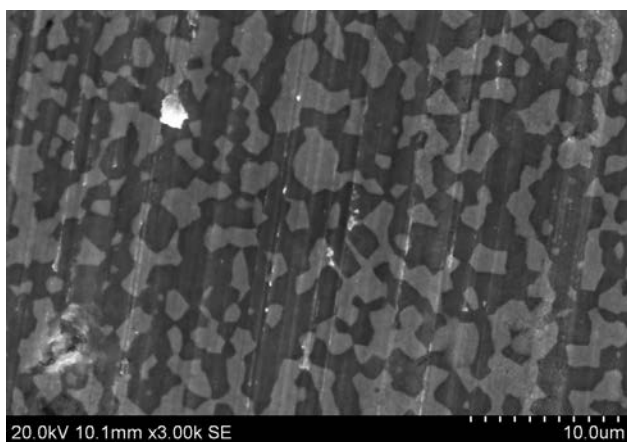


Рис. 3. Структура верха горизонтального образца. От центра вверх на $0.9R$. Ось капилляра на фотографиях ориентирована вертикально

Термодиффузионный механизм (№ 3) трудно поддаётся оценке, однако в работе [8] нами показано, что кинетические расхождения между расчётными и экспериментальными результатами практически непреодолимы, особенно, если учесть, что возможный градиент температуры по образцу не превышал 5 °С [1]. Поскольку термодиффузия является вариантом диффузии, то температурная зависимость КР, как уже было указано выше, также исключает её из возможных механизмов этого эффекта.

Вилсон [4] также отмечает, что эффект термодиффузии в жидких металлах мал по величине и труден для экспериментального определения.

Поверхностное концентрирование (№ 4). Оценка адсорбции свинца, выполненная нами на основании экспериментальных данных [9] по уравнению Гиббса, показывает, что, если концентрирование свинца происходит в слое толщиной в 2—3 атома, то изменение его концентрации действительно может достигнуть необходимых 10—12% мас., однако расчетная скорость течения такой кольцевой плёнки [10] имеет порядок $3 \cdot 10^{-12}$ м/с. Если концентрирование свинца проходит в слое толщиной 10^{-6} м, скорость течения скин-слоя увеличится на 3 порядка, однако и изменение концентрации уменьшится в 1000 раз, что потребует многократного увеличения длительности течения, чтобы достигнуть экспериментальной эффективности КР. Таким образом, и механизм № 4 отпадает по кинетическим соображениям [11].

Механизм Марангони-Гиббса (№ 5). При отсутствии смачивания материала стенки металлическим расплавом механизм Марангони-Гиббса локализуется в межфазной плёнке, находящейся

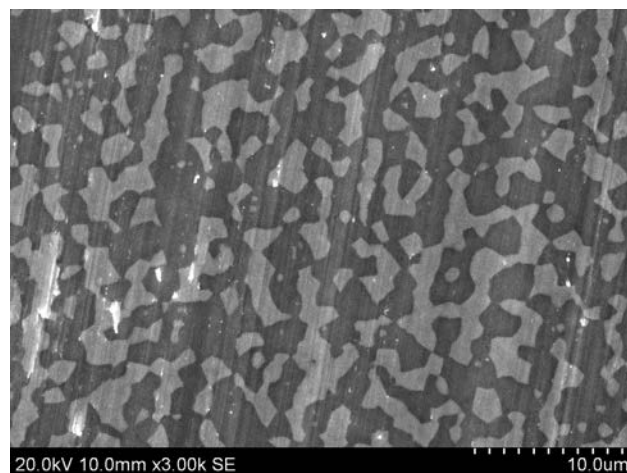


Рис. 4. Структура низа горизонтального образца. От центра вниз на $0.5R$

между стенкой капилляра и жидким образцом. Температурный градиент по длине образца, вызывающий поверхностное движение атомов, одновременно является и «движущей силой» процесса термодиффузии, результаты которого в данном случае невозможно отделить от результатов действия эффекта Марангони. Известно, что в жидких металлах эффект Соре слаб и чрезвычайно труден для измерения [4]. Химический потенциал атомов на поверхности и в объёме жидкого расплава при равновесии одинаков, поэтому нет никаких оснований ожидать, что возможный незначительный градиент температуры по длине образца должен быть компенсирован столь значительным изменением концентрации компонентов. Тем не менее, экспериментальная проверка механизма Марангони-Гиббса проведена нами в электронагреватель-

ной печи с секционированной обмоткой. При включении определённой внешней нагрузки параллельно одной из средних нагревательных секций, в средней части печи формируется зона с управляемым градиентом температуры.

Результаты экспериментов при различных наклонных печи (капилляров с расплавом) и различных направлениях градиента температуры содержатся в табл. 1 и на рис. 5. Дополнительно на рис. 6 представлено влияние диаметра и длины капилляров на КР в условиях отсутствия градиента температуры при вертикальном расположении капилляров.

На основании результатов эксперимента можно сформулировать однозначный вывод об отсутствии влияния эффекта Марангони-Гиббса на КР, а те небольшие отклонения, которые имеются в таблице, полностью объясняются собственным влияни-

Таблица 1. Влияние направления градиента температуры по длине капилляра на эффективность процесса расслоения расплавов олово+40% мас. свинца

Градиент температуры по длине капилляра	Интенсивность расслоения (КН,%/мм) для вертикального расположения капилляров		
	+0.35, °C/мм (верх горячее)	КН= 0.018 <i>d</i> = 1.925 мм; <i>L</i> = 147 мм	КН= 0.023 <i>d</i> = 1.6 мм; <i>L</i> = 84 мм
-0.135, °C/мм (низ горячее)	КН= 0.016 <i>d</i> = 1.925 мм; <i>L</i> = 167 мм	КН= 0.023 <i>d</i> = 1.7 мм; <i>L</i> = 96 мм	КН= 0.0097 <i>d</i> = 1.4 мм; <i>L</i> = 160 мм
0, °C/мм (отсутствие градиента)	КН= 0.030 <i>d</i> = 1.90 мм; <i>L</i> = 102 мм	—	—

Градиент температуры по длине капилляра	Интенсивность расслоения (КН,%/мм) для наклонного (45°) расположения капилляров	
	+0.062, °C/мм (верх горячее)	КН= 0.071 <i>d</i> = 2.1 мм; <i>L</i> = 140 мм
-0.075, °C/мм (низ горячее)	КН= 0.070 <i>d</i> = 2.1 мм; <i>L</i> = 143 мм	КН= 0.045 <i>d</i> = 1.3 мм; <i>L</i> = 144 мм

Градиент температуры по длине капилляра	Интенсивность расслоения (КН,%/мм) для горизонтального расположения капилляров	
	0.068, °C/мм	КН= -0.0014 <i>d</i> = 2.0 мм; <i>L</i> = 165 мм

ем диаметра и длины капилляра, а также естественной погрешностью эксперимента. Одновременно эти результаты закрывают вопрос и о термодиффузионном механизме КР.

Конвекционный механизм (№ 2). При наклоне капилляра скорость КР увеличивается в несколько раз, хотя пределы расслоения, к которым стремится распределение концентрации компонентов по высоте, не изменяются.

На рис. 7. представлены результаты исследования влияния диаметра капилляров на скорость расслоения при вертикальном и наклонном положении последних, а также теоретическая зависимость.

Самостоятельный интерес представляют результаты для вертикального положения капилляров. Они дополнительно и однозначно подтверждают, что механизм КР не может быть связан с объёмными процессами диффузии (в том числе и с термодиффузией), а также с седиментационными процессами, которые в принципе не зависят от площади действия (см. также рис. 6), в то время как в эксперименте показано, что скорость расслоения зависит от диаметра капилляра и, следовательно, от его площади.

Для наклонных капилляров при гипотетическом самопроизвольном концентрировании компонентов в отдельных зонах образца, последние имеют возможность макрорасслоения за счёт сил гравитации и Архимеда, аналогично механизму № 4, рассмотренному выше. В реальном случае это означает, что области с меньшей плотностью могут всплывать под верхнюю внутреннюю стенку наклонного капилляра, образуя на ней «лёгкий слой», в то время как тяжёлый компонент образует аналогичный «тяжёлый слой» на нижней стенке ка-

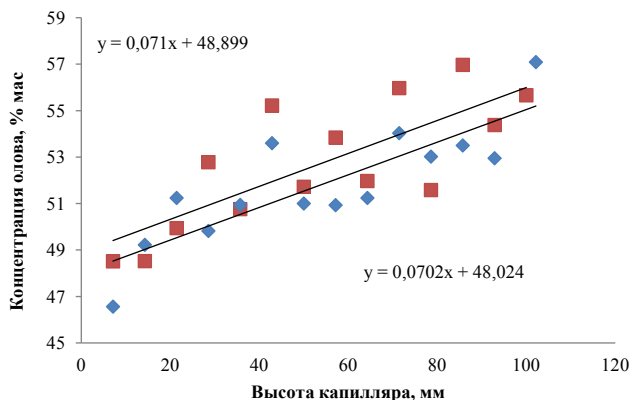


Рис. 5. Распределение концентрации олова по высоте при разнонаправленных градиентах температуры для наклонного (45°) капилляра. (Квадратики: температура верхней части капилляра выше; КН = 0.071 %/мм)

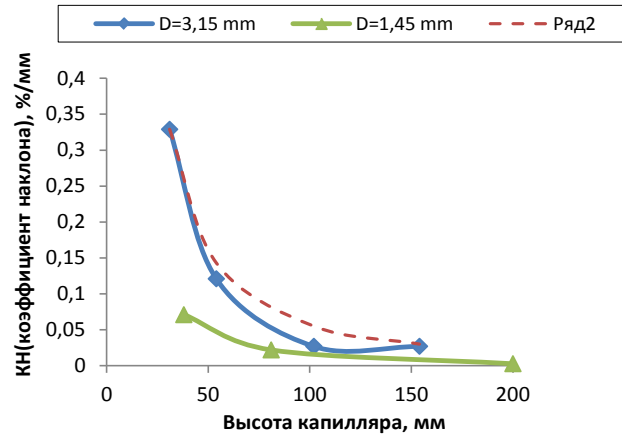


Рис. 6. Влияние диаметра и длины капилляра на процесс расслоения при вертикальном расположении капилляра для сплава олово+ 40% мас. свинца. T=230 °C. Пунктир — уравнение (4)

пилляра, реализуя известный в технике «тонкослойный отстойник». Из-за нарушения гидростатического равновесия, как и в механизме № 4, эти слои приходят в движение: легкий слой течёт вверх, а тяжелый — вниз, в результате чего следует ожидать практически полного разделения компонентов (напоминаем — в эксперименте нет полного разделения, а есть гладкое распределение барометрического типа).

По обсуждаемому механизму должны протекать два самосогласованных процесса: во-первых, — всплытие легких микрообъемов (и осаждение тяжелых), во-вторых, — стекание образовавшихся пленок вверх и вниз по стенкам капилляра. При согласовании длительности вертикального макрорасслоения с образованием слоя ($\Delta\tau_2$) с длительностью стекания этого слоя ($\Delta\tau_1$) (фактически — согласование материального баланса обоих процессов), можно получить приближенное выражение для вычисления разности концентрации по концам капилляра ΔC от длительности процесса расслоения [6]:

$$\Delta C = \frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{9} \cdot \cos(\alpha) \cdot r^2 \cdot \tau \cdot (\rho_1 - \rho_2) \frac{g}{d \cdot \eta}. \quad (2)$$

Здесь ΔV — объём стекающего слоя; V — объём капилляра, расположенного под углом α ; r — радиус микрообъемов (принято по фактическим данным рис. 3, 4); η — вязкость расплава; d — диаметр капилляра; τ — длительность процесса КР.

Вычисленная приближенная теоретическая зависимость для наклонного капилляра (45°) представлена на рис. 7 в виде сплошной линии: она принципиально отличается от экспериментальных результатов.

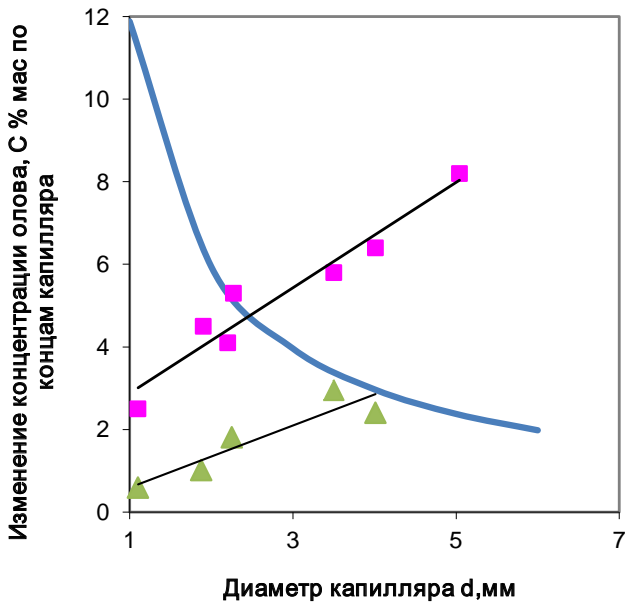


Рис. 7. Влияние положения и диаметра капилляра на достигаемую разность концентрации компонентов. Треугольники — вертикальное положение, длина капилляров 185 мм. Квадратики — наклонное (45°) положение капилляров. Длина 143 мм. Сплошная линия — расчёт по выражению (2) для наклонного капилляра. Температура эксперимента — 270 °С, длительность расслоения 120 мин. Сплав олово+40% мас. свинца

Для строго вертикального капилляра теоретической зависимости вообще не существует, в то время как в действительности расслоение происходит.

Таким образом, конвекционная модель КР также приводит к неразрешимым противоречиям с экспериментом и поэтому не может служить основой для объяснения этого эффекта.

Эксперименты с U-образными капиллярами

Варианты капилляров представлены на рис. 8. Основная идея эксперимента заключается в том, что поток легкого (капилляр типа «А»), или тяжелого (тип «В») компонента жидкого сплава из одного колена капилляра в другое ограничивали определённой длиной диффузионного мостика (на рис. 8 это величина D), при этом исходная разность концентраций («движущая сила процесса диффузии») была одинаковой. В этом случае диффузионный приток компонента в соседнее колено капилляра практически одинаков и никак, в соответствии с теорией диффузии, не должен зависеть от наклона или длины колена-приёмника.

Тем не менее, при наклоне капилляра типа А (на 45° против часовой стрелки) поток олова увеличился в 30 раз (табл. 2). Удлинение и измене-

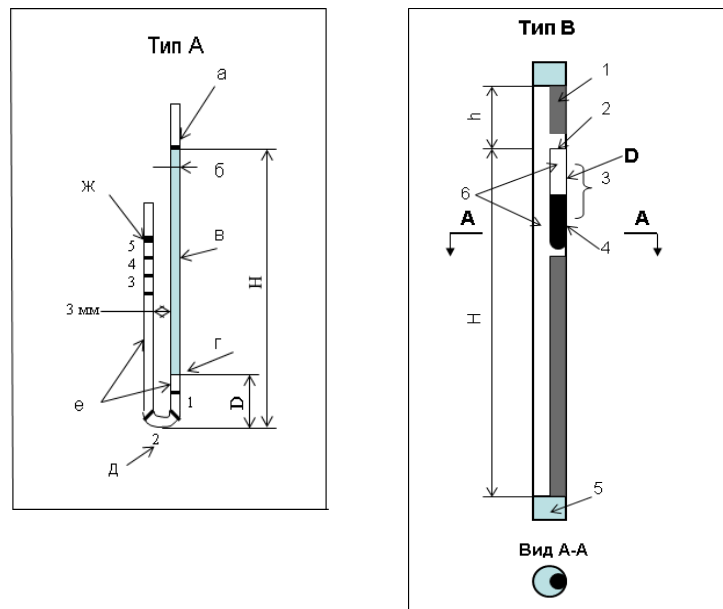


Рис. 8. Схемы U-образных капилляров. **Тип А:** а — верхняя граница олова; б — внутренний диаметр капилляра (1.2 мм); в — олово; г — граница раздела металлов; д — номера проб; е — свинец; ж — верхняя граница свинца. $H=120-140$ мм; $D = 15$ мм. **Тип В:** 1 — балласт; 2 — устье диффузионного источника; 3 — внутренняя ёмкость (пробирка) со свинцом; 4 — свинец; 5 — пробка; 6 — олово; D — диффузионный мостик

Таблица 2. Расслоение в U-образных капиллярах

Образец № (длина образца, мм)	Концентрация олова, % мас., для расположения капилляров:	
	вертикально	наклонно
5 (5)	0.145	5.71
4 (10)	0.213	5.96
3 (10)	0.185	5.85
2 (10)	0.632	10.350
1 (10)	6.328	21.86

ние ориентации капилляра типа В также приводит к увеличению массопереноса свинца более чем в 2 раза (площадь под кривой, рис. 9). Это указывает на изменение характера потока из-за изменения геометрии стока, что никак не может быть связано с диффузионным переносом металла по диффузионному мостику.

Атомы свинца от устья источника в капиллярах типа В имеют возможность далее двигаться по образцу олова за счёт диффузии либо вверх, либо вниз. В обоих направлениях следовало бы ожидать экспоненциального снижения концентрации, аналогичного рис. 2, чего, однако, не наблюдается в направлении вниз: для обоих типов капилляров: в зоне ниже устья источника концентрация свинца практически постоянна, а в самом низу обоих ка-

пилляров ($H=0$) вообще наблюдается её резкое повышение.

Капилляр с насадкой

Стекланный капилляр с внутренним диаметром 3.25 мм при длине образца в нём 142 мм, был полностью заполнен нерегулярной насадкой — битым стеклом фракции от 1 до 3 мм. После заполнения расплавом эксперимент по расслоению проводили при наклоне 45° при 243°C в течение 120 минут.

Распределение концентрации олова по длине капилляра после расслоения представлено на рис. 10. Достигнутый перепад концентраций по концам капилляра составляет 9—10% мас; т. е., несмотря на многократное ухудшение условий для возможного объёмного (конвекционного) течения расплава, результаты эксперимента количественно соответствуют тому, что получается для свободного (без насадки) капилляра [1, 3].

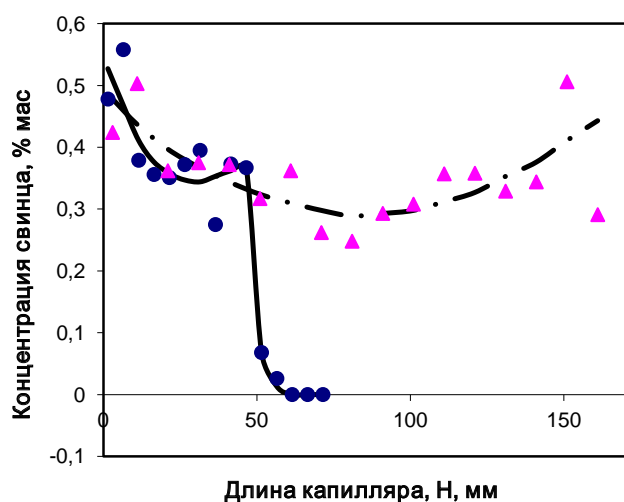


Рис. 9. Распределение концентрации свинца по длине U-образных капилляров типа В. Кружки, сплошная линия — короткий наклонный капилляр (45°), $H=50$ мм; Треугольники, пунктир — длинный вертикальный капилляр, $H=166$ мм. Температура 350°C , длительность — 3 часа

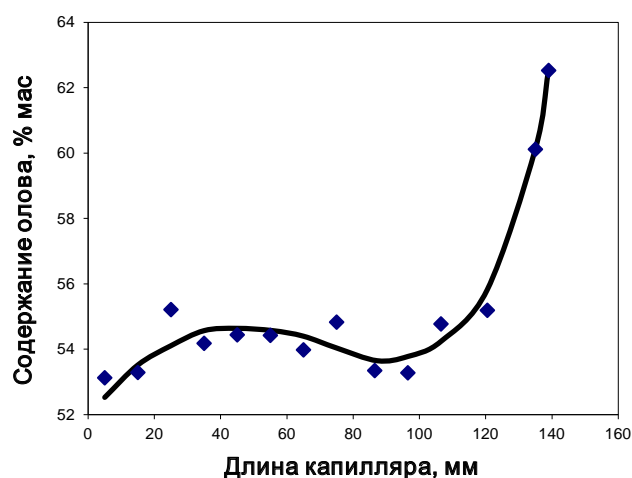


Рис. 10. Распределение олова по длине наклонного капилляра с насадкой

Обращает на себя внимание *S*-образный вид кривой, указывающий на процесс медленного перемещения волны «избыточного олова» снизу вверх, а «избыточного свинца» — сверху вниз по капилляру. При этом в середине капилляра сформировалась устойчивая инверсионная зона по плотности: концентрация свинца (и плотность расплава) в верхней части этой зоны ($H=90\text{—}100$ мм) выше, чем в нижней ($H=40\text{—}50$ мм). Её существование подтверждает полное подавление сквозного (на всю длину капилляра) конвективного движения в расплаве, находящемся в капилляре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В целом можно констатировать, что сплав олова со свинцом (а также и другие металлические расплавы [3]) во всех представленных выше экспериментах демонстрирует необычные свойства, которые не могут быть объяснены на основе известных свойств жидкостей [12]. По-видимому, для объяснения всех этих особенностей, следует разделить его, как минимум, ещё одним, ранее не известным свойством, позволяющим объяснить все особенности поведения расплавов в капиллярах.

Вероятно, существует альтернатива, с которой хотелось бы ознакомиться, однако, по нашему мнению, необходимым и достаточным является единственное предположение о существовании на границе расплава и стенкой капилляра моноатомного слоя атомов обоих компонентов, характеризующихся отсутствием силового взаимодействия с любыми соседними атомами. Это нечто вроде двумерного идеального газа, атомы которого способны только обмениваться импульсом при ударе. Назовём это *D*-состоянием атомов. Такая модель наиболее близка к ранней двухжидкостной модели Тиссы для сверхтекучего гелия.

Принимая указанный в начале статьи факт установления конечного концентрационного равновесия в виде функции от барометрического распределения для кластеров разнородных металлов, следует признать, что предполагаемые *D*-атомы ответственны только за перенос массы по высоте образца. «Движущей силой» этого процесса является разность химических потенциалов металлов в верхней и нижней частях капилляра.

Рассмотрим с этих позиций представленные выше эксперименты по КР.

Скорость свободного движения атома металла с плотностью ρ_m для расплава с плотностью ρ_{cp} , в вертикальном зазоре высотой h , с учётом силы

Архимеда и силы тяжести, может быть грубо оценена по выражению:

$$v = \text{Sign}(\rho_{cp} - \rho_m) \sqrt{2 \frac{g^* h^* |\rho_{cp} - \rho_m|}{\rho_{cp}}} = \phi \cdot \sqrt{h}. \quad (3)$$

Изменение концентрации по концам капилляра, таким образом, будет пропорционально скорости перемещения **одноатомной** плёнки (v) и её поперечному сечению (s), длительности эксперимента (τ), и обратно пропорционально количеству вещества в капилляре, т. е. величине h :

$$\Delta c = \frac{v \cdot s \cdot \tau}{h} = \frac{s \cdot \tau \cdot \phi \cdot \sqrt{h}}{h} = \frac{\phi}{\sqrt{h}}. \quad (4)$$

Здесь ϕ и Φ — комплексные коэффициенты пропорциональности.

При **делении** оценочной величины Δc (4) на высоту капилляра (h), получим расчётный коэффициент наклона (КН). Эта зависимость приведена пунктиром на рис. 6. Она качественно совпадает с экспериментальным результатом.

Оценка динамики расслоения по этому механизму даже в таком грубом приближении количественно близка к эксперименту.

Для наиболее часто фигурирующего в экспериментах расплава Sn+40% мас. Pb (модельной жидкости) расчётная скорость движения атомов свинца вниз примерно в полтора раза больше, чем для атомов олова вверх (3). Следовательно, изменение концентрации в верхней части капилляра должно проявляться значительно быстрее, чем внизу. Эта особенность, по нашему мнению, объясняет несимметричную форму кривой на рис. 10, а также несимметричные зависимости по динамике изменения перепада концентрации между концами капилляров, представленные ранее в [1].

При движении атомов разной массы и объёма в наклонном капилляре лёгкие и тяжёлые атомы имеют возможность распределиться за счёт сил Архимеда и силы тяжести на верхнюю и нижнюю внутренние поверхности капилляра и течь разделёнными потоками вверх и вниз, не мешая друг другу, в отличие от вертикального капилляра. По этой причине скорость КР в наклонных капиллярах в несколько раз больше, чем в вертикальных.

В соответствии с законами гидродинамики на границе встречных организованных потоков скорость движения атомов равна нулю, а в центре каждого потока скорость максимальна. Эпюра скоростей двумерных *D*-потоков при ламинарном течении по периметру капилляра ($\pi R + \pi R$; полуволна вверх и вниз) имеет параболический вид.

В этом приближении расход Q является интегралом скорости потока W :

$$W(x) = a\left(\frac{\pi R}{2}\right)^2 - ax^2 \quad (5)$$

Здесь R -радиус капилляра, величина « x » изменяется в пределах от 0 до $\pm\pi R/2$

При отнесении расхода $Q = a\pi^3 R^3/6$ к площади действия, т. е., к πR^2 , получается зависимость расхода от радиуса капилляра: $Q(R) = bR$, что качественно соответствует экспериментальным данным (рис. 7).

Изменение организации потоков при наклоне наиболее заметно по результатам экспериментов в U-образном капилляре (рис. 8, тип А). По нашему мнению, 30-кратное увеличение потока олова при наклоне капилляра связано именно с изменением его характера — это уже не диффузионный перенос, а организованное течение в виде непрерывной плёнки. При этом атомы олова одновременно диффундируют из текущей плёнки в объём и обратно, однако скорости этих процессов несопоставимы — по сути, течение происходит в адвективном режиме по отношению к диффузии. Именно по этой причине изменение условий стока (рис. 9) существенно увеличивает перенос свинца в области диффузионного мостика, и даже приводит к тому, что в нижней части капилляра (при $H=0$) концентрация свинца становится даже больше, чем в устье диффузионного источника.

Наличие внутренней насадки (рис. 10) сравнительно мало сказывается на результатах КР, однако, многочисленные контакты стеклянных крупинки с внутренней поверхностью капилляра приводят к многократным разрывам фронта течения поверхностного сверхтекучего слоя. Это снижает среднюю скорость поверхностного потока, в связи с чем процессы диффузии компонентов в объём расплава по интенсивности приближаются к плёночному течению. Таким образом, КР в целом замедляется, и для достижения равновесного распределения требуется значительно большая длительность процесса.

ВЫВОДЫ

1. Эффект частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах не может быть объяснён на основе известных свойств жидкости.

2. Качественное и количественное описание эффекта КР может быть достигнуто при минимальном предположении о наличии в структуре жидкости, особенно на межфазной границе расплава со стенкой капилляра, атомов в особом D -состоянии, не имеющих силового взаимодействия с другими атомами системы.

3. Атомы в D -состоянии обладают свойством сверхтекучести.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилин И. В., Фролова Т. Б., Захаров В. П. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1984, № 3, с. 191—193.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика*. Москва, Наука, 1964, с. 338.
3. Гаврилин И. В. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1985, № 2, с. 66—73.
4. Вилсон Д. Р. *Структура жидких металлов и сплавов*. Москва, Металлургия, 1972, с. 93.
5. Андронов В. Н., Чекин Б. В., Нестеренко С. В. *Жидкие металлы и шлаки*. Справочник, Москва, Металлургия, 1977. 128 с.
6. Углев Н. П. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.: под общей редакцией В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова*. Тверь, Тверской государственный университет, 2013, вып. 5, с. 333.
7. Углев Н. П. // «Синтез знаний в естественных науках», сборник материалов Международной науч. конференции, Перм. гос. нац. иссл. ун-т; Пермь, 2011, т. 2, с. 564.
8. Углев Н. П. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1987, № 2.
9. Taylor J. W. *Acta Met.*, 1956, vol. 4, no. 5, p. 460.
10. Лойцянский Л. Г. *Механика жидкости и газа*. Москва, Наука, 1978, 736 с.
11. Uglev N. P. and Gavrilin I. V. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2008, vol. 98, 022013. DOI:10.1088/1742-6596/98/2/022013
12. Павлов В. В. *О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевания*. Уральская гос. горно-геол. акад., Екатеринбург, 1997, 391 с.

SUPERFLUIDITY AT INTERFACE OF LIQUID METAL AND SOLID BODY

©2014 N. P. Ouglev, S. N. Ouglev

«Matrix», LLC, str. Kuibysheva, 47, 614016 Perm, Russia

e-mail: ouglev@mail.ru

Abstract. The partial stratification of binary metal melts in capillaries under influence of gravity is research at present work. The theoretical or experimental investigation for five different mechanisms of stratification shows impossibility consistent explanation of this effect within the framework of the existing theories of liquid state. Examined mechanisms includes sedimentation of atoms, or clusters, convectional moving of layers of melts, Sore and Marangony-Gibbs effects, and exhaust practically all of well-known transfer properties of liquids. Some experiments for capillaries of special form (different size, shape, orientation, U-figurative, full of grains) have been carried out for determine the real mechanism of stratification. The results of analysis and experimental data requires introduction for liquid metal at least one more, earlier unknown property. It is assumed, that metal structure contains special D-atoms, not having force interaction with neighboring atoms, and in this relation, D-atoms have the property of superfluidity at interface of metal and capillary wall.

The results of investigations have interest for the theory of liquid state, and can be applied when manufacturing the castings wits a coordinate gradient of concentration.

Conclusion: The assumption for D-atom existing allows explain all the observed behavior of melts in capillaries.

Keywords: liquid, capillary, stratification, super fluidity, metal melts, convection, sedimentation, Marangony effect.

REFERENCES

1. Gavrilin I. V., Frolova T. B., Zakharov V. P. *Izv. AN SSSR. Metally*, 1984, no. 3, pp. 191—193.
2. Landau L. D., Lifshits E. M. *Teoreticheskaya fizika. T. 5. Statisticheskaya fizika*. Moscow, Nauka Publ., 1964, p. 338.
3. Gavrilin I. V. *Izv. AN SSSR. Metally*, 1985, no. 2, pp. 66—73.
4. Vilson D. R. *Struktura zhidkikh metallov i splavov*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, p. 93.
5. Andronov V. N., Chekin B. V., Nesterenko S. V. *Zhidkie metally i shlaki*. Spravochnik, Moscow, Metallurgiya Publ., 1977, 128 p.
6. Uglev N. P. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov: mezhvuz. sb. nauch. tr.: in V. M. Samsonova, N. Yu. Sdobnyakova (Ed.). Tver», Tverskoi gosudarstvennyi universitet, 2013, iss. 5, p. 333.*
7. Uglev N. P. «*Sintez znanii v estestvennykh naukakh*», sbornik materialov Mezhdunarodnoi nauch. konferentsii, Perm. gos. nats. issl. un-t; Perm», 2011, vol. 2, p. 564.
8. Uglev N. P. // *Izv. AN SSSR. Metally*, 1987, no. 2.
9. Taylor J. W. *Acta Met.*, 1956, vol. 4, no. 5, p. 460.
10. Loitsyanskii L. G. *Mekhanika zhidkosti i gaza*. Moscow, Nauka Publ., 1978, 736 p.
11. Uglev N. P. and Gavrilin I. V. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2008, vol. 98, 022013. DOI:10.1088/1742—6596/98/2/022013
12. Pavlov V. V. *O «krizise» kineticheskoi teorii zhidkosti i zatverdevaniya*. Ural'skaya gos. gorno-geolog. akad., Ekaterinburg. Publ., 1997, 391 p.

Углев Николай Павлович — к. х. н., доцент кафедры химическая технология Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ), научный руководитель частной научно-исследовательской фирмы ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица»», г. Пермь; тел.: +7 (902) 4724502, e-mail: ouglev@mail.ru

Углев Сергей Николаевич — старший научный сотрудник научно-исследовательской фирмы ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица»», г. Пермь

Uglev Nikolai P. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Chemical Technology Department, Perm National Research Polytechnic University (PNIPU), Supervisor of the Private Research Company «Matrix», LLC, Perm; ph.: +7 (902) 4724502, e-mail: ouglev@mail.ru

Uglev Sergei N. — Senior Researcher «Matrix», LLC, Perm; e-mail: ouglev@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЯ КОММЕРЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОЛОВЯННОЙ ФОЛЬГИ И ОКСИДОВ SnO И SnO₂ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ДВУХ ДИАПАЗОНАХ ЭНЕРГИЙ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2014 О. А. Чувенкова¹, Э. П. Домашевская¹, С. В. Рябцев¹, Ю. А. Юраков¹, Р. Овсянников²,
Yitao Cui³, Jin-Young Son³, Hiroshi Oji³, С. Ю. Турищев¹

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

²Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Str., 15, 12489 Berlin, Germany,

³Japan Synchrotron Radiation Institute, SPring8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.09.2014 г.

Аннотация. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения в мягком и жестком энергетических диапазонах исследованы коммерческие образцы оловянной фольги, порошка SnO и компактного образца диоксида олова SnO₂, спектры которых мы обычно используем в качестве эталонных при исследовании фазообразования в системе металл-диоксид олова при термических отжигах на воздухе нанослоев металлического олова. Установлены значения энергий связи остовных уровней Sn 3d_{5/2}, O 1s и Sn 4d_{5/2} металлического, монооксида и диоксида олова, а также определены энергетические особенности распределения валентных электронов. Использование фотонов высокоинтенсивного синхротронного излучения существенно различных энергий позволило неразрушающим способом провести изучение атомного и электронного строения на различных глубинах анализа, характеризующих как самые поверхностные (~ 1 нм), так и более глубокие нанослои (~ 8 нм) исследуемых образцов.

Ключевые слова: диоксид олова, монооксид олова, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия жесткой области спектра, синхротронное излучение, атомное и электронное строение.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид олова широко применяется в технике в качестве прозрачных покрытий в проводящих электродах, солнечных батареях, но особый интерес представляют чувствительные слои для газовых датчиков на их основе. Электрические свойства SnO₂ сильно зависят от стехиометрического состава фаз, микроструктуры, кислородных вакансий и концентрации допантов и в значительной степени определяются методом получения.

Ключевое значение при использовании оксидов олова в газовых сенсорах приобретает анализ поверхностных слоев. Для изучения атомного и электронного строения, фазового состава поверхностных слоев широко и успешно применяется поверхностно чувствительный метод рентгеновской фото-

электронной спектроскопии (XPS — X-ray Photoelectron Spectroscopy) в том числе и нами [1—4]. Однако и в рамках этого метода до сих пор остается неоднозначность в определении энергии связи (E_{cb}) остовных уровней Sn 3d_{5/2} и O 1s в диоксиде и монооксиде олова, что существенно затрудняет интерпретацию получаемых данных, а зачастую приводит к неправильному объяснению результатов эксперимента. В известных работах и базах данных значение уровня Sn 3d_{5/2} SnO меньше [5], совпадает [6], а иногда и превышает [7] значение Sn 3d_{5/2} уровня SnO₂. Это может быть обусловлено неустойчивостью монооксида и доокислением его поверхностного слоя в естественных условиях, трудностью получения спектра именно от SnO и его интерпретации. Использование высоких

энергий возбуждающих фотонов синхротронного излучения в жесткой области спектра (НАХРЕС — Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) дает возможность уменьшить вклад в спектры ХПС естественного оксидного слоя образующегося на воздухе при хранении образцов ввиду выхода фотоэлектронов из более толстого поверхностного слоя образца. Таким образом, данные метода НАХРЕС позволяют на порядок увеличить толщину исследуемого слоя по сравнению с энергиями метода ХПС ~ 1 кэВ и, таким образом, расширить объем получаемой информации без разрушения структуры поверхности исследуемого образца. Целью данной работы является уточнение неоднозначной информации о химическом и фазовом состоянии оксидов олова по данным метода ХПС, распространенным в литературе и полученным в мягкой области энергий рентгеновского (синхротронного) излучения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химически чистые в соответствии с имеющимися паспортными данными, коммерческие образцы металлической фольги олова, порошка монооксида SnO и компактного диоксида олова SnO₂, используемые в данной работе, были приобретены в компании Alfa Aesar [8]. ХПС исследования были выполнены на Российско-Германском канале RBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Берлин, Германия). Использовалась станция HIRES, оснащенная анализатором SPECS PHOIBOS 150, подготовительными и экспериментальной сверхвысоковакуумными камерами. Энергия налетающих фотонов в мягкой области спектра составляла 800 эВ и 120 эВ. Глубина анализа при этом составляла ~ 1.5 и 1 нм соответственно. Поток фотонов составил 10^{12} — 10^{13} фот/сек, ток накопителя 150—300 мА, аппаратное уширение порядка 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометра поддерживался на уровне 10^{-10} Торр.

НАХРЕС исследования проводились на канале BL46XU синхротрона SPring-8 исследовательского института синхротронного излучения JASRI (Осака, Япония). Станция канала оборудована спектрометром, оснащенный высокоразрешающим анализатором энергий фотоэлектронов VG-SCIENIA R-4000. Энергия налетающих фотонов в жесткой области спектра на порядок превышала предыдущее и составляла 8000 эВ при глубине анализируемого слоя ~ 8 нм. Поток фотонов составил 10^{13} фот/сек. Для исследуемых объектов аппаратное уширение составляло порядка 0.1 эВ. Как в случае

измерений ХПС, так и для регистрации данных НАХРЕС калибровка и нормировка спектров проводились по стандартной методике с использованием эталонного сигнала пленки чистого золота и положения ее основного 4f уровня и уровня Ферми при тех же условиях регистрации, что и для исследуемых образцов. Положение основных уровней также контролировалось по положению C1s уровня остатков углеводородных загрязнений на поверхности образцов, приведенному к значению 285.0 эВ согласно общепринятой методике. Для обеспечения эффективного стока заряда, нелинейно искажающего измеренные значения энергий связи при регистрации спектров, исследуемые образцы закреплялись в стальных держателях специального Omicron дизайна. Разложение спектров на компоненты производилось в программе CasaXPS с выбором фона по Shirley.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные уровни Sn 3d и O 1s

На рис. 1 представлены ХПС и НАХРЕС Sn 3d_{5/2} спектры исследуемых образцов: металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO и компактного диоксида олова SnO₂. В таблице представлены энергии связи компонент основных уровней Sn 3d и O 1s. Рассмотрим результаты измерений энергий связи Sn 3d_{5/2} уровней исследуемых образцов, полученных методом ХПС с глубины порядка 1 нм (см. табл.). В образце SnO₂ наблюдается одна компонента с энергией связи 487.2 эВ, характерной для диоксида олова [5—7, 9]. В образце SnO наблюдаются две компоненты: интенсивная 487.3 эВ, соответствующая диоксиду, и низкоинтенсивная с энергией связи 486.0 эВ. В образце оловянной металлической фольги наблюдается один пик с энергией связи 486.6 эВ, не совпадающий ни с одним из приведенных выше значений и имеющий значение, соответствующее естественному промежуточному оксиду, покрывающему фольгу.

Таким образом, энергия связи основного уровня Sn 3d_{5/2} по данным ХПС составляет для диоксида олова 487.2 [5—7, 9], монооксида 486.0 эВ [5, 9] и естественного оксида, образующегося на поверхности металлической фольги при хранении ее на воздухе, 486.6 эВ.

Далее рассмотрим данные, полученные методом НАХРЕС, от толщины слоя тех же образцов порядка 8 нм при энергии синхротронного излучения (СИ) 8000 эВ (правая часть рис. 1).

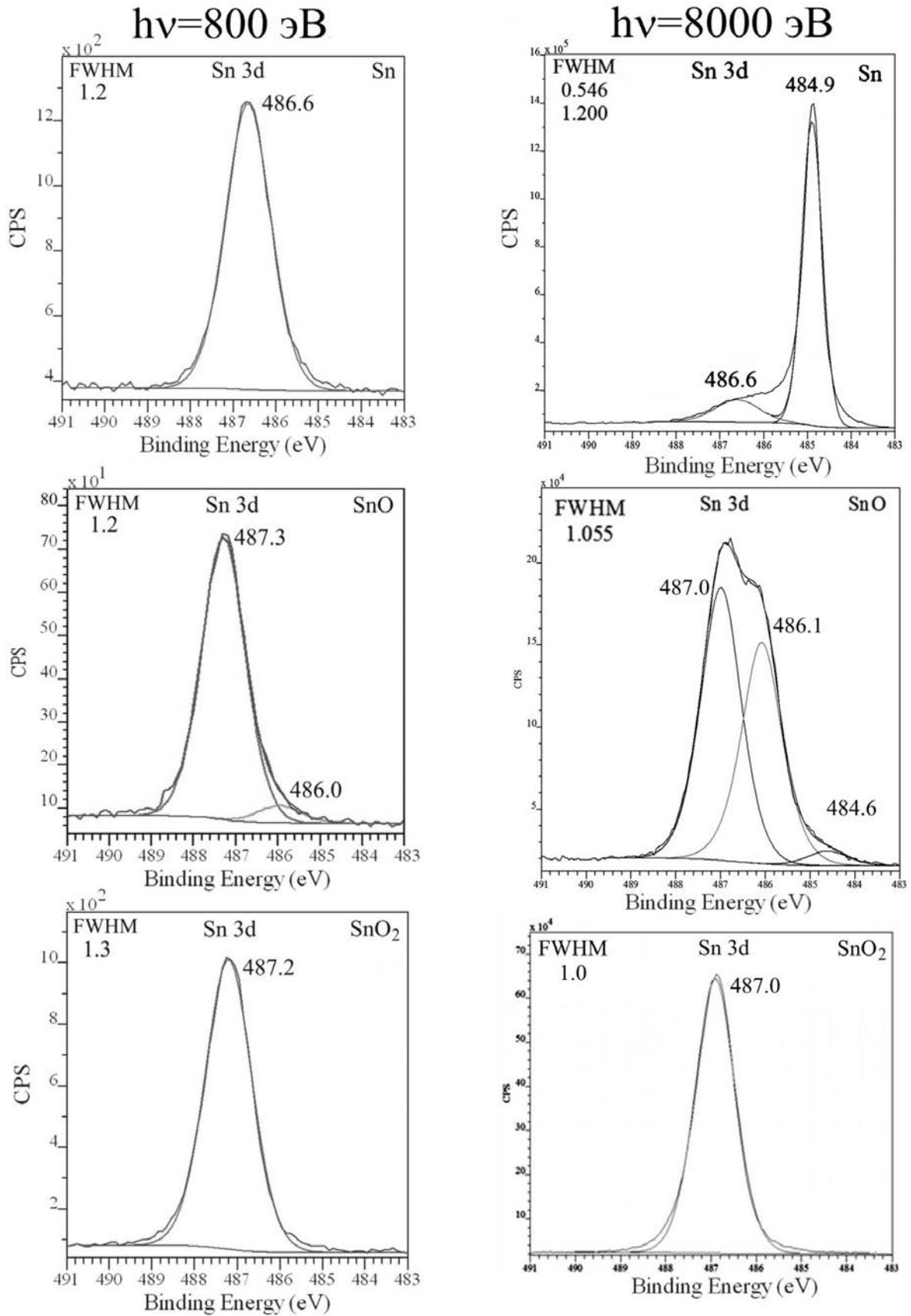


Рис. 1. XPS (слева) и HAXPES (справа) Sn 3d_{5/2} спектры исследуемых образцов (сверху вниз): металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO, компактного диоксида олова SnO₂

Таблица. Энергии связи основных уровней исследуемых образцов

Линия	Sn фольга, покрытая естественным оксидом		SnO порошок		SnO ₂ компактный		Фазовый состав по данным методов	Литературные данные
	Метод	XPS	НАXPES	XPS	НАXPES	XPS		
Sn 3d			484.9		484.6			Sn 484.5, 484.7, 484.9 [14]
		486.6	486.6					Промежуточный оксид
				486.0	486.1			SnO 486.3 [9], 486.5 [5], 487.0 [6], 487.4 [7], 486.8 [15]
				487.3	487.0	487.2	487.0	SnO ₂ 487.3 [9], 487.5 [5], 487.0 [6], 486.8 [7]
Sn 4d			23.7, 24.7					Sn 24, 25 [14], 24.0, 25.1 [16]
		26.2						Промежуточный оксид
				26.5	25.2, 26.2			SnO 26.5 [14], 25.5, 26.6 [16]
					26.4, 27.4	26.7	26.2, 27.2	SnO ₂ 26.6 [14], 26.2, 27.3 [16]
O 1s					530.1			SnO 530.4 [5], 531.2 [6], 530.6 [7]
		530.5	530.5					Промежуточный оксид
				531.2	531.0	531.2	531.0	SnO ₂ 531.4 [5], 531.2 [6], 530.6 [7]
		532.2	532.1	532.6	532.4	532.6	532.3	O ⁻ , OH ⁻ , O ₂ ²⁻ , H ₂ O O ⁻ 531.3 [12], OH ⁻ 531.8 [13], O ₂ ²⁻ 532.7 [12], H ₂ O 533.7; 533.4 [9]

Мы видим, что в этом слое компактного образца диоксида SnO₂ наблюдается та же единственная компонента с энергией связи 487.0 эВ, совпадающая с точностью измерения этой величины с данными XPS, полученными при энергии СИ 800 эВ, тогда как в порошке SnO мы наблюдаем три компонента с энергиями 487.0, 486.1 и 484.6 эВ. Первые две совпадают с данными XPS, соответствующими диоксиду и монооксиду, а третья имеет энергию связи металлического олова [14], появление которого связано с процессом частичного разложения монооксида олова при хранении его на воздухе в соответствии с реакцией $2\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$.

В спектре HAXPES Sn 3d_{5/2} металлической фольги наблюдаются уже две компоненты. Интенсивная линия при энергии 484.9 эВ соответствует металлическому олову [14]. Значения энергий связи 486.6 эВ соответствуют промежуточному оксиду наблюдаемому в более тонком поверхностном слое (~1 нм) этой же фольги (спектры Sn 3d_{5/2} от фольги слева).

Результаты исследования O 1s спектров исследуемых образцов представлены на рис. 2 и в таблице. Рассмотрим данные метода XPS (рис. 2 слева), соответствующие глубине анализа ~ 1 нм. Двухкомпонентные линии O 1s образцов SnO и SnO₂ полностью совпадают.

При этом компонента 531.2 эВ соответствует связанному состоянию кислорода в диоксиде [5—7], а компонента с энергией 532.6 эВ относится к адсорбированным на поверхности образца гидроксильным группам [13]. Линия кислорода O 1s с энергией связи 530.5 эВ от поверхности фольги соответствует промежуточному оксиду на ее поверхности.

Результаты исследования методом HAXPES линий кислорода O 1s в тех же образцах показывают две узких линии в образце SnO₂ 531.0 эВ, соответствующую диоксиду олова, и 532.3 эВ, соответствующую гидроксильным группам, и трехкомпонентную линию в образце SnO (530.1 эВ, 531.0 эВ и 532.4 эВ). В этом образце SnO самая интенсивная компонента с энергией 531.0 эВ по-прежнему соответствует поверхностному слою SnO₂. Но при этом мы впервые наблюдаем компоненту с энергией связи 530.1 эВ, соответствующую монооксиду олова [5, 7], в то время как самая низкоинтенсивная компонента с энергией 532.4 эВ принадлежит гидроксильным группам.

На поверхности оловянной фольги самая интенсивная линия кислорода с энергией 530.5 эВ

соответствует промежуточному оксиду. Компонента, соответствующая гидроксильным группам с энергией 532.1 эВ, имеет слабую интенсивность как в образце SnO.

Таким образом, сопоставление данных методов XPS и HAXPES показывает, что в поверхностном слое ~ 1÷8 нм образца металлической фольги преобладает промежуточный оксид, остовные линии которого имеют энергии связи Sn 3d_{5/2} 486.6 эВ и O 1s 530.5 эВ. Под слоем промежуточного оксида метод HAXPES обнаруживает металлическое олово, остовная линия Sn 3d_{5/2} которого имеет наименьшую полуширину и значение энергии связи 484.9 эВ.

Поверхность частичек, составляющих порошок SnO, покрыта диоксидом олова, появляющимся в результате процесса диспропорционирования, на который указывает наличие компоненты металлического олова на глубине ~ 8 нм. Энергия связи O 1s уровня в монооксиде составляет 530.1 эВ, в диоксиде 531.0 эВ, а в промежуточном оксиде 530.5 эВ.

Субвалентные состояния Sn 4d

На рис. 3 представлены Sn 4d спектры исследуемых образцов. Рассмотрим результаты метода XPS. Значение энергий связи максимума неразрешенного спин-дублета 4d_{5/2, 3/2} оказываются близкими и составляют: для оловянной фольги 26.2 эВ, для SnO 26.5 эВ и для SnO₂ 26.7 эВ (табл.).

По этим данным можно заключить, что поверхность фольги (~1 нм) покрыта промежуточным оксидом, а поверхность частиц порошка SnO покрыта диоксидом.

Результаты исследований методом HAXPES обнаруживают под поверхностным оксидным слоем оловянной фольги металлическое олово, разрешенный дублет которого Sn 4d_{3/2, 5/2} имеет энергии связи 23.7 и 24.7 эВ и малоинтенсивное плечо со стороны больших энергий связи, соответствующее состоянию промежуточного оксида олова (табл.).

HAXPES Sn 4d образца SnO является результатом наложения двух спин-дублетов: одного от SnO с максимумами 25.2 эВ и 26.2 эВ [14, 16] и второго спин-дублета от SnO₂ с максимумами 26.4 эВ и 27.4 эВ [14, 16].

Главный максимум HAXPES Sn 4d образца SnO₂ имеет значение энергии связи 26.2 эВ, отличающееся от данных XPS на 0.5 эВ, и соответствует диоксиду SnO₂.

Таким образом, полученные результаты HAXPES для Sn 4d состояний хорошо согласуются

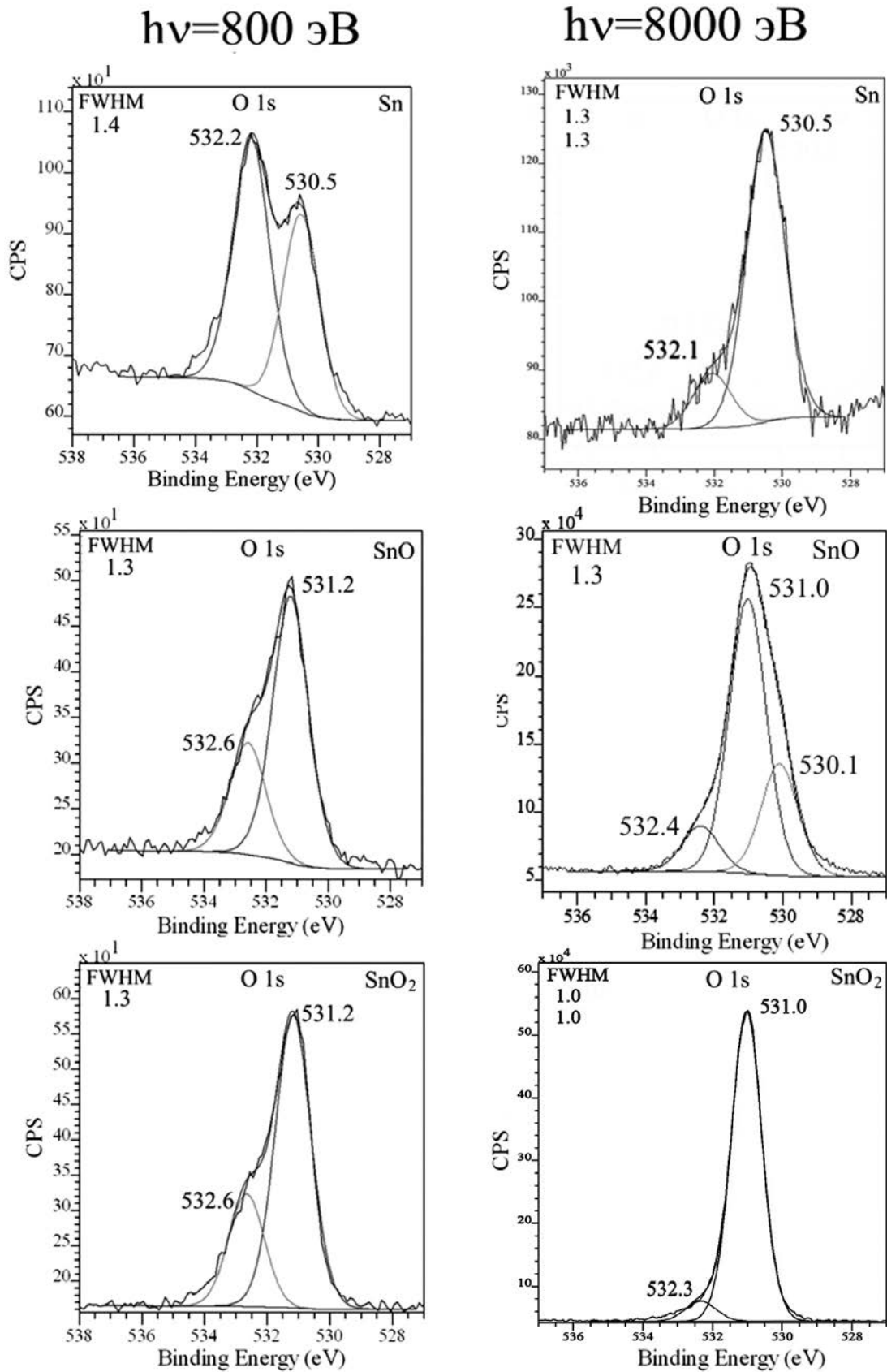


Рис. 2. XPS (слева) и HAXPES (справа) O 1s спектры исследуемых образцов (сверху вниз): металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO, компактного диоксида олова SnO₂

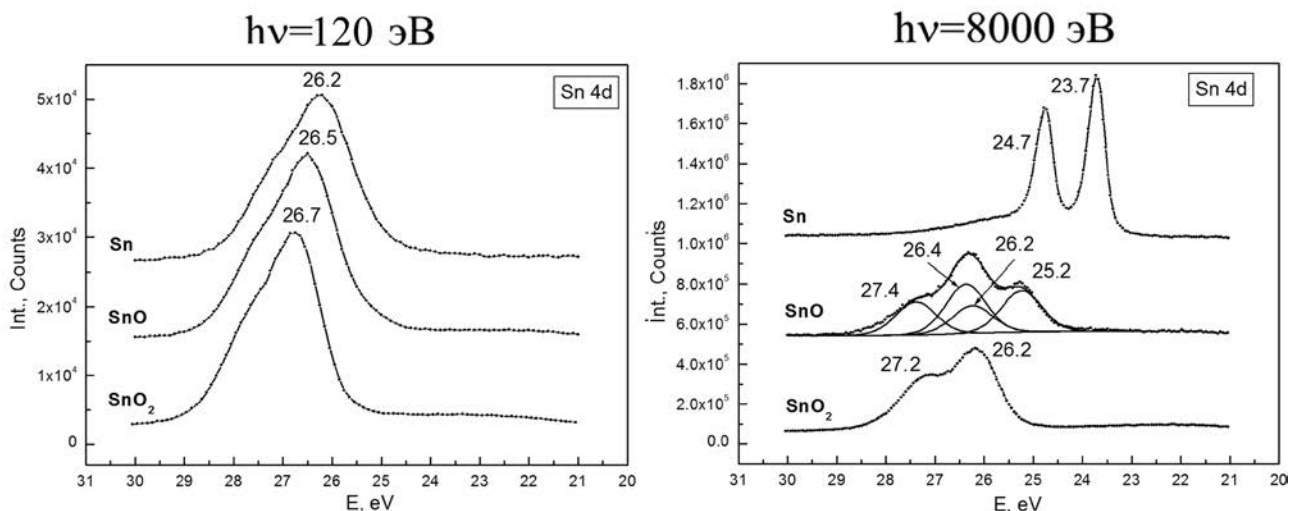


Рис. 3. XPS (слева) и HAXPES (справа) Sn 4d спектры исследуемых образцов (сверху вниз): металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO, компактного диоксида олова SnO₂

с результатами анализа остовных Sn 3d и O 1s линий о составе поверхностных нанослоев исследуемых образцов.

Валентные состояния

На рис. 4 представлены спектры валентной зоны (ВЗ) исследуемых образцов. Данные метода XPS показывают, что валентная зона в образцах SnO и SnO₂ соответствует диоксиду олова [10, 11] и представляет собой неразрешенную протяженную трехкомпонентную полосу с особенностями при энергиях ~ 5.1 эВ (O 2p), ~ 8.2 эВ (Sn 5p + O 2p) и 11.2 эВ (Sn 5s + O 2p). Спектр ВЗ от оловянной фольги, покрытой промежуточным оксидом, сильно размыт и отличается от спектра диоксида олова.

Данные метода HAXPES существенно отличаются от данных XPS и показывают, что валентная зона образца SnO₂ так же, как и по данным метода XPS, представляют собой трехкомпонентную структуру с особенностями при тех же энергиях ~ 5.1 эВ, ~ 7.9 эВ и ~ 11.0 эВ, но с перераспределенными в обратном порядке интенсивностями этих особенностей. Кроме того, при энергии ~ 2.7 эВ наблюдается слабая структура, которая в образце SnO оказывается самой заметной. По-видимому, интенсивность этой структуры, расположенной в запрещенной зоне оксидов олова, обусловлена количеством кислородных вакансий в структуре оксидов. При этом остальная часть спектра SnO размыта и располагается в интервале энергий, со-

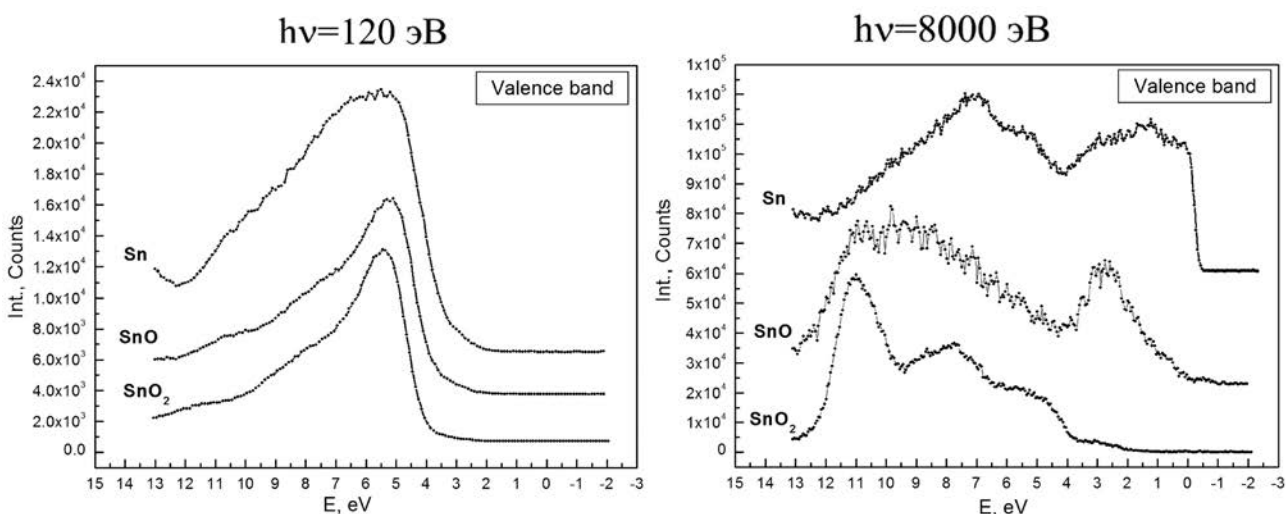


Рис. 4. XPS (слева) и HAXPES (справа) спектры валентной зоны исследуемых образцов (сверху вниз): металлической фольги Sn, порошкообразного монооксида олова SnO, компактного диоксида олова SnO₂

ответствующих диоксиду олова. Самая высокоэнергетическая особенность спектра образца SnO расположена при энергии ~ 11.0 эВ, как и в диоксиде олова.

Спектр ВЗ оловянной фольги существенно отличается от спектров двух предыдущих образцов. Он состоит из двух широких полос, одна из которых принадлежит металлическому олову и имеет характерный для металлов резкий обрыв плотности состояний на уровне Ферми при нуле энергетической шкалы. Вторая высокоэнергетическая полоса с максимумом около 7 эВ принадлежит промежуточному оксиду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования методами фотоэлектронной спектроскопии XPS и HAXPES в мягком и жестком рентгеновских диапазонах коммерческих образцов металлической фольги олова, порошка монооксида SnO и компактного диоксида олова SnO₂, которые часто используются в виде эталонов при диагностике материалов различной размерности в системе олово — кислород, показали:

1. Оловянная фольга покрыта промежуточным оксидом, энергии связи всех остовных уровней которого, а также распределение плотности состояний в валентной зоне, отличаются от монооксида и диоксида олова. Использование двух методов позволило однозначно определить энергии связи остовных и субвалентных уровней металла Sn.

2. Поверхностный слой частиц порошка SnO толщиной ~ 1 нм покрыт диоксидом олова. Использование двух методов позволило обнаружить под поверхностным слоем монооксид олова и однозначно определить энергии связи его остовных уровней.

3. Использование двух методов позволило однозначно определить энергии связи остовных и субвалентных уровней диоксида олова SnO₂.

Таким образом, исследования, проведенные двумя способами, показали, что HAXPES является важным расширением возможностей метода фотоэлектронной спектроскопии, а его использование позволило наглядным образом прояснить и дополнить результаты по определению значений энергий связи Sn 3d_{5/2}, O 1s и Sn 4d_{5/2} уровней, а также определить энергетические особенности валентных зон не только оксидов олова, но и металлической фольги.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606 и 757, программы стратегического развития Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Высоцкий Д. В., Попов А. Е., Юраков Ю. А., Вилков О. Ю., Овсянников Р., Аппатурай Н., Турищев С. Ю. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2014, № 2, с. 18.
2. Domashevskaya E. P., Chuvenkova O. A., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Kashkarov V. M., Shchukarev A. V., Turishchev S. Yu. // *Thin Solid Films*, 2013, vol. 537, № 30, p. 137.
3. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Юраков Ю. А., Высоцкий Д. В., Вилков О. Ю., Овсянников Р. Ю., Турищев С. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 2, с. 98.
4. Чувенкова О. А., Рябцев С. В., Высоцкий Д. В., Турищев С. Ю., Вилков О. Ю., Домашевская Э. П. // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика*, 2012, № 1, с. 69.
5. Jiménez V. M., Mejías J. A., Espinós J. P., González-Elipé A. R. // *Surface Science*, 1996, vol. 366, p. 545.
6. Miche H.-J., Leiste H., Schierbaum K. D., Halbritter J. // *Applied Surface Science*, 1998, vol. 126, p. 57.
7. Song S.-K., Cho J.-S., Choi W.-K. i, Jung H.-J., Choi D., Lee J.-Y., Baik H.-K., Koh S.-K. // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, vol. 46, p. 42.
8. <http://www.alfa.com/ru/gp140w.pgm>
9. Crist B. V. *XPS International Inc*, 1999, vol. 1. www.xpsdata.com
10. Kover L., Kovacs Zs., Sanjines R., Meretti G., Cserny I., Margaritondo G., Palinkas J., Adachi H. // *Surface and interface analysis*, 1995, vol. 23, p. 461.
11. Sinner-Hettenbach M., Barsan N., Weimara U., Weiß T., von Schenck H., Göthelid M., Giovanelli L., Le Lay G. // *Thin Solid Films*, 2001, vol. 391, p. 192.
12. Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T., et al. // *Surf. Sci.*, 1999, vol. 433—435, p. 226.
13. Jerdev D. I., Koel B. E. // *Surf. Sci.*, 2001, vol. 492, p. 106.
14. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
15. Barreca D., Garon S., Tondello E., Zanella P. // *Surf. Sci. Spectra*, 2000, vol. 7, p. 81.
16. Padova P. De, Fanfoni M., Larciprete R., Mangiantini M., Priori S., Perfetti P. // *Surf. Sci.*, 1994, vol. 313, p. 379.

PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF COMMERCIAL METAL TIN FOIL, SnO AND SnO₂ OXIDES IN TWO ENERGY RANGES OF THE SYNCHROTRON RADIATION

©2014 O. A. Chuvenkova¹, E. P. Domashevskaya¹, S. V. Ryabtsev¹, Yu. A. Yurakov¹, R. Ovsyannikov³, Yitao Cui³, Jin-Young Son³, Hiroshi Oji³, S. Yu. Turishchev¹

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

²Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin, Germany

³Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Abstract. Interpretation of the tin — oxygen systems atomic and electronic structure is considerably complicated due to the large variety of Sn 3d_{5/2} and O 1s core levels binding energies values for SnO and SnO₂ that can be found in the literature. The aim of this work was the determination of these core levels binding energy values for the reference commercial samples of tin foil, SnO powder and compact sample of the tin dioxide SnO₂. The used non-destructive techniques was X-ray photoelectron spectroscopy in the synchrotron soft and hard X-rays allowing the non-destructive study at different analysis depths and describing the surface (~ 1 nm), and a bulk layers (~ 8 nm) of the samples studied. As a result, the binding energy values were studied for Sn 3d_{5/2}, O 1s and Sn 4d_{5/2} core levels of metallic tin, tin monoxide and dioxide. Valence electrons energy distribution features were studied as well.

Keywords: tin dioxide, tin monoxide, X-ray photoelectron spectroscopy, hard X-ray photoelectron spectroscopy, synchrotron radiation, atomic and electronic structure.

REFERENCES

1. Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Vysotskii D. V., Popov A. E., Yurakov Yu. A., Vilkov O. Yu., Ovsyannikov R., Appathurai N., Turishchev S. Yu. *J. of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2014, vol. 8, no. 1, pp. 111—116. DOI: 10.1134/S102745101401025X Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS102745101401025X>
2. Domashevskaya E. P., Chuvenkova O. A., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Kashkarov V. M., Shchukarev A. V., Turishchev S. Yu. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 537, no. 3, pp. 137—144. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.051 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609013004975>
3. Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Vysotskii D. V., Vilkov O. Yu., Ovsyannikov R., Turishchev S. Yu. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 2, pp. 184—194. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_016.pdf
4. Chuvenkova O. A., Ryabtsev S. V., Vysotskii D. V., Turishchev S. Yu., Vilkov O. Yu., Domashevskaya E. P. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika. Matematik.*, 2012, no. 1, pp. 69—76. Available at: http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=physmath&year=2012&num=01&f_name=2012—01—10
5. Jiménez V. M., Mejías J. A., Espinós J. P., González-Elipé A. R. *Surface Science*, 1996, vol. 366, pp. 545—555. DOI: 10.1016/0039—6028 (96) 00831-X. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289600831X>
6. Miche H.-J., Leiste H., Schierbaum K.D, Halbritter J. *Applied Surface Science*, 1998, vol. 126, pp. 57—64. DOI: 10.1016/S0169—4332 (97) 00502—3. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433297005023>
7. Song S.-K., Cho J.-S., Choi W.-K.i, Jung H.-J., Choi D., Lee J.-Y., Baik H.-K., Koh S.-K. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, vol. 46, pp. 42—49. DOI: 10.1016/S0925—4005 (97) 00326—2. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400597003262>
8. Alfa Aesar materials company. Available at: <http://www.alfa.com/ru/gp140w.pgm>
9. Crist B. V. *XPS International Inc.*, 1999, vol. 1. Available at: www.xpsdata.com
10. Kover L., Kovacs Zs., Sanjines R., Meretti G., Cserny I., Margaritondo G., Palinkas J., Adachi H. *Surface and interface analysis*, 1995, vol. 23, pp. 461—466. DOI: 10.1002/sia.740230705. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.740230705/abstract>
11. Sinner-Hettenbach M., Barsan N., Weimara U., Weiß T., von Schenck H., Göthelid M., Giovanelli L., Le Lay G. *Thin Solid Films*, 2001, vol. 391, pp. 192—197. DOI: 10.1016/S0040—6090 (01) 00981—6. Available at: <http://>

www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004-0609001009816

12. Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T., et al. *Surf. Sci.*, 1999, vol. 433—435, pp. 226—229. DOI: 10.1016/S0039—6028 (99) 00044—8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602899000448>

13. Jerdev D. I., Koel B. E. *Surf. Sci.*, 2001, vol. 492, pp. 106—114. DOI: 10.1016/S0039—6028 (01) 01407—8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602801014078>.

14. XPS element energy database. Available at: <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>

15. Barreca D., Garon S., Tondello E., Zanella P. *Surf. Sci. Spectra*, 2000, vol. 7, pp. 81—85. Available at: <http://dx.doi.org/10.1116/1.1288177>

16. Padova P. De, Fanfoni M., Larciprete R., Mangiantini M., Priori S., Perfetti P. *Surf. Sci.*, 1994, vol. 313, pp. 379—391. DOI: 10.1016/0039—6028 (94) 90058—2. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602894900582>

Чуvenkova Ольга Александровна — к. ф.-м. н., научный сотрудник кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Chuvenkova Olga A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Рябцев Станислав Викторович — д. ф.-м. н., зав. лабораторией кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Ryabtsev Stanislav V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Юраков Юрий Алексеевич — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: Yurakov@phys.vsu.ru

Yurakov Yurii A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: Yurakov@phys.vsu.ru

Овсянников Руслан — PhD, научный сотрудник, Гельмгольц Центр Берлин; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ovyannikov@helmholtz-berlin.de

Ovsyannikov Ruslan — PhD, Researcher, Helmholtz Zentrum Berlin; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: ovyannikov@helmholtz-berlin.de

Yitao Cui — PhD, научный сотрудник, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Япония; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Yitao Cui — PhD, Researcher, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Japan; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Jin-Young Son — научный сотрудник, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Япония; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Jin-Young Son — Researcher, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Japan; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Hiroshi Oji — научный сотрудник, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Япония; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Hiroshi Oji — Researcher, Japan Synchrotron Radiation Institute / SPring8, Japan; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Турищев Сергей Юрьевич — к. ф.-м. н., старший научный сотрудник кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2406653, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Turishchev Sergey Yu. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2406653, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

НОВЫЕ СТАНДАРТЫ ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ ДЛЯ ЖУРНАЛА «КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ»

Обращаем внимание наших авторов, что в связи с подготовкой журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» к включению в международную базу данных библиографического описания и научного цитирования «Scopus», с 2014 г. существенно изменены правила оформления предоставляемых рукописей.

Главная цель изменений состоит в том, чтобы сделать основные положения и выводы публикуемых в журнале статей доступными для широкой зарубежной аудитории, не владеющей русским языком. Особое значение теперь приобретают англоязычная аннотация к статье и транслитерированный в латиницу список использованной автором литературы (References), поскольку именно они, а не текст самой статьи, находят отражение в системе «Scopus» и по содержанию и информативности должны привлечь внимание зарубежных читателей к теме статьи. Соответственно, в интересах автора максимально тщательно подойти к подготовке этих блоков статьи и обеспечить их высокое качество.

РАСПОЛОЖЕНИЕ МАТЕРИАЛА В СТАТЬЕ

Общие параметры

Рукописи следует предоставлять в формате doc (Word 2007—2013).

Объем статьи — не более 1 п. л. (40 тыс. знаков с учетом пробелов).

Параметры страницы: верхнее поле 3, нижнее 2, левое 3.5, правое 2.

Шрифт 12 Times New Roman.

УДК 546.56.289.76.22

МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



©2014 Т. Г. Аминов, Д. И. Кирдянкин, Г. Г. Шабунина, О. Е. Мыслицкий, В. М. Новоторцев

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, 119991 Москва, Россия
e-mail: aminov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 02.12.2011 г.

Аннотация.

Ключевые слова:

Отступ первой строки — 1.25; межстрочный интервал 1.5.

Название статьи — 12 п/ж по центру прописными.

© 2014 автор — 12 п/ж по центру строчными.

Подзаголовки внутри статьи 12 светлым прописными

Сноски: 11, межстрочный интервал 1, без отступа.

Без автоматической расстановки переносов.

СТРУКТУРА СТАТЬИ

В статье условно выделяются несколько блоков.

I. ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ:

- УДК универсальная десятичная классификация;
- название статьи;
- копирайт, год, автор(ы) (имя, фамилия);
- название, адрес организации(й), электронная почта всех или одного из авторов;
- краткая аннотация (авторское резюме) (до 600 знаков);
- ключевые слова (до 10).

II. ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ:

- заглавие (в переводе на англ.);
- копирайт, год, автор(ы) (транслитерация);
- название, адрес организации(й), электронная почта всех или одного из авторов;
- развернутый реферат (на англ.) (не менее 10 строк);
- ключевые слова (на англ.) (до 10).

Пример:

ВВЕДЕНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

MAGNETIC PHASE DIAGRAM OF SOLID SOLUTIONS $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

©2014 T. G. Aminov, D. I. Kirdyankin, G. G. Shabunina, O. E. Myslitskii, V. M. Novotorcev

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii pr., 31, 119991 Moscow, Russia

e-mail: aminov@igic.ras.ru

Received 02.12.2011.

Abstract.

Keywords:

REFERENCES

Аминов Тельман Газизович — д. х. н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: *aminov@igic.ras.ru*

Aminov Telman G. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Leading Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; ph.: (495) 9543841, e-mail: *aminov@igic.ras.ru*

Требования к аннотации

Аннотация на русском языке должна быть компактной (укладываться в один абзац, объем до 600 знаков).

Требования к реферату на английском языке

Реферат должен быть информативным (не содержать общих слов), содержательным (отражать основное содержание статьи, описывать главные цели и способы проведения исследования, суммировать наиболее важные результаты исследования и их научное значение), структурированным (следовать логике построения статьи).

Реферат должен быть развернутым и подробным (средний объем — 250—300 слов, но можно и более), написан грамотным английским языком с использованием специальной англоязычной терминологии. Реферат должен быть оригинальным, то есть недопустима калька (дословный перевод) краткой русскоязычной аннотации.

Реферат включает следующие аспекты содержания статьи:

- предмет, тему, цель работы (purpose);

- метод или методологию проведения работы (methods and methodology);
- результаты работы, область применения результатов (results);
- выводы (conclusions);
- заканчиваться ключевыми словами (Keywords).

III. ТЕКСТ СТАТЬИ

Основной текст статьи начинается со второй страницы. Рекомендуется обозначать различные разделы статьи подзаголовками: Введение или общая часть (заканчивается целью работы), Теоретический анализ, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Заключение или Выводы). Благодарность за помощь в работе и финансовую поддержку помещается в конце основного текста. Статья завершается СПИСОКОМ ЛИТЕРАТУРЫ, ABSTRACT и REFERENCES.

IV. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

Список всей использованной в статье литературы дается и на русском языке — СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, и на латинице REFERENCES (источники на англ., фр., нем. и др. языках — в оригинале, русскоязычные источники необходимо транслитерировать и переводить (правила оформления см. ниже)). Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <http://translit.ru> (стандарт транслитерации — BSI; настройка перед транслитерацией).

Ссылки на источники в списке использованной литературы нумеруются последовательно, в порядке их первого упоминания в тексте. Ссылки в тексте, таблицах и подписях к рисункам обозначаются арабскими цифрами [в квадратных скобках] и, если необходимо, указывается конкретная страница/страницы. Постраничными остаются только смысловые сноски (комментарии, добавления и т. д.). Ссылки, относящиеся только к таблицам или подписям к рисункам, должны быть пронумерованы в соответствии с первым упоминанием в тексте определенной таблицы или рисунка.

Правила оформление списка литературы на русском / на латинице

Статья (в журнале на русском языке):

- авторы (транслитерация);
- *название источника* (транслитерация, курсивом);
- выходные данные: год издания, том, номер журнала, диапазон страниц.

Пример:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Жукалин Д. А., Тучин А. В., Куликов Д. Г., Яценко А. А., Битюцкая Л. А., Лукин А. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 1, с. 23—26.

REFERENCES:

1. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Kulikov D. G., Yatsenko A. A., Bityutskaya L. A., Lukin A. N. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 23—26.

Статья на англ., фр., нем. и др. языках (латиница):

- авторы (англ., фр., нем. и др. яз.);
- *название источника* (англ., фр., нем. и др. яз., курсивом);
- выходные данные: год издания, том, номер журнала, диапазон страниц с обозначениями на английском языке;
- если статья имеет DOI, обязательно указать.

Пример:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Barnes L. A., Lin B., Lindh R. // *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, № 5, p. 3978.

REFERENCES:

1. Barnes L. A., Lin B., Lindh R. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 5, p. 3978. DOI: 10.3109/10837450.2013.840845 Available at: название интернет-ресурса (accessed 00.00.0000).

Книга (монография, сборник):

- авторы, редакторы (транслитерация);
- *название книги* (транслитерация, курсивом);
- выходные данные: место издания на англ., фр., нем. и др. яз., издательство на англ., фр., нем. и др. яз. (если есть) или транслитерация, год издания, общее количество страниц в издании.

Пример:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Нигматулин Р. И. *Динамика многофакторных сред*. Москва, Наука, 1987, ч. 1, 464 с.

REFERENCES:

1. Nigmatulin R. I. *Dinamika mnogofaznykh sred*. Moscow, Nauka Publ., 1987, pt. 1, 464 p.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Yungnickel I. L., Peter E. D., Polgar A., Weiss E. T. *Organic Analysis*. New York, 1953, vol. 1, p. 127.

REFERENCES:

1. Yungnickel I. L., Peter E. D., Polgar A., Weiss E. T. *Organic Analysis*. New York, 1953, vol. 1, p. 127.

Описание материалов конференций:

- авторы, редакторы (транслитерация);
- «*название конференции*» (транслитерация, курсивом);
- выходные данные: место издания на англ., фр., нем. и др. яз., издательство на англ., фр., нем. и др. яз. (если есть) или транслитерация, год издания, диапазон страниц.

Пример:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. // «*Аморфные и микрокристаллические полупроводники*», сборник трудов IX Международной конференции, 7—10 июля 2014 г., Санкт-Петербург, 2014, с. 356—357.

REFERENCES:

1. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. «*Amorphous & Microcrystalline Semiconductors*», Proceedings of the IX International Conference, July 7—10, 2014, St. Petersburg, 2014, pp. 356—357.

Издание на англ., фр., нем. и др. языках (латиница):

Пример:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES:

1. Lee, Y., Korpela, S.A., and Horne, R.N., 1982, «*Structure of Multi-Cellular Natural Convection in a Tall Vertical Annulus*», Proceedings, 7th International Heat Transfer Conference, U. Grigull et al., eds, Hemisphere Publishing Corp., Washington, D.C., vol. 2, pp. 221—226.

Описание переводной книги:

- авторы, редакторы (транслитерация);
- название книги (транслитерация, курсивом);
- выходные данные: место издания на англ., фр., нем. и др. яз., издательство на англ., фр., нем. и др. яз. (если есть) или транслитерация, год издания, общее количество страниц в издании.

В русском переводном издании лучше давать написание фамилий в оригинальном, а не в транслитерированном варианте.

Пример:

1. Timoshenko S. P., Young D. H., Weaver W. *Vibration Problems in Engineering*. 4th ed. New York, Wiley, 1974, 521 p. (Russ. ed.: Timoshenko S. P., Young D. H., Weaver W. *Kolebaniia v inzhenernom dele*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985, 472 p.).

Описание интернет-ресурса

Пример:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кондратьев В. Б. *Глобальная фармацевтическая промышленность*. Режим доступа: http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmaceuticheskaja_promyshlennost_2011-07-8.html (дата обращения: 22.06.2012)

REFERENCES:

1. Kondrat'ev V. B. *Global'naya farmatsevticheskaya promyshlennost*. Available at: http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmaceuticheskaja_promyshlennost_2011-07-8.html (accessed 22 June 2012).
 2. *Pravila Tsitirovaniya Istochnikov* (Rules for the Citing of Sources) Available at: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (accessed 7 February 2011)

Описание диссертации или автореферата диссертации

Пример:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кулешов В. Г. Дисс. канд. хим. наук. Москва, 1979, 17 с.

REFERENCES:

1. Kuleshov V. G. Diss. cand. chem. nauk. Moscow, 1979, 17 p.

В книге и монографии указывается, общее количество страниц (235 p.), в статье — диапазон страниц или одна страница (pp. 220—222, p. 34).

Описание патентов

Пример:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Палкин М. В. Патент РФ, № 2280590, 2006.

REFERENCES:

1. Palkin M. V. Patent RF, no. 2280590, 2006.

V. СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

На отдельном листе должны быть приложены следующие данные для всех авторов: фамилия, имя и отчество, научная степень, научное звание, место работы и должность, служебный адрес, номер телефона, электронный адрес с отметкой автора, ответственного за переписку с обязательным переводом на английский язык.

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ФОРМУЛЫ

Во всей статье необходимо придерживаться единой системы условных обозначений и сокращений с первоначальным их объяснением. Для названий соединений следует использовать терминологию ИЮПАК.

Размерность единиц дается в соответствии с Международной системой единиц СИ: г, кг; м, см, мкм (микромметр, микрон), нм (наномметр, миллимикрон), пм (пикомметр), Å (ангстрем), с (секунда); мин, ч (час); Гц (герц), МГц (мегагерц); Э (эрс-тед), Гс (гаусс), В (вольт), эВ (электронвольт), А (ампер), Ом, Па (паскаль), МПа (мегапаскаль), гПа (гектапаскаль), Дж (джоуль), К (кельвин), °С (градус Цельсия).

Для обозначения физических величин и индексов к ним рекомендуется латиница, русскоязычные обозначения не желательны. Индексы и показатели степеней должны располагаться точно на требуемых местах. Должно быть отчетливо видно различие между прописными и строчными буквами. Набор математических формул должен осуществляться только на компьютере. Формулы с номером обязательно пишут в красную строку. Нумерация должна быть сквозной по всей статье, причем нумеруются только те формулы, на которые впоследствии имеются ссылки.

ОФОРМЛЕНИЕ ТАБЛИЦ И ИЛЛЮСТРАЦИЙ

Таблицы и иллюстрации прилагаются на отдельных листах. Таблицы должны иметь заголовки и порядковые номера, на которые даются ссылки в тексте. Подписи к рисункам располагаются на отдельной странице в конце статьи. В тексте на полях следует отметить предпочтительные места для размещения рисунков и таблиц.

Рисунки рекомендуется готовить с применением компьютеров. Размер рисунка не должен пре-

вышать 150×200 мм. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе. Рекомендуется применение нескольких масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Приведение на рисунках структурных и других формул нежелательно. На обороте рисунков приводятся фамилии авторов, название статьи, номер рисунка.

Спектрограммы, кинетические кривые и другие графики переносятся сканированием непосредственно авторского оригинала. Поэтому следует обращать особое внимание на качественное изображение линий, обозначение осей, выбор оптимального масштаба.

ЭЛЕКТРОННАЯ ВЕРСИЯ СТАТЬИ

Электронная версия может быть приложена на любом электронном носителе или прислана по электронной почте kcmf@main.vsu.ru. В этом случае в файле надо указать был ли он параллельно отправлен в редакцию в виде бумажной копии и на диске. Большие по объему статьи следует пересылать в сжатом виде при использовании стандартных архиваторов (например, zip).

Электронная версия должна быть идентична бумажной версии. В состав электронной версии должны входить: файл, содержащий текст статьи, файлы с аннотациями и списком ключевых слов на русском и английском языках (включая английский вариант названия статьи и ФИО авторов), файлы, содержащие иллюстрации и файл с подписями к рисункам. Графические файлы должны быть именованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и каков порядок их расположения. Каждый файл должен содержать один рисунок.

Основной текст статьи, таблицы и подрисуночные подписи необходимо предоставлять в формате Microsoft Word for Windows. При наборе следует использовать шрифт Times New Roman с размером не менее 12 пт. Греческие буквы также необходимо набирать шрифтом Times New Roman, применять шрифт Symbol не рекомендуется.

При подготовке графических файлов полезны следующие рекомендации:

а) для растровых рисунков использовать формат TIF с разрешением 600 dpi, 256 оттенков серого;

б) векторные рисунки должны предоставляться в формате программы, в которой они сделаны: CorelDraw (до версии X6), Adobe Illustrator (до версии CS6) в формате EPS;

в) для фотографий использовать формат TIF с разрешением не менее 300 dpi.

Графический материал можно также представлять в формате PDF.

КОРРЕКТУРА

После набора статья направляется авторам на корректуру и должна быть выслана в редакцию не более чем в трехдневный срок. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе, и незначительные изменения в тексте и таблицах.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ

Редакция принимает статьи от российских и зарубежных авторов на русском или английском языках. Статья должна быть подписана всеми авторами. Статья, содержащая результаты исследований, проведенных в российском учреждении, должна обязательно иметь направление и экспертное заключение этого учреждения.

Материал представляется в редакцию:

Россия, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ком. 351, Воронежский государственный университет, химический факультет, редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»

Текстовый материал должен быть представлен в одном экземпляре параллельно с электронной версией. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в редакцию вместе с новым текстом. При задержке статьи авторами более чем на два месяца первоначальная дата поступления не сохраняется, и статья считается вновь поступившей.

Плата с авторов за публикацию статей не взимается.

Внимание! Статьи, оформленные с нарушением правил, редакцией не принимаются, и будут возвращаться авторам без их рассмотрения по существу.