

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ ФОТОТОКА В ПЛЕНКАХ $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ ОТ УРОВНЯ ОСВЕЩЕНИЯ И ВРЕМЕНИ ЭКСПОЗИЦИИ

© 2013 А. Н. Акимов¹, А. Э. Климов¹, А. М. Самойлов², В. Н. Шумский¹, В. С. Эпов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 13, 630090 Новосибирск, Россия

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

e-mail: klimov@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.05.2013 г.

Аннотация. В работе представлены результаты исследования динамики нарастания и спада фототока в полученных молекулярно-лучевой эпитаксией пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ с составами $x \approx 0.24—0.28$ при $T = 4.2$ К при различных интенсивностях освещения и его продолжительности. Рассматриваются возможные причины отличия поведения фототока в зависимости от указанных факторов.

Ключевые слова: узкозонные полупроводники, твердые растворы, теллурид свинца, теллурид олова, легирование, тонкие пленки, фотопроводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при гелиевых температурах в легированных индием узкозонных твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ с составами $x \approx 0.24—0.28$ ($\Delta E_g \approx 0.06—0.04$ эВ) и содержанием In около 1—3 ат.% уровень Ферми находится в запрещенной зоне [1, 2]. При этом в отсутствие освещения концентрация свободных носителей заряда может быть близка к собственной, а удельное сопротивление при $T = 4.2$ К сравнимо с удельным сопротивлением диэлектриков. Такие образцы очень чувствительны к освещению, под действием которого их сопротивление может уменьшаться на 6—7 и более порядков величины [1, 2], а характерное время релаксации фототока может достигать часов, суток и более. Уменьшение тока после выключения освещения носит неэкспоненциальный характер — так называемая долговременная, или «задержанная» фотопроводимость.

В настоящее время известно большое количество экспериментальных работ, посвященных как изучению долговременной релаксации фотопроводимости в $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$, так и ее практическому использованию [3, 4]. Вместе с тем, до сих пор не существует общепринятой модели аномально большого для узкозонных материалов времени жизни неравновесных носителей заряда в изученных образцах.

Целью настоящей работы было исследование влияния интенсивности и длительности освещения

на характер временных зависимостей нарастания и спада фототока в $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследования проводили на пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ состава $x \approx 0.26$ ($E_g \approx 0.06$ эВ), полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках BaF_2 с ориентацией (111). Толщина изученных пленок варьировалась в пределах 1.5 ± 0.2 мкм, а содержание примесных атомов индия не превышало 1—3 т.%. Образцы для исследований были изготовлены методом фотолитографии и имели ширину 80 мкм. При этом расстояние между двуслойными контактами Ti/Al составляло 120 мкм. Измерения временных зависимостей тока проводили в жидком гелии в металлической камере, тщательно экранированной от фонового излучения. В экспериментах использовали образцы p -типа проводимости, типичное значение подвижности дырок в которых, измеренное по эффекту Холла, превышало $\mu_p > 2 \times 10^3$ см²В⁻¹с⁻¹ при $T = 77$ К, достигая величин $\sim 10^4$ см²В⁻¹с⁻¹ вблизи $T \approx 20—30$ К при концентрации дырок $[p] < 10^{14}$ см⁻³ в этой же области температур. При более низких температурах высокое сопротивление образцов, при $T = 4.2$ К достигавшее величин $R \sim 10^{12}$ Ом и более, не позволило измерить концентрацию и подвижность носителей заряда без освещения по эффекту Холла.

Для приведенных далее экспериментальных временных зависимостей тока напряжение смещения на образце составляло $U = 0.025$ В. Освещение образцов осуществляли миниатюрной лампой накаливания, расположенной внутри измерительной камеры также в жидком гелии, что исключало изменение температуры образцов при включенном источнике излучения. Образец располагался на расстоянии от лампы примерно 3 см. Инфракрасный край спектрального диапазона излучения определяется пропусканием стеклянной колбы лампы, т. е. составлял примерно $\lambda_{\text{макс}} \approx 2.5\text{—}3.0$ мкм. Температурная зависимость сопротивления нити накаливания лампы $R_{\text{л}} = f(T_{\text{л}})$ для использованных режимов измерения приведена на рис. 1 а. С целью исключения влияния сопротивления подводящих проводников зависимость $R_{\text{л}} = f(T_{\text{л}})$ установили экспериментально четырехконтактным методом в диапазоне $T = 4.2\text{—}293$ К, а для температур $T > 293$ К ее экстраполировали с использованием справочных данных по зависимости сопротивления вольфрама от температуры. При $T = 4.2$ К сопротивление $R_{\text{л}} = 0.7$ Ом, сопротивление подводящих проводов — 0.7 Ом. Полученные данные были использованы для расчета зависимости температуры нити накаливания лампы от подаваемого на нее напряжения $T_{\text{л}} = f(U_{\text{л}})$, показанной на рис. 1 б. Для каждого значения $U_{\text{л}}$ температуру $T_{\text{л}}$ вычисляли из значений сопротивления нити $R_{\text{л}}$, измеренного также четырехконтактным методом.

Динамика изменения интенсивности излучения при включении и выключении лампы была изме-

рена с использованием бескорпусного фотосопротивления (ФС) на основе пленки $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с краем чувствительности $\lambda_{\text{макс}} \approx 10$ мкм и быстродействием не хуже 10^{-4} секунды, расположенном в жидком гелии на расстоянии около 0,3 см от лампы. Временные зависимости относительного изменения проводимости ФС для трех значений используемого в эксперименте напряжения питания лампы представлены на рис. 2.

Как видно на рис. 2, характерное время нарастания сигнала при включении лампы и его спада при выключении составляет не более одной секунды для всех изученных значений напряжения $U_{\text{л}}$. Вычисленная из приведенных данных постоянная времени составила $\tau = 0.8$ с, за исключением нарастания сигнала при $U_{\text{л}} = 1.5$ В, где она оказалась равной 0.32 с. Во всех трех случаях переходный процесс, связанный с разогревом или охлаждением нити накаливания, заканчивался практически полностью примерно за три секунды. Следует подчеркнуть, что сигнал с ФС пропорционален потоку квантов от источника освещения. Для использованных температур нити накаливания (таблица 1) максимум потока квантов от абсолютно черного тела с аналогичными температурами находится на длине волны $\lambda_{\text{максчв}}$, расположенной за краем пропускания стеклянной колбы $\lambda_{\text{макс}} \approx 2.5\text{—}3.0$ мкм. Таким образом, при рассмотрении данных в таблице 1 видно, что основная часть потока квантов приходится на область вблизи края пропускания стеклянной колбы лампы, т. е. спектральный состав излучения в нашем случае не сильно зависит от температуры нити лампы.

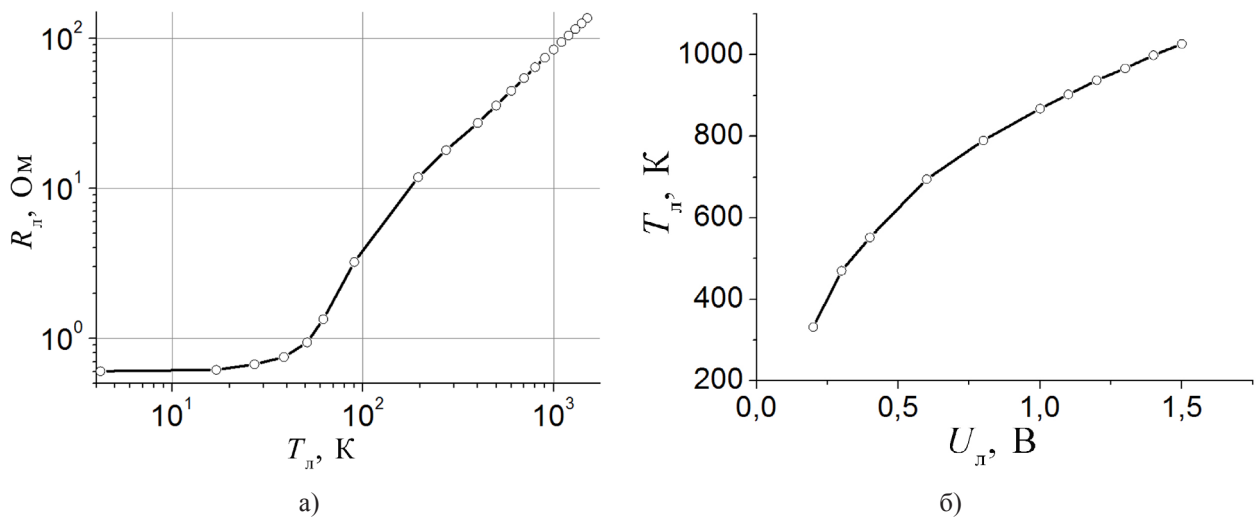


Рис. 1. Рабочие параметры источника ИК-излучения при исследовании фотопроводимости пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$: а — температурная зависимость сопротивления нити накала лампы $R_{\text{л}} = f(T_{\text{л}})$; б — рассчитанная с использованием $R_{\text{л}} = f(T_{\text{л}})$ зависимость температуры нити накаливания $T_{\text{л}}$ от напряжения на лампе $U_{\text{л}}$

Таблица 1. Значения максимальной длины волны ИК-излучения в рамках модели абсолютно черного тела в зависимости от величин напряжения на лампе

Напряжение на лампе $U_{л}$, В	Температура T , К	Максимальное значение длины волны λ_{maxchv} , мкм
0.2	330	12.6
0.4	470	7.9
1.5	1025	3.6

На рис. 3 показаны три временных зависимости силы тока, измеренные последовательно друг за другом для одной из пленок при $T = 4.2$ К в различных режимах. Перед измерением зависимости, показанной на рис. 3а, образец был охлажден до температуры жидкого гелия без освещения. В момент, отмеченный стрелкой вверх (\uparrow), на источник излучения было подано напряжение $U_{л} = 0.2$ В при

номинальном напряжении лампы $U_{л} = 10$ В. Видно, что в пределах точности измерений ($\sim 10^{-14}$ А) ток оставался равным нулю в течение примерно 80 с при дальнейшем незначительном увеличении, близком к уровню шума.

Зависимость, представленная на рис. 3б, была измерена непосредственно после первой. В течение времени около 10 с после включения освещения

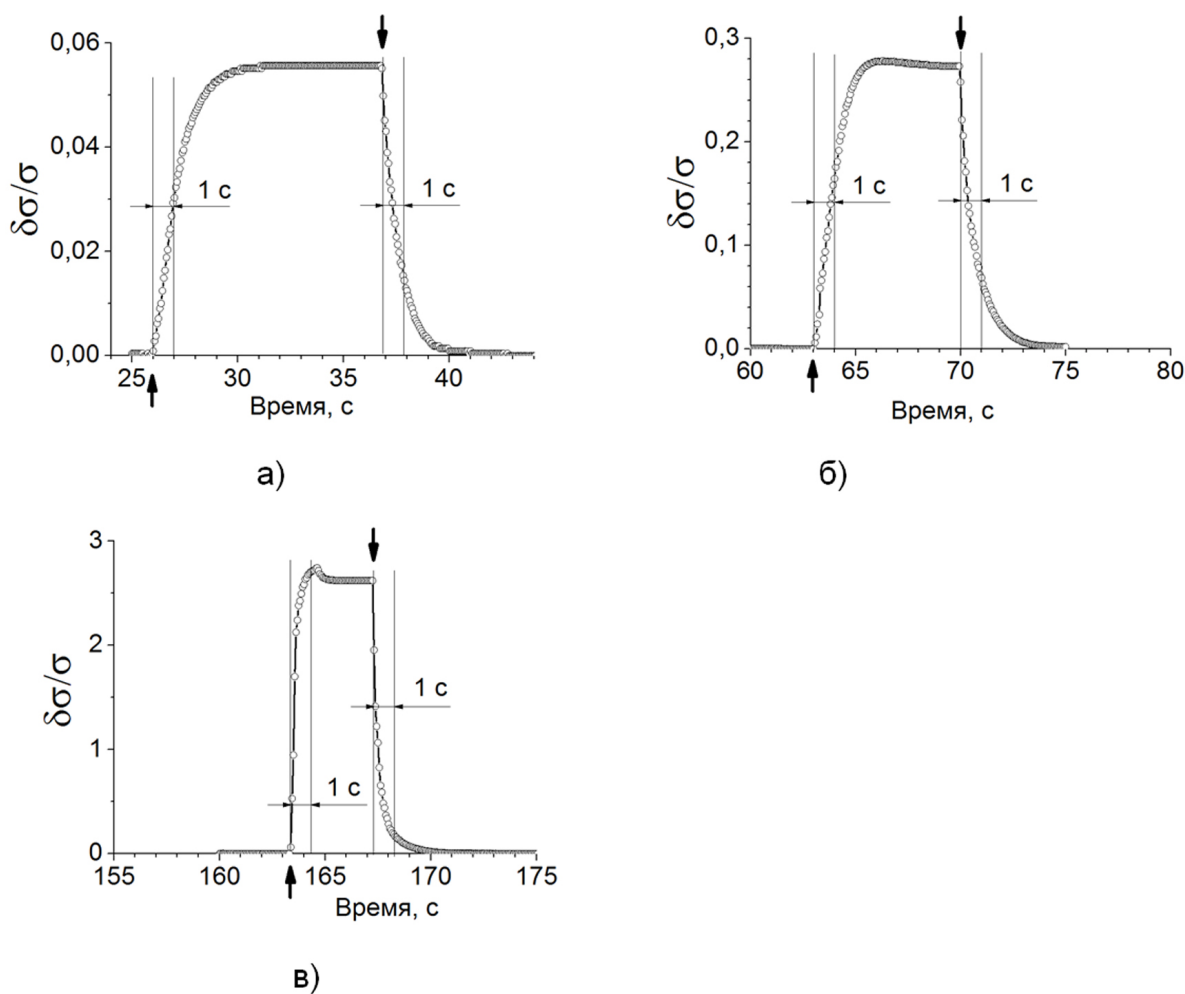


Рис. 2. Временные зависимости относительного изменения проводимости $\delta\sigma/\sigma$ фотосопротивления HgCdTe при включении (\uparrow) и выключении (\downarrow) лампы. Напряжение на лампе: а — $U_{л} = 0.2$ В; б — $U_{л} = 0.4$ В; в — $U_{л} = 1.5$ В

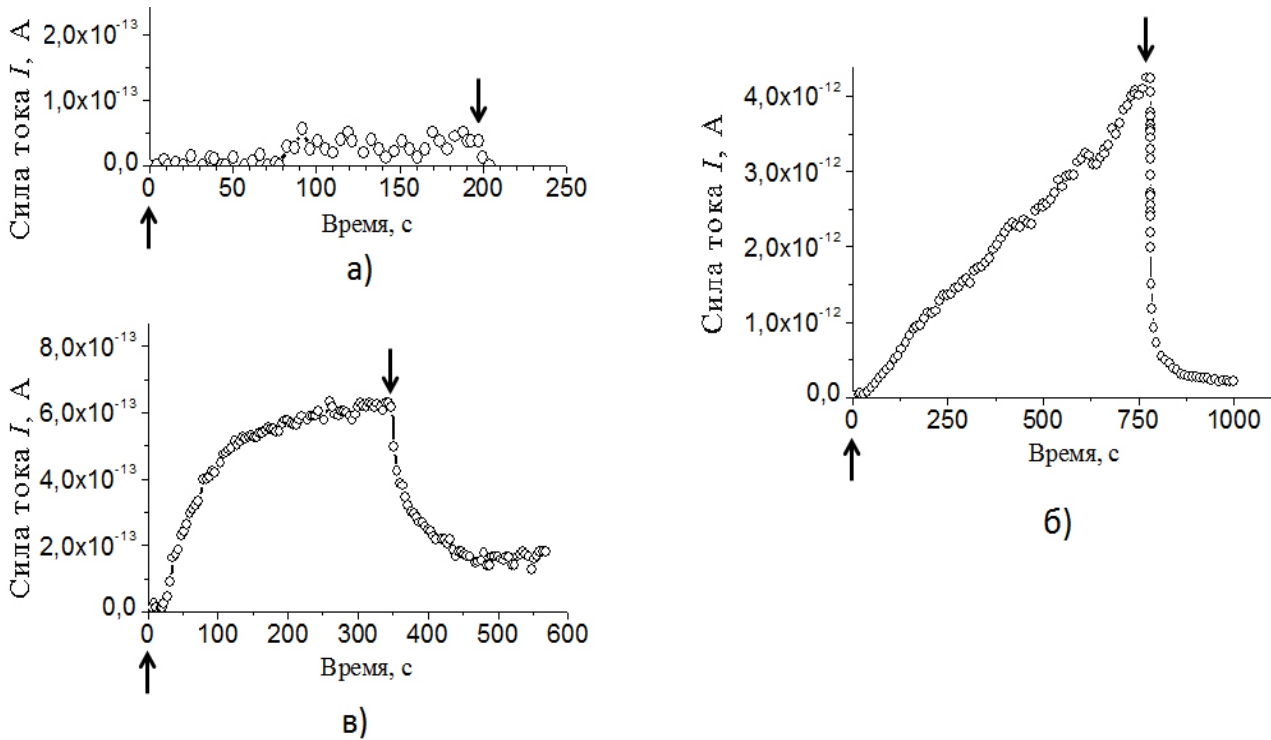


Рис. 3. Временные зависимости силы тока при включении (\uparrow) и выключении (\downarrow) источника ИК-излучения для трех различных режимов измерений: *a* — данные получены сразу после охлаждения образца без освещения; *б* и *в*-данные получены при повторном освещении без «отогревания» образца. Напряжение на источнике излучения $U_{\text{л}} = 0.2$ В для кривых (*a*) и (*в*); для кривой (*б*) $U_{\text{л}} = 0.3$ В

изменение тока не регистрировалось, а затем ток увеличивался приблизительно линейно от времени в течение 700 с, достигнув величины около 4×10^{-12} А перед выключением источника излучения. После этого наблюдался участок быстрого спада тока с последующей медленной неэкспоненциальной релаксацией, типичной для пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}<\text{In}>$ при $x \approx 0.26$. После экспозиции образца в темноте в течение более 1800 секунд ток вновь уменьшился до величины $I < 10^{-14}$ А (точность измерений).

Сразу после этого была измерена зависимость, приведенная на рис. 3в. Как и для кривой на рис. 3а, напряжение на лампе составило $U_{\text{л}} = 0.2$ В. Видно, что для этой кривой динамика нарастания тока радикально отличается от динамики кривых, изображенных на рис. 3а и рис. 3б. В отличие от кривой на рис. 3а, примерно через 30 с после включения источника излучения ток начал быстро возрастать. Вместе с тем, в отличие от кривой на рис. 3б, после экспозиции в течение 300 с зависимость силы тока от времени демонстрирует явную тенденцию к насыщению. Как и для кривой на рис. 3б, после выключения освещения наблюдалась долговременная релаксация фотопроводимости. Но при этом

характерный участок быстрой релаксации выражен гораздо слабее, а остаточная проводимость, превышающая ошибку измерений, оставалась и после выдержки образца в темноте в течение более часа (во втором случае ток становился меньше минимальной измеряемой величины уже после ≈ 30 мин.). Таким образом, приведенная серия зависимостей свидетельствует о влиянии предварительного облучения на характер нарастания и спада фототока.

Для полной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда образец был прогрет выше температуры жидкого азота и вновь охлажден до температуры жидкого гелия без освещения.

На рис. 4 приведена зависимость силы тока от времени, измеренная в тех же условиях, как и для кривой на рис. 3а, в течение существенно более длительной продолжительности освещения (не 180 с, а более чем 6000 с). Заметное увеличение силы тока наблюдалось примерно через 500 с после включения освещения с нарастанием по гиперлинейной зависимости в течение примерно 1500 с. Затем наблюдалось приблизительно линейное нарастание силы тока до момента выключения освещения. После выключения освещения, аналогично

кривой на рис. 3б, наблюдался участок быстрого спада фототока и далее — участок «задержанной» фотопроводимости. Даже через 400 с после выключения освещения ток оставался на уровне $1 \cdot 10^{-13}$ А, т. е. превышал нулевой уровень примерно на порядок. Из сравнения зависимостей на рис. 3 и рис. 4 можно предположить, что поведение фототока как на участке нарастания, так и на участке спада зависит не только от интенсивности излучения, но и от его суммарной дозы — экспозиции.

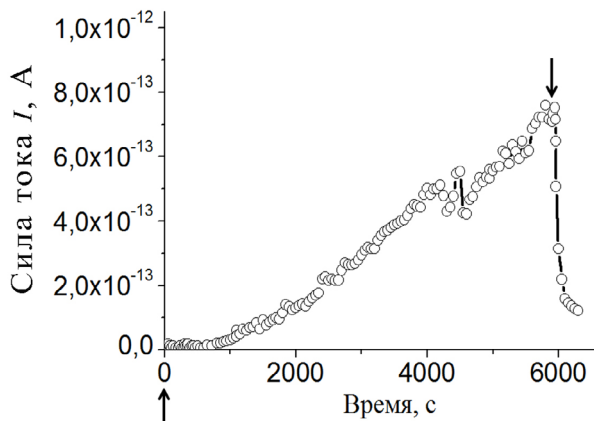


Рис. 4. Временная зависимость тока после включения (↑) и выключения (↓) источника освещения с $U_n = 0.2$ В. Зависимость получена после «отогревания» образца свыше $T = 80$ К.

Для подтверждения этого предположения образец был вновь прогрет до температуры выше $T = 77$ К с последующим охлаждением без освещения до $T = 4.2$ К. После этого была изучена серия зависимостей силы тока от времени, приведенная на рис. 5. Для каждой кривой момент выключения освещения помечен стрелкой (↓). Напряжение питания лампы изменяли в пределах от $U_n = 0.4$ В до $U_n = 1.5$ В. Характерным для приведенной серии зависимостей является то, что максимальная амплитуда фототока примерно такая же, как и для кривой на рис. 3 б. При этом длительность освещения образца составляла менее секунды при значительно большей интенсивности и одновременно при меньшей суммарной экспозиции. Как видно на рис. 5, в этом случае даже после шестикратного освещения с большей по сравнению с рис. 3 и рис. 4 интенсивностью происходит быстрая релаксация фототока до нуля с точностью $\approx 10^{-14}$ А без «задержанной» фотопроводимости.

Для более детального изучения характера релаксации образец был вновь прогрет и затем охлажден в темноте. На рис. 6. представлена зависимость силы

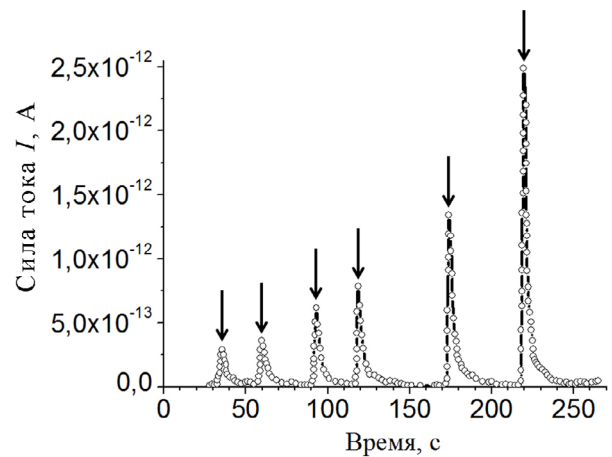


Рис. 5. Серия временных зависимостей тока при включении и выключении (↓) кратковременного интенсивного освещения с $U_n = 0.4$ —1.5 В (напряжение на лампе увеличивается для кривых слева направо). Зависимости получены после «отогревания» образца свыше $T > 80$ К и последующего охлаждения до $T = 4.2$ К без освещения

тока от времени, аналогичная кривым на рис. 5, в увеличенном по времени масштабе. Моменты включения и выключения лампы показаны стрелками (↑) и (↓) соответственно. После выключения питания лампы и окончания переходного процесса в ней фототок быстро падает до нулевого уровня по закону близкому к экспоненциальному (пунктирная кривая) с постоянной времени 1.86 с, что примерно в шесть раз больше постоянной времени лампы при выключении при $U_n = 1.5$ В (рис. 2 в). «Задержанная» фотопроводимости в данном случае не наблюдается в пределах точности измерений.

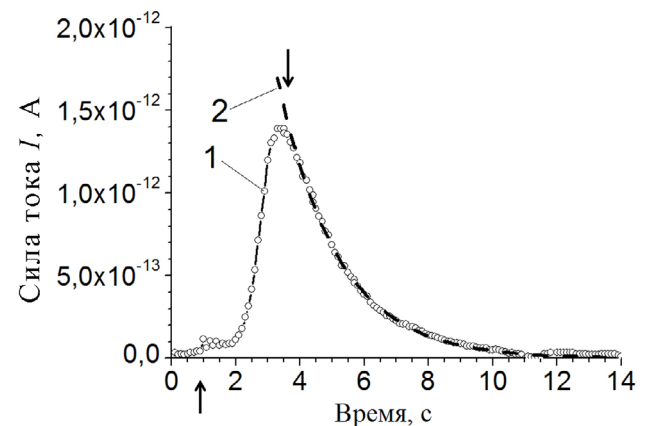


Рис. 6. Зависимость тока от времени при включении (↑) и выключении (↓) лампы при $U_n = 1.5$ В после предварительного прогрева образца с последующим охлаждением до $T = 4.2$ К без освещения: 1 — эксперимент, 2 — зависимость вида $I = I_0 \exp(-t/\tau)$, $\tau = 1.86$ с

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, наиболее характерными особенностями полученных результатов являются следующие:

1. Гиперлинейное возрастание тока на начальных участках временных зависимостей после включения освещения и зависимость характера дальнейшего нарастания тока от суммарной экспозиции образцов при освещении.

2. Появление «задержанной» фотопроводимости после выключения освещения после достаточно большой суммарной экспозиции образцов при освещении и экспоненциальный спад фототока при кратковременном освещении.

3. Большой уровень возбуждения при освещении, при котором максимальный ток примерно на два порядка или более превышает ток без освещения.

Следует отметить, что, согласно данным ряда работ, например [1], при освещении пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ при $T = 4.2$ К имеют p -тип проводимости. Можно предположить, что при генерации электронно-дырочных пар электроны могут захватываться на ловушки. По-видимому, наблюдаемые особенности динамики фототока связаны с наличием в пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ нескольких типов центров захвата неравновесных носителей заряда и, возможно, нескольких каналов для их рекомбинации. В частности, в работе [5] показано, что вольт-амперные характеристики образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ в режиме инжекции из контактов и ограничении тока пространственным зарядом хорошо описываются моделью, предполагающей наличие в запрещенной зоне квазинепрерывного спектра ловушек на расстоянии примерно $0,001—0,01$ эВ ниже дна зоны проводимости и глубже. В этом случае широкий диапазон сечений захвата и концентрации таких уровней позволяет в принципе описывать самые различные особенности неэкспоненциального поведения тока при включении и выключении освещения.

Нелинейное (S -образное) возрастание тока при включении освещения описано, например, авторами работы [6]. В наших экспериментах аналогичное возрастание значений I может быть связано с наличием центров захвата не только для электронов, но и для дырок. В этом случае при малой суммарной экспозиции генерируемые ИК-излучением носители заряда обоих типов могут локализоваться на соответствующих уровнях. И только после достижения равновесия между такими уровнями и носителями заряда в разрешенных

зонах будет наблюдаться заметное и гиперлинейное возрастание фототока, связанное с захватом электронов на другие уровни. При заметной роли захвата на уровни, связанные с протяженными дефектами, такой механизм также может быть реализован.

Экспоненциальное уменьшение силы фототока после выключения освещения в условиях преобладания межзонной рекомбинации при больших уровнях возбуждения может наблюдаться только для случая рекомбинации через глубокие уровни. Однако для этого требуется достаточно высокая концентрация носителей заряда в разрешенных зонах, которая в нашем случае невелика. Оценки, сделанные авторами [7], показывают, что для $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ при $T = 4.2$ К преобладает излучательная межзонная рекомбинация, которая имеет неэкспоненциальный характер при больших уровнях возбуждения. Кроме того, в нашем случае существенны процессы захвата носителей заряда на ловушки и выброса с них. Можно предположить, что при кратковременном освещении мы имеем дело с неравновесным заполнением ловушек, при котором существенно заселен только один тип из них, имеющий наибольшее сечение захвата и наименьшее время жизни носителей заряда на них, что и определяет экспоненциальный спад фототока, наблюдаемый в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в данной работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что вид временной зависимости нарастания и спада фотосигнала в пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ ($x = 0.26—0.28$) качественно зависит от условий освещения образцов. В зависимости от интенсивности и длительности освещения может наблюдаться как «быстрая» экспоненциальная, так и «медленная» неэкспоненциальная релаксация фототока. Характер нарастания фототока так же зависит от указанных факторов. На качественном уровне полученные результаты находят объяснение в рамках модели, предполагающей наличие в пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ различных типов ловушек с широким набором величин сечений захвата и концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки Российской Федерации (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг., грант № 2012-1.1-12-000-2003-120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вул Б. М., Воронова И. Д., Калюжная Г. А. и др. // Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. № 1. С. 21.
2. Акимов Б. А., Брандт Б. А., Богословский С. А. и др. // Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. № 1. С. 11.
3. Акимов Б. А., Зломанов В. П., Рябова Л. И. и др. // Высокочистые вещества. 1991. Т. 6. № 6. С. 22.
4. Климов А. Э., Шумский В. Н. Многоэлементные фотоприемные устройства дальнего ИК-диапазона на

основе гетероэпитаксиальных пленок $PbSnTe$, легированных In , на BaF_2 . Гл. 6 в кн. «Матричные фотоприемные устройства инфракрасного диапазона» / под ред. С. П. Синицы. Новосибирск: Наука, 2001. С. 308.

5. Акимов А. Н., Ерков В. Г., Климов А. Э. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 5. С. 563.
6. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: ГИФМЛ, 1963. 496 с.
7. Климов А. Э., Шумский В. Н. // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 2. С. 147.

Акимов Алексей Николаевич — н. с., Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; тел.: (383) 3308888, e-mail: lexa@isp.nsc.ru

Akimov Aleksey N. — Scientific Researcher, Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS; tel.: (383) 3308888, e-mail: lexa@isp.nsc.ru

Климов Александр Эдуардович — заведующий лабораторией, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; тел.: (383) 3306631, e-mail: klimov@isp.nsc.ru

Klimov Alexandr E. — Head of Laboratory, Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS; tel.: (383) 3306631, e-mail: klimov@isp.nsc.ru

Самойлов Александр Михайлович — д. х. н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2596515, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

Samoylov Alexandr M. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2596515, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

Шумский Владимир Николаевич — главный н. с., Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; тел.: (383) 3307883, e-mail: shumsky@isp.nsc.ru

Shumsky Vladimir N. — Chief Researcher, Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS; tel.: (383) 3307883, e-mail: shumsky@isp.nsc.ru

Эпов Владимир Станиславович — инженер, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; тел.: (383) 3306631, e-mail: epov@isp.nsc.ru

Epov Vladimir Stanislavovich — engineer, Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS; tel.: (383) 3306631, e-mail: epov@isp.nsc.ru

ПОВЕРХНОСТНАЯ ФАЗА Ga₂Se₃ НА GaP (111)

© 2013 Н. Н. Безрядин¹, Г. И. Котов¹, С. В. Кузубов², Ю. Н. Власов¹, Г. А. Панин¹,
А. В. Кортунюв¹, А. Н. Рязанов¹

¹ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции 19,
394036 Воронеж, Россия

²ФГБОУ ВПО Воронежский институт ГПС МЧС России, ул. Краснознамённая 231, 394052 Воронеж, Россия
e-mail: giktv@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2013 г.

Аннотация. В работе представлены результаты исследования структурно-фазовых превращений на поверхности GaP (111) в процессе термической обработки в парах селена в квазизамкнутом объеме. Структура поверхности GaP (111) исследована методом микродифракции с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Обнаружена псевдоморфная поверхностная фаза Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30° с 33.3% упорядоченных стехиометрических вакансий галлия. Электрофизические характеристики гетероструктур с барьером Шоттки исследованы методами вольт-амперных, вольт-фарадных характеристик и нестационарной спектроскопией глубоких уровней. Обработка в парах селена приводит к откреплению уровня Ферми за счёт снижения плотности поверхностных электронных состояний на поверхности GaP. Определены условия обработки, обеспечивающие значения высоты барьера (ϕ_b) 0.4 эВ для контакта из Al и 1.3 эВ для контакта из Au с коэффициентом неидеальности близким к единице.

Ключевые слова: фосфид галлия, селенид галлия, пассивация, реконструкция поверхности, гетероструктура с барьером Шоттки.

ВВЕДЕНИЕ

Обработка в халькогенсодержащей среде поверхности полупроводников класса A^{III}B^V используется для снижения плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС), что приводит к откреплению уровня Ферми в приповерхностной области [1—3]. В современной оптоэлектронике и наноэлектронике широко используются трёх- и четырёхкомпонентные твёрдые растворы соединений класса A^{III}B^V, например GaAsP [4]. Для пассивации структур, содержащих и As и P, необходимо знать условия пассивации как As-, так и P-содержащих соединений A^{III}B^V. В связи с этим в данной работе представлены результаты исследования условий пассивации поверхности фосфида галлия в процессе термической обработки подложек из GaP(111) в парах селена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использовались подложки из фосфида галлия электронного типа проводимости (концентрацией носителей $2\cdot 10^{17}$ см⁻³) толщиной (400±50) мкм. Подложки из GaP (111) полировали методом хими-

ко-динамического полирования (ХДП) в водном растворе K₃ [Fe(CN)₆] и KOH. Термическая обработка поверхности фосфида галлия в парах селена проводилась в квазизамкнутом объеме (КЗО) по методике, описанной в работе [2]. Выбор температуры источника паров селена и подложки из GaP(111) основывался на результатах работы [2] и с учётом энергии химической связи Ga—P по сравнению с Ga—As. В представленных исследованиях температура подложек (T_п) выбиралась из интервала (673÷803) К, а парциальное давление паров селена изменялось в интервале (1.33÷13.3) Па. Концентрация атомов селена на поверхности GaP (111) контролировалось методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА), проводимого в блоке микроанализа растрового электронного микроскопа JEOL-6380LV. Микродифракционные исследования проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа H-800.

После отжига поверхности в парах селена в течение 5 минут при температурах подложки T_п=723 К и T_п=773 К на микродифракционных изображениях появляются сверхструктурные реф-

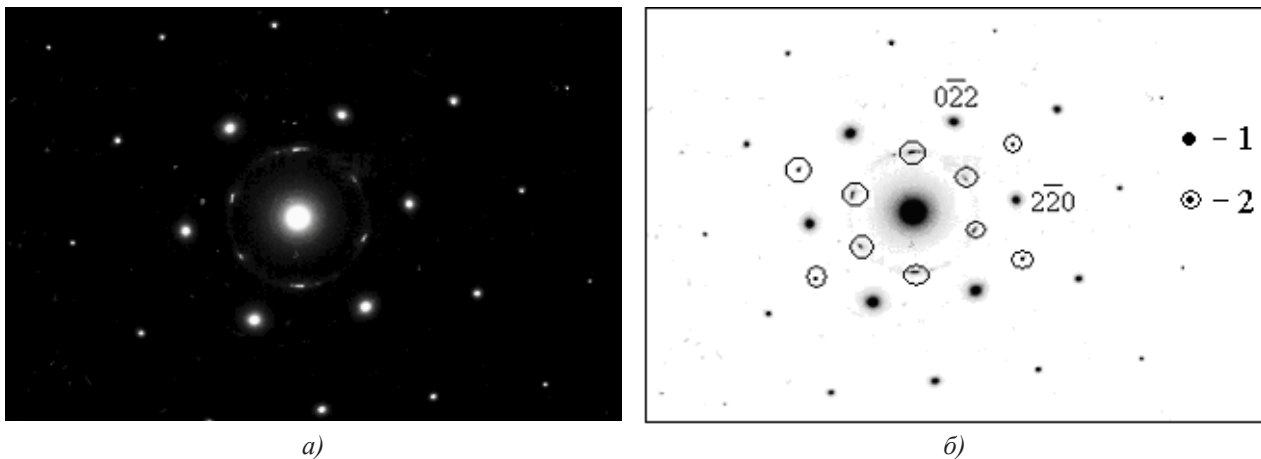


Рис. 1. Микродифракционное изображение поверхности GaP (111) после обработки в парах селена в течение 5 минут при $T_p=773$ К (а) и соответствующая ему схема (б), где 1 — основные рефлексы, 2 — сверхструктурные рефлексы

лексы реконструкции ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30° (рис. 1а, б). Так как сверхструктурные рефлексы отсутствуют на микродифракционном изображении исходной поверхности GaP (111), и из оценки относительных интенсивностей I/I_0 рефлексов от плоскостей $\{hkl\}$ в последовательности, отвечающей направлению роста [111], следует, что сверхструктурные рефлексы не принадлежат обратной решётке подложки GaP (111). Тогда появление сверхструктурных рефлексов можно объяснить образованием новой фазы. Подобное структурно-фазовое превращение наблюдалось ранее на подложках из арсенида галлия и индия с ориентацией $\langle 111 \rangle$ [5]. По аналогии микродифракционных изображений и последовательности интенсивностей сверхструктурных рефлексов можно заключить, что реакция гетероэпитаксиального замещения (ГВЗ) на поверхности GaP в изучаемых технологических условиях протекает так же, как и реакция селена с GaAs и InAs [2, 5, 6]. То есть, как и в случае подложек из GaAs (111), на поверхности GaP (111) происходит образование фазы селенида галлия Ga₂Se₃ (111), кристаллизующейся в решётке сфалерита (пространственная группа F 4 3m). При этом система сверхструктурных рефлексов обусловлена фазой Ga₂Se₃ (111), представляющей собой псевдоморфную сверхструктуру с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия. Тогда параметр кристаллической решётки такой фазы равен 9.39 Å в отличие от своей неупорядоченной модификации с параметром 5.42 Å. Это изменение периода идентичности связано именно с упорядочением 33.3% стехиометрических вакансий в селениде галлия Ga₂Se₃ (111). Появление сверхструктуры, как и в случае GaAs (111), после

обработки в парах селена можно объяснить в рамках вакансионной модели. Атомная структура поверхности Ga₂Se₃ (111) с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия представлена на рис. 2. Предложенная структура поверхности Ga₂Se₃ (111) полностью удовлетворяет условию электронейтральности и стехиометрии на границе раздела. Таким образом, как и для GaAs (111) и InAs (111) [5], реконструированная поверхность GaP (111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30° создаёт условия для формирования поверхностной фазы Ga₂Se₃ (111) с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия, которая в свою очередь и стабилизирует данную реконструкцию.

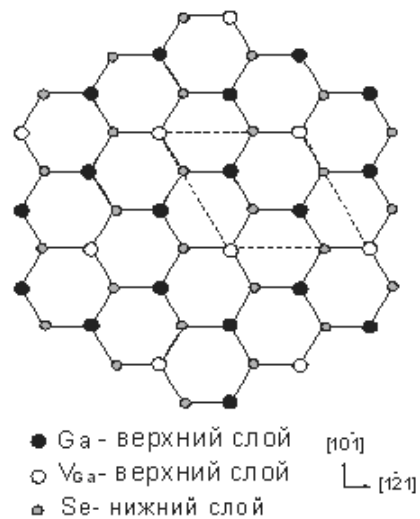


Рис. 2. Вакансионная модель атомной структуры поверхности Ga₂Se₃ (111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R30° с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия

При увеличении температуры подложки GaP (111) до 803 К на микродифракционных изображениях появляются кольца, обусловленные поликристаллической фазой, соответствующей по параметрам решётки как GaP, так и Ga₂Se₃ (рис. 3). Здесь необходимо отметить, что параметры решёток этих материалов близки настолько (5.44 Å для GaP и 5.42 Å для Ga₂Se₃), что используемой нами методикой невозможно разделить принадлежность дифракционных отражений к определённой фазе. При этом концентрация селена на поверхности резко (с 0.18 ат.% до 0.08 ат.%) снижается при увеличении температуры подложки от 773 К до 803 К (рис. 4, кривая 1). Очевидно, что с повышением температуры время нахождения адсорбированного селена на поверхности подложки уменьшается, что может повлиять на устойчивое протекание реакции ГВЗ. При этом степень диссоциации GaP в приповерхностной области возрастает. В совокупности оба фактора способствуют нарушению квазистационарных условий для протекания реакции ГВЗ [7] и образованию поликристаллической фазы.

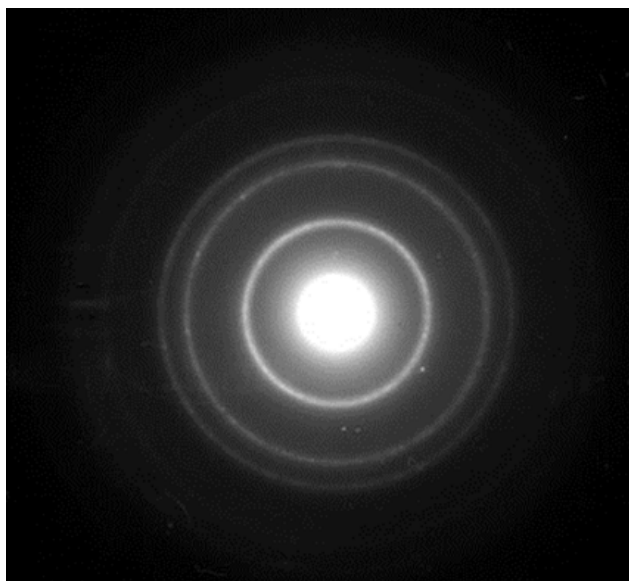


Рис. 3. Микродифракционное изображение поверхности GaP (111) после обработки в парах селена в течение 5 минут при $T_p=803$ К

Повышением давления паров селена до значений ~13.3 Па в КЗО при обработке при температуре (753—773) К удаётся сместить равновесие реакции ГВЗ в сторону образования Ga₂Se₃. Об этом свидетельствуют увеличение концентрации селена на поверхности GaP до 0.25 ат.% (рис. 4, кривая 3) и полученное микродифракционное изображение,

характерное для монокристаллической структуры (рис. 1a). Толщину слоя фазы Ga₂Se₃ можно оценить из проведённых исследований по концентрации селена, присутствующего на поверхности в рамках методики, предложенной в работе [8]. Расчёт, исходя из предположения, что поверхностная фаза отвечает стехиометрии соединения Ga₂Se₃, даёт значение толщины слоя поверхностной фазы в интервале (1—3) нм.

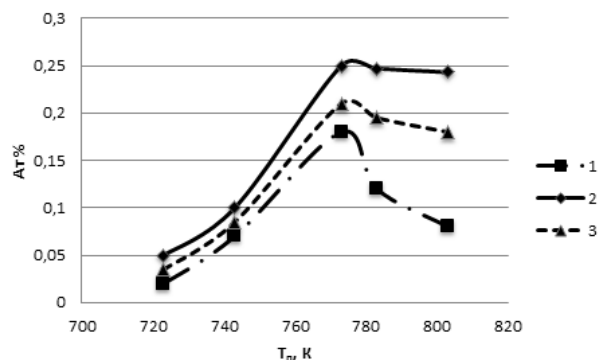


Рис. 4. Зависимость концентрации селена (ат.%) от температуры подложки (К) GaP (111), где 1 — $p_{\text{Se}}=1.3$ Па; 2 — $p_{\text{Se}}=6.5$ Па; 3 — $p_{\text{Se}}=13.3$ Па

Пассивирующий эффект, как результат образования слоя Ga₂Se₃ на поверхности GaP после обработок в парах селена, проявляется в зависимостях тока от напряжения в гетероструктурах с барьером Шоттки. Гетероструктуры Me/n-GaP и Me/Ga₂Se₃/n-GaP для исследования методами вольт-амперных характеристик (ВАХ), вольт-фарядных характеристик (ВФХ) и нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) формировали методом термического открытого испарения в вакууме через маску контактов из Al и Au на специально не подогреваемую подложку.

Из полученных ВАХ видно, что участок быстрого роста тока в диодах, сформированных на подложках из GaP, после ХДП начинался при напряжениях ~ (0.2—0.3) В (рис. 5) независимо от типа металлического контакта. При этом величина барьера Шоттки (ϕ_b), рассчитанная по начальному участку прямой ветви по методике, описанной в работе [9], составила 0.86 эВ и 0.9 эВ для контакта из Al и Au соответственно. Значение постоянной Ричардсона, используемой в расчётах, принимали равной $A=102$ А/см²К². Такое поведение прямой ветви ВАХ и близость значений ϕ_b для контактов из Al и Au свидетельствует о близости значений изгиба зон в приповерхностной области GaP и объ-

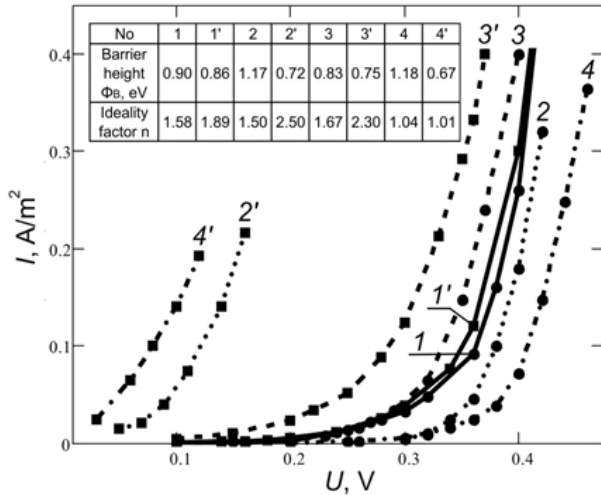


Рис. 5. Прямые ветви ВАХ диодов Шоттки Me/n-GaP и Me/Ga₂Se₃/n-GaP (контакт из Al — кривые 1'–4'; контакт из Au — кривые 1—4) при комнатной температуре. Кривые 1, 1' — Me/n-GaP, кривые 2'–4' и 2—4 — Me/Ga₂Se₃/n-GaP. Значение T_п = 673 К (2, 2'), T_п = 803 К (3, 3'), T_п = 773 К (4, 4'). В таблице на рисунке приведены полученные из анализа ВАХ значения высоты барьера Шоттки (ϕ_b) и коэффициента неидеальности (n)

ясняется закреплением уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны из-за высокой плотности ПЭС. Обработка поверхности GaP (111) в парах селена, начиная с температуры подложки T_п=673 К, изменяет поведение ВАХ диодов с контактами из Al и Au (рис. 5, кривые 2 и 2') и величину ϕ_b (см. табл. на рис. 5). Уменьшение значений ϕ_b для диодов с контактами из Al и увеличение для контактов из Au отвечает тенденции изменения высоты барьера Шоттки до значений, определяемым пределом Шоттки-Мотта (для контакта из Al — 0.4 эВ, для Au — 1.3 эВ). Аналогичные выводы сделаны и из анализа ВФХ этих же диодов. Таким образом, открепление уровня Ферми, обусловленное снижением плотности ПЭС в запрещенной зоне в приповерхностной области GaP, проявляется в увеличении зависимости высоты барьера Шоттки от работы выхода металла. Об этом же свидетельствует факт уменьшения амплитуды сигнала НСГУ для диодов Me/Ga₂Se₃/n-GaP по сравнению с Me/n-GaP (рис. 6). Увеличение T_п до 803 К при давлении паров селена 1.33 Па приводит поверхность GaP в состояние с закреплённым уровнем Ферми (кривые 3 и 3' на рис. 5), то есть значения ϕ_b для диодов с контактами из Al и Au сближаются (табл. на рис. 5). Этот результат свидетельствует о закреплении уровня Ферми, но с участием другой

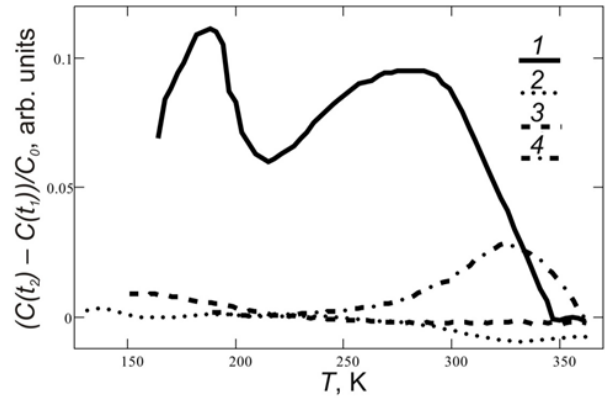


Рис. 6. Спектры НСГУ диодов Шоттки Au/n-GaP (кривая 1) и Au/Ga₂Se₃/n-GaP при T_п = 673 К (кривая 2), T_п = 753 К (кривая 3) и T_п = 803 К (кривая 4). Режимы измерения спектров НСГУ: прямое смещение на диоде +1В, обратное смещение -3В, времена выборки значений ёмкости t₁ = 20 мс, t₂ = 220 мс

группы ПЭС в приповерхностной области GaP. О чём можно судить по возрастанию амплитуды сигнала НСГУ в другой области температур по сравнению со спектром структуры Me/n-GaP (рис. 6, кривые 4 и 1 соответственно). Принадлежность электронных состояний к приповерхностной области фосфида галлия устанавливалась по зависимостям амплитуды сигнала НСГУ от величины инжектирующего или обедняющего импульса при регистрации спектра НСГУ [10]. Описываемая закономерность изменения значений ϕ_b от температуры подложки в процессе обработки коррелирует со структурными изменениями в приповерхностной области GaP. Кроме того, изменение ϕ_b с повышением давления паров селена в КЗО в области высоких значений (из изучаемого диапазона) температуры подложки также коррелирует со структурно-фазовыми превращениями. То есть повышение давления до 13.3 Па приводит к тому, что прямая ветвь ВАХ гетероструктур Al/Ga₂Se₃/n-GaP приближается к оси токов (ϕ_b уменьшается до 0.67эВ), а гетероструктур Au/Ga₂Se₃/n-GaP удаляется в область больших напряжений (ϕ_b увеличивается до 1.18 эВ). Как уже отмечалось выше, концентрация селена на поверхности при этом возрастает, а микродифракционное изображение соответствует монокристаллической структуре поверхностной фазы Ga₂Se₃ ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) -R30°.

Характерно, что повышение давления паров селена в процессе термической обработки также положительно сказывается и на коэффициенте неидеальности (n) (табл. на рис. 5). Удаётся подобрать соотношение температуры подложки и давления

селена таким образом, что n становится практически равным ~ 1 (табл. на рис. 5).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в процессе взаимодействия паров селена с GaP (111) образуется поверхностная фаза Ga_2Se_3 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30° с 33.3% упорядоченных стехиометрических вакансий галлия, которая стабилизирует реконструированное состояние поверхности GaP (111). Этим объясняется пассивация поверхности фосфида галлия после обработки в парах селена, проявляющаяся в откреплении уровня Ферми из-за снижения плотности ПЭС. Установлены технологические условия для проведения процесса обработки GaP (111) в парах селена, при которых высота барьера Шоттки для различных металлов стремится к значениям, определяемым классической теорией Шоттки-Мотта, а коэффициент неидеальности стремится к единице.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» по государственному

контракту № 14.516.11.0063 с использованием оборудования ЦКП «КУЭП».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281.
2. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Котов Г. И. и др. // ФТП. 1995. Т. 29. № 1. С. 24.
3. Fukuda Y., Shimotsuma M., Sanada N. et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 3632.
4. Алферов Ж. И. // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 3.
5. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 896.
6. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 565.
7. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 1. С. 28.
8. Котов Г. И., Кузубов С. В., Агапов Б. Л. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 428.
9. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Т. 1. 456 с.
10. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Арсентьев И. Н. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 6. С. 756.

Безрядин Н. Н. — д. ф.-м. н., профессор кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Котов Г. И. — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: giktv@mail.ru

Кузубов С. В. — к. ф.-м. н., Воронежский институт ГПС МЧС России; e-mail: kuzub@land.ru

Власов Ю. Н. — к. ф.-м. н., ассистент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Панин Г. А. — аспирант кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Кортунов А. В. — аспирант кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Рязанов А. Н. — к. т. н., доцент, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Bezryadin N. N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Kotov G. I. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: giktv@mail.ru

Kuzubov S. V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Voronezh Institute of the State Fire Service MES of Russia; e-mail: kuzub@land.ru

Vlasov Yu. N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Panin G. A. — graduate student of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Kortunov A. V. — graduate student of Physic Department, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Ryazanov A. N. — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ВБЛИЗИ НОНВАРИАНТНЫХ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

© 2013 Ю. М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, И. Е. Шрамченко

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

Поступила в редакцию 08.10.2013 г.

Аннотация. В работе приведена модель, объясняющая причину образования экстремумов на кривых состав-свойство твердых растворов вблизи невариантных точек фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Модель основана на образовании малочастичных кластеров с упорядоченной структурой в результате взаимодействия примесных атомов с собственными точечными дефектами компонента-растворителя.

Ключевые слова: твердый раствор; точечный дефект; малочастичные кластеры; изовалентное легирование.

ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине прошлого столетия исследователями были обнаружены тонкие эффекты, предшествующие фазовым переходам (предплавление, предкристаллизация) [1, 2]. Эти эффекты авторами связывались с образованием флуктуаций (ассоциаций атомов) в твёрдых растворах, которые являются динамическими дофазовыми образованиями, и только на границе двухфазной области достигают критической величины зародыша, способного вырасти в кристалл.

В последние десятилетия также появились работы, в которых была сделана попытка раскрыть физико-химическую природу образования таких дофазовых флуктуаций, приводящих к структурным преобразованиям в гомогенных твёрдых растворах. С этой целью проводилось исследование их структурно-чувствительных свойств вблизи невариантных точек фазовых переходов: а) вблизи ординат чистых компонентов [3—5], и б) вблизи точки минимума на фазовой диаграмме с непрерывными твёрдыми растворами [6, 7]. В результате довольно многочисленных исследований было установлено, что при образовании твёрдого раствора на основе простого вещества в определённом концентрационном интервале наблюдаются экстремумы структурно-чувствительных свойств, связанные с процессом взаимодействия примесных атомов с собственными точечными дефектами основного компонента системы.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании твёрдых растворов вблизи минимальной точки фазовой диаграммы. В этих работах было сделано предположение о том, что составу точки минимума соответствует структура с усреднёнными химическими связями в двухкомпонентной системе. Это приводит к одновременному разрыву большинства химических связей в твёрдом растворе, и, соответственно, к невариантному плавлению твёрдого раствора. Таким образом, данный состав условно можно считать особой точкой диаграммы, делящей непрерывный твёрдый раствор на две концентрационные области с различными физико-химическими свойствами. В связи с этим цель настоящей работы — изучение свойств сплавов, лежащих в переходной области — вблизи точки минимума фазовой диаграммы. В этих концентрационных интервалах предполагалось осуществление процессов, связанных с переходом от невариантного к моновариантному плавлению твёрдого раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вполне очевидно, что обнаружение весьма тонких эффектов образования экстремумов на кривых состав-свойство во многом оказалось возможным, благодаря получению монокристаллов твёрдого раствора переменного состава, где и были зафиксированы аномальные свойства в соответствующем концентрационном интервале.

Методика экспериментов, позволяющая обнаруживать экстремальные свойства твёрдых растворов, описана в работах [4, 5]. Монокристалл переменного состава выращивался методом зонной перекристаллизации. После 2—3 проходов зоны в неравновесных условиях получаемый монокристалл изменял свой состав от практически чистого (основного) компонента до содержания примеси порядка 2—4 мольных процентов. В этом диапазоне концентраций и обнаруживались экстремальные свойства разбавленного твёрдого раствора.

Для подтверждения объективности получаемых результатов эксперименты также проводились и на дискретных сплавах фиксированного состава, полученные непосредственным сплавлением компонентов системы. Этот вариант, несмотря свою трудоёмкость, позволял оценивать состав исследуемых сплавов не только с помощью количественного анализа, но и по известному соотношению компонентов в приготавливаемых образцах.

Необходимо подчеркнуть, что аномалии свойств твёрдых растворов были также зафиксированы на плёночных образцах, полученных магнетронным распылением компонентов [8]. Данный факт также свидетельствует об объективности процессов, связанных со структурными преобразованиями в разбавленных твёрдых растворах, независимо от способа получения образцов.

В качестве примеров образования экстремумов свойств приведём результаты исследования системы сурьма-мышьяк [6, 9], где прослеживаются аномалии как вблизи ординаты чистой сурьмы, так и в концентрационной области точки минимума на фазовой диаграмме. В этой системе образуется изовалентный твёрдый раствор замещения, что даёт основание пренебречь кулоновским взаимодействием между компонентами твёрдого раствора. В связи с этим на первый план выступает размерный фактор — различие в атомных радиусах основного и легирующего компонентов.

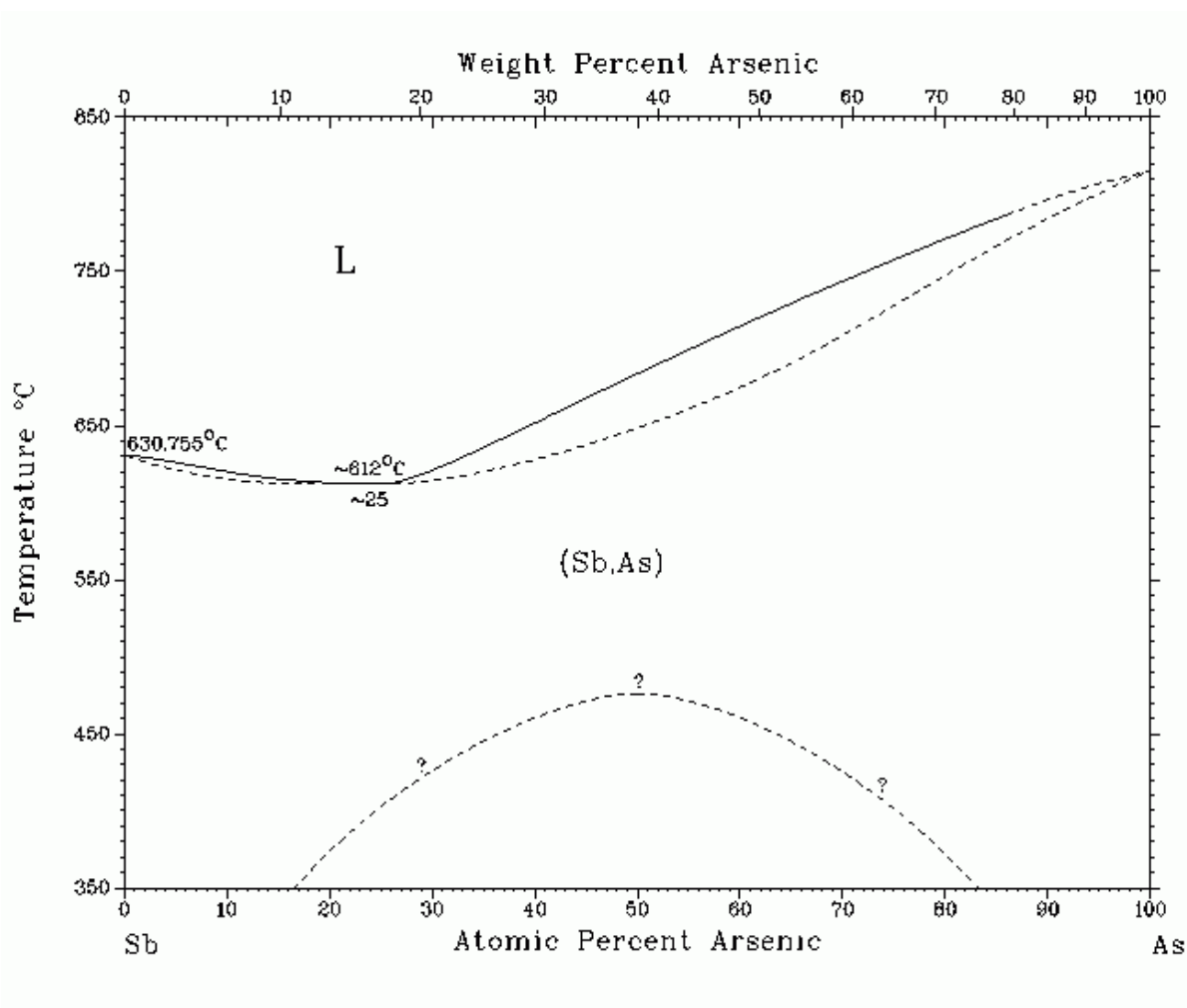


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Sb-As

На рис. 1 приведена фазовая диаграмма системы сурьма-мышьяк, а на рис. 2 и 3 — концентрационные зависимости параметра с элементарной ячейки и удельного сопротивления сплавов вблизи ординаты чистой сурьмы. Полученные экспериментальные результаты можно интерпретировать следующим образом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [10], что при легировании кристалла простого вещества примесью, атомный размер которой отличается от размеров атомов основного вещества (матрицы), возникают деформационные явления, приводящие к уменьшению энthalпии образования собственных точечных дефектов твердотельного растворителя. Это стимулирует дополнительную концентрацию дефектов (в частности — вакансий), которая экспоненциально увеличивается с температурой и концентрацией примесного компонента. При этом допустимо предположить, что по достижении определённой концентрации собственных и стимулированных точечных дефектов, сопоставимой с концентрацией примеси, становится возможным взаимодействие между атомами легирующего компонента с точечными дефектами матрицы с образованием комплексов типа «вакансия — атомы примеси». Это взаимодействие осуществляется при достаточном сближении компонентов квазихимического процесса, которое обычно соответствует нескольким межатомным расстояниям.

В результате такого взаимодействия происходит формирование кластеров на основе точечных дефектов матрицы (вакансий) и атомов примеси. Эти кластеры могут располагаться в решётке неупорядоченно, увеличивая рассеяние носителей тока, и, соответственно, удельное сопротивление твёрдого раствора. Но при достижении значительной концентрации и сближении между собой, они могут создавать упорядоченную кристаллическую решётку, что приводит к резкому изменению концентрационной зависимости структурно-чувствительного свойства. Таким образом, процесс кластерообразования в разбавленных твёрдых растворах вызывает отклонение структурно-чувствительных свойств от линейной зависимости, образуя на кривых состав-свойство экстремумы.

В рамках приведённого механизма образования экстремумов на кривых состав-свойство разбавленных твёрдых растворов, концентрационная зависимость параметра решётки, представленная на рис. 2, может быть интерпретирована следующим образом. При содержании мышьяка в системе

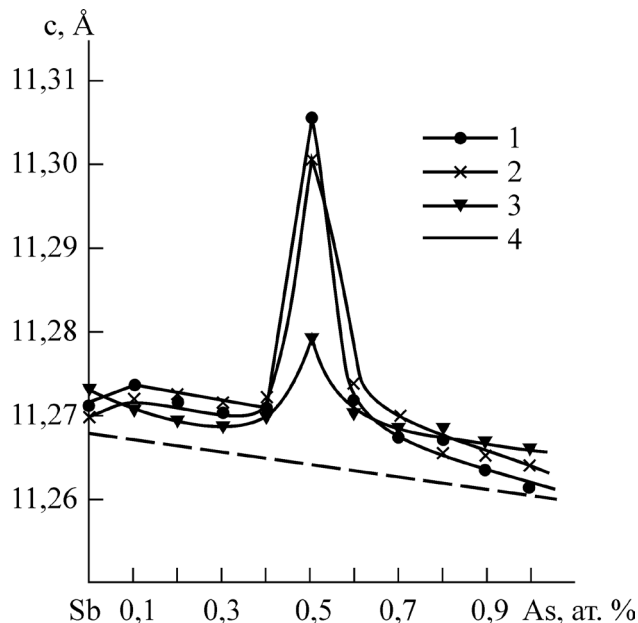


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки *c* твердых растворов системы Sb-As после отжига при 870 (1); 850 (2); 790 К (3); закон Вегарда (4) [9]

сурьма-мышьяк порядка 0,4 мол.% начинается образование малочастичных кластеров, которые разрыхляют кристаллическую структуру твёрдого раствора в узком интервале концентраций. С достижением достаточно большого их содержания, кластеры начинают взаимодействовать друг с другом, что приводит к упорядоченному их расположению в решётке. Этот факт отражается на графике концентрационной зависимости удельного сопротивления (рис. 3) резким снижением этого па-

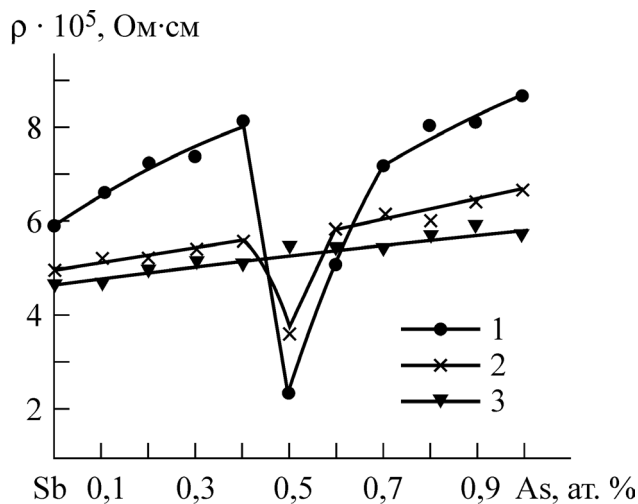


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельного сопротивления сплавов системы Sb-As после отжига при 870 (1); 850 (2); 790 К (3) [9]

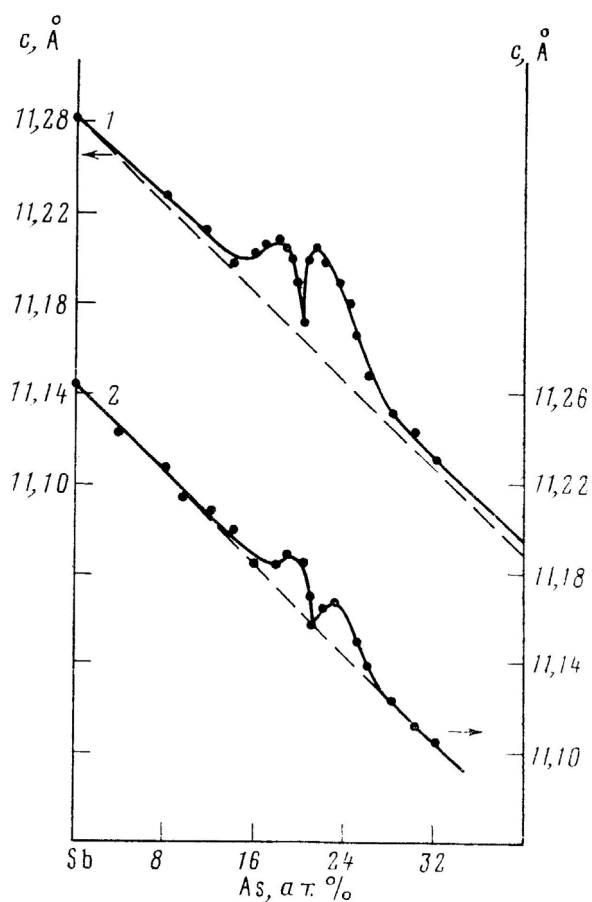


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра c элементарной ячейки твердых растворов системы Sb-As после отжига при 873 ± 1.5 (1) и (853 ± 1.5) К (2), пунктирная линия — закон Вегарда [6]

раметра. Дальнейшее легирование кристаллов сурьмы мышьяком приводит к процессу разрушения образовавшихся кластеров, что, предположительно, связано с преобладанием конкурирующего процесса формирования статистически неупорядоченного твердого раствора замещения сурьмы мышьяком.

Вакансионную природу образования кластеров в определенной степени подтверждает температурная зависимость абсолютной величины экстремумов. Из графиков (рис. 2 и 3) видно, что с понижением температуры закалки твердофазных образцов абсолютная величина пиков уменьшается, что коррелирует с температурной зависимостью концентрации точечных дефектов в твердых растворах.

С позиции кластерообразования также можно объяснить и процессы, протекающие вблизи другой неинвариантной точки — точки минимума на фазовой диаграмме с непрерывной растворимостью

в системе твердых растворов. На рис. 4 и 5 приведены изотермы параметра с элементарной ячейки и удельного сопротивления твердых растворов системы Sb-As вблизи минимальной точки. Сопоставляя эти графики, можно отметить разрыхление структуры твердого раствора слева и справа от состава точки минимума, а также соответствующее резкое возрастание удельного сопротивления в этих же концентрационных областях.

Резкое снижение удельного сопротивления в твердом растворе состава точки минимума в определенной степени свидетельствует об упорядоченности структуры, что и приводит к уменьшению фонного рассеяния носителей тока и понижению сопротивления образцов. Этому же составу соответствует и резкое уплотнение структуры, что также коррелирует с предположением о процессе упорядочения твердого раствора.

По обе стороны от минимальной точки фазовой диаграммы наблюдается процесс «деформационного возмущения» кристаллической структуры, что приводит к стимулированию дополнительной концентрации точечных дефектов. В результате

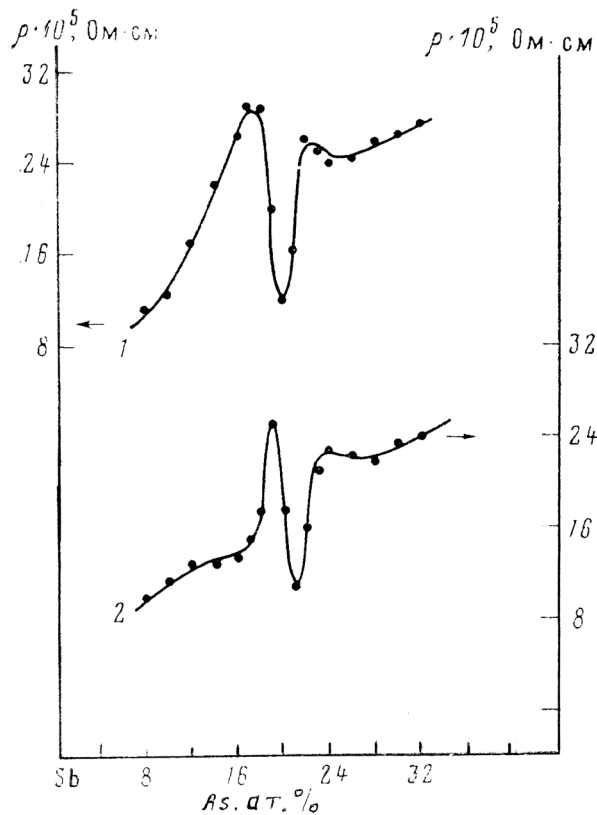


Рис. 5. Концентрационная зависимость удельного сопротивления сплавов системы Sb-As после отжига при 873 ± 1.5 (1) и (853 ± 1.5) К (2) [6]

формируется структура с неупорядоченно расположенными малочастичными кластерами. Это и является причиной разрыхления решётки, а также к резкому возрастанию удельного сопротивления образцов.

Данный процесс затихает по мере истощения концентрации стимулированных деформационными явлениями точечных дефектов, и далее наблюдается образование твёрдого раствора замещения с обычной концентрационной зависимостью свойств.

Таким образом, образование экстремумов на кривых состав-свойство вблизи неинвариантных точек фазовых диаграмм с непрерывными твёрдыми растворами объясняется с позиции кластерообразования на основе деформационных явлений с участием точечных дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорович В. К. Жаропрочность и диаграммы состояния. М.: Металлургия, 1969. 323 с.

2. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.

3. Губенко А. Я. // Цвет. Метал. 1986. № 5. С. 59—62.

4. Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Ховив В. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 9—16.

5. Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Редина И. И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 378—381.

6. Угай Я. А., Самойлов А. М., Гончаров Е. Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1984. Т. 20. № 10. С. 1611—1614.

7. Гончаров Е. Г., Бондарев Ю. М., Ховив А. М. и др. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1381—1384.

8. Ховив В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2001. 127 с.

9. Угай Я. А., Гончаров Е. Г., Самойлов А. М. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1984. Т. 20. № 8. С. 1257—1259.

10. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.

Бондарев Юрий Максимович — к. х. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Bondarev Yury M. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Гончаров Евгений Григорьевич — д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208973

Goncharov Eugeny G. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208973

Шрамченко Ирина Евгеньевна — к. х. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610

Shramchenko Irina E. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610

СУБСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ Ag-Ni И Ag-Cu

© 2013 А. В. Бугаков, С. В. Бутова

Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: abugakov2011@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.10.2013 г.

Аннотация. Проведено исследование расслоения эпитаксиальных двухкомпонентных пленочных систем Ag-Ni и Ag-Cu. Показано, что образующиеся зерна либо имеют параллельную ориентацию с матрицей, либо представляют собой сдвойникованные частицы. Появление последних обусловлено выделением Cu или Ni на внутренних плоскостях {111}Ag с образованием низкоэнергетических межфазных границ и последующим двойникованием для лучшего согласования второй фазы с Ag-матрицей.

Ключевые слова: двухкомпонентные пленочные системы Ag-Ni и Ag-Cu, расслоение, низкоэнергетические межфазные границы, сдвойникованные частицы, ориентационные соотношения.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования обусловлена двумя факторами. Во-первых, наноструктурные двухкомпонентные системы, в том числе Ag — Ni, подробно исследовали на проявление гигантского магниторезистивного эффекта [1]. Во-вторых, учитывая высокую дисперсность пленок, представляется актуальным исследование процессов старения.

Целью работы является исследование структурной самоорганизации фаз в процессе расслоения вакуумных конденсатов систем Ag — Cu и Ag — Ni, анализ конечной структуры, ориентации фаз и закономерностей сопряжения их между собой.

Выбор систем обусловлен полной взаимной нерастворимостью компонентов, причем для системы Ag — Ni характерна нерастворимость компонентов и в жидком состоянии, а также близость параметров решеток Ni и Cu (несоответствие несколько процентов), что позволяет ожидать одинаковых закономерностей сопряжения фаз.

Тонкие пленки готовили следующим образом. Из двух изолированных вольфрамовых испарителей одновременно термическим напылением наносили Ag и Cu (Ni) на скол (100) NaCl. Точный состав пленок особого значения не имел и приблизительно оценивался по скорости напыления компонентов. Толщина пленок составляла 60—70 нм.

Для анализа ориентационных соотношений при расслоении фаз необходимо получить ориентиро-

ванные пленки, поэтому были определены режимы напыления, обеспечивающие эпитаксиальный рост. Исследование показало, что эпитаксиальный рост происходит при концентрациях Cu до 10% и свыше 40%. Была определена температура подложки, обеспечивающая строгую ориентацию пленок для различных составов.

Пленки состава Ag — (40—60)%Cu (Ni) достаточно подробно исследовали в работах [2, 3], основные результаты которых следующие. Строго ориентированные пленки Ag — (40—60)%Cu выросли только при температуре подложки $T_{\text{п}} \sim 520$ К. Повышение и понижение $T_{\text{п}}$ приводит к ухудшению ориентированного роста. Одновременно с ухудшением ориентации пленок Ag — Cu при повышении $T_{\text{п}}$ наблюдается увеличение размера зерен Ag и Cu и прорастание их на всю толщину пленки.

В ориентированных пленках Ag и Cu — фазы имеют взаимно параллельную ориентацию (100). Электронограммы пленок показали наличие отражений двойной дифракции, которые возникают в результате многократного отражения электронного луча на параллельных отражающих плоскостях Ag и Cu и свидетельствуют о слоистой структуре Ag — Cu пленки.

Исследование элементного состава пленок по глубине, проведенное методом Оже-спектроскопии [2], показало, что состав пленок по глубине практически не изменяется. Это свидетельствует

о том, что нет разделения фаз Ag и Cu на два слоя и, следовательно, происходит расслоение фаз в направлении роста. В результате образуется высокодисперсная смесь, представляющая собой нерегулярные слоистые композиции из чередующихся очень тонких, диаметром до 10 нм, взаимно ориентированных пластинок обеих фаз. Таким образом, происходит автомодуляция по составу в направлении роста при сохранении в целом высокодисперсной структуры. Аналогичная субструктура формируется и в пленках системы Ag — Ni ($T_n \sim 625$ K).

В работе [3] предложена модель диффузионного расслоения фаз при росте пленок двухкомпонентных металлических систем с ограниченной взаимной растворимостью, объясняющая наблюдаемую субструктуру пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предлагаемой работе исследованы пленки с малой концентрацией Cu и расслоение фаз при отжиге исходных пленок.

Отжиг ориентированных Ag — (40—60)%Cu-пленок при температуре 900 K приводит к большему расслоению фаз путем коалесценции высокодисперсных зерен и выделению крупных кристаллитов Cu в (100) Ag-матрице. На рис. 1 представлены электронограмма (а) и микрофотография (б) отожженной пленки. Как видно из электронограммы, плоскостная ориентация Ag и Cu сохраняется, но происходит отклонение азимутальной ориентации части зерен Cu от параллельной Ag в пределах $\pm 15^\circ$. Отсутствие отражений двойной дифракции

свидетельствует о прорастании зерен второй фазы на всю толщину пленки. Средний размер зерен Cu составлял ~ 1 мкм. При большем содержании Cu отжиг приводит к полному вытеснению серебра на поверхность меди.

В пленках с концентрацией Cu до 10% слоистая структура не выявляется. На рис. 2а приведена микрофотография начальной стадии расслоения фаз. При отжиге таких образцов помимо монокристаллических зерен Cu, ориентированных параллельно Ag, появляются выделения меди в виде многократно сдвойникованных частиц. На рис. 2б, в, г приведены типичные микрофотографии участков, содержащих такие частицы. Аналогичная ситуация наблюдается и в системе Ag — Ni (рис. 3).

Исследуемые системы обладают достаточно большим несоответствием ($\sim 14\%$), и в них существуют специальные ориентационные соотношения, обеспечивающие более низкую энергию межфазной границы, чем параллельная ориентация. Реализация параллельной ориентации тонких чередующихся слоев Ag и Cu (Ni) может быть обусловлена действием нескольких факторов. Во-первых, это ориентирующее действие подложки; во-вторых, сближение параметров решеток вследствие возможной в тонких пленках взаимной растворимости компонентов; в-третьих, как показано в работе [4] методами компьютерного моделирования, чередование тонких слоев может приводить к уменьшению энергии границ раздела, и параллельная ориентация будет выгоднее, чем реализация специальных межфазных границ. Эти факторы, наряду с кинетикой диффузионного расслоения,

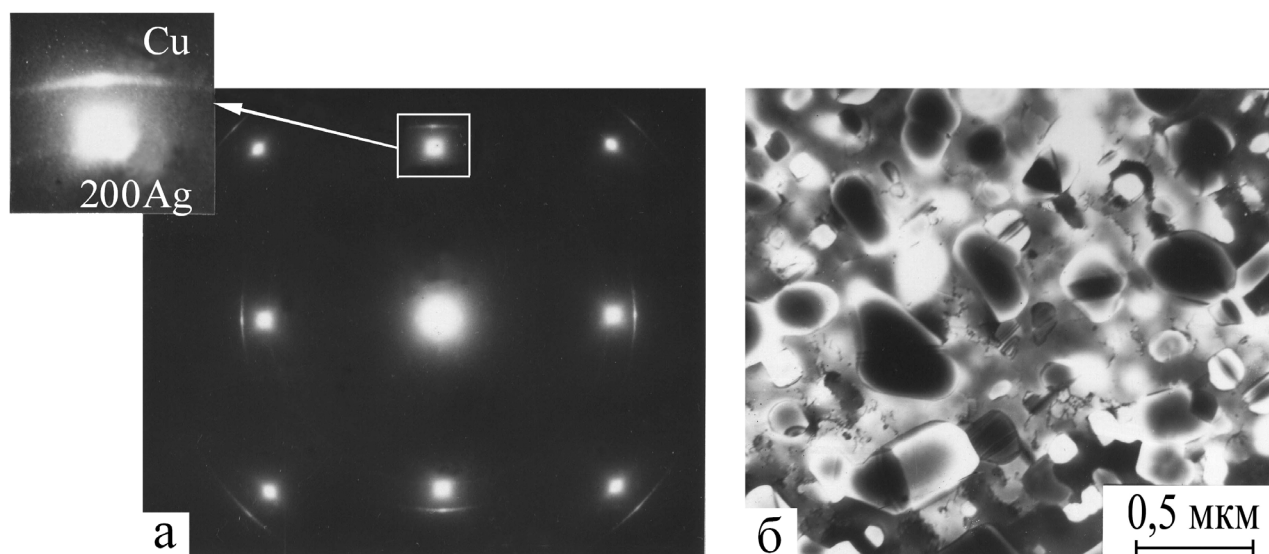


Рис. 1. Электронограмма (а) и структура (б) отожженных пленок Ag-Cu

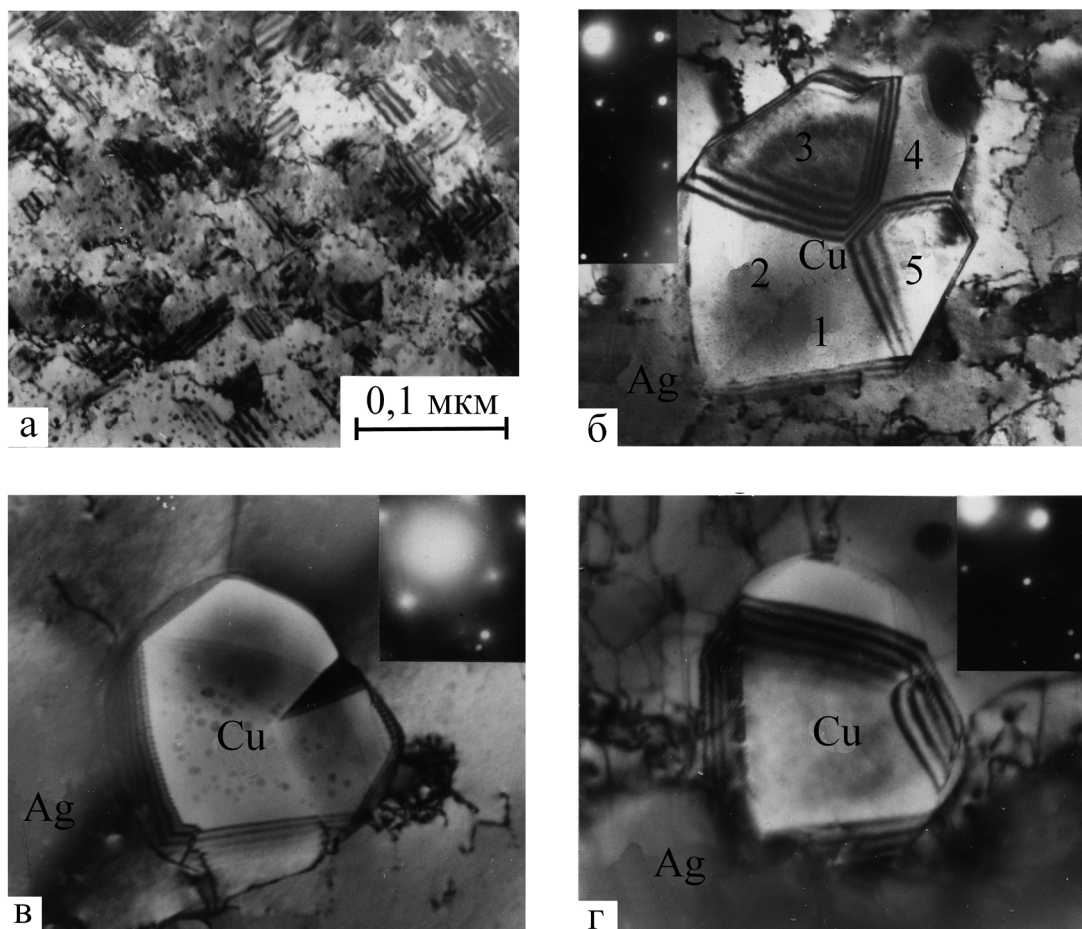


Рис. 2. Начальная стадия расслоения фаз (а), многократно сдвойникованные частицы в системе Ag-Cu (б, в, г)

и приводят к эпитаксиальному росту слоистой структуры. При отжиге коалесценция зерен сохраняет параллельную ориентацию.

При малых концентрациях меди перечисленные выше факторы уже не работают, и происходит выделение меди на плоскостях $\{111\}$ Ag. Как показывают экспериментальные данные по ориентированной кристаллизации [5], моделирование границ раздела [6], анализ кристаллографии сопряжения решеток при отношении параметров кристаллических решеток $\alpha = 1.156$ (для системы Ag — Cu $\alpha = 1.130$, Ag — Ni — $\alpha = 1.159$) наиболее выгодным является сопряжение фаз в ориентационном соотношении:

$$(100), \langle 011 \rangle \text{ Cu} \parallel (111), \langle 110 \rangle \text{ Ag}. \quad (1)$$

Схема сопряжения решеток приведена на рис. 4а. Эта ориентация обеспечивает хорошее согласование плоскостей (111) Cu и (001) Ag на межфазной границе, как показано на рис. 4б.

При общей плоскостной ориентации пленки (001) и малых концентрациях Cu выделение меди происходит на внутренних плоскостях (111) Ag-матрицы, что равнозначно объемной эпитаксии (эндотаксии). Этому способствует известный факт, что многие фазовые превращения и переходы начинаются с плоскости (111) как наиболее плотноупакованной. Кроме того, в процессе отжига в Ag-матрице появляется большое количество дефектов упаковки, которые могут служить центрами выделения меди.

При реализации соотношения (1) возможны две плоскостные ориентации Cu:

$$(001), [\bar{1}110] \text{ Ag} \parallel (111), [01\bar{1}] \text{ Cu} \quad (2)$$

и близкая к

$$(001), [\bar{1}10] \text{ Ag} \parallel (3\bar{4}1), [014] \text{ Cu}. \quad (3)$$

При зарождении на пересекающихся плоскостях $\{111\}$ Ag соотношение (2) приводит к 90-гра-

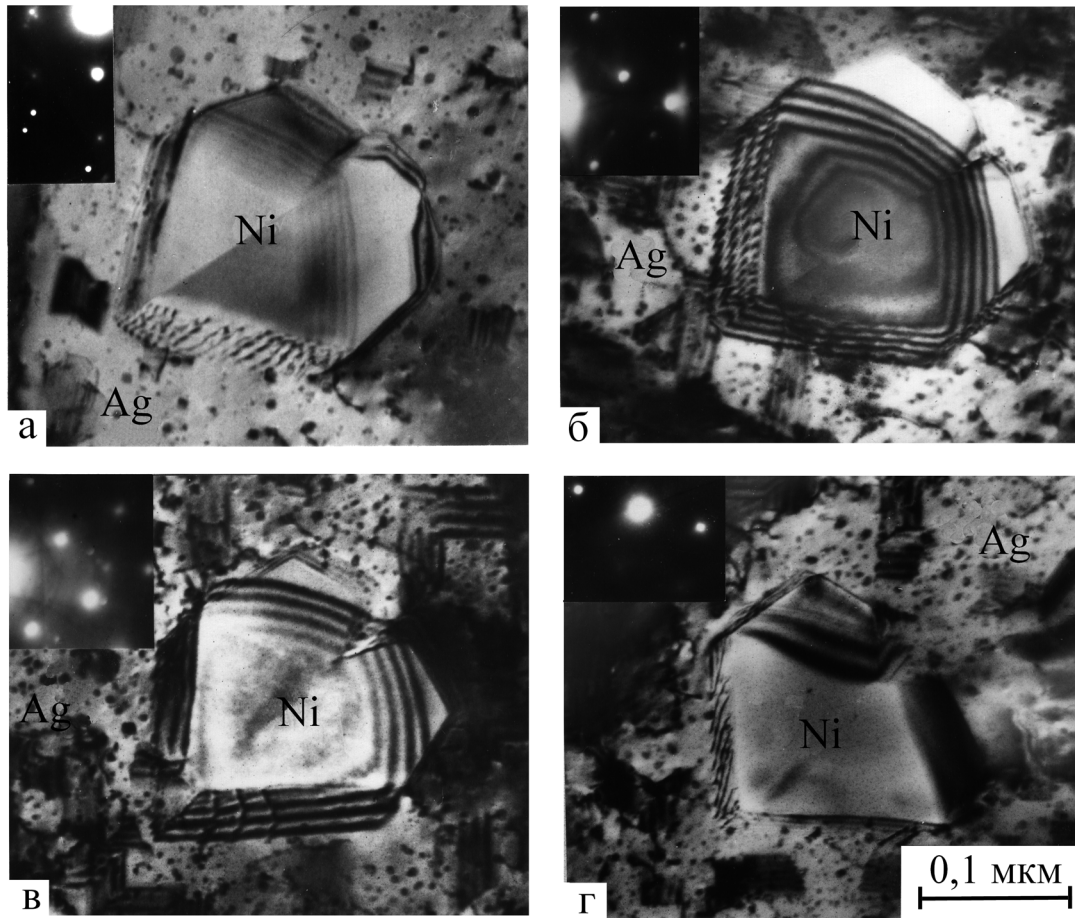


Рис. 3. Многократно сдвойникованные частицы в системе Ag-Ni (а-г)

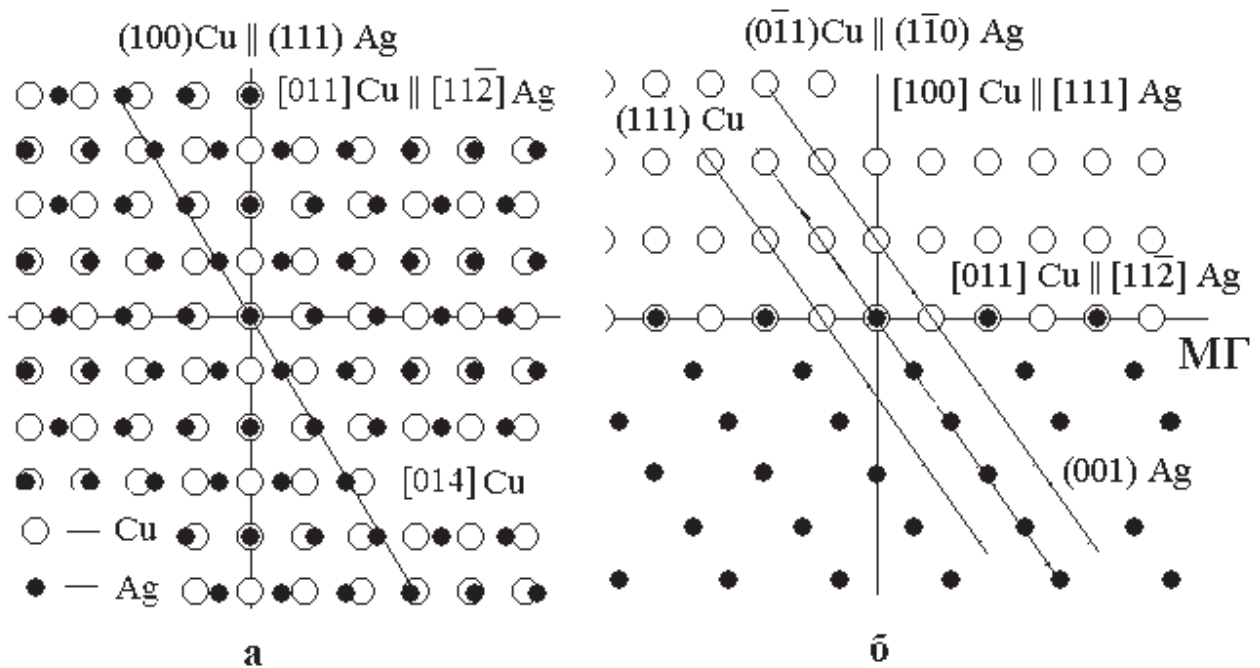


Рис. 4. Сопряжение решеток (а) по ориентационному соотношению (1) и согласование плоскостей на межфазной границе (МГ) (б)

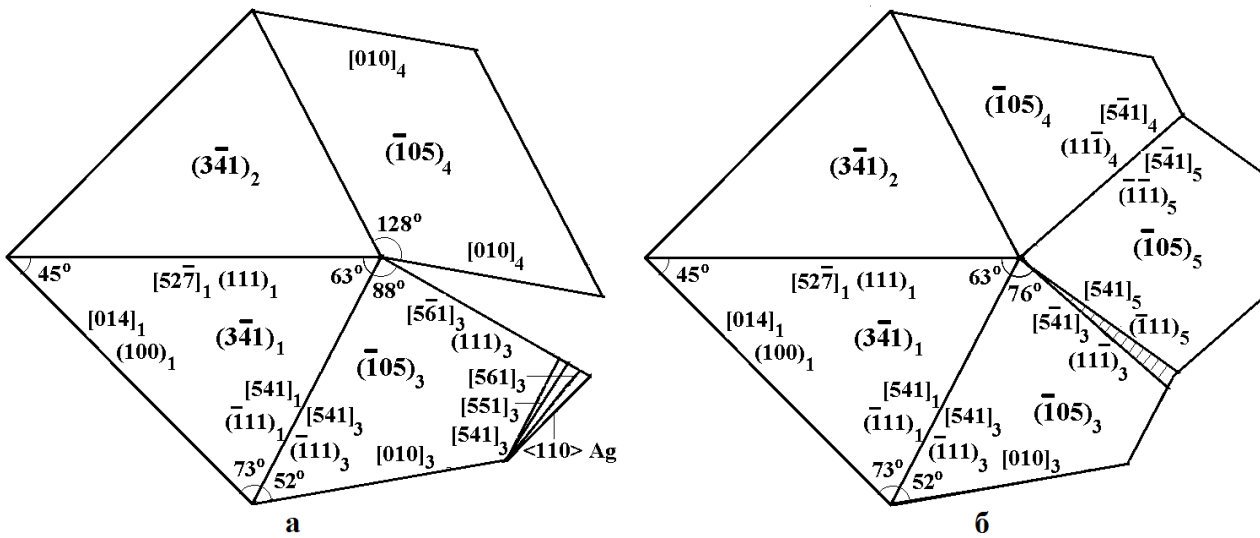


Рис. 5. Схемы сдвойникованных частиц Cu в Ag-матрице

дусной границе зерен (111) Cu, которая не является специальной и обладает повышенной энергией. При ориентации (3) два зерна Cu (зерна 1 и 2 на рис. 2б и схема на рис. 5) разделяются двойниковой границей по плоскости (111), перпендикулярной поверхности пленки, что обеспечивает малую энергию системы. Третьей плоскостью, ограничивающей зерна 1 и 2, также является плоскость (111), наклонная к поверхности пленки. Дальнейший рост Cu-выделения приводит к двойникованию по этой плоскости. В результате образуются два новых зерна (3 и 4), находящихся в двойниковой ориентации относительно зерен 1 и 2. Их плоскостная ориентация — (105). Образование новых зерен, возможно, обусловлено тем, что их ориентация ближе к ориентации исходной пленки (001).

Огранка этих зерен определяется плотноупакованными плоскостями Cu и их сопряжением с Ag — матрицей. Плоскость (100) Cu (след на (105) — [010]) почти перпендикулярна поверхности и почти параллельна {100} Ag (отклонение ~11°), т. е. возникает граница, близкая к параллельной. Плоскости (111), (111) и (110) (соответствующие следы — [541], [561], [551], см. зерно 3 на рис. 5а) могут приводить к межфазной границе, близкой к (110) Ag || (110) Cu, также с небольшими углами наклона и поворота (до 10°).

В некоторых случаях возможно двойникование по плоскостям (111) зерен 3 и 4 с образованием нового зерна (5 на рис. 2б и рис. 5б) с ориентацией (105). При этом угловое несоответствие между зернами 3 и 5 составляет ~5°. На рис. 2б видны следы дислокаций, компенсирующих это отклоне-

ние от точной ориентации, период этих дислокаций примерно соответствует этому отклонению. Новое зерно граничит с Ag-матрицей также плоскостью (100), ее след [010] практически параллелен <100> Ag, т. е. образуется граница с небольшим (~11°) наклоном.

Образование выделений в виде сдвойникованных частиц, видимо, характерно не только при малых концентрациях Cu. Отклонение азимутальной ориентации может быть вызвано переходом ориентации (105) в (001) при увеличении размера выделения. Выгодность такого перехода может быть связана с уменьшением энергии при исчезновении границ зерен внутри выделения.

ВЫВОДЫ

Расслоение двухкомпонентных пленочных систем Ag-Cu и Ag-Ni при отжиге приводит к образованию зерен Cu или Ni в Ag-матрице, прорастающих на всю толщину пленки. В пленках с содержанием Cu или Ni 40—60% эти зерна (размер — до 1 мкм) находятся в параллельной ориентации с Ag-матрицей, что обусловлено мелкодисперсной слоистой структурой исходной эпитаксиальной пленки. При концентрации Cu или Ni до 10% выделения второй фазы представляют собой сдвойникованные частицы размером до 0.1 мкм, образующие низкоэнергетические межфазные границы с матрицей. Двойникование первого и второго порядка обеспечивает лучшее согласование второй фазы с матрицей.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 11-08-01257-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pogorily A., Kravets A., Shypil E. et al. // Thin Solid Films. 2003. V. 423. Iss. 2. P. 218.
2. Иевлев В. М., Бурова С. В., Трусов Л. И. и др. // ФММ. 1986. Т. 62. С. 412.
3. Иевлев В. М., Шведов Е. В., Ампилогов В. П. и др. // ФММ. 2000. Т. 90. № 2. С. 72.
4. Иевлев В. М., Бугаков А. В., Гапонов А. А. // Вестник ВГТУ. Сер. «Материаловедение». 2000. Вып. 1.8. С. 61.
5. Иевлев В. М., Бугаков А. В., Иевлев В. П. // ФММ. 1980. Т. 50. С. 427.
6. Бугаков А. В., Иевлев В. М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 12. С. 112.

Бугаков Александр Викторович — профессор, кафедры физики ВГТУ; e-mail: abugakov2011@yandex.ru

Bugakov Alexander V. — Professor of Physic Department, Voronezh State Technical University; e-mail: abugakov2011@yandex.ru

Бурова Светлана Васильевна — доцент, кафедра физики ВГТУ.

Burova Svetlana V. — Associate Professor of Physic Department, Voronezh State Technical University

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ МЕДЬ-НИКЕЛЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2013 Е. Г. Гончаров, Ю. М. Бондарев, И. Е. Шрамченко, М. С. Чернышева

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

Поступила в редакцию 05.09.13 г.

Аннотация. Исследованы монокристаллические и пленочные образцы твердых растворов системы медь-никель, полученные методами зонной плавки и термического послойного напыления. Уточнена область твердых растворов с экстремальным изменением свойств. Рассчитана разность концентраций преобладающих собственных точечных дефектов в образцах, и предложен механизм формирования твердого раствора в этой концентрационной области.

Ключевые слова: твердые растворы, дефектообразование, ретроградная растворимость, малочастичные кластеры.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовая диаграмма системы медь-никель исследовалась неоднократно [1—3] с помощью металлографических и рентгеновских методов, а также измерением термо-эдс. При этом на соответствующих изотермах электропроводности и теплопроводности не было обнаружено никаких отклонений от непрерывного хода кривых.

Однако исследования последних десятилетий показали, что в области разбавленных твердых растворов (1—3 мол.% примеси), как со стороны меди, так и со стороны никеля, регистрируется необычное для данного интервала концентраций появление экстремумов свойств, что является совершенно нехарактерным для идеального поведения системы [4—5].

В работе [4] исследовались пленочные образцы твердых растворов системы Cu-Ni, которые были получены путем магнетронного напыления. Были обнаружены экстремумы на изотермах удельного сопротивления твердых растворов, как со стороны меди, так и со стороны никеля. Кроме того, аналогичные экстремумы были зафиксированы и на изотермах постоянной решетки и коэффициента преломления.

В работе [3] исследования твердых растворов в системе Cu-Ni были продолжены путем построения изотерм плотности, удельного сопротивления и постоянной решетки образцов в диапазоне концентраций 1—3 мол.% никеля. Кроме того, была рассчитана разностная концентрация дефектов —

вакансий и междоузельных атомов [5], которая позволила установить вакансионный механизм образования аномалий.

В настоящей работе представлены результаты дальнейших исследований твердых растворов системы медь-никель (со стороны меди). Основная цель работы при этом состояла в построении концентрационных зависимостей физических свойств не только на пленочных образцах, но и на монокристаллах переменного состава, выращенных методом зонной перекристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью зонной плавки можно получать материалы с неравномерным распределением примесей. Именно этот метод использовался в работе для получения совершенного монокристалла, но переменного состава. В работе с целью выявления экстремумов на кривых состав-свойство, и оценки концентрационного интервала их возникновения, было выращено несколько монокристаллов переменного состава. При этом исходная концентрация загружаемой шихты (C_0) выбиралась с учетом того, чтобы состав концентрационной области 1—4 мол.% никеля соответствовал достаточно нелинейному участку теоретического распределения примеси. Расчет распределения проводили по уравнению:

$$C_x = C_0 k_{sb} \exp k_{sb} x l \quad (1)$$

Оба исходных компонента представляли собой поликристаллические слитки, без внесенных посторонних примесей (нелегированные), что особенно важно при анализе результатов измерения свойств образцов. Синтез монокристалла осуществляли в два этапа. Сначала плавил шихту при температуре выше температуры плавления компонентов для достижения гомогенизации, и охлаждали вместе с печью. На втором этапе осуществляли выращивание монокристалла методом зонной перекристаллизации. Скорость перемещения зоны составляла — 5 мм/ч. После синтеза вдоль продольной оси монокристалла четырехзондовым методом измеряли распределение удельного сопротивления. Удельное сопротивление вычисляли как среднеарифметическое значений, полученных при нескольких измерениях, различающихся величиной силы тока. Погрешность измерений удельного сопротивления не превышала 6%. Результаты измерений приведены на рис. 1а.

По результатам измерений была обнаружена область экстремума на кривой удельного сопротивления. Химический анализ образцов, вырезанных в поперечном направлении из «аномального» участка монокристалла, проводился по методике, описанной в работе [7] и позволил конкретизировать область аномалий, которая простирается от 1.25 до 1.35 мол.% примеси.

Все пленочные образцы были получены на вакуумной установке ВУП–5 методом термического послонного напыления. В рабочем объеме установки поддерживался вакуум $1.7 \cdot 10^{-3}$ Па. Напыление осуществляли на подложки из оптического стекла. Полученные пленки подвергали вакуумному отжигу для осуществления процесса диффузии. Отжиг осуществляли при температуре 503 ± 1 К. Время отжига выбирали по наступлению постоянства величины удельного сопротивления. Толщина пленок составляла 1.5 ± 0.5 мкм. В дальнейшем на полученных образцах были проведены измерения удельного сопротивления, постоянной решетки и плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение полученных результатов основывалось на предложенной авторами кластерной модели образования экстремумов на изотермах свойств разбавленных твердых растворов [5]. При этом учитывались следующие соображения.

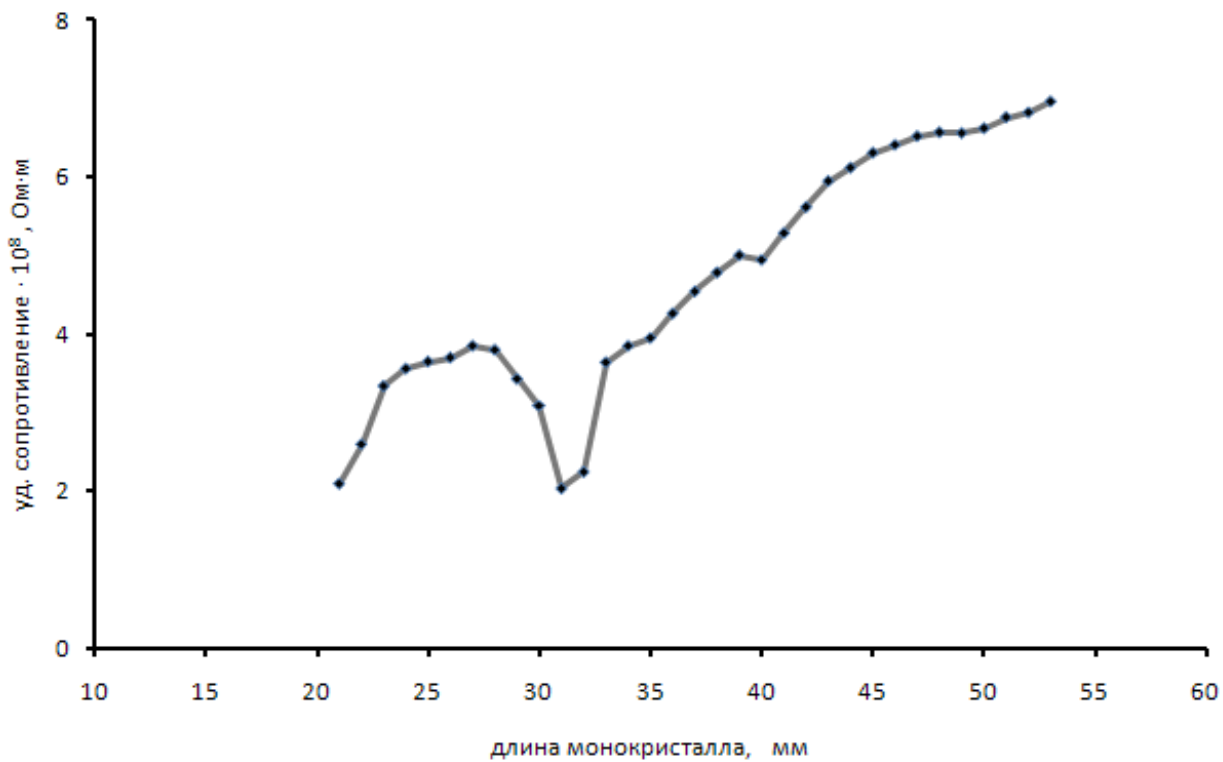
Известно [6], что в энергию связи точечного дефекта с примесным атомом входят две основные составляющие: деформационный вклад, и энергия

электростатического взаимодействия дефекта с примесью. Различие атомных размеров примеси и основного компонента при образовании твердого раствора приводит к деформационным явлениям (сжатия или растяжения решетки), и при взаимодействии примесных атомов с вакансиями матрицы деформационная энергия системы снижается. Наиболее ярко этот эффект проявляется в случае легирования более крупными атомами, когда деформационные напряжения становятся особенно значительными.

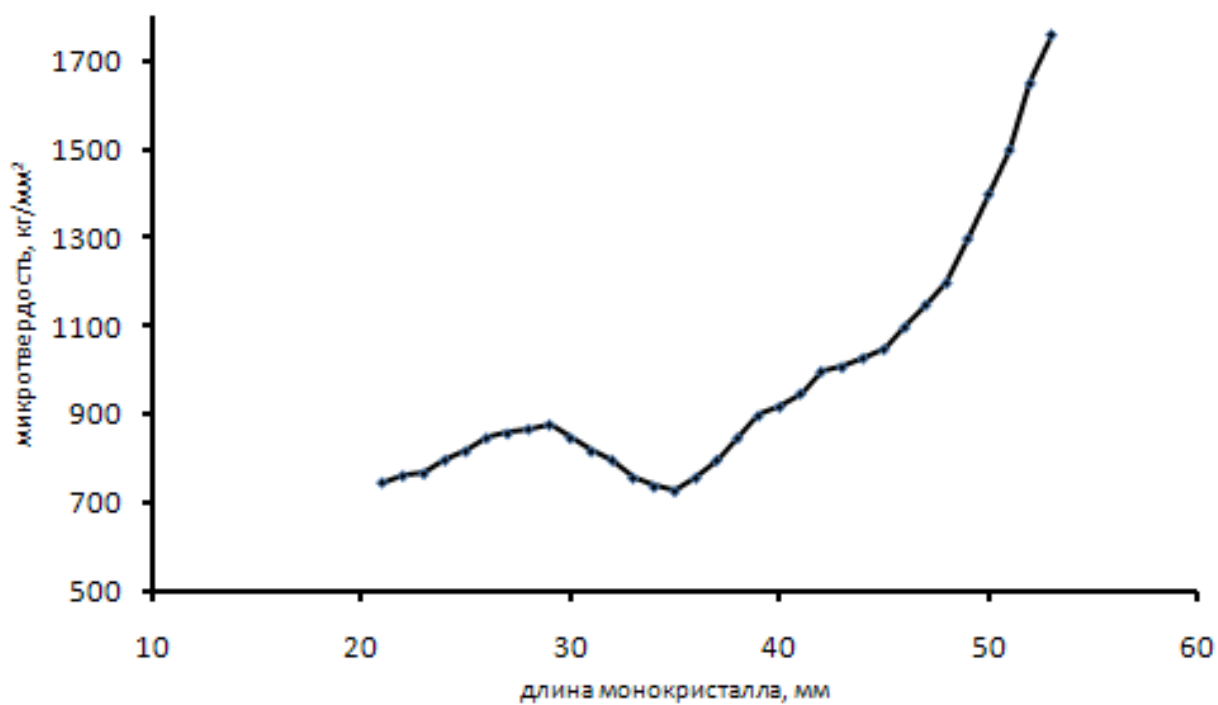
Тип химической связи в исследуемой системе оказывает определяющее влияние на состав экстремума: в ковалентных и ковалентно — ионных кристаллах заряды точечных дефектов матрицы гораздо в меньшей степени экранируются носителями тока по сравнению с металлами, и вследствие этого взаимодействие дефект-примесь происходит уже на значительном расстоянии между взаимодействующими частицами. Поэтому положение экстремума на концентрационной оси в этих кристаллах характеризуется небольшим содержанием примеси (порядка десятых долей мольных процентов).

В металлах коллективизированные электроны вследствие очень высокой их концентрации сильно экранируют заряды дефектов (вакансий, примесных атомов), так что электростатическое поле, создаваемое каждым дефектом, практически полностью гасится на расстоянии порядка межатомного. Вследствие этого атомные дефекты можно рассматривать как нейтральные и полагать их эффективные заряды равными нулю. Поэтому в металлических кристаллах взаимодействие примесных атомов с дефектами может наблюдаться только при достаточно высокой концентрации легирующей примеси (1—4 мол.%), когда её атомы находятся на достаточно близком расстоянии, и могут образовывать на основе вакансий малочастичные кластеры — малоустойчивые комплексы примесь-вакансия. Эти кластеры содержат от двух до четырех атомов (в некоторых случаях несколько больше), и они образуют связи друг с другом, при этом сохраняя связи с исходной решеткой.

По достижении определенной концентрации примеси возникает другой конкурирующий процесс — переход атомов примеси из состава кластера в решетку основного компонента, т. е. происходит разрушение кластера. При относительно низких концентрациях примеси (менее 1—2 мол.%) этот эффект выражен очень слабо, и интенсивно протекает кластерообразование. По достижении

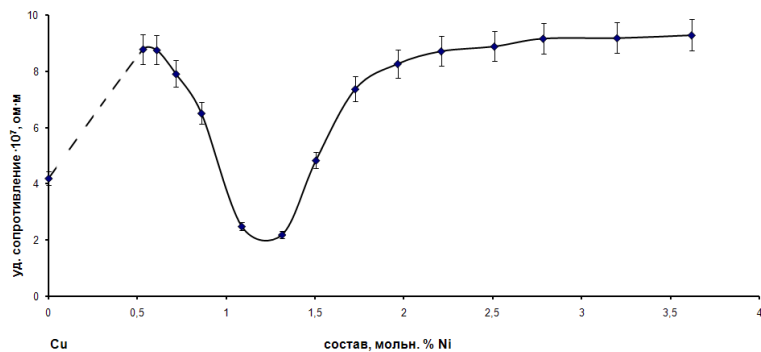


а)

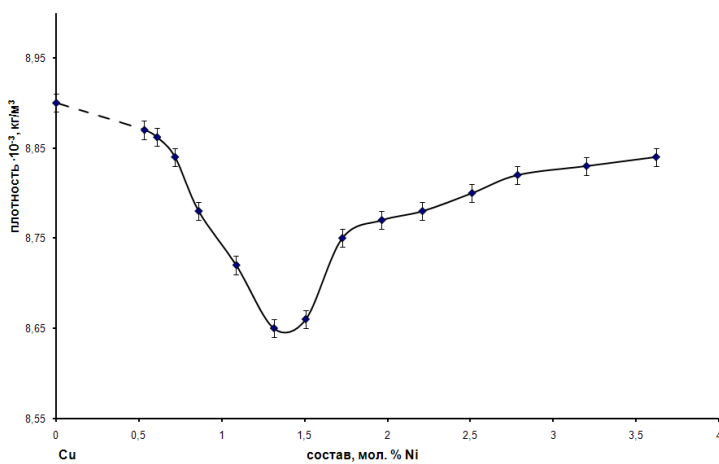


б)

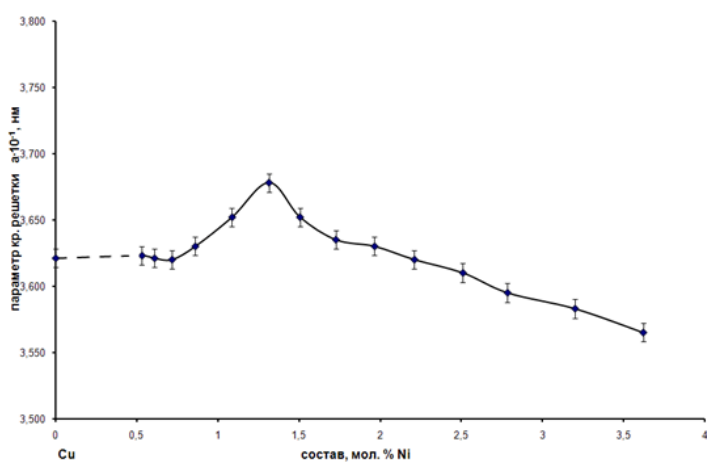
Рис. 1. Изменение величины удельного сопротивления (а) и микротвердости (б) вдоль продольной оси монокристалла



а)



б)



в)

Рис. 2. Концентрационная зависимость удельного сопротивления (а), плотности (б) и параметра решетки (в) пленочных образцов твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$

определенной концентрации никеля процесс кластерообразования достигает насыщения, а затем идет на спад. Это объясняется следующими причинами: 1) ограниченной концентрацией вакансий при температурах формирования кластеров, 2) конечным размером кластера, который в стабильном состоянии содержит определенное количество атомов примеси, энергетически выгодное для данной структуры, 3) конкурирующим процессом ухода атомов примеси не в состав кластера, а в решетку основного компонента. Поэтому, начиная с определенного уровня легированная, концентрация кластеров достигает насыщения, и преобладающим становится процесс формирования твердого раствора замещения системы медь-никель.

На основе этих соображений можно интерпретировать изотермы свойств, приведенных на рис. 1—3.

На рис. 1а приведена концентрационная зависимость сопротивления вдоль продольной оси монокристаллического образца твердого раствора системы Cu-Ni. Выращенный монокристалл переменного состава фиксирует появление экстремума (минимума) при составе ~ 1.25—1.35 мол.% Ni. Аналогичная зависимость удельного сопротивления была зафиксирована и для пленочных образцов данной системы в том же диапазоне концентраций

(рис. 2а). Сравнивая эти зависимости, можно отметить некоторые различия в абсолютных значениях удельного сопротивления монокристаллических и пленочных образцов. Так, удельное сопротивление массивной чистой меди, используемой в наших экспериментах, было равно $2.02 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, в то время как сопротивление пленочного образца чистой меди составляет $4.6 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, т. е. на порядок выше монокристаллического. Это объясняется различием в кристаллической структуре полученных образцов — структура монокристалла является более совершенной, что соответствует меньшему рассеянию электронов на различного рода дефектах. Кроме того, экстремумы на приведенных кривых различаются своей абсолютной величиной (глубиной минимума). Это также можно объяснить большой дефектностью пленок по сравнению с монокристаллом.

С полученными кривыми удельного сопротивления ($\rho=f(x)$) коррелирует и концентрационная зависимость плотности ($d=f(x)$) пленочных образцов (рис. 2б). Здесь также обнаруживается минимум плотности при соответствующей концентрации твердого раствора. Уменьшение плотности, на наш взгляд, связано с образованием малочастичных кластеров на основе собственных точечных дефектов (вакансий) меди и атомов примеси (ни-

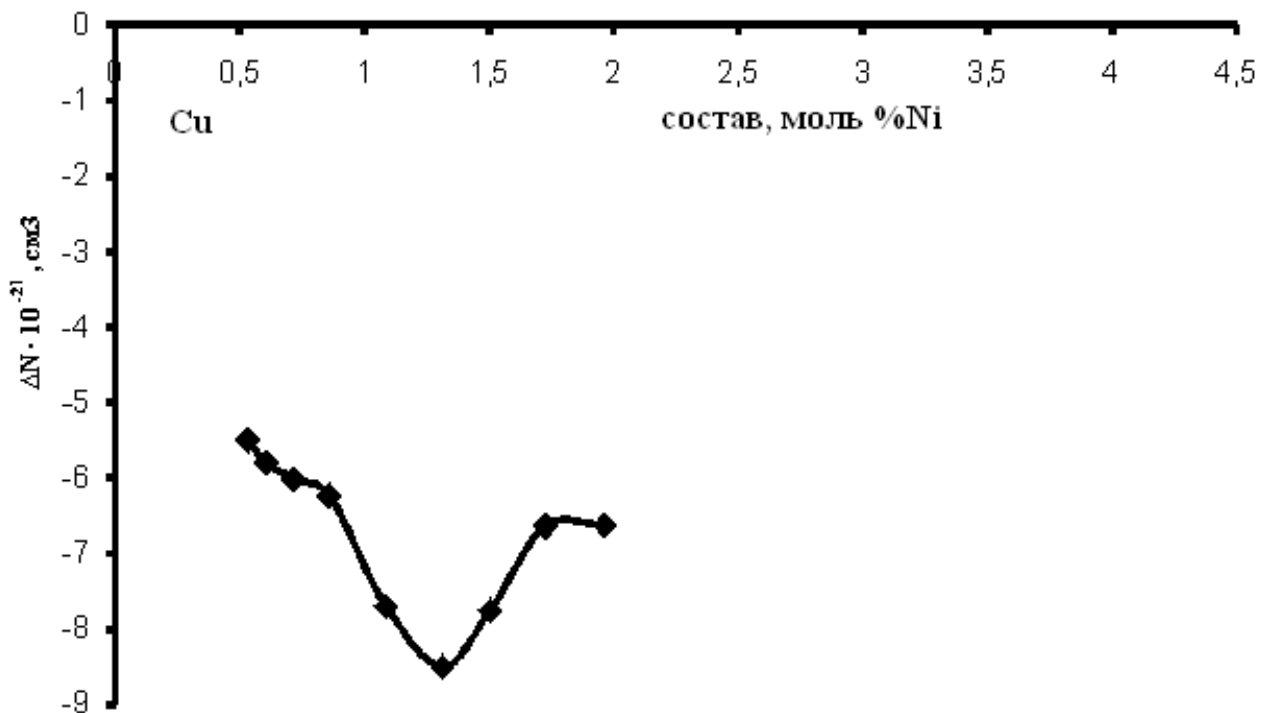


Рис. 3. Разностная концентрация дефектов в пленках твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$

кея). Появление в структуре твердого раствора достаточно объемных кластеров приводит к разрыхлению решетки, и соответствующему уменьшению плотности. Следует обратить внимание на начальные участки кривых $\rho=f(x)$ и $d=f(x)$ (рис. 2а и 2б) для пленочных образцов. Объяснение этому можно найти в достаточно большом различии удельного сопротивления меди и никеля ($\rho_{\text{Cu}}=4.6 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, $\rho_{\text{Ni}}=8.1 \cdot 10^{-7}$ Ом·м), в то время как плотность пленок меди и никеля практически совпадают ($d_{\text{Cu}}=8.8906$ г/см³, $d_{\text{Ni}}=8.895$ г/см³).

Соответствующий небольшой минимум наблюдается и на изотерме микротвердости монокристаллического образца (рис. 1б). Это падение микротвердости также можно связать с разрыхлением структуры твердого раствора.

В довершение исследований твердых растворов была построена изотерма постоянной решетки для пленок системы медь-никель (рис. 2в). На этой зависимости обнаруживается явный максимум в том же интервале составов. Этот максимум свидетельствует о разрыхлении структуры в процессе образования малочастичных кластеров.

Приведенная на рис. 3 разностная концентрация дефектов (вакансий и межузельных атомов ΔN) определяет доминирующий вакансионный характер процессов, связанных с взаимодействием то-

чечный дефект-примесь, так как вся кривая $\Delta N=f(x)$ лежит в отрицательной области.

Сопоставление экспериментальных результатов настоящей работы с исследованиями [1—3] свидетельствует об объективной картине образования экстремумов на изотермах свойств твердых растворов в системе медь-никель, вне зависимости от структуры образцов в виде пленок или монокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов / под ред. И. И. Новикова, И. Л. Рогельберга. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 2. С. 647.
2. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1970. Т. 1. С. 384.
3. Ю.М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, В. Н. Ховив // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 9—16.
4. Ховив В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж. 2001. 127 с.
5. Ю.М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, И. И. Редина // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 378—381.
6. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.
7. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р. Тиксье. М.: Металлургия, 1985. 407 с.

Гончаров Евгений Григорьевич — д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208973

Бондарев Юрий Максимович — к. х. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Шрамченко Ирина Евгеньевна — к. х. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610

Чернышева Мариана Сергеевна — студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет

Goncharov Eugeny G. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208973

Bondarev Yury M. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Shramchenko Irina E. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610

Chernysheva Marian S. — 5-year student of chemical faculty, Voronezh State University

КРИТЕРИАЛЬНЫЕ ЧИСЛА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В КАМЕРЕ ОБЕССОЛИВАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА

© 2013 А. В. Коваленко¹, А. М. Узденова², М. Х. Уртенев¹, В. В. Никоненко¹

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

²Карачаево-Черкесский государственный университет им. У. Д. Алиева, ул. Ленина, 29, 369200 Карачаевск, Россия
e-mail: uzd_am@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2013 г.

Аннотация. Данная работа посвящена вычислению критериальных чисел возникновения нестационарной электроконвекции на основе 2D базовой модели сверхпредельного переноса ионов бинарного электролита в канале обессоливания электродиализного аппарата. Модель формулируется в виде краевой задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса. Показано, что существует несколько критериальных чисел электроконвекции для канала обессоливания электродиализного аппарата с гомогенными идеально селективными ионообменными мембранами.

Ключевые слова: электроконвекция, критериальное число, моделирование, уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, сверхпредельный токовый режим.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением работ [1—3], посвященных 2D моделированию нестационарной электроконвекции при переносе бинарного электролита в канале обессоливания электродиализного аппарата (ЭДА) при запредельных токовых режимах на основе краевой задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса.

Мы будем придерживаться определения электроконвекции, данного в работе [4]. А именно, под электроконвекцией мы будем понимать любое движение раствора электролита, вызванного воздействием электрического поля на раствор. Это воздействие моделируется в виде пространственной (объемной) электрической силы в уравнении Навье-Стокса.

Возникновение и влияние пространственной электрической силы может быть объяснено следующим образом. Фиксированный заряд матрицы ионообменных мембран обуславливает высокую концентрацию противоионов и низкую концентрацию коионов в объеме мембраны. Вследствие непрерывности изменения концентрации на межфазной границе образуется двойной электрический слой (ДЭС). Воздействие электрического

поля на область пространственного заряда (ОПЗ) в ДЭС раствора приводит к движению ионов в этом слое. Поскольку ионы гидратированы, т. е. окружены гидратной оболочкой, то они движутся вместе с ней. Будем предполагать раствор вязкой и несжимаемой жидкостью. В жидкостях вязкость есть проявление сил сцепления между молекулами, поэтому гидратная оболочка в свою очередь связана с окружающими ее молекулами воды силами молекулярного сцепления. Таким образом, часть воды, окружающая гидратную оболочку ионов, также вовлекается в движение. Так как в ОПЗ находятся почти исключительно противоионы, объем воды, движущийся вместе с ними, почти не встречает сопротивления со стороны встречного потока объема, переносимого коионами. Поэтому воздействие электрического поля на ОПЗ приводит к переносу всего (или почти всего) объема раствора, находящегося в этой области (явление электроосмоса). Отметим существенную разницу по сравнению с объемом электронейтрального раствора, в котором происходит встречное движение объемов воды, связанной с ионами. Молекулы воды, не входящие в первичную гидратную оболочку, испытывают воздействие как со стороны катионов, движущихся от анода к катоду,

так и анионов, движущихся в противоположном направлении. В результате, относительно свободные молекулы воды вообще не переносятся, явление электроосмоса в электронейтральном растворе отсутствует.

Духин и Мищук [5—7] выделяют два рода электроосмоса. Электроосмос первого рода (классический электроосмос) происходит в результате действия электрического поля на равновесный ДЭС, существующий независимо от наличия внешнего электрического поля. Иная ситуация возникает при сильной поляризации ионообменной мембраны внешним электрическим полем. В этом случае, как впервые показали Рубинштейн и Штильман [8], размер ОПЗ значительно превосходит толщину равновесного ДЭС, и может достигать микрометровых размеров [9]. Тогда возникает электроосмос второго рода: перенос объема жидкости под действием внешнего электрического поля на расширенную ОПЗ, возникающую в результате действия того же электрического поля. Именно электроосмос второго рода является основным механизмом, обуславливающим сверхпределный перенос противоионов соли через мембрану.

В настоящее время явление сверхпределного массопереноса интенсивно изучается. Однако многие вопросы остаются недостаточно понятными. В частности, неясно, какое влияние оказывает вынужденное течение раствора в канале обессоливания на развитие электроконвекции. Цель данной работы — получение критериев, позволяющих количественно описать порог возникновения электроконвекции в условиях вынужденной конвекции.

1. Математическая модель электроконвекции в канале обессоливания ЭДА

1.1 Моделирование течения раствора

На раствор, текущий в канале обессоливания, оказывают действие несколько сил:

- 1) сила инерции, вызванная движением раствора;
- 2) сила трения, вызываемая вязкостью раствора;
- 3) пространственная электрическая сила, вызванная воздействием электрического поля на область пространственного заряда;
- 4) подъемная сила, возникающая из-за градиента плотности, обусловленного градиентами концентрации (концентрационная поляризация) и температуры (джоулев разогрев).

В данной работе будет исследоваться влияние на течение раствора только первых трех сил (инерции, трения и электрической силы) и их взаимодействие. При этом будем придерживаться обще-

принятого подхода, когда выделяют отдельно объемную силу \vec{f} . При таком условии течение в достаточно широких пределах изменения давления и силы адекватно описывается системой уравнений Навье-Стокса:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V}\nabla)\vec{V} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla P + \nu\Delta\vec{V} + \frac{1}{\rho_0}\vec{f},$$

$$\operatorname{div}(\vec{V}) = 0,$$

где ∇ — градиент, Δ — оператор Лапласа, \vec{V} — скорость течения раствора электролита, ρ_0 — характерная плотность раствора, P — давление, t — время, ν — коэффициент кинематической вязкости, \vec{f} — плотность пространственной силы.

В виде граничных условий для уравнений Навье-Стокса будем использовать:

1) условия прилипания раствора на твердых границах, а именно, на поверхности анионообменной мембраны $x = 0, y \in [0, L], t \geq 0$ и на поверхности катионообменной мембраны $x = H, y \in [0, L], t \geq 0$:

$$V_x(0, y, t) = V_y(0, y, t) = 0, \quad V_x(H, y, t) = V_y(H, y, t) = 0$$

при $y \in [0, L], t \geq 0$.

2) На входе будем предполагать скорость распределенной равномерно:

$$V_x(t, x, 0) = V_0, \quad V_y(t, x, 0) = 0$$

или по параболе Пуазейля:

$$V_y(t, x, 0) = 6V_0 \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H}\right), \quad V_x(t, x, 0) = 0.$$

3) Поскольку в данной задаче возможно возникновение нестационарных вихрей, то граничные условия для скорости на выходе из канала обессоливания могут дать вычислительные артефакты вблизи выхода. Для решения этой проблемы нами используются два разных способа.

Первый способ — это удлинение канала и извлечение данных на некотором расстоянии перед выходом. В этом случае можно считать, что течение на выходе является также пуазейлевским.

Этот способ применим, когда электроконвекция начинается на входе в канал, и вихри затухают, не доходя до выхода. Однако в некоторых случаях это, приводит к недопустимому увеличению времени расчета. Кроме того, этот метод неприменим в слу-

чае, когда электроконвекция начинается на выходе из канала.

Во втором способе граница считается открытой, и нормальное напряжение на ней принимается равным нулю. В этом случае вихри могут свободно вытекать за пределы моделируемой области. При численных расчетах с таким условием возникают сложности с нахождением начального приближения в методе Ньютона, используемого для решения нелинейной системы уравнений в методе конечных элементов.

4) Начальное течение в зависимости от граничных условий на входе в канал будем предполагать либо постоянным, либо течением Пуазейля.

Начальные и граничные условия в угловых точках, в некоторых случаях, могут быть не согласованы. Однако при численном решении это достаточно быстро сглаживается, но они могут инициировать возникновение и развитие электроконвективных вихрей, имеющих нефизический, т. е. артефактный характер. Поэтому желательно обеспечить согласование начальных и граничных условий в угловых точках, используя корректные математические методы.

При использовании указанных выше граничных условий влияние любых негидродинамических процессов на течение раствора происходит только через силу \vec{f} .

Если эта сила является потенциальной ($rot \vec{f} = 0$), т. е. существует такая функция ψ , что $\vec{f} = \nabla \psi$, то, вводя новое давление $\tilde{P} = -P + \psi$ и переходя к переменным «функция вихря — линии тока», получаем, что влияние такой силы сводится только к изменению давления. Электрическая сила не является потенциальной силой.

1.2 Моделирование процесса переноса ионов для бинарного электролита в канале обессоливания ЭДА

Перенос ионов для бинарного электролита в канале обессоливания достаточно адекватно описывается системой уравнений Нернста-Планка и Пуассона:

$$\vec{j}_i = -\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \nabla \phi - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V}, \quad i = 1, 2, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -div \vec{j}_i, \quad i = 1, 2, \quad (2)$$

$$\varepsilon_0 \Delta \phi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2), \quad (3)$$

$$\vec{I} = F(z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2), \quad (4)$$

где C_1, C_2 — концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно, z_1, z_2 — зарядовые числа катионов и анионов, D_1, D_2 — коэффициенты диффузии катионов и анионов соответственно, ϕ — потенциал электрического поля, ε_0 — диэлектрическая проницаемость электролита, F — постоянная Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. При этом $P, \vec{V}, \phi, C_1, C_2$ — неизвестные функции, зависящие от времени t и координат x, y .

Будем рассматривать потенциостатический и потенциодинамический режимы, которым соответствует условие:

$$\phi(H, y, t) - \phi(0, y, t) = d_\phi, \quad t \geq 0, \quad y \in [0, L].$$

В потенциостатическом режиме $d_\phi = const$, а в потенциодинамическом режиме d_ϕ — заданная функция времени.

Наряду с этим условием будем использовать и следующие граничные условия.

1) На поверхности анионообменной мембраны $x = 0, y \in [0, L], t \geq 0$ будем считать граничную концентрацию анионов равной фиксированному заряду внутри мембраны:

$$C_2(t, 0, y) = C_{am} \quad (5)$$

Кроме того, предположим анионообменную мембрану идеально селективной, т. е. непроницаемой для катионов:

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_1 C_1 \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) (t, 0, y) = 0. \quad (6)$$

2) На поверхности катионообменной мембраны $x = H, y \in [0, L], t \geq 0$ будем считать граничную концентрацию катионов равной фиксированному заряду внутри мембраны:

$$C_1(t, H, y) = C_{km}, \quad (7)$$

а также предположим катионообменную мембрану идеально селективной, то есть непроницаемой для анионов:

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_2 C_2 \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) (t, H, y) = 0.$$

3) На входе в рассматриваемую область $y = 0, x \in [0, H], t \geq 0$ будем считать заданными концентрации ионов. В зависимости от целей ис-

следования они могут считаться распределенными либо постоянно, либо распределенными по другому закону. Если концентрации на входе не постоянны, то будем считать, что их распределение соответствует предельной плотности тока, и, что на входе выполняется условие электронейтральности, т. е.:

$$C_i(x,0,t) = C_{i,0}(x,t), \quad i = 1,2, \\ z_1 C_{1,0}(x,t) + z_2 C_{2,0}(x,t) = 0$$

Распределение потенциала на входе будем считать линейным:

$$\phi(x,y,0) = d_\phi \frac{x}{H}, \quad (8)$$

либо соответствующим предельной плотности тока.

4) На выходе из рассматриваемой области $y = L, x \in [0, H], t \geq 0$ для концентрации будем использовать условие, определяющее поток ионов на выходе:

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_i(t,x,L) = -V_y(t,x,L)C_i(t,x,L)$$

или

$$-\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial y} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} + C_i V_y = \\ = V_y(t,x,L)C_i(t,x,L), \quad i = 1,2$$

Для потенциала будем использовать аналогичное условие, означающее отсутствие протекание тока через выход:

$$-\vec{n} \cdot \nabla \phi(t,x,L) = 0$$

или

$$\frac{\partial \phi(x,L,t)}{\partial y} = 0,$$

5) Начальные условия при $t = 0$ примем, по возможности, согласованными с остальными граничными условиями:

$$C_i(0,x,y) = C_{i,n}(x,y), \quad i = 1,2. \quad (9)$$

Для функции ϕ в качестве начального условия можно взять, например, линейную функцию, зависящую от y :

$$\phi(0,x,y) = \frac{x}{H} d_\phi. \quad (10)$$

Влияние процессов переноса на течение раствора проявляется через электрическую силу, плотность которой равна $\vec{f} = \epsilon_0 \Delta \phi \nabla \phi$.

2. Общее критериальное число электроконвекции

Для вывода общего критериального числа электроконвекции перейдем в уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса (см. [3]), к безразмерному виду, полагая:

$$x^{(u)} = \frac{x}{H}; \quad y^{(u)} = \frac{y}{H}; \quad L^{(u)} = \frac{L}{H}; \quad t^{(u)} = \frac{t}{t_0}, \quad V^{(u)} = \frac{V}{V_0},$$

$$\vec{j}_i^{(u)} = \frac{H \vec{j}_i}{DC_0},$$

$$\phi^{(u)} = \frac{\phi}{\phi_0}, \quad \vec{E} = \frac{1}{E_0} \vec{E}^{(u)}, \quad P = \frac{P}{P_0},$$

$$\vec{I}^{(u)} = \frac{1}{i_0} \vec{I}, \quad i_{av}^{(u)} = \frac{i_{av}}{i_0}, \quad \vec{f}^{(u)} = \frac{1}{f_0} \vec{f},$$

где $\phi_0 = \frac{RT}{F}, \quad i_0 = \frac{DFC_0}{H} = \frac{1}{2} i_{np}, \quad P_0 = \rho_0 V_0^2,$

$$f_0 = \frac{\rho_0 V_0^2}{H} = \frac{P_0}{H}, \quad t_0 = \frac{H}{V_0}$$

Кроме того, введем безразмерные параметры:

$$d_\phi^{(u)} = \frac{F}{RT} d_\phi \quad \text{— безразмерное падение потен-$$

циала, $i_{av}^{(u)} = \frac{H}{D_0 C_0 F} i_{av}$ — безразмерный средний

ток, число Пекле $Pe = \frac{V_0 H}{D}$, число Рейнольдса

$$Re = \frac{V_0 H}{\nu}, \quad \epsilon = \frac{RT \epsilon_0}{H^2 C_0 F^2} = 2 \left[\frac{l_d}{H} \right]^2, \quad \text{где}$$

$$l_d = \sqrt{\frac{RT \epsilon_0}{2 C_0 F^2}} \quad \text{— Дебаевская длина,} \quad K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2}.$$

Оценка этих величин показывает, что при естественных для электродиализа условиях числа Пекле и Рейнольдса имеют порядок $10^2 \div 10^4, 1 \div 100$ соответственно. Число ϵ можно считать малым параметром, поскольку он меняется от 10^{-17} до 10^{-7} . Число K_{el} имеет порядок $10 \div 10^3$.

Система уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса в указанных безразмерных величинах имеет вид (индекс «и» для упрощения записи опущен):

$$\vec{j}_i = z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \nabla C_i + Pe C_i \vec{V}, \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

$$Pe \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_i, \quad i = 1, 2 \quad (12)$$

$$\varepsilon \Delta \phi = -(z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (13)$$

$$\vec{I} = z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 \quad (14)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\nabla P + \frac{1}{Re} \Delta \vec{V} + \varepsilon K_{el} \Delta \phi \nabla \phi \quad (15)$$

$$\text{div}(\vec{V}) = 0 \quad (16)$$

Из уравнения (15) следует, что число $K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2}$

можно считать общим критериальным числом электроконвекции.

Поскольку $F_{el}^{(0)} = \frac{RTC_0}{H}$ — плотность электрической силы, то постоянную K_{el} можно выразить через электрическую силу

$$F_{el} = F_{el}^{(0)} H^3 = \frac{RTC_0}{H} H^3 = RTC_0 H^2, \text{ силы инерции}$$

$$F_{in} = \rho_0 H^2 V_0^2 \text{ и трения } F_{tr} = \nu \rho_0 V_0 H.$$

Действительно:

$$\begin{aligned} K_{el} &= \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2} = \frac{(RTC_0 / H) H}{\rho_0 V_0^2} = \\ &= \frac{F_{el}^{(0)} H}{\rho_0 V_0^2} = \frac{F_{el}^{(0)} H^3}{\rho_0 H^2 V_0^2} = \frac{F_{el}^{(0)} H^3}{F_{in}} = \frac{F_{el}}{F_{in}} \\ &= \frac{F_{el} F_{tr}}{F_{in} F_{tr}} = \frac{F_{el} F_{tr}}{F_{tr} F_{in}} = \frac{F_{el}}{F_{tr}} \frac{1}{Re}. \end{aligned}$$

Таким образом, можно записать:

$$K_{el} = \frac{F_{el}}{F_{in}} \quad (17)$$

или

$$K_{el} = \frac{F_{el}}{F_{tr}} \frac{1}{Re}. \quad (18)$$

Если $Re > 1$, т. е. сила инерции преобладает над силой трения, то используется формула (17). Если $Re < 1$, т. е. сила трения преобладает над силой инерции, то используется формула (18). Из этой формулы следует, что явление электроконвекции при небольших скоростях течения проявляется значительно сильнее.

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

$$K_{el} \geq \bar{K}_{el} \quad (19)$$

электрическая сила преобладает над силой инерции, и возникает электроконвекция везде в канале.

3. Локальные критериальные числа электроконвекции при наличии вынужденной конвекции

Наличие вынужденной конвекции свидетельствует о преобладании силы инерции над силой трения, и поэтому для возникновения электроконвекции необходимо преобладание электрической силы над силой инерции.

При этом необходимо отличать различные случаи в зависимости от того, где рассматривается возникновение электроконвективных вихрей. Рассмотрим условия возникновения электроконвективных вихрей у катионообменной мембраны.

3.1 Локальное критериальное число электроконвекции у поверхности катионообменной мембраны

В отличие от общего критериального числа для расчета локального критериального числа у поверхности катионообменной мембраны необходимо взять величину локальной электрической силы $F_{el,km}$ у поверхности катионообменной мембраны. Таким образом, критериальное число $K_{el,km}$ электроконвекции у поверхности катионообменной мембраны, можно определить в виде:

$$K_{el,km} = \frac{F_{el,km}}{F_{in}}.$$

Возле катионообменной мембраны плотность электрической силы $f_{el,km} = \varepsilon_0 |\Delta \phi| \|\nabla \phi\|$ можно приблизительно оценить через падение потенциала $d_{\phi,km}$ в диффузионном слое возле катионообменной мембраны и толщину диффузионного слоя возле катионообменной мембраны δ_{km} , которая меняется по длине канала y .

Так как:

$$\|\nabla\phi\| \approx \frac{|d_{\phi,km}|}{\delta_{km}} \text{ и } |\Delta\phi| \approx \frac{|d_{\phi,km}|}{\delta_{km}^2},$$

то:

$$f_{el,km} \approx \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2}{\delta_{km}^3}.$$

Толщина диффузионного слоя в первом приближении не зависит от падения потенциала [10] и для не слишком длинных каналов может быть рассчитана по формуле Левека [11]:

$$\delta_{km} = 1.02(yDH / V_0)^{1/3} \approx (yDH / V_0)^{1/3},$$

где D — коэффициент диффузии электролита, L — длина канала, а H — ширина канала.

Таким образом, возле катионообменной мембраны для плотности электрической силы имеем:

$$f_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2 V_0}{yDH}.$$

Умножая на объем, получим величину объемной силы $F_{el,km}$:

$$F_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2 V_0 H^2}{yD}.$$

Сопоставляя ее с силой инерции $F_{in} = \rho_0 H^2 V_0^2$, получим:

$$K_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2 V_0 H^2}{\rho_0 y D V_0^2 H^2}.$$

Таким образом:

$$K_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2}{\rho_0 y D V_0}.$$

Минимального значения это число достигает в конце канала, и поэтому положим:

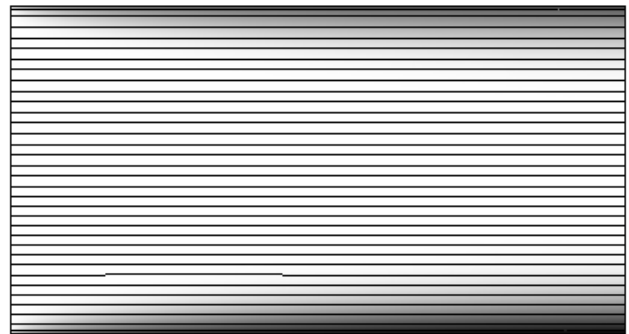
$$K_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2}{\rho_0 L D V_0} \quad (20)$$

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

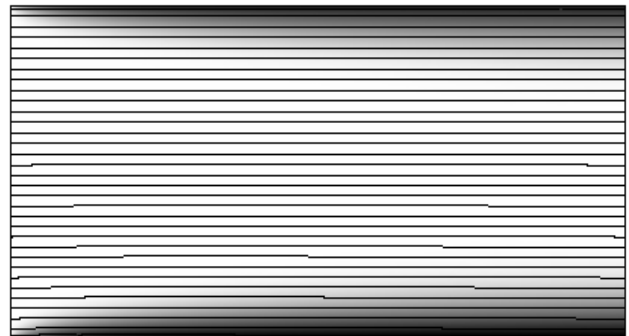
$$K_{el,km} \geq \bar{K}_{el,km} \quad (21)$$

электрическая сила у поверхности катионообменной мембраны преобладает над силой инерции, причем это преобладание начинается в конце канала, следовательно, и электроконвекция начинается в конце канала.

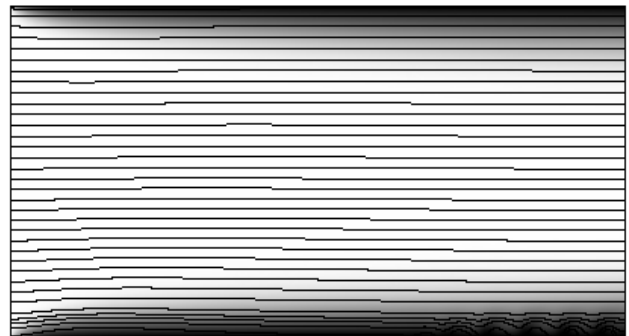
Ниже на рис. 1 приведена динамика возникновения вихревого движения раствора в потенциодинамическом режиме при изменении падения потенциала от $d_\phi = -0.2 В$ до $d_\phi = -1.8 В$ со скоростью развертки потенциала $0.005 В/с$. Анализ рис. 1 показывает, что вначале (рис. 1а, б) происходит накопление искривлений течения раствора, которое в некоторый момент времени приводит к возникновению нескольких вихрей на выходе (рис. 1в).



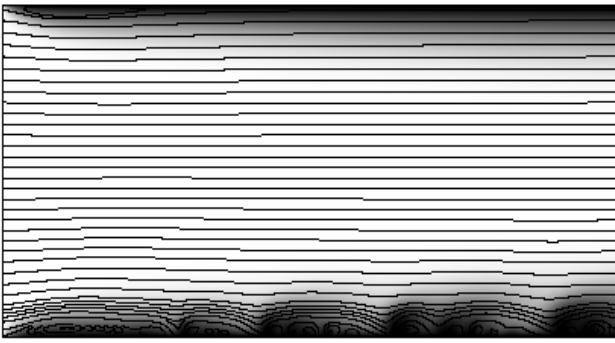
а)



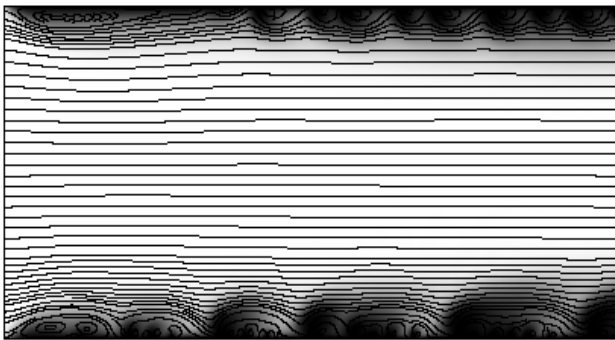
б)



в)



г)



д)

Рис. 1. Линии тока раствора в рассматриваемой области при скорости прокачивания $V_0 = 8 \cdot 10^{-4}$ м/с и значениях скачка потенциала: а) $d_\phi = -0.2$ В, б) $d_\phi = -0.6$ В, в) $d_\phi = -1$ В, г) $d_\phi = -1.4$ В, д) $d_\phi = -1.8$ В

Затем эти вихри увеличиваются в размерах, продолжая возмущать окружающий мембрану раствор. С течением времени область завихренности растет вдоль границы с мембраной в направлении от выхода к входу канала и занимает всю длину канала (рис. 1з), размеры вихрей увеличиваются. В дальнейшем электроконвективные вихри появляются и у анионообменной мембраны (рис. 1д).

3.2 Пороговая кривая электроконвекции

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 $\bar{K}_{el,km}$.

Выражения (20) и (21) дают соотношение между падением потенциала $\Delta\phi_{km}$ и средней скоростью V_0 , когда начинается электроконвекция:

$$\frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2}{\rho_0 LD V_0} \geq \bar{K}_{el,km}$$

или

$$|d_{\phi,km}| \geq \sqrt{\frac{\rho_0 \bar{K}_{el,km} LD}{\epsilon_0}} \sqrt{V_0} \quad (22)$$

Из формулы (22) следует, что для того, чтобы при заданной средней скорости вынужденной конвекции V_0 возникла электроконвекция необходимо,

чтобы значение падения $|d_{\phi,km}|$ было выше кривой

$$\zeta = \theta_{km}(V_0) = \sqrt{\frac{\rho_0 \bar{K}_{el,km} LD}{\epsilon_0}} \sqrt{V_0}, \text{ т. е. при}$$

$|d_{\phi,km}| \geq \zeta = \theta_{km}(V_0)$ электроконвекция возникает,

а при $|d_{\phi,km}| < \zeta = \theta_{km}(V_0)$ не возникает. Таким образом, кривую $\zeta = \theta_{km}(V_0)$ можно назвать **пороговой кривой возникновения электроконвекции у катионообменной мембраны**.

3.3 Сопоставление с численной пороговой кривой

Нами на основе математической модели была численно найдена пороговая кривая. Ниже приводится сопоставление этой кривой с расчетами по формуле (22).

Видно хорошее совпадение численных значений пороговых падений потенциала, рассчитанных по 2D модели, со значениями, посчитанными по формуле (22) до скорости 2.5×10^{-4} м/с.

Расхождение результатов при больших скоростях протока на рис. 2 объясняется ограниченностью области применимости формулы Левека, применяемой при выводе формулы (22).

4. Локальные критериальные числа электроконвекции при отсутствии вынужденной конвекции

Отсутствие вынужденной конвекции свидетельствует о преобладании силы трения над силой инерции, и поэтому для возникновения электроконвекции необходимо преобладание электрической силы $F_{el,km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi,km}|)^2 V_0 H^2}{yD}$ над силой трения $F_{tr} = \nu \rho_0 V_0 H$.

Сопоставляя электрическую силу и силу трения, получаем:

$$F_{el,km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi,km}|)^2 V_0 H^2}{yD} \text{ над силой трения}$$

$$F_{tr} = \nu \rho_0 V_0 H$$

Сопоставляя электрическую силу и силу трения, получаем:

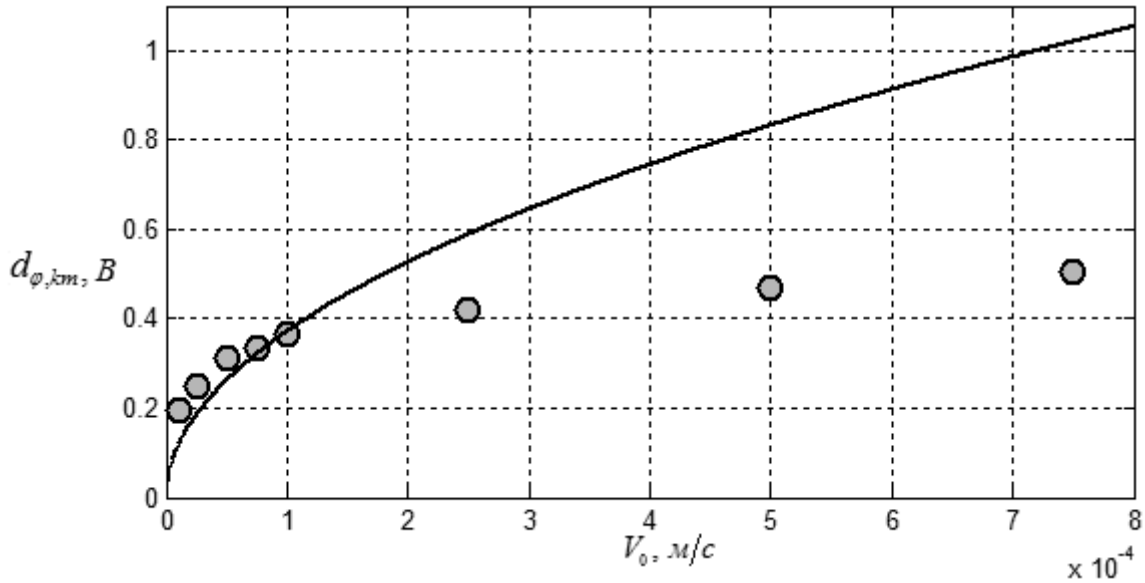


Рис. 2. Пороговая кривая: расчет по 2D модели (кружочки) и по формуле (22) (сплошная кривая). $\bar{K}_{el, km} \approx 304$ (найдено методом наименьших квадратов)

$$K_{el, km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi, km}|)^2 V_0 H^2}{\nu \rho_0 y D V_0 H},$$

или

$$K_{el, km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi, km}|)^2 H}{\nu \rho_0 y D}. \quad (23)$$

Как и выше, минимального значения это число достигает в конце канала, и поэтому положим:

$$K_{el, km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi, km}|)^2 H}{\nu \rho_0 L D}. \quad (24)$$

Как и в п. 3.1, из определения числа $K_{el, km}$ следует существования такого его критического значения $\bar{K}_{el, km}$, что при:

$$K_{el, km} \geq \bar{K}_{el, km} \quad (25)$$

электрическая сила у поверхности катионообменной мембраны преобладает над силой трения, причем это преобладание начинается в конце канала, следовательно, и **электроконвекция начинается в конце канала.**

Из (24) следует:

$$|d_{\phi, km}| \geq \sqrt{\frac{\rho_0 \nu \bar{K}_{el, km} L D}{\epsilon_0 H}}.$$

Замечание 1. Из формулы (24) следует, что критериальное число $K_{el, km}$ уменьшается с увеличением длины канала и (или) уменьшением ширины канала. Следовательно, при прочих равных условиях, чем уже и (или) длиннее канал, тем раньше и при меньших значениях падения потенциала возникает электроконвекция.

Замечание 2. При значительном превышении падения потенциала над пороговым значением около $y = 0$ образуется ярко выраженный начальный погранслои, т. е. градиенты концентраций около $y = 0$ имеют значительную величину, превосходящую их значение при $y \gg 0$, и поэтому соотношения $\|\nabla \phi\| \approx \frac{|d_{\phi, km}|}{\delta_{km}}$ и $|\Delta \phi| \approx \frac{|d_{\phi, km}|}{\delta_{km}^2}$ перестают выполняться в области погранслоя. Следовательно, при значительном превышении падения потенциала над пороговым значением возможно возникновение сначала электроконвекции на входе в канал обессоливания.

Замечание 3. Аналогично п.3 и п.4 вводятся критериальное число возникновения электроконвекции у поверхности анионообменной мембраны и соответствующая пороговая кривая.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртенев М. Х. Математические модели электроконвекции в электро-мембранных системах. Карачаевск: КЧГУ, 2011. С. 156.
2. Коваленко А. В., Узденова А. М., Уртенев М. Х. // Экологический вестник научных центров Черноморско-го экономического сотрудничества: научно-образовательный и прикладной журнал. КубГУ. Краснодар. 2011. № 3. С. 77.
3. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. et al. // J. Membrane Science. 2013. V. 447. P. 190.
4. Probstein R. F. Physicochemical Hydrodynamics. Wiley, New York, 1994. P. 416.
5. Мишук Н. А., Духин С. С. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. С. 1197.
6. Dukhin S. S. // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. 35. P. 173.
7. Mishchuk N. A., Takhistov P. V. // Colloids Surf. 1995. A 95. P. 119.
8. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979. 75. P. 231.
9. Urtenov M. A. — Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., Nikonenko V. V. // J. Phys. Chem. B. 2007. 111. P. 14208.
10. Гнусин Н. П., Заблоцкий В. И., Никоненко В. В. и др. // Электрохимия. 1985. Т. 22. № 3. С. 298.
11. Заблоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. С. 392.

Коваленко Анна Владимировна — к. экон. н., доцент, доцент кафедры прикладной математики, Кубанский государственный университет; e-mail: savanna-05@mail.ru

Узденова Аминат Магомедовна — к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры информатики и вычислительной математики, Карачаево-Черкесский государственный университет им. У. Д. Алиева; e-mail: uzd_am@mail.ru

Уртенев Махамед Хусеевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой прикладной математики, Кубанский государственный университет; e-mail: urtenovmax@mail.ru

Никоненко Виктор Васильевич — д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; e-mail: v_nikonenko@mail.ru

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

Uzdenova Aminat M. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Lecturer, Karachaevo-Cherkessk State University named after U. D. Aliev, Karachaevsk; e-mail: uzd_am@mail.ru

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

Nikonenko Victor V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Kuban State University; e-mail: v_nikonenko@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФИКСИРОВАННЫХ ГРУПП АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОПТИЧЕСКИХ ШУМОВ ЭЛЕКТРОКОНВЕКТИВНОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

© 2013 В. И. Колганов, А. В. Жильцова, Э. М. Акберова

*Воронежский Государственный Университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: vladimirigorevich91@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.09.2013 г.

Аннотация. Проведен анализ спектрального состава колебаний концентрационного поля в стратифицированных системах с анионообменными мембранами при высокоинтенсивных токовых режимах методом Фурье-анализа. Установлена высокая шумовая составляющая колебаний концентрационного поля в растворе на границе с мембраной МА-41М, характеризующейся низкой каталитической активностью по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды.

Ключевые слова: анионообменные мембраны, электроконвективная неустойчивость, лазерная интерферометрия, ионогенные группы, диссоциация воды.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из механизмов формирования колебательного характера концентрационного поля в электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах является электроконвективная неустойчивость [1—3]. Возникновение и размеры области конвективной неустойчивости зависят не только от токовых режимов и гидродинамических условий, но также определяются такими свойствами поверхности мембран как электрическая неоднородность, гидрофобность [4] и каталитическая активность по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды [2].

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния природы фиксированных групп анионообменных мембран на спектральный состав флуктуаций концентрационного поля, вызванных электроконвективной неустойчивостью при высокоинтенсивных токовых режимах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электромембранная система. Объектом исследования были выбраны мембраны с разной химической природой фиксированных групп: высокоосновная анионообменная мембрана МА-41 и ее образец, поверхность которого была модифицирована тетраалкиламмонийными группами для

увеличения химической и термической устойчивости; анионообменная мембрана смешанной основности МА-40 и ее образец МА-40М, модифицированный сополимером акрилонитрила и диметилдиаллиламмоний хлорида, содержащим четвертичные аммониевые основания. Образцы модифицированных мембран предоставлены кафедрой физической химии Кубанского государственного университета.

Эксперименты были проведены в горизонтально ориентированном электродиализаторе, разделенном на семь секций чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами, конструкция которого описана в [2]. Высота мембранного канала L составляла $4,2 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $2,4 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние $h = 2 \cdot 10^{-3}$ м. Раствор хлорида натрия концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ М подавался в канал со скоростью $1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовало ламинарному режиму течения. Предельная диффузионная плотность тока i_{lim} определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой. Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме.

Локально-распределительный динамический анализ растворов. Исследование электроконвективной неустойчивости в растворе на границе с мембраной проводили методом лазерной интер-

ферометрии с использованием интерферометрической установки типа Маха-Цендера [5]. Интерференционная полоса представляла собой профиль показателя преломления и, соответственно, концентрации. Конвективная неустойчивость зарождается непосредственно на границе мембрана — раствор и проявляется в нерегулярном и колебательном изменении положения и ширины интерференционных полос (рис. 1).

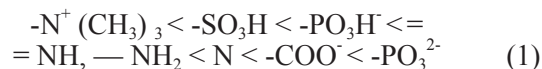
Результаты измерений флуктуаций интерференционных полос записывали в виде временных рядов длиной $(2 - 3) \cdot 10^3$ отсчетов. Для оцифровки результатов использовали программное обеспечение, основанное на регистрации изменения интенсивности цвета в локальных точках и представлении информации в цифровом виде.

Фурье-анализ флуктуаций концентрационного поля. При исследовании оптических шумов применялся Фурье-анализ [6]. Первичные данные, представляющие собой функцию времени, после обработки с помощью быстрого преобразования Фурье были получены в виде набора частот. Для оценки энергетического вклада различных частотных компонент был использован Фурье-спектр мощности, который для сигналов, имеющих шумовую природу с непрерывным спектром, содержащим широкий набор частотных компонент, состоит из участков вида $P \sim f^{-n}$ являющихся линейными функциями в двойных логарифмических координатах с коэффициентом наклона n .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выявлены заметные различия флуктуационной динамики концентрационного поля в зависимости от природы фиксированных групп исследуемых анионообменных мембран (рис. 2).

Согласно современным представлениям [7, 8], интенсивность электроконвекции снижает диссоциация воды на межфазной границе мембрана-раствор вследствие увеличения суммарной концентрации ионов, ведущей к снижению величины пространственного заряда, а также замещения в мембране части противоионов с большим стоковским радиусом, переносимых по гидродинамическому механизму, на ионы водорода и гидроксила, переносимых по эстафетному механизму. Главными факторами, определяющими скорость гетеролитической реакции диссоциации воды, являются природа ионогенных групп мембран и плотность тока. Исходя из ряда каталитической активности ионогенных групп по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды [9]:



следует, что степень электроконвективного перемешивания раствора должна снижаться для мембран МА-41 > МА-40.

Сравнение зависимостей амплитуды (рис. 3а) и средней частоты (рис. 3б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с анио-

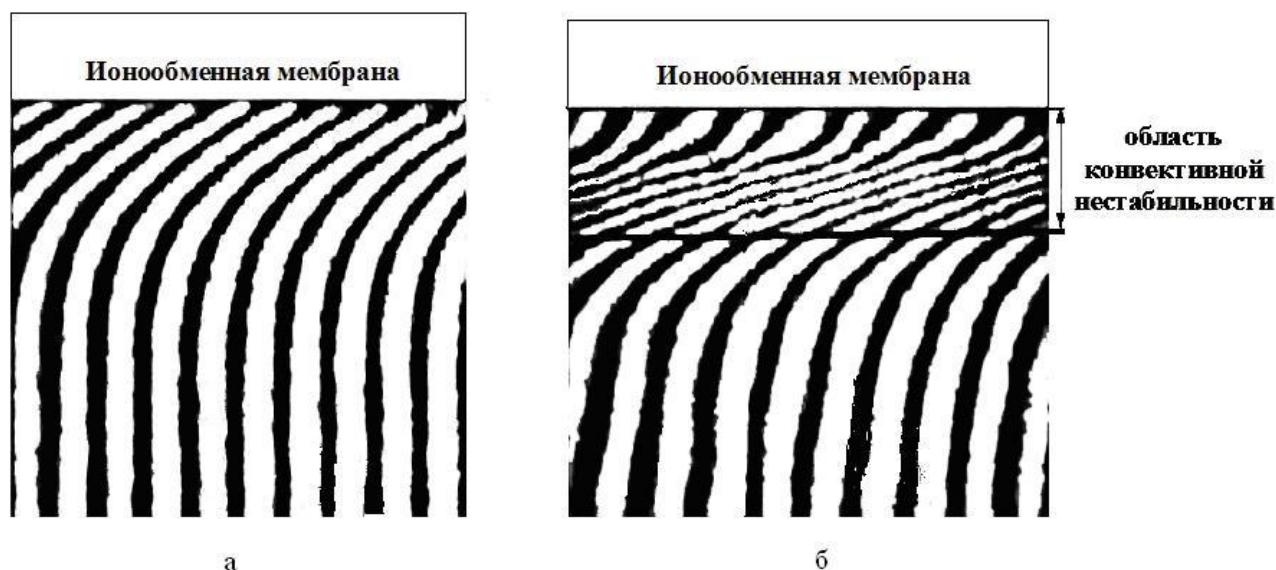


Рис. 1. Интерферограмма раствора на границе с анионообменной мембраной МА-40 при допредельных (а) и сверхпредельных (б) токовых режимах

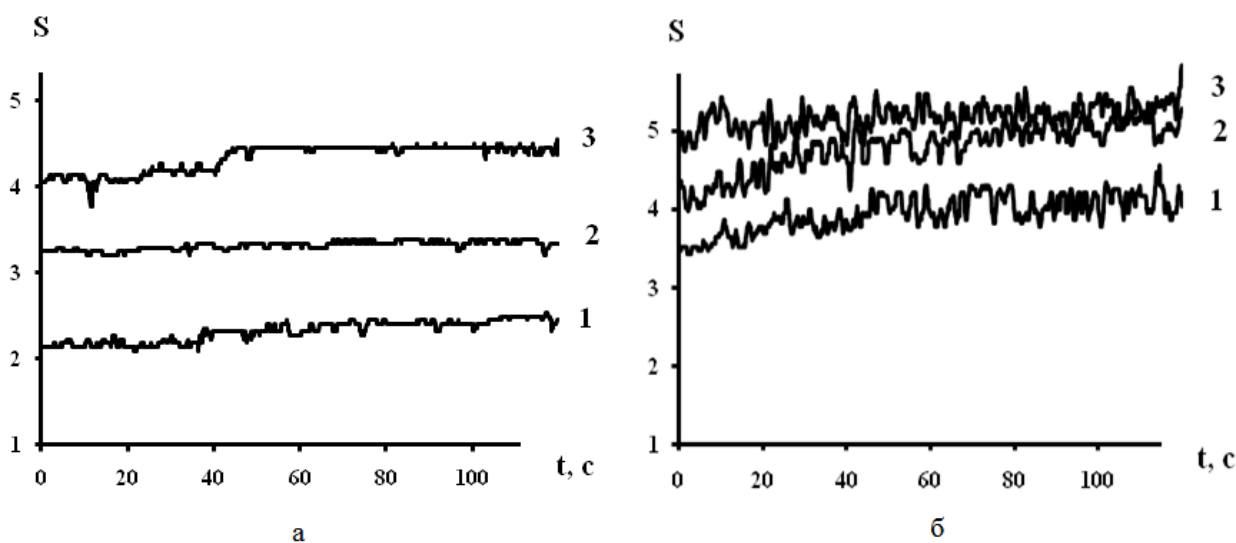


Рис. 2. Смещение интерференционной полосы во времени на границе с анионообменной мембраной МА-40 (а) и МА-40М (б) при кратности превышения предельной диффузионной плотности тока i/i_{lim} : — 5.5 (1), 9.5 (2), 15.1 (3)

нообменными мембранами от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока показало, что наиболее интенсивное перемешивание раствора наблюдалось у модифицированного образца МА-41М, а минимальное — у мембраны МА-40. Амплитуда колебаний интерференционной полосы для мембраны МА-40М превышала соответствующую величину для исходного образца

МА-40 в 3 раза, а средняя частота — в 1.5 раза. Это обусловлено тем, что модифицирование исходного образца полиэлектролитным комплексом, содержащим четвертичные аммониевые основания, уменьшает каталитическую активность поверхностного слоя мембраны к гетеролитической реакции диссоциации воды и приводит к интенсивному развитию электроконвекции.

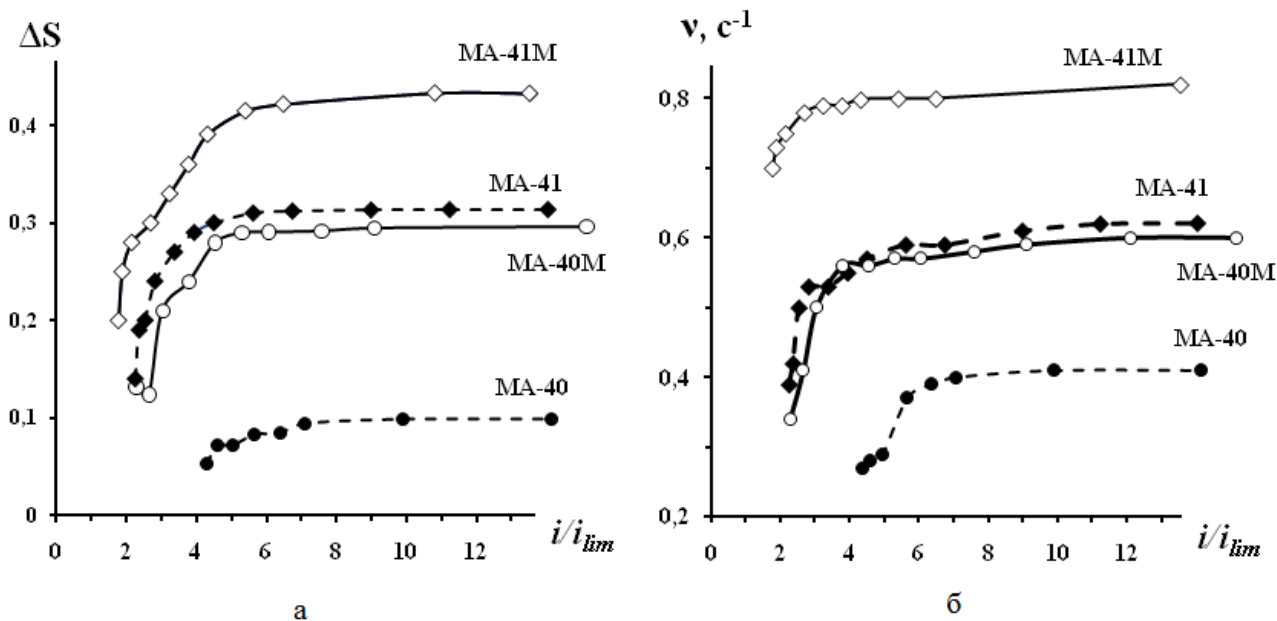


Рис. 3. Зависимости амплитуды (а) и средней частоты (б) колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с анионообменными мембранами от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока

Сравнение амплитуды и частоты колебаний интерференционной полосы для мембран МА-41 и МА-41М показало, что при небольшом превышении предельной диффузионной плотности тока значительные изменения флуктуационной картины интерференционных полос не наблюдались. Количественная расшифровка выявила разницу амплитуд при более чем двукратном превышении предельного диффузионного тока, однако, средние частоты различимы примерно в два раза во всем диапазоне плотностей тока. Выявленные различия объясняются содержанием на поверхности модифицированного образца МА-41М тетраалкиламмонийных групп, обладающих химической и термической устойчивостью по сравнению с мембраной МА-41, четвертичные аминогруппы которой при интенсивных токовых режимах частично переходят в третичные и вторичные группы (термогидролиз Гофмана).

Влияние природы ионогенных групп анионообменных мембран на спектральный состав флуктуаций концентрационного поля. На рис. 4 представлены экспериментально полученные спектры мощности флуктуаций интерференционной полосы у поверхности анионообменных мембран с разной природой фиксированных ионогенных групп.

Спектральная плотность $P(f)$, (f – частота), расчет которой проводился на основе операции быстрого преобразования Фурье временных рядов флуктуаций интерференционных полос, имела характерную «фликкер-шумовую» зависимость вида $P \sim f^{-n}$. По мере увеличения плотности тока спектры приобретали вид, частотная зависимость которых определялась выражением:

$$P(f) = P(0) \frac{1}{1 + (2\pi T_0 f_0)^n}, \quad (2)$$

где n — тангенс угла наклона высокочастотного участка спектра, а f_0 — характеристическая частота, которая определялась, как точка пересечения экстраполированных участков спектра — горизонтального и наклонного. Параметр n , характеризующий согласно методологии фликкер-шумовой спектроскопии [10] переход движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизованному по мере увеличения плотности тока, может принимать значения от 1 до 3. Величина $n = 3$ характеризует хаотическое объемное турбулентное перемешивание раствора.

Более высокие значения тангенсов угла наклона n спектров были зафиксированы для модифицированных образцов мембран МА-40М и МА-41М по сравнению с исходными мембранами (рис. 4).

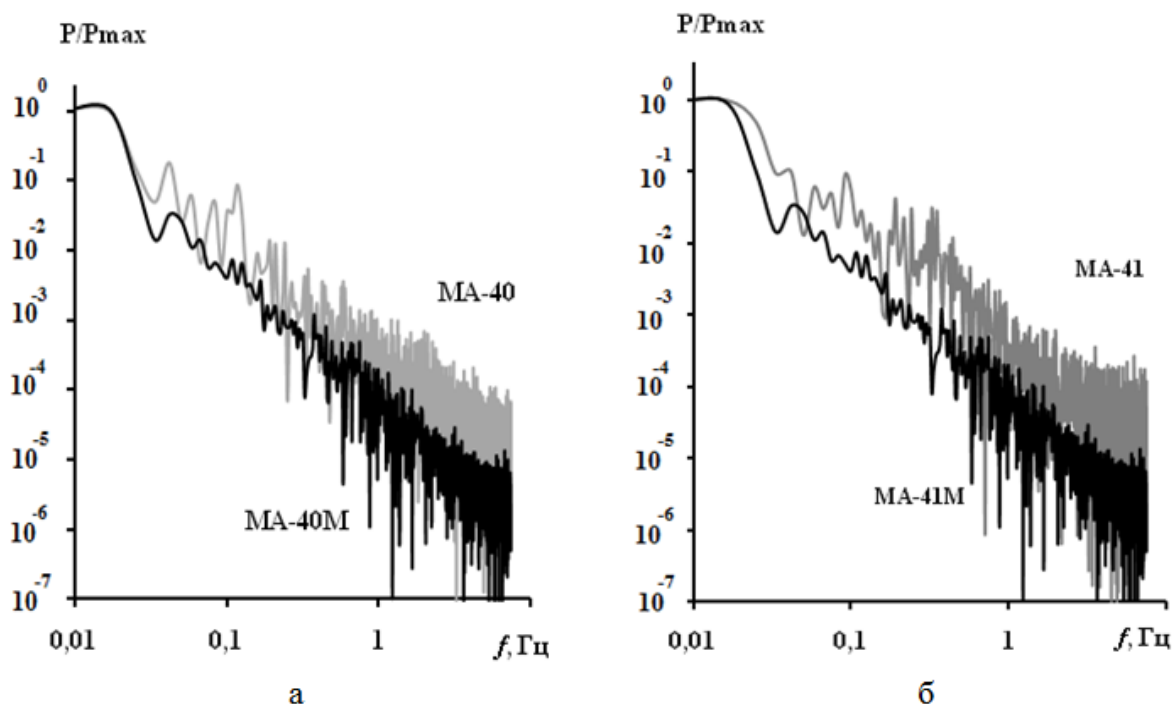


Рис. 4. Спектры мощности флуктуаций интерференционной полосы у поверхности анионообменных мембран при плотности тока $9.5i_{lim}$ (а) и $6.5i_{lim}$ (б)

Сравнение зависимостей параметра n от кратности превышения предельной плотности тока для исследованных анионообменных мембран показало, что максимальная степень турбулизованности раствора наблюдалась у мембраны МА-41М (рис.5).

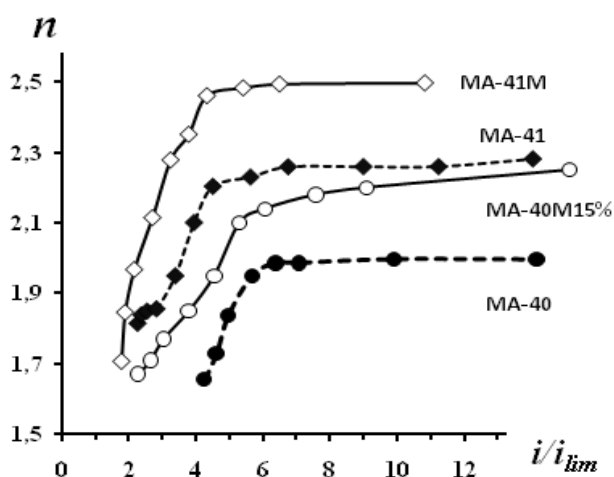


Рис. 5. Сравнение зависимостей параметра n от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока для анионообменных мембран

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами лазерной интерферометрии и фликкер-шумовой спектроскопии изучено влияние природы фиксированных групп анионообменных мембран на спектральный состав оптических шумов электроконвективной неустойчивости. Установлено, что модифицирование поверхности анионообменных мембран приводит к снижению скорости диссоциации воды на межфазной границе

и более интенсивному электроконвективному перемешиванию. Отмечена высокая шумовая составляющая колебаний концентрационного поля в растворе на границе с мембраной МА-41М, характеризующейся химической и термической устойчивостью функциональных групп, обладающих низкой каталитической активностью по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Shaposhnik V.A. и др. // I. Desalination and water treatment. 2010. V. 14. P. 214—219.
2. Жильцова А. В., Мальхин М. Д., Васильева В. И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 904—915.
3. Васильева В. И., Жильцова А. В., Мальхин М. Д. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 196—207.
4. Nikonenko V. V., Pismenskaya N.D., Belova E. I. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 160. P. 101—123.
5. Васильева В. И., Шапошник В. А., Григорчук О. В. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 8. С. 949—955.
6. Медведев С. Ю., Перов М. Ю. // Специальный практикум по радиофизике и электронике. ННГУ, 2001. Часть VII. С. 28—54.
7. Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 610—628.
8. Заболоцкий В. И., Бугаков В. В., Шарафан М. В. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 721—731.
9. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1403—1414.
10. Тимашев С. Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: Фризмалит, 2007. 248с.

Колганов Владимир Игоревич — магистрант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 208828, e-mail: vladimirigorevich91@mail.ru

Жильцова Анна Владимировна — аспирантка кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 208828, e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru

Акберова Эльмара Маликовна — аспирантка кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Kolganov Vladimir I. — competitor for science degree of Master Sci. Chem. of Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 208828, e-mail: vladimirigorevich91@mail.ru

Zhiltsova Anna V. — post-graduate student of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 208828, e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru

Akberova Elmara M. — post-graduate student of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

ОБ ОТКЛОНЕНИИ ОТ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА ПРИ УЧЕТЕ НЕОБРАТИМОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

© 2013 М. Н. Магомедов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт проблем геотермии Дагестанского
Научного Центра Российской академии наук, 367030 Махачкала, Россия,
e-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2013 г.

Аннотация. Исходя из факта необратимости фазового перехода первого рода (ФП-1), показано, что уравнение Клапейрона-Клаузиуса (УКК) определяет только максимально возможный наклон линии ФП-1 в координатах температура-давление. Анализ экспериментальных данных подтвердил сделанный вывод. Обнаружено, что отклонения от УКК коррелируют с эффектом фазовопереходного излучения (ФИ). Это дает возможность использовать величину отклонения от УКК для термодинамической индикации вероятности наблюдения ФИ при ФП-1 в различных веществах. Предложен метод оценки величины необратимости ФП-1, исходя из степени отклонения от УКК.

Ключевые слова: фазовый переход первого рода, уравнение Клапейрона-Клаузиуса, необратимость, фазовопереходное излучение.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно второму началу термодинамики [1], количество теплоты (dQ), полученное системой из термостата с температурой T , приводит к изменению энтропии (dS) системы, причем должно выполняться:

$$dQ \leq T dS. \quad (1)$$

Знак равенства имеет место только в том случае, если процесс (перехода системы из состояния с энтропией S в состояние с энтропией $S + dS$) является обратимым. Обратимым же называется процесс, в котором систему можно провести в прямом и обратном направлении через последовательность одних и тех же термодинамических состояний [1, с. 73]. Ясно, что обратимый процесс представляет собой идеализацию. Возникает вопрос: **с какой точностью эта идеализация близка к реальности?**

Легко понять, что фазовый переход первого рода (ФП-1) является необратимым процессом. Во-первых, при определенной температуре (T_m) и давлении (P_m) энтропия системы при ФП-1 изменяется на заметную величину (ΔS_m), которую никак нельзя считать бесконечно малой. Во-вторых,

процесс ФП-1 в прямом и в обратном направлениях, в общем случае не проходит через последовательность одних и тех же термодинамических состояний. Реальный ФП-1 всегда имеет гистерезисное поведение [2, 3]. Например, изобарически расплавив кристалл, при последующем охлаждении жидкость начнет кристаллизовываться (или аморфизовываться), как правило, при температуре меньшей, чем температура плавления [2]. Следуя работе [3], можно сказать, что при плавлении происходит *«стирание информации о системе и превращение ее в энтропию»*. Поэтому ФП-1 — это процесс необратимый. Возникает вопрос: **как учет необратимости ФП-1 изменит известные термодинамические равенства, полученные на основе постулата обратимости ФП-1?**

Равновесие двух фаз (с плоской поверхностью) при ФП-1 наблюдается при соблюдении: механического ($P_1 = P_2$), термического ($T_1 = T_2$) и химического ($\mu_1 = \mu_2$) условий равновесия, где μ — химический потенциал. Таким образом, на линии ФП-1 должно выполняться [1, с. 200]:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = 0, \quad \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P \neq 0, \quad \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T \neq 0.$$

Тогда можно написать:

$$d\Delta\mu = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T dP = 0, \text{ или} \\ -\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T dP.$$

Если процесс необратим, то, согласно (1) для него: $T dS \geq dU + P dV$, где U — внутренняя энергия. Химический потенциал определяется равенством: $N\mu = U - T \times S + P \times V$, где N — число частиц в системе. Откуда для необратимого процесса легко получить: $N d\mu \leq V dP - S dT$. Отсюда следуют неравенства (которые переходят в хорошо известные равенства при обратимом изменении функции $d\mu$):

$$S \leq -N \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P \text{ и } V \geq N \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T.$$

Так как функция $\Delta\mu$ описывает необратимый процесс (что не учитывалось в [1] при выводе уравнения Клапейрона-Клаузиуса), то для нее имеем: $N d\Delta\mu \leq V dP - S dT$. Отсюда следует:

$$\left(\frac{\Delta S_m}{N}\right) dT \leq -\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P dT = \\ = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T dP \leq \left(\frac{\Delta V_m}{N}\right) dP. \quad (2)$$

После несложных преобразований из (2) и (1) получаем неравенство, которое обобщает уравнение Клапейрона-Клаузиуса (УКК.) на случай наличия необратимости при ФП-1:

$$\frac{dT_m}{dP} \leq \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} \leq T_m \frac{\Delta V_m}{\Delta Q_m}. \quad (3)$$

Знак равенства в (3) выполняется только, если считать ФП-1 обратимым процессом: только тогда неравенство (3) переходит в УКК (В. Клапейрон, 1834; R. Clausius, 1851). Но в общем случае ФП-1 процесс необратимый, поэтому для него вместо УКК должно выполняться именно неравенство (3).

Реально в экспериментах измеряют не скачок энтропии при ФП-1, а скрытую теплоту ФП-1 (ΔQ_m). При этом согласно (1), должно выполняться:

$$\Delta Q_m \leq T_m \Delta S_m. \quad (4)$$

Неравенство (4) должно еще более усилить неравенство (3) при подстановке в (3) экспериментально измеренных величин: dT_m/dP , ΔV_m и ΔQ_m . Использование равенства в (3) и (4) допустимо только в пределе обратимости ФП-1, т. е. при условии:

$$\Delta V_m \rightarrow 0, \Delta S_m \rightarrow 0. \quad (5)$$

Но при реальном ФП-1 это условие явно не выполняется. Причем реальный ФП-1 необратим тем заметнее, чем больше ΔS_m . Поэтому возникает вопрос: **каковы отклонения от УКК применительно к реальным ФП-1?**

Анализ результатов, приведенных в [4, с. 186] для плавления простых веществ, показал, что неравенство (3) выполняется как для нормально плавящихся веществ (Li, Na, K, Rb, Be, In, Pb, P, Te, Ag, Mn, Fe, Ni, Pt, U, H₂, Ne, Ar, Kr, Xe), так и для веществ, плавящихся с уменьшением объема (Si, Ge, Ga, Sb, Bi, Ce). Неравенство (3) выполняется также при полиморфных ФП-1 в твердой фазе [4], как для веществ с нормальным типом ФП-1 (N₂, Hg, двух полиморфных ФП-1 в Mn и Am), так и для аномальных ФП-1 (Ti, Zr). Однако следует отметить, что в [4] имеются также факты, когда неравенство (3) не выполняется как для плавления (Cs, Mg, Al, Tl, Sn, N₂, Br₂, S, Se, Cu, Au, Zn, Cd, Hg, Pu, Am), так и для полиморфных ФП-1 (Sn, Mn, Fe, Ce). Таким образом, по данным [4], число фактов, подтверждающих неравенство (3) больше, чем число фактов опровергающих его в соотношении: 32/20 = 1.6. При этом необходимо учесть, что имеющиеся в литературе данные имеют определенный разброс, ибо измерения затрудняются различными флуктуациями, заметными при ФП-1. Кроме этого необходимо учесть мощное «психологическое давление тождественности УКК», ибо никто из экспериментаторов не думал подвергать УКК сомнению. Это невольно заставляло исследователей из полученного разброса экспериментальных данных: dT_m/dP , ΔV_m и ΔQ_m выбирать те, что более или менее «вписывались в УКК». Более того, именно УКК многие исследователи используют для согласования различных термодинамических данных полученных на линии плавления (см., например, [5]).

Легко понять, что при $\Delta V_m \rightarrow 0$ экспериментально обнаружить превышение правой части (3) над левой крайне трудно. Поэтому необходимо проанализировать данные для веществ с достаточно заметными скачками объема. При плавлении простых веществ относительный скачок объема наиболее

заметен для кристаллов инертных газов: $\Delta V_m/V_s = 11 \div 12\%$ [2, 4, 6]. Это в несколько раз больше, чем при плавлении металлов. Анализ применимости

(3) к плавлению кристаллов инертных газов показал, что оно строго выполняется для всех них без исключения (см. таблицу).

Таблица. Сопоставление экспериментальных значений наклона линии плавления (при $P = 1$ бар) с отношением измеренных скачков объема и энтропии плавления. Кристалл H_2 имеет ГПУ структуру, кристаллы инертных газов — ГЦК. ЩГК все кроме CsCl имеют структуру типа NaCl. В последнем столбце приведены значения NQ , рассчитанные по формуле (7).

Кристалл	T_m К	D	D	dT_m/dP К/кбар	D	NQ из (7) %
H_2 [4]	13.95	2.01	2.89	30	34.3	12.5
Ne [4]	24.54	3.26	2.25	12.9	16.5	21.8
Ar [4]	83.81	3.39	3.50	24	24.7	2.8
Kr [4]	115.7	3.39	4.50	29	31.7	8.5
Xe [4]	161.3	3.40	5.56	38	39.1	2.8
LiCl [7]	878	3.6 ÷ 5.6	5.88	24.2	24.8 ÷ 39	2.4 ÷ 38
NaF [7]	1265	5.5 ÷ 6.2	4.15 ÷ 4.64	16.1	16 ÷ 20	(-0.6) ÷ 19.5
NaCl [7]	1073.5	6.3 ÷ 6.7	7.55	23.8	27 ÷ 28	12 ÷ 18
NaBr [7]	1014	5.9 ÷ 6.0	8.07	28.7	32 ÷ 33	10 ÷ 13
NaI [7]	928	5.6	8.58	32.7	37	11.6
KF [8]	1124	5.8	4.45	22.6	18.3	(-23.5)
KCl [8]	1043	5.8 ÷ 6.2	7.2 ÷ 8.35	26.5 ÷ 29.1	28 ÷ 34	(-4) ÷ 22
KBr [8]	1006	4.9	7.98 ÷ 10.1	37.9	39 ÷ 49	2.8 ÷ 22.7
KI [8]	957	4.3	9.3	64.6	51.7	(-25)
RbF [9]	1071	3.9	2.5	15	15.3	2
RbCl [9]	990.7	4.4	6.72	25 ÷ 26	36.5	28.8 ÷ 31.5
RbBr [9]	950	3.9	7.26	32	45	28.9
CsCl [7]	917	3.9	5.5 ÷ 5.69	17	35 ÷ 34	50 ÷ 51.4

Значительный скачок относительного объема при плавлении наблюдается также у щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК): $\Delta V_m/V_s = 0.105$ (CsCl) ÷ 0.294 (LiF) [2, 4, 6]. И именно для ЩГК было давно замечено, что наклон линий плавления, вычисленный из УКК (по отношению экспериментальных данных $\Delta V_m/\Delta S_m$) «*большой частью бывает больше, чем вычисленный из экспериментальной зависимости $T_m(P)$* » [2, с. 180; 7].

В таблице сопоставлены экспериментальные значения наклона линии плавления (при $P = 1$ бар) с отношением измеренных скачков объема и энтропии плавления. Кристалл H_2 имеет ГПУ структуру, кристаллы инертных газов — ГЦК; все ЩГК (кроме CsCl) имеют структуру типа NaCl. Приведенные в таблице результаты подтверждают справедливость неравенства (3): оно выполняется для всех инертных газов, а из 13 ЩГК оно нарушается только для KF и KI (при этом для них нарушается также и УКК).

При исследовании ФП-1 типа жидкость-газ неравенство (3), следуя методу работы [10, с. 171], преобразуем к виду:

$$\frac{dP_{vp}}{dT} \geq \frac{\Delta Q_{vp}}{T \Delta V_{vp}} = \left(\frac{\Delta Q_{vp}}{R \Delta Z_{vp}} \right) \frac{P_{vp}}{T^2}, \quad \Delta Z_{vp} = \frac{P_{vp} \Delta V_{vp}}{RT},$$

где R — газовая постоянная, ΔQ_{vp} — скрытая теплота ФП-1 жидкость-газ.

Отсюда, предполагая, как и в [10], что величина: $B = \Delta Q_{vp} / (R \Delta Z_{vp})$, не зависит от температуры, получим выражение: $d(\ln P_{vp}) / d(1/T) \leq -B$, интегрируя которое, имеем:

$$\ln P_{vp} \leq A - \frac{B}{T}. \quad (6)$$

Здесь P_{vp} — давление паров на линии ФП-1, A и B — постоянные [10].

Если процесс ФП-1 обратимый, то в (6) остается знак равенства, и оно переходит в уравнение Клапейрона (УК) для ФП-1 типа жидкость-газ [10]. Анализ применимости УК показал, что оно «обычно дает завышенные результаты по давлению паров при температурах ниже нормальной температуры кипения» [10, с. 171]. Таким образом, неравенство: $P_{vp}(\text{опыт}) \leq P_{vp}(\text{расчет по (6)})$, наблюдается именно в той области температур, где имеется относительно заметный скачок объема. Этот результат также подтверждает справедливость именно неравенства (3) и то, что ФП-1 является процессом необратимым.

Таким образом, степень необратимости ФП-1 можно оценить величиной:

$$NQ = \left(\frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} - \frac{dT_m}{dP} \right) / \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m}. \quad (7)$$

Величина NQ будет характеризовать точность расчета с помощью УКК одного из трех параметров ФП-1 (dT_m/dP , ΔV_m , ΔQ_m), если измерены два других. Очевидно, что NQ будет характеризовать также и точность применения термодинамических формул, полученных на основе постулата обратимости, к реальным ФП-1. Как видно из таблицы, ошибка при таком расчете может достигать 50%. Можно полагать, что именно поэтому авторы [11, с. 107], рассчитав с помощью УКК скачок энтропии при полиморфном ФП-1 в ЩГК, обнаружили, что он оказался меньше экспериментального значения ΔS_m . В работе [12] с помощью УКК была рассчитана барическая зависимость температуры плавления

для Si и Ge. И здесь получилось несоответствие (легко проясняемое с помощью (3)): рассчитанная зависимость $T_m(P)$ легла выше экспериментальных точек для обоих веществ.

Необратимость ФП-1 подтверждает и наблюдаемый при ФП-1 эффект «фазовопереходного излучения» (ФПИ) [13—15]. Суть его состоит в том, что при конденсации или кристаллизации ряда веществ (воды, металлов, и особенно заметно у ЩГК) наблюдается яркая вспышка инфракрасного излучения. Как указано в [14], наличие данного ФПИ не учитывается ни одной теорией ФП-1. Между тем, энергия вспышки излучения может быть больше (при кристаллизации ЩГК) или сравнимой со скрытой теплотой ФП-1. Легко понять, что для тех веществ, где обнаружен эффект ФПИ процесс ФП-1 в прямом и в обратном направлении не проходит через последовательность одних и тех же состояний. В связи с этим, представляет интерес использовать обнаруживаемое в экспериментах отклонение от УКК в качестве термодинамической индикации наличия ФПИ при ФП-1.

В работе [16] было сообщено «об аномальном характере фазовой диаграммы аммиака» (хотя аналогичная «аномальность» в работе [16] была обнаружена и у диоксида углерода). Для обнаружения данной «аномальности» в [16] к ФП-1 сублимации аммиака было применено УКК в общепринятом виде. Между тем, данная «аномальность» легко проясняется, если для описания сублимации аммиака (а также и диоксида углерода) использовать не УКК, а именно неравенство (3).

В заключении отметим, что получаемые из УКК уравнения Эренфеста, которые описывают фазовый переход второго рода (ФП-2) [1], могут быть легко получены и из неравенства (3). При этом необходимо учесть, что при ФП-2 всегда выполняются условия (5): $\Delta V_m \rightarrow 0$, $\Delta S_m \rightarrow 0$, т. е. ФП-2 всегда является обратимым процессом.

Автор благодарит Д. Н. Кобзаренко, К. Н. Магомедова, З. М. Сурхаеву и М. М. Гаджиеву за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (гранты № 12-08-96500-р-юг-а и № 10-02-00085-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с. (Kubo R. Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland Publishing Comp., 1968.)
2. Уббеллоде А. Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с. (Ubbelohde A. R. Melting and Crystal Structure. Oxford: Clarendon Press, 1965.)

3. *Кадо́мцев Б. Б.* // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 8. С. 967—973.
4. *Тонков Е. Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
5. *Фокин Л. Р.* // Мониторинг. Наука и технологии. 2011. № 4 (9). С. 103—107.
6. *Савин В. Д.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 8. С. 1931—1936.
7. *Clark S. P.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 6. P. 1526—1531.
8. *Pistorius C. W.* // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. № 9. P. 1543—1548.
9. *Pistorius C. W.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 5. P. 1557—1562.
10. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с. (*Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.* The Properties of Gases and Liquids. 3th edition, N. — Y.: McGraw-Hill, Inc., 1977.)
11. *Базаров И. П., Геворкян Э. В., Котенок В. В.* Статистическая теория полиморфных превращений. М.: Изд-во МГУ, 1978. 118 с.
12. *Глазов В. М., Щеликов О. Д.* // Теплофизика Высоких Температур. 2000. Т. 38. № 3. С. 429—436.
13. *Mestvirishvili A. N., Directovich J. G., Grigoriev S. J. et al.* // Phys. Lett. 1977. V. A60. № 2. P. 143—144.
14. *Салль С. А., Смирнов А. П.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 7. С. 35—39.
15. *Tatartchenko V. A.* // J. Cryst. Grow. 2008. V. 310. № 3. P. 525—529.
16. *Мосиенко Б. А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1521—1524.

Магомедов Махач Насрутдинович — д. ф.-м. н., главный н.с, ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; тел.: (8722) 634217, e-mail: mahmag4@mail.ru

Magomedov Mahach N. — Dr. Sci. (Phys.), Chief Researcher, FSBES Institute for Geothermal Research, Dagestan Scientific Center RAS; tel.: (8722) 634217, e-mail: mahmag4@mail.ru

ОБЩАЯ МЕТОДОЛОГИЯ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В РАЗНОХАРАКТЕРНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

© 2013 Н. Я. Мокшина¹, Д. В. Быковский², Г. В. Шаталов², О. А. Пахомова³

¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», ул. Старых Большевиков, д. 54 а, 394064 Воронеж, Россия

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

³Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина, ул. Коммунаров, 28, 399770 Елец, Россия
e-mail: nasredinne@mail.ru

Поступила в редакцию: 14.10.2013 г.

Аннотация: Изучены условия экстракции аминокислот и витаминов органическими растворителями, их бинарными и тройными смесями, водорастворимыми полимерами из водных растворов, содержащих высаливатель. Рассчитаны количественные характеристики экстракции, оптимизирован состав экстрагента. Предложены эффективные системы для извлечения и разделения аминокислот и витаминов.

Ключевые слова: экстракция, аминокислоты, витамины, полимеры.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство исследований в области экстракции органических соединений относится к изучению равновесий в двухфазных системах органический растворитель — вода. Трудami известных российских и зарубежных ученых изучена экстракция многих органических соединений растворителями, в системах с которыми реализуются различные механизмы межфазного распределения [1—3].

Разделение смесей биологически активных веществ (в том числе незаменимых аминокислот) и их селективное определение при совместном присутствии относится к приоритетным задачам современной аналитической химии. Их решение возможно с применением жидкостной экстракции и комплекса физико-химических методов экспрессного и селективного анализа концентратов. Отметим, что одно из перспективных направлений жидкостной экстракции связано с применением гидрофильных растворителей, в том числе водорастворимых полимеров [4—6].

Цель данного исследования состоит в разработке общей методологии эффективного извлечения и определения ароматических α -аминокислот и водорастворимых витаминов в водных средах на уровне микроколичеств с применением экстракции органическими растворителями разных классов

и последующего детектирования спектрофотометрическим и электрохимическими методами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования — фенилаланин (Phe), тирозин (Tyr), триптофан (Trp), аскорбиновая (Asc) и никотиновая (Nic) кислоты. Их выбор обусловлен все возрастающим количеством фармацевтических препаратов и пищевых продуктов, одновременно содержащих незаменимые аминокислоты и витамины, что требует разработки эффективных и экспрессных способов определения компонентов таких сложных матриц.

В качестве экстрагентов изучены органические растворители разных классов и их смеси (алифатические спирты нормального строения, сложные эфиры, кетоны, водорастворимые полимеры поли-N-виниламидного ряда). Синтез полимеров проводили методом радикальной полимеризации в растворе изопропанола при 65 °С с содержанием инициатора динитрила азобисизомаслянной кислоты 110^{-2} моль/дм³. Поли-N-винил-N-метилацетамид получали радикальной полимеризацией мономера в этиловом спирте и бензоле при 60 °С с тем же содержанием количеством инициатора.

Применение гидрофильных экстрагентов связано с обязательным присутствием в водном растворе аминокислот и витаминов высаливателя,

способствующего образованию межфазной границы и перераспределению аналитов из водной фазы в органическую. В качестве высаливателей применены сульфаты, сульфиты и хлориды щелочных металлов, а также соли аммония.

После экстракции аналиты определяли в водной фазе спектрофотометрически по собственному поглощению в УФ-области спектра. Селективное определение компонентов бинарных и тройных смесей аминокислот и витаминов осуществляли методом Фирордта [7, 8]. Анализ органических экстрактов осуществляли электрохимически мето-

дами потенциометрического и кондуктометрического титрования [9]. Для всех изученных систем рассчитаны коэффициенты распределения (D), степень извлечения ($R, \%$) и фактор разделения (β) аминокислот и витаминов, а также количественные характеристики установленных синергетических эффектов. Результаты экстракции статистически обработаны [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая схема экстракции и определения аминокислот и витаминов включает следующие стадии:



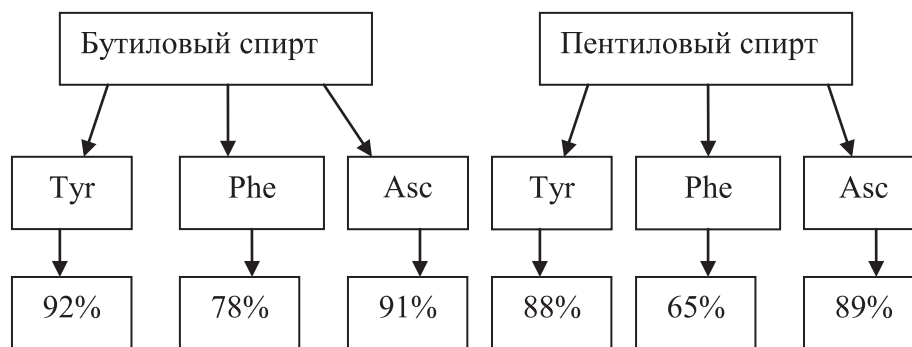
1. ЭКСТРАКЦИЯ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Проведены исследования межфазного распределения аминокислот и витаминов в системах с органическим растворителем. Установлено, что максимальные экстракционные характеристики достигаются при использовании в качестве экстрагентов низших представителей гомологических рядов (этилацетат, этиловый и бутиловый спирты, ацетон) и в присутствии сульфата аммония и хлорида натрия [7].

На схеме приведены результаты трехкратной экстракции аминокислот и аскорбиновой кислоты спиртами в присутствии хлорида натрия. При этом степень извлечение компонентов достигает 65—92%.

2. ЭКСТРАКЦИЯ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ БИНАРНЫМИ И ТРОЙНЫМИ СМЕСЯМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

С целью повышения степени извлечения целевых компонентов применяется экстракция бинарными и тройными смесями растворителей. Нами оптимизирован состав экстрагента, состоящего из алифатического спирта, алкилацетата и ацетона для эффективного извлечения аминокислот из водных сред. При экстракции такими смесями отмечается синергетический эффект, сопровождающийся значительным повышением коэффициентов распределения аминокислот и витаминов [7]. В качестве экстрагентов в таких системах наиболее эффективны соли натрия, которые стабилизируют структуру водного раствора.



Для выбора оптимального состава смеси растворителей применяли симплекс-решетчатое планирование эксперимента, основная предпосылка которого состоит в нормированности суммы независимых переменных. За единицу принята сумма мольных объемов гидрофильных экстрагентов:

X_1 — спирт, X_2 — эфир, X_3 — кетон. Выходной параметр — коэффициент распределения [11]. Матрица планирования эксперимента составляется в соответствии с задачами исследования (табл. 1).

Таблица 1. Симплекс-решетчатый план третьего порядка для трехкомпонентной смеси растворителей

Номер эксперимента	X_1	X_2	X_3	Y
1	1	0	0	Y_i
2	0	1	0	Y_j
3	0	0	1	Y_k
4	2/3	1/3	0	Y_{ij}
5	1/3	2/3	0	Y_{ij}
6	0	2/3	1/3	Y_{ijk}
7	0	1/3	2/3	Y_{jkk}
8	2/3	0	1/3	Y_{iik}
9	1/3	0	2/3	Y_{ikk}
10	1/3	1/3	1/3	Y_{ijk}

Математическую модель экстракции смесями растворителей можно представить в виде полинома третьего порядка для q-компонентной смеси:

$$Y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k,$$

где x — масштабированные значения факторов, определяющих функцию отклика и поддающихся варьированию; i, j, k — индексы факторов; β и γ — коэффициенты уравнения; q — число компонентов в смеси.

Получены уравнения регрессии, проверка которых по критерию Фишера показала, что неполная квадратичная модель адекватно описывает экспериментальные результаты и применима для оптимизации состава тройной смеси растворителей. Для установления состава тройной смеси растворителей, при экстракции которой достигаются

наибольшие коэффициенты распределения ароматических α -аминокислот, уравнения регрессии решали относительно переменных X_1, X_2 и $X_3 \in \{0;1\}$, например, для системы фенилаланин — тирозин:

фенилаланин

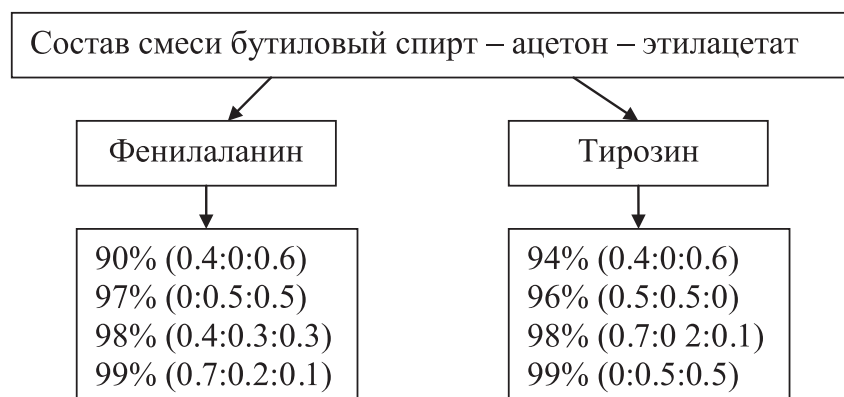
$$Y = 245X_1 + 312X_2 + 103X_3 + 1124X_1X_2 + 1781X_1X_3 + 593X_2X_3 + 169X_1X_2(X_1 - X_2) + 762X_1X_3(X_1 - X_3) + 267X_2X_3(X_2 - X_3) + 5421X_1X_2X_3;$$

тирозин

$$Y = 196X_1 + 295X_2 + 132X_3 + 1698X_1X_2 + 859X_1X_3 + 1156X_2X_3 - 412X_1X_2(X_1 - X_2) + 522X_1X_3(X_1 - X_3) - 95X_2X_3(X_2 - X_3) + 4893X_1X_2X_3.$$

По полученным данным строили контурные кривые — номограммы, позволяющие оптимизировать состав смеси, обеспечивающий практически полное одновременное извлечение фенилаланина и тирозина, а также тирозина и триптофана [11].

Аминокислоты в водной фазе определяли спектрофотометрически, в органической — электрохимически. На схеме представлен оптимальный состав смеси бутиловый спирт — ацетон — этилацетат для экстракции фенилаланина и тирозина:



3. ЭКСТРАКЦИЯ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ ПОЛИМЕРАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

В качестве экстрагентов для извлечения аминокислот применяли водорастворимые полимеры: поли-N-винилпирролидон (ПВП), поли-N-винилкапролактam (ПВК), поли-N-винилметилацетамид (ПВМА), полиэтиленгликоль (ПЭГ). Выбор полимеров обусловлен их высокой комплексообразующей способностью по отношению к биологически активным веществам.

Ранее методами УФ- и ИК-спектроскопии изучены спектральные характеристики растворов полимеров и их комплексов с аминокислотами [7]. Установлено число последовательных экстракций,

необходимых для практически полного извлечения аминокислот из водной фазы полимерами.

Извлечение фенилаланина связано с применением большого числа последовательных экстракций практически во всех изученных системах, что обусловлено гидрофобностью этой аминокислоты. Наиболее эффективными для экстракции аминокислот оказались ПВК и ПВП, что связано со структурными особенностями этих полимеров. При этом максимальная степень извлечения аминокислот ПВК достигается в системах с хлоридом натрия, другими полимерами — в присутствии сульфата аммония. На схеме представлены степени извлечения (%) биологически активных веществ в системах с водорастворимыми полимерами в присутствии солей натрия:

	Тур	Phe	Trp	Asc	Nic
ПВП	90	98	91	92	96
ПВКЛ	82	54	77	53	74
ПВМА	70	21	73	90	94
ПЭГ	45	13	61		

Методом молярных отношений рассчитаны константы устойчивости комплексов поли-N-

винил-N-метилацетамид — триптофан, поли-N-винил-капролактam — фенилаланин, поли-N-

винилкапролактам — триптофан, поли-N-винилпирролидон — фенилаланин, поли-N-винилпирролидон — триптофан; они равны 24; 46; 35; 72 и 63 соответственно.

Константы устойчивости комплексов водорастворимых полимеров с аминокислотами невелики, что свидетельствует об образовании так называемых «мягких» комплексов. Это особенно важно при создании лекарственных препаратов, включающих полимеры, когда необходимо быстрое высвобождение действующего компонента из комплексного соединения.

ВЫВОДЫ

1. Установлены оптимальные условия для максимального извлечения ароматических аминокислот, аскорбиновой и никотиновой кислот из водно-солевых систем, позволяющие эффективно разделять биологически активные соединения.

2. Предлагаемая комплексная схема извлечения аминокислот и водорастворимых витаминов позволяет проводить выбор необходимой методики экстракции для решения практических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лантев А. Г.* Модели переноса и эффективность жидкостной экстракции. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. 2005. 229 с.

2. *Юртов Е. В.* // Сб. «Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость-жидкость». М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. С. 84—95.

3. *Куваева З. И., Гаврилюк И. В., Солдатов В. С.* // Журн. физ. хим. 2005. Т. 79. № 5. С. 904—908.

4. *Мокшина Н. Я., Нифталиев С. И., Пахомова О. А.* // Хим. технология. 2005. № 5. С. 44—46.

5. *Нифталиев С. И.* дис... д-ра хим. наук Краснодар, КГУ. 2004. 368 с.

6. *Шляхина Ю. В., Мокшина Н. Я., Хохлов В. Ю. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 6. С. 20—22.

7. *Мокшина Н. Я.* Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: Воронеж. гос. технол. Акад, 2007. 246 с.

8. *Мокшина Н. Я., Коренман Я. И., Пахомова О. А. и др.* // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 4. С. 169—173.

9. *Мокшина Н. Я., Пахомова О. А., Нифталиев С. И.* // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1072—1078.

10. *Вершинин В. И., Перцев Н. В.* Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. 216 с.

11. *Пахомова О. А., Мокшина Н. Я., Коренман Я. И. и др.* Жидкостная экстракция в анализе аминокислот. Воронеж: ВГТА, 2011. 156 с.

Мокшина Надежда Яковлевна — д. х. н., доцент кафедры физики и химии Военно — воздушной академии им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина; тел (4732) 588338; e-mail: moksnad@mail.ru

Быковский Дмитрий Владимирович — аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел (4732) 208956; e-mail: nasredinne@mail.ru

Шаталов Геннадий Валентинович — д. х. н., профессор, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежский государственный университет; тел (4732) 208—956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Пахомова Оксана Анатольевна — к. х. н., доцент кафедры химии Елецкого государственного университета им. И. А. Бунина, mail: moksnad@mail.ru

Mokshina N. J. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Associate Professor, Department of Physics and Chemistry Military — Air Force Academy after Professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin; tel.: (4732) 588338, e-mail: moksnad@mail.ru

Bikovskiy D. V. — postgraduate student of the Department of Polymer Science and Colloids, Voronezh State University; tel.: (4732) 208956, e-mail: nasredinne@mail.ru

Shatalov G. V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Polymer Science and Colloids, Voronezh State University; tel.: (4732) 208956, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Pakhomova O. A. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor of the Department of Chemistry Eletski State University. I. A. Bunin; mail: moksnad@mail.ru

ЛИМИТИРУЮЩИЕ ФАКТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

© 2013 С. И. Нифталиев¹, Ю. М. Малявина¹, Ю. С. Перегудов², В. И. Корчагин², К. Б. Ким²

¹Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т. Революции, 19, 394036 Воронеж, Россия

e-mail: malyavina.yulya@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.10.2013 г.

Аннотация. Исследован дисперсный состав химически осажденного карбоната кальция и процесс его измельчения в смесителе и шаровой мельнице совместно с высшими жирными карбоновыми кислотами, установлены оптимальные параметры измельчения с целью получения тонкодисперсного карбонатного наполнителя с гидрофобными свойствами. Проведен микроскопический анализ образцов. Получены графические зависимости дисперсного состава проб карбоната кальция.

Ключевые слова: химически осажденный карбонат кальция, модификатор, гидрофобный карбонатный наполнитель, измельчение, дисперсный состав.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные методы получения наполненных полимерных систем путем механического смешения ограничены неоднородным распределением частиц наполнителя по объему и протеканием механодеструкции в полимерной фазе при его высоком содержании, а также низкими технико-экономическими показателями процесса.

Жидкофазное наполнение эмульсионных каучуков на стадии латекса обеспечивает возможность осуществления малоэнергоёмкого процесса тонкого смешения при любом соотношении полимерной фазы и наполнителя и не зависит от пластичности каучука. Присутствие гидрофобного агента препятствует агрегации частиц наполнителя и частично уменьшает «комовую» коагуляцию на стадии латекса. Геометрические размеры и формы первичных агрегатов наполнителя определяют эффект усиления каучуков, т. к. больше всего снижают прочность резины агломераты размером 10 мкм и более [1].

В источнике [2] показано, что средний диаметр частиц химически осажденного карбоната кальция составлял порядка 90 мкм.

Цель работы — изучение условий получения тонкодисперсного гидрофобного карбонатного на-

полнителя с размером частиц не более 10 мкм для применения в эластомерных композициях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве гидрофобной составляющей карбонатного наполнителя целесообразно использовать высшие жирные карбоновые кислоты, в частности, стеариновую и олеиновую.

Промышленные латексы синтезируются при использовании двух различных типов ПАВ, определяющих их агрегативную устойчивость. Одни из них — низкомолекулярные ПАВ — эмульгаторы типа солей карбоновых кислот (жирных, смоляных) и алкилбензолсульфонатов. Кроме них применяются немицеллообразующие ПАВ олигомерного характера, например, лейканол, сохраняющий стабилизирующую способность в кислой среде, что осложняет процесс выделения каучука [3].

Измельчение и гидрофобизацию предварительно подготовленного (просеянного от частиц силикатов и кремнезема и просушенного при $t = 200$ °С) химически осажденного карбоната кальция проводили двумя способами — в шаровой мельнице и лабораторном смесителе.

Морфологию и размер частиц образцов карбоната кальция определяли на растровом электронном микроскопе JSM-6610.

Изучение действия ультразвука на дисперсный состав суспензии модифицированного карбоната кальция проводили в ультразвуковой ванне ВУ-09-«Я-ФП-01» с резонансной частотой ультразвукового преобразователя 23 ± 2 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измельчение химически осажденного карбоната кальция в шаровой мельнице способствует получению агрегатов округленной формы размера порядка $20 \div 25$ мкм (рис. 1).

При воздействии рабочих органов мельницы более 6 часов частицы химически осажденного карбоната кальция слипаются, и дисперсность резко возрастает, образуются агрегаты с диаметром более 60 мкм. Увеличение продолжительности измельчения приводит к повышению насыпной плотности карбоната кальция [2].

Дисперсный состав и микрофотографии образцов карбоната кальция, модифицированных в шаровой мельнице и смесителе, показаны на рис. 2. Увеличение дисперсности наполнителя карбоната кальция достигается в шаровой мельнице.

Изучение влияния продолжительности измельчения в присутствии поверхностно активных веществ (стеариновой или олеиновой кислоты) направлено на получение тонкодисперсного гидрофобного наполнителя для эмульсионного бутадиенстирольного каучука. Гидрофобизация карбоната кальция обеспечивает равномерное распределение его по объему полимерной фазы при жидкофазном совмещении и исключает использование коагулирующих агентов, т. е. появляется возможность регулировать процесс коагуляции введением минерального наполнителя [4].

Как видно из рис. 3, модификация химически осажденного карбоната кальция в шаровой мель-

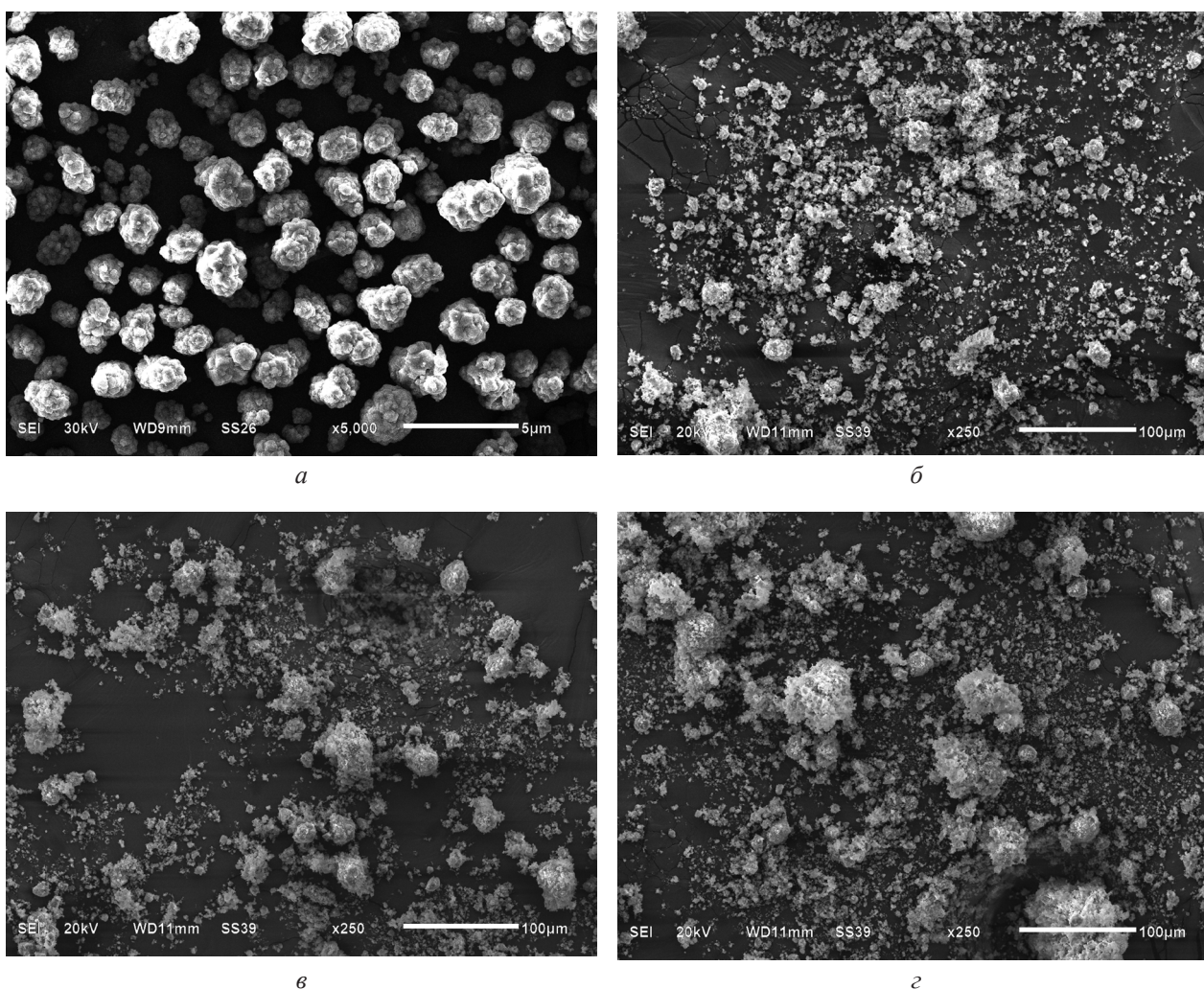


Рис. 1. Микрофотографии химически осажденного карбоната кальция: а) исходного б) измельченного в шаровой мельнице в течение 2 часов; в) 4 часов; г) 6 часов

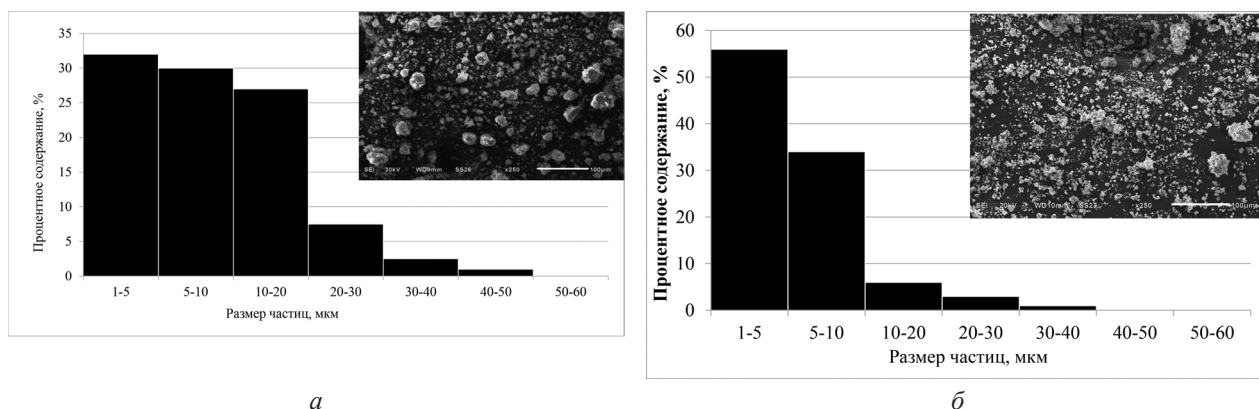


Рис. 2. Дисперсный состав химически осажденного карбоната кальция, модифицированного: а) в смесителе; б) в шаровой мельнице

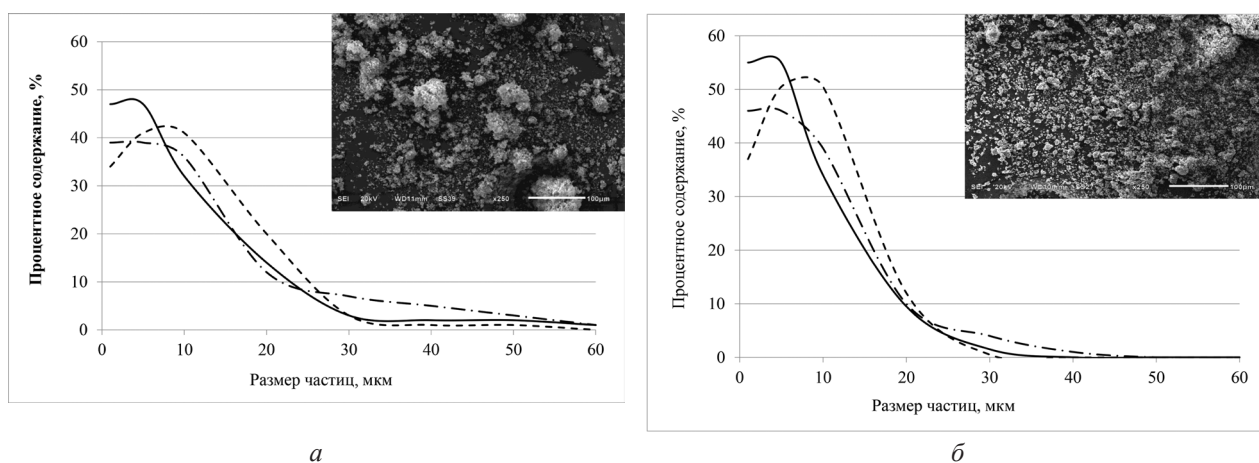


Рис. 3 Дисперсионный состав карбоната кальция, измельченного в шаровой мельнице а) без модификатора; б) с олеиновой кислотой; в) со стеариновой кислотой — 6 часов на мельнице; — 4 часа; — 2 часа на мельнице

нице в присутствии олеиновой или стеариновой кислот в течение 4 ÷ 6 часов способствует увеличению частиц размером 1 ÷ 5 мкм на 10%, по сравнению с карбонатом кальция, измельченным без модификатора, кроме того достигается однородность и одновременная гидрофобизация мела.

Также на рисунке представлены микрофотографии образцов, полученных при 6-часовом измельчении в шаровой мельнице.

Изучено влияние массовой доли модификатора на дисперсность осажденного карбоната кальция. Перед модификацией карбонат кальция нагревали до температуры 80 °С.

На рис. 4 представлен дисперсионный состав химически осажденного карбоната кальция, модифицированного 1.0; 3.0; 5.0 и 7.0 мас.% стеариновой кислоты. Увеличение массовой доли стеариновой кислоты от 1.0 до 5.0 мас.% способствует уменьшению агломератов и возрастанию дисперсности карбоната кальция. Добавление модифика-

тора более 5 мас.% приводит к укрупнению частиц модифицированного карбоната кальция и их слипанию. Химически осажденный карбонат кальция

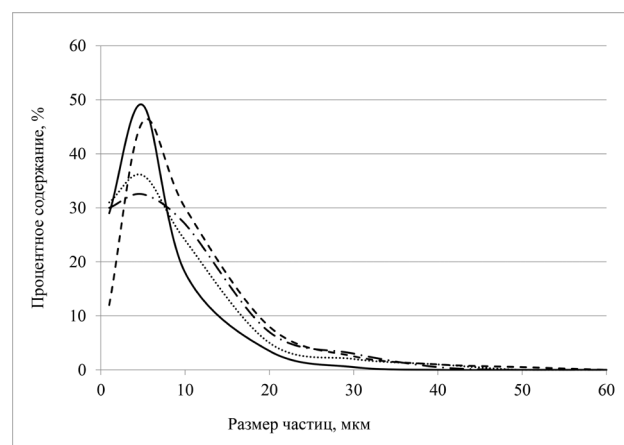


Рис. 4. Зависимость дисперсности химически осажденного карбоната кальция от массовой доли стеариновой кислоты: а) 1 мас.%; б) 3 мас.%; в) 5 мас.%; г) 7 мас.%

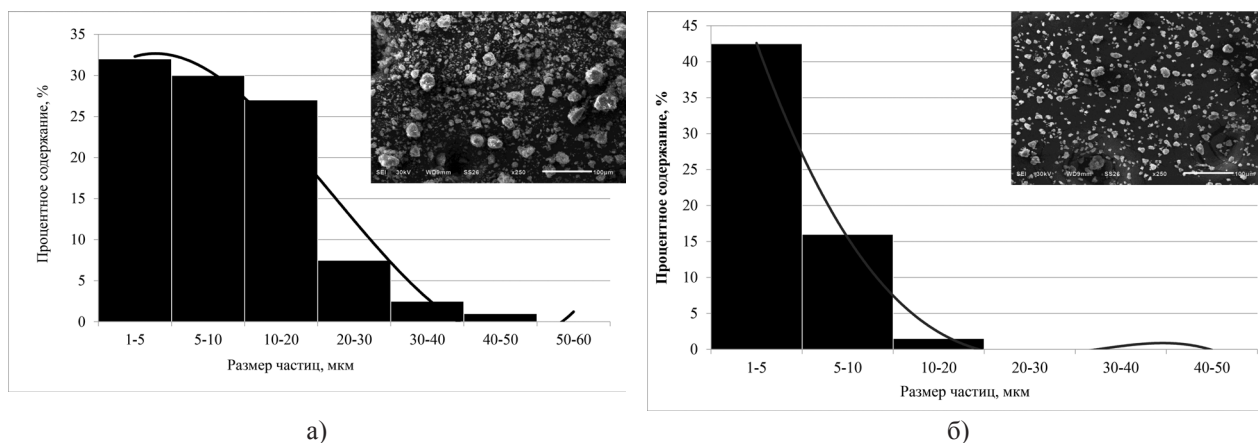


Рис. 5. Дисперсный состав: а) модифицированного химически осажденного карбоната кальция; б) модифицированного химически осажденного карбоната кальция под действием УЗ-волн

с 1 мас.% стеариновой кислоты имеет следующий состав: 35% — 5 ÷ 10 мкм; 30% — 1 ÷ 5 мкм; 25.5% — 10—20 мкм; 10.5% — 20 ÷ 50 мкм. В образце с 3.0 мас.% стеариновой кислоты частиц размером 30 ÷ 50 мкм уменьшилось на 1%, а размером 1 ÷ 5 мкм увеличилось на 2%. Лучший результат у образца с 5.0 мас.% стеариновой кислоты — 49% составляют частицы размером 5 ÷ 10 мкм, 29% — 1 ÷ 5 мкм. При увеличении содержания стеариновой кислоты до 7.0 мас.% частиц размером 1 ÷ 5 мкм уменьшается и составляет 12%, 5 ÷ 10 мкм — 46%, увеличивается количество частиц размером 20 ÷ 30 мкм — 38%, в связи со слипанием частиц появляются агломераты размером 60 ÷ 40 мкм.

Установлено, что дальнейшее диспергирование суспензии карбоната кальция при ультразвуковом воздействии способствует более глубокому разрушению агломератов осажденного карбоната кальция.

Из рис. 5 видно, что под воздействием ультразвука количество агломератов резко сокращается, частицы химически осажденного карбоната кальция стабилизируются по размеру. Количество частиц размером 1 ÷ 5 мкм увеличивается в 1.3 раз, а размером 5 ÷ 10 мкм и 10 ÷ 20 мкм уменьшается в 1.9 и 18 раз соответственно, отсутствуют частицы размером более 30 мкм.

Средний размер частиц химически осажденного карбоната кальция в зависимости от способа измельчения представлен в таблице.

Таблица. Средний размер частиц химически осажденного карбоната кальция в зависимости от способа измельчения

Наименование	Средний размер частиц, мкм
Карбонат кальция исходный	90 ± 5
Карбонат кальция, измельченный в шаровой мельнице	45 ± 3
Карбонат кальция, модифицированный 3 мас.% стеариновой кислоты, в смесителе	10 ± 2
Карбонат кальция, модифицированный 3 мас.% стеариновой кислоты, в шаровой мельнице	6 ± 2

Из таблицы видно, что при измельчении карбоната кальция в шаровой мельнице размер частиц уменьшился в 2 раза по сравнению с исходным, при модифицировании карбонатного наполнителя в смесителе — в 9 раз, а при одновременном из-

мельчении и обработке стеариновой кислотой в мельнице — в 15 раз. Получение карбонатного наполнителя последним способом является более эффективным для достижения требуемого размера частиц.

ВЫВОДЫ

Для получения тонкодисперсного гидрофобного карбонатного наполнителя с размером частиц не более 10 мкм, необходимого для применения в эластомерных композициях, следует проводить измельчение химически осажденного карбоната кальция в шаровой мельнице в течение 4—6 часов в присутствии стеариновой или олеиновой кислот. Увеличению дисперсности и уменьшению агломератов карбоната кальция способствует дополнительное воздействие ультразвука в водной среде.

Таким образом, лимитирующими факторами измельчения химически осажденного карбоната кальция являются:

- интенсивность и продолжительность сухого измельчения;
- модификация с использованием ПАВ;
- воздействие ультразвука в водной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дж. Краус Усиление эластомеров. М: Химия, 1968. С. 484.
2. Бакаева Ю. В., Богунов С. И., Лыгина Л. В., и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 2 С. 64—66.
3. Вережников В. Н., Минькова Т. В., Пояркова Т. Н. // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 7. С. 1174—1177.
4. Белозеров Н. В. Технология резины. М: Химия, 1979. С. 472.

Нифталиев Сабухи Илич оглы — д. х. н., профессор, ассистент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии ВГМА; тел.: (4732) 553887, e-mail: sabukhi@gmail.com

Малявина Юлия Михайловна — аспирант кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии ВГМА; тел.: (951) 5642678, e-mail: malyavinayulya@yandex.ru

Перегудов Юрий Семенович — к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии ВГУИТ; тел.: (951) 5595418, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Корчагин Владимир Иванович — д. т. н., профессор, заведующий кафедрой инженерной экологии и технологической безопасности ВГУИТ; тел.: (905) 6569270, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Ким Ксения Борисовна — аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии ВГУИТ; тел.: (952) 5470463, e-mail: kmkseniya@mail.ru

Niftaliev Sabuchi I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Assistant Professor of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology Department, VSMA; tel.: (4732) 553887, e-mail: sabukni@gmail.com

Malyavina Yulia M. — post graduate student of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology Department, VSMA; tel.: (951) 5642678, e-mail: malyavinayulya@yandex.ru

Peregudov Yury S. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology Department, VSUET; tel.: (951) 5595418, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Korchagin Vladimir I. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief of Environmental Engineering and Technological Safety Department, VSUET; tel.: (473) 2496024, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Kim Kseniya B. — post graduate student of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology Department, VSUET; tel.: (951) 5642678, e-mail: kmkseniya@mail.ru

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА НА ПОЗИТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ В КВАЗИНУЛЬМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

© 2013 С. И. Покутний, А. П. Горбик¹

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

¹ *Общество с ограниченной ответственностью «Интровижн Ресерч энд Девелопмент», ул. Ленинские Горы, 1,
корпус 77, Научный парк Московского государственного университета, 119234 Москва, Россия
e-mail: Pokutnyi_Sergey@inbox.ru*

Поступила в редакцию 10.10.2013 г.

Аннотация. В рамках дипольного приближения показано, что силы осцилляторов переходов, а также дипольные моменты переходов для одночастичных позитронных состояний, возникающих в сферических нанопорах диэлектриков, принимают большие значения, существенно превосходящие (на два порядка) типичные значения соответствующих величин для диэлектриков и полупроводников. Установлено, что гигантские значения сечения поглощения света в изучаемых наносистемах дают возможность использовать такие наносистемы в качестве сильно поглощающих наноматериалов.

Ключевые слова: одночастичные позитронные состояния, силы осцилляторов и дипольные моменты переходов, нанопоры.

ВВЕДЕНИЕ

В [1—4] описан эффект взаимодействия позитронов с дефектами в матрицах неорганической и органической природы. Установлено, что термализованные в объеме матрицы позитроны диффундируют в область дефектов и захватываются ими. В результате открылась возможность экспериментального зондирования дефектов в матрицах с использованием позитронов [1—4].

Увеличение межатомных расстояний, связанное с наличием дефектов, в наибольшей степени присутствует поликристаллическим, аморфным, нанопористым, каркасным, углеродным наноструктурным материалам [1—4]. Наиболее эффективно позитроны захватываются дефектами типа свободного объема (вакансии, вакансионные кластеры, нанопоры, вакансиоподобные дефекты в аморфных матрицах и т. д.), межслоевыми промежутками в углеродных многослойных наноструктурах [1—6].

Методом аннигиляции позитронов обнаружено существование трехмерных вакансионных агломератов (нанопор сферической формы) с радиусами $a \approx 100$ нм (и больше вплоть до микронных), близких по размерам к кристаллитам металлов, а также минеральных (например, апатитоподобных) структур [3, 5]. Их линейные размеры a сопоставимы

с дебройлевской длиной волны квазичастиц (электрона, позитрона и позитрония) или (и) с их боровскими радиусами. Последнее обстоятельство приводит к тому, что в таких наносистемах явления пространственного размерного квантования квазичастиц играют существенную роль в оптических и электрооптических процессах [7—16].

К настоящему времени свойства позитрона в нанопорах матриц изучены недостаточно как экспериментальными, так и теоретическими методами. Поэтому исследования, направленные на решения задач, связанных с взаимодействием позитрона, локализованного в нанопорах матриц, с электромагнитным излучением, являются актуальными как с научной, так и практической точек зрения.

В настоящей работе в рамках дипольного приближения показано, что силы осцилляторов переходов, а также дипольные моменты переходов для одночастичных позитронных состояний, возникающих в сферических нанопорах диэлектриков, принимают большие значения, существенно превосходящие (на два порядка) типичные значения соответствующих величин для диэлектриков и полупроводников. Установлено, что гигантские значения сечения поглощения света в изучаемых на-

носистемах дают возможность использовать такие наносистемы в качестве сильно поглощающих наноматериалов.

СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПЕРЕХОДОВ В НАНОСИСТЕМАХ

Рассмотрим модель квазинульмерной системы: нейтральную сферическую диэлектрическую наночастицу радиуса a с диэлектрической проницаемостью (ДП) ϵ_2 , окруженную средой с ДП ϵ_1 (причем относительная ДП $\epsilon = (\epsilon_2/\epsilon_1) \ll 1$). В объеме наночастицы движется квазичастица (позитрон, электрон или дырка) с эффективной массой $m_{p(e,h)}$ [1—3]. То обстоятельство, что все характерные размеры задачи a , $b_{p(e,h)}$ значительно больше межатомных расстояний a_0 , позволяет рассматривать движение квазичастиц в наночастице в приближении эффективной массы [9]. Здесь величина:

$$b_{p(e,h)} = 6\beta^{-1}a_{p(e,h)}, \quad (1)$$

является средним расстоянием квазичастицы от поверхности раздела в основном состоянии, параметр:

$$\beta = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad (2)$$

$a_{p(e,h)} = (\epsilon_2 \hbar^2 / m_{p(e,h)} e^2)$ — боровский радиус квазичастицы в среде с ДП ϵ_2 .

В [16] исследован энергетический спектр внутренних поверхностных состояний квазичастицы, возникающих в диэлектрической наночастице (при $\epsilon \ll 1$) и его зависимость от радиуса a наночастицы в условиях, когда поляризационное взаимодействие носителя заряда со сферической поверхностью раздела двух сред играет доминирующую роль. Показано, что спектр внутренних поверхностных состояний квазичастицы с ростом радиуса a наночастицы, так что:

$$S = (a/b_{p(e,h)}) \gg n^2, \quad (3)$$

переходит в спектр кулоновского вида:

$$E_{nl}(S) = -\frac{9}{4n^2} + \frac{L^2}{S^2}, \quad (4)$$

где n , l — главное и орбитальное квантовые числа, $L^2 = l(l+1)$. Здесь используются единицы энергии $(Ry/36) = (\hbar^2/2m_{p(e,h)}b_{p(e,h)}^2)$.

В области частот $\omega_{nl}(S) = (E_{nl}(S)/\hbar)$, соответствующих кулоновским состояниям (n, l) (4) носителей заряда в наночастице радиуса S (3), длина световой волны намного превышает размеры этих состояний ($\approx a_{p(e,h)}$ (1)). Поэтому поведение таких кулоновских состояний в электромагнитном поле хорошо описывается дипольным приближением [13—15].

Для оценки величины дипольного момента $D_{1s}^{2p}(S)$ достаточно рассмотреть переход между нижайшими кулоновскими состояниями (4), например, между основным $|1s\rangle = (n=1, l=0)$ и $|2p\rangle = (n=2, l=1)$ кулоновскими состояниями. Переход между такими состояниями разрешен правилами отбора в кулоновском поле (при этом главное квантовое число n изменяется произвольно, а орбитальное квантовое число l меняется на единицу). Запишем выражение для дипольного момента перехода:

$$D_{1s}^{2p}(S) = e\Lambda \langle 1s | r | 2p \rangle \approx 2^{13/2} \cdot 3^{-4} \Lambda \alpha^{-1} e b_{p(e,h)}, \quad (5)$$

в наночастицах, радиусы S которых удовлетворяют неравенству (3) и условию:

$$\alpha S \gg 1. \quad (6)$$

В формуле (5) $|1s\rangle$ и $|2p\rangle$ являются волновыми функциями кулоновских состояний $1s$ — и $2p$ — соответственно, а Λ и α определяются выражениями:

$$\Lambda = (3\epsilon_1/(2\epsilon_1 + \epsilon_2)), \quad \alpha = (9/4)(m_0/m_{p(e,h)}) \quad (7)$$

(где m_0 — масса электрона в вакууме).

Сила осциллятора перехода носителя заряда с эффективной массой $m_{p(e,h)}$ из основного $1s$ состояния в состояние $2p$ принимает вид [13—15]:

$$f_{1s}^{2p}(a) = \frac{2m_{p(e,h)}}{\hbar e^2} [\omega_{2,1}(a) - \omega_{1,0}(a)] |D_{1s}^{2p}|^2, \quad (8)$$

где $\hbar\omega_{2,1}(a) = E_{2,1}(a)$ и $\hbar\omega_{1,0}(a) = E_{1,0}(a)$ — энергии кулоновских уровней $2p$ — и $1s$ — соответственно. С учетом формул (4), (5) и (7), сила осциллятора перехода (8) запишется в виде:

$$f_{1s}^{2p} \approx (2^9 \cdot 3^{-5}) \Lambda^2 \alpha^{-2} \quad (9)$$

Поскольку переход $|1s\rangle \rightarrow |2p\rangle$ между кулоновскими состояниями (4) происходит в наночастицах

большого радиуса S (при этом радиус S удовлетворяет условиям (3) и (6)), то это дает возможность в формулах (5) и (9), в первом приближении по параметру $((\alpha S)^{-1} \ll 1)$, пренебречь зависимостью от радиуса S наночастицы.

ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА КУЛОНОВСКИХ СОСТОЯНИЯХ НАНОЧАСТИЦ

Сечение поглощения света на сферической наночастице радиусом a можно выразить через ее поляризуемость $A''(\omega, a)$ [13—15]:

$$\sigma_{abs}(\omega, a) = 4\pi(\omega/c)A''(\omega, a) \quad (10)$$

где ω — частота внешнего электромагнитного поля, c — скорость света в вакууме. При температурах:

$$T < (E_b/k) \quad (11)$$

меньших энергий связи:

$$E_b = |E_{nl}(S \rightarrow \infty)| \approx (8,51 \cdot 10^{-1}) n^{-2} \text{ (эВ)} \quad (12)$$

кулоновских состояний (n, l) (4) (где k — постоянная Больцмана) поляризуемость заряженной наночастицы может быть найдена, если рассматривать наночастицу как один гигантский ион [13—15]. Основной вклад при этом в поляризуемость $A''(\omega, a)$ вносят переходы в дискретном спектре таких кулоновских состояний [13—15]. Выделяя в $A''(\omega, a)$ вклад одного резонансного члена, соответствующего переходу между основным $1s$ — и $2p$ — кулоновскими состояниями, поляризуемость $A''(\omega, a)$ наночастицы запишем в таком виде:

$$A''(\omega, a) = \frac{e^2}{m_{p(e,h)}} \cdot \frac{f_{1s}^{2p}}{\omega_{2,1}^2(a) - \omega^2 - i\omega\Gamma_{2,1}(a)} \quad (13)$$

где $\Gamma_{2,1}(a)$ — ширина кулоновского $2p$ — уровня.

В предположении, что частота световой волны ω находится вдали от резонансной частоты $\omega_{2,1}(a)$ (4) кулоновского состояния $2p$, а также что уширение $\Gamma_{2,1}(a)$ уровня $2p$ мало, т. е. $(\Gamma_{2,1}(a)/\omega_{2,1}(a) \ll 1)$, для качественной оценки поляризуемости $A''(\omega, a)$ (13) наночастицы, с учетом (4), получим выражение:

$$A''(\omega) \approx (2^7 \cdot 3^{-1}) \epsilon_2 \beta^{-1} f_{1s}^{2p} b^3 \quad (14)$$

Запишем выражение для сечения упругого рассеяния электромагнитной волны частоты ω на диэлектрической наночастице радиуса S (3), (6) [13—15]:

$$\sigma_{sc}(\omega) = 2^7 \cdot 3^{-1} \pi^3 (\omega/c)^4 |A''(\omega)|^2 \quad (15)$$

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАМИ

В [16] изучен энергетический спектр нижайших кулоновских состояний (n, l) (4) позитрона, локализованного в сферических нанопорах радиусами $a \approx (15 \div 20)$ нм, находящихся в диэлектрических матрицах [10,11].

Исследования изучаемых здесь внутренних поверхностных кулоновских состояний квазичастиц, локализованных в сферических нанопорах радиусами a (3), (6), находящихся в диэлектрических (апатитоподобных) матрицах, возможны в процессах поглощения (и излучения) на переходах $(n', l') \rightarrow (n, l)$ с частотами

$$\omega_{n,l}^{n',l'}(a) = |E_{n',l'}(a) - E_{n,l}(a)|/\hbar, \text{ согласно формулам}$$

(4) и (12), лежащими в инфракрасной области спектра.

Проведем оценки сечений поглощения $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (10) и рассеяния $\sigma_{sc}(\omega, a)$ (15) света на вышеуказанных кулоновских состояниях позитрона в нанопоре диэлектрических матриц [8] в случае

выделенного перехода $(|1s\rangle \rightarrow |2p\rangle)$ в условиях экспериментов [10, 11].

В таблице приведены оценки сил осцилляторов переходов f_{1s}^{2p} (9), дипольных моментов переходов D_{1s}^{2p} (5), поляризуемостей $A''(\omega, a)$ (14), сечений поглощения $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (10) световой волны с ча-

стотой ω (при этом отношение $(\omega/\omega_{2,1}(a))^2 = 10^{-2}$,

а частота волны ω лежит в инфракрасной области) на вышеуказанных кулоновских состояниях позитрона, возникающих в нанопорах в квазинульмерных системах. Если учесть (см. таблицу), что силы осцилляторов переходов равняются (0,774), а вместе с ними и дипольные моменты переходов (3,24 D_0) (где $D_0 = e \text{ \AA}$ — [Дебай]) в нанопорах радиусами $a \approx (10 \div 20)$ нм принимают гигантские значения (на два порядка превосходящие типичные значения сил осцилляторов и дипольных моментов переходов для полупроводников A_3B_5 и диэлектри-

ков [10,11]), а дипольные переходы в электромагнитном поле между ближайшими кулоновскими уровнями $E_m(a)$ (4) в нанопорах разрешены правилами отбора с изменением (или сохранением) главного квантового числа n , и с изменением орбитального квантового числа l на единицу [13—15], то, очевидно, что изучаемые нами квазиульмерные системы являются сильно нелинейными наноструктурами для инфракрасного излучения.

Из оценок, приведенных в таблице, следует, что величина сечения поглощения света в нанопорах радиусами $a \approx (10-30)$ нм достигает гигантских

значений $\sigma_{abs}(\omega, a) \approx 10^{-17}$ см². При этом $\sigma_{abs}(\omega, a)$ на семь порядков превышает типичные значения атомных сечений поглощения [17]. Поскольку значения сечений рассеяния света $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (15), по сравнению с соответствующими значениями сечений поглощения $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (10), в условиях экспериментов [10, 11], пренебрежимо малы

($(\sigma_{sc}/\sigma_{abs}) \approx 10^{-12}$), то значения $\sigma_{sc}(\omega, a)$ не внесены в таблицу.

Таблица. Параметры связанных состояний позитронов, локализованных внутри нанопор с ДП ϵ_2 в диэлектрических (апатитоподобных) матрицах с ДП ϵ_1 .

Матрица (ϵ_1)	Нанопора (ϵ_2)	Λ	$\left(\frac{m_{p(e)}}{m_0}\right)$	α	β	b (Å)	D_{1s}^{2p} (D_0)	f_{1s}^{2p} (10^{-1})	A'' (10^{-24} см ³)	σ_{abs} (10^{-24} см ²)
Апатитоподобные (5)	(1)	1.36	1.0	2.25	0.67	4.77	3.23	7.74	$1.3 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^7$

Примечание: $a = (15-30)$ нм — радиус наночастицы, $m_{p(e)}$ — эффективная масса позитрона,

(отношение $(\omega/\omega_{2,1})^2 = 10^{-2}$), f_{1s}^{2p} — сила осциллятора перехода, D_{1s}^{2p} — дипольные моменты перехода,

выраженные в единицах ($D_0 = e \text{ Å}$) [Дебай], A'' — поляризуемость наночастицы, σ_{abs} — сечения поглощения света наночастицей.

Таким образом, гигантские значения сечений поглощения света в изучаемых наносистемах дают возможность использовать такие наноструктуры в качестве новых сильно поглощающих материалов в широкой области инфракрасных волн, длина которых может широко варьироваться в зависимости от природы контактирующих материалов. Обнаруженные особенности позитронных состояний, связанные с зависимостью сечения поглощения света в нанопорах $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (15) от радиусов a нанопор, могут представлять интерес для разработки нового метода оптического контроля пористой структуры материалов. Новый метод определения размеров a нанопор основывается на сравнении экспериментальных сечений поглощения света в нанопористых материалах с теоретическими зависимостями сечений поглощения света $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (15) на позитронных состояниях в нанопорах от радиуса a нанопор. С помощью предложенного метода можно определить концентрацию пор N (составляющая величину порядка

a^{-3}), а значит и оценить пористость (степень дисперсности) матрицы. Особый интерес разработка такого оптического метода может представлять для контроля возникновения дефектов или зародышей новой фазы (например, нанопор) при радиационных или тепловых воздействиях на многокомпонентные наноструктуры [1—6, 10,11], а также влияния экстремальных условий на свойства материалов (взрывной синтез кристаллов, гидроразрыв пласта и т. п.).

Авторы признательны профессору А. Н. Латышеву и профессору О. В. Овчинникову за плодотворное обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Графутин В. И., Проккопьев Е. П. // УФН. 2002. Т. 172. № 1. С. 67.
2. Шантарович В. П., Ямпольский Ю. П., Сивергин Ю. М. //Хим. физика. 2003. Т. 22. № 2. С. 87.
3. Нищенко М. М., Лихторович С. П., Герасимов А. Ю. // Металлофиз. новейшие технол. 2012. Т. 24. № 10. С. 132.

4. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1968. 173 с.
5. *Shaefer H. E.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 518.
6. *Shantarovich V. P., Goldanskii V. I.* // Hyperfine Interact. 1998. V. 116. P. 67.
7. *Латышев А. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., и др.* // Оптика и Спектроскопия. 2010. Т. 109. № 5. С. 779.
8. *Овчинников О. В., Смирнов М. С., Шапиро Б. И. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 2012. Т. 48. № 1. С. 43.
9. *Shrak A. P., Pokutnyi S. I., Uvarov V. N., et al.* // Metal Phys. Advanc. Technol. 2010. V. 32. P. 459.
10. *Dauwe C., Consolati G.* // Phys. Lett. A. 1998. V. 238. P. 379.
11. *Hirade T., Maurer F., Eldrupe M.* // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 58. P. 405.
12. *Покутний С. И.* // ФТП. 2013. Т. 47. № 6. С. 780.
13. *Pokutnyi S. I.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 2. P. 11115.
14. *Покутний С. И.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 4. С. 720.
15. *Покутний С.И.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 4. С. 606.
16. *Pokutnyi S. I.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 165. № 1. P. 109.
17. *Гайтлер В.* Квантовая теория излучения. М: Мир, 1956. 491с.

Покутний Сергей Иванович — д. ф.-м. н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины; тел.: (093) 7959454; e-mail: Pokutnyi_Sergey@inbox.ru

Pokutnyi Sergey I. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Leading Researcher, A. A. Chujko Institute of Surface Chemistry NASU; tel.: (093) 7959454; e-mail: Pokutnyi_Sergey@inbox.ru

Горбык Андрей Петрович — аналитик, Общество с ограниченной ответственностью «Интровижн Ресерч энд Девелопмент»: тел.: +7 926 171 64 29; e-mail: agorbyk@gmail.com

Gorbyk Andrei — analyst, IntroVision Research and Development, LLC; tel.: +7926 171 64 29; e-mail: agorbyk@gmail.com

УДК 541.64+543.226+546.701+66.094

СОРБЦИЯ УРАНА ИЗ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИЛИРОВАННЫМ ВОЛОКНИСТЫМ СОРБЕНТОМ

© 2013 М. А. Рагимли, А. Н. Нуриев

Институт химических проблем им. М. Ф. Нагиева НАНА, г. Баку, Азербайджан
e-mail: iradam@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.09.2012 г.

Аннотация. С целью концентрирования урана из карбонатсодержащих растворов типа морской воды, а также установления общих закономерностей процесса изучена кинетика сорбции урана в широком интервале концентраций и температур модифицированным карбоксиллированным волокнистым сорбентом ФОРПАН.

Установлено, что все кинетические зависимости во всем временном интервале удовлетворительно описываются обобщенным кинетическим уравнением Авраами-Ерофеева-Колмогорова. Обработку параметров уравнения производили методом наименьших квадратов. Выражая скорость процесса через термодинамические характеристики переходного состояния, рассчитаны энтропия (ΔS^*), энтальпия (ΔH^*) и энергия Гиббса (ΔG^*) процесса активации.

Ключевые слова: сорбция урана, волокнистый сорбент Форпан, карбонатсодержащие растворы.

ВВЕДЕНИЕ

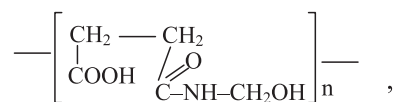
Извлечение урана из морских и океанических вод, (с содержанием урана ~3 мкг/л на фоне высокоминерализованного сложного солевого состава) будучи актуальной, практически значимой и перспективной, наряду с этим является и достаточно сложной задачей. Её успешному выполнению способствует необходимость подбора селективных сорбентов, а также разработка эффективных и избирательных методов концентрирования этого элемента. В настоящее время перспективными являются сорбционные методы с использованием комплексобразующих сорбентов [1]. Наряду с обычными гранульными сорбентами применяют волокнистые сорбенты на основе целлюлозы, поливинилового спирта и других полимерных материалов [2]. При извлечении микроэлементов ионообменниками из разбавленных растворов существенным является выбор оптимальных условий, обеспечивающих полное извлечение элементов. Обычно условия выбирают эмпирически. Для гранульных ионитов можно выбрать условия концентрирования расчетным путем [3]. Этот способ сводится к определению кинетических и равновесных параметров сорбции выбранным сорбентом, установлению механизма процесса и описа-

нию его математической моделью. Основополагающим в этих исследованиях сорбционного процесса является изучение кинетики.

В настоящей работе изучена возможность применения волокнистого сорбента ФОРПАН, синтезированного в Санкт-Петербургском институте текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова, для извлечения урана из карбонатсодержащих растворов типа морской воды. Изучены кинетические характеристики процесса сорбции урана и с целью определения оптимальных условий получены полуэмпирические уравнения, устанавливающие общие закономерности процесса в исследуемом интервале концентраций и температур, рассчитана энергетика процесса и определено, что кинетика сорбции протекает в диффузионной области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбент с условным названием ФОРПАН, синтезированный модификацией карбоксиллированного щелочным омылением ПАН-волокна формальдегидом, со структурной формулой звена



представляет собой волокно светло-желтого цвета со слабо-кислотными свойствами, $\text{COE}_{\text{NaOH}}=2.0$ ммоль/г и толщиной нити $1.5 \cdot 10^{-3}$ см. Толщину определяли измерением под микроскопом диаметра нитей сорбента. За величину радиуса принята средняя арифметическая величина, полученная из 100 измерений. Предварительное изучение сорбционной способности сорбента ФОРПАН показало, что наиболее высокие коэффициенты распределения урана получаются при использовании исходной водородной формы сорбента. Основным требованием к модельным растворам является стабильность концентрации и форм существования урана в условиях карбонат-бикарбонатного равновесия.

Карбонатсодержащие растворы урана типа морской воды приготавливали растворением в стандартной морской воде (Каспийское море) трикарбонато-уранилатного комплекса $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ с добавлением для целей радиометрического контроля в качестве радиоактивного индикатора определенного количества раствора урана-233. Подробная методика приготовления растворов урана приводится в работах [4, 5]. Эта методика позволила получить активные карбонатсодержащие растворы со стабильными в течение долгого времени значениями pH 7.85 ± 0.05 и концентрациями урана в интервале $3.36 \cdot 10^{-5}$ — $7.14 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Приготовленные растворы периодически анализировали на содержание урана радиометрическим методом и с помощью реагента Арсеназо-III.

Кинетику сорбции исследовали по методу ограниченного объема на установке, представляющей стеклянный реакционный сосуд, снабженный электромешалкой и термостатом. При включении мешалки и установлении определенной температуры (20, 35, 50 или 65 °С) раствора (в сосуд вводили 10 мл раствора урана, определенной концентрации, а также 0.01г воздушно-сухого волокна) одновременно фиксировалось время начала опыта. Через определенные промежутки времени из реакционного сосуда отбирали пробы раствора (по 0.025 мл) и анализировали на содержание урана α -радиометрическим методом на приборе 2154-I—IM «Протока».

На основании исходной концентрации урана в растворе и его α -радиоактивности, а также α -радиоактивности в каждый момент времени рассчитывали концентрацию урана в растворе в заданное время τ ($C_{p,\tau}$), количество сорбированного урана в твердой фазе ($C_{T,\tau}$) и величину коэффици-

ента распределения урана в системе в заданное время ($K_{d,\tau}$) по формулам:

$$C_{p,\tau} = C_{p,исх.} \cdot \frac{J_{p,\tau}}{J_{p,исх.}} \quad (1)$$

$$C_{T,\tau} = \frac{C_{p,исх.} \cdot V}{m} \left(1 - \frac{J_{p,\tau}}{J_{p,исх.}} \right) \quad (2)$$

$$K_{d,\tau} = \frac{V}{m} \left(\frac{J_{p,исх.}}{J_{p,\tau}} - 1 \right) \quad (3)$$

где $J_{p,исх.}$ и $J_{p,\tau}$ — исходная и определенная по истечении заданного времени α -радиоактивность раствора, имп.; $C_{p,исх.}$ и $C_{p,\tau}$ — исходная концентрация урана и концентрация в заданное время в растворе, моль/л; V — объем раствора, мл; m — масса сорбента, г.

На основании предварительных данных было установлено, что сорбция урана волокном ФОРПАН после $\tau=1.4 \cdot 10^4$ с изменяется незначительно. Поэтому, это время считали достаточным для достижения условного равновесия, а полученные величины C_p и C_m , принимали за равновесные и обозначали соответственно $C_{p,\infty}$ и $C_{m,\infty}$.

При обработке кинетики сорбции урана исследуемым волокном было установлено, что все полученные кинетические зависимости во всем временном интервале удовлетворительно описываются обобщенным кинетическим уравнением Авраами-Ерофеева-Колмогорова:

$$C_{T,\tau} / C_{T,\infty} = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (4)$$

где $C_{m,\tau}/C_{m,\infty}$ — степень завершения процесса; k — кажущаяся константа скорости процесса сорбции, $C^{n\tau}$; τ — продолжительность эксперимента, с; n — постоянная, зависящая от условий эксперимента и механизма взаимодействия сорбата с сорбентом.

Результаты опытов представлены в виде зависимостей $F=f(\tau)$ (рис. 1) [6].

Расчет величин k и n производили методом наименьших квадратов из линеаризованных в координатах:

$$\ln[-\ln(1 - C_{T,\tau} / C_{T,\infty})] - \ln \tau \quad (5)$$

кинетических зависимостей, представленных на рис. 2. Следует отметить, что аналогичный подход для обработки экспериментальных результатов кинетики сорбции предлагается авторами работ [4, 7].

Так как величина n в каждом случае непостоянна, и из-за этого изменяется величина k (c^{-n}), то для удобства дальнейшей обработки и обсуждения экспериментов по сорбции необходимо было рассчитать обобщенные константы скоростей процесса сорбции урана (K), имеющие постоянную размерность C^{-1} , это было сделано с использованием соотношения Саковича [8]:

$$K = n \cdot k^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$\ln K = \ln n + \frac{\ln k}{n} \quad (7)$$

Рассчитанные величины K , k и n приведены в табл. 1.

Замечено [8, 9], что при n равных 0.5 и близких к этому значению, процесс описывается в диффузионной области, т. е. при $n < 1$. Величину $(1-n)$ следует принимать за меру ухода процесса в диффузионную область. Показатели степени $n > 1$ характерны для реакций, протекающих в кинетической области. Известно [9], что график зависимости $\ln F \rightarrow \tau$, где F — доля сорбированного вещества, при химической реакции должен быть прямой линией, исходящей из начала координат, так как при стремлении τ к 0, и величина F должна стремиться к 0.

Таблица 1. Условия и значения $\ln K$, $\ln k$ и n , полученные из результатов экспериментов по сорбции урана из карбонатсодержащих растворов типа морской воды волокнистым сорбентом ФОРПАН при pH=7.85

Температура, К	$C_{p, \text{исх}}$ моль/л	$\ln K, c^{-1}$	$\ln k, c^{-n}$	n	$n_{\text{ср.}}$
293	-	-6.667	-3.268	0.54	0.64
	$1.15 \cdot 10^{-4}$	-6.529	-3.352	0.62	
	$2.73 \cdot 10^{-4}$	-6.467	-3.994	0.66	
	$7.14 \cdot 10^{-4}$	-6.366	-4.417	0.73	
308	«→»	-6.705	-3.146	0.52	0.58
	«→»	-6.668	-3.328	0.55	
	«→»	-6.562	-3.631	0.60	
	«→»	-6.498	-3.873	0.64	
323	«→»	-6.725	-3.086	0.51	0.57
	«→»	-6.667	-3.268	0.54	
	«→»	-6.579	-3,570	0.59	
	«→»	-6.513	-3.812	0.63	
338	«→»	-6.806	-2.844	0.47	0.55
	«→»	-6.686	-3.207	0.53	
	«→»	-6.596	-3.510	0.58	
	«→»	-6.546	-3.691	0.61	

Из линеаризованных кинетических зависимостей (рис. 2) представленных при разных температурах ($C_{\text{исх}}=3,36 \cdot 10^{-6}$ моль/л) видно, что полученные нами прямые пересекают ось ординат выше начала координат. Такое явление указывает на то, что в на-

чальный момент времени относительное количество сорбированного вещества значительно больше, чем в следующие моменты, что характерно для диффузионных процессов, а показатели степени, найденные из угла наклона кинетических прямых,

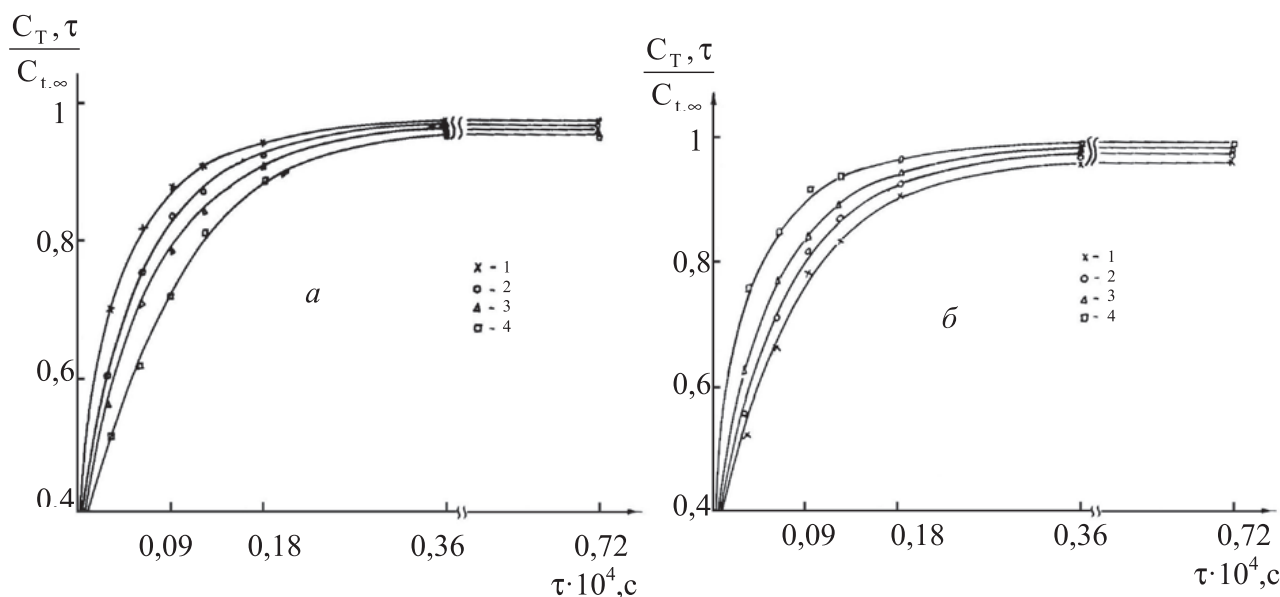


Рис. 1. Кинетические зависимости сорбции урана: а) при различных концентрациях его в растворе: 1— $3.36 \cdot 10^{-5}$ М; 2— $1.15 \cdot 10^{-4}$ М; 3— $2.73 \cdot 10^{-4}$ М; 4— $7.23 \cdot 10^{-4}$ М ($\tau = 308$ К); б) при различных температурах процесса сорбции: 1—293.2 К; 2—308 К; 3—323 К; 4—338 К ($C_{p, \text{исх.}} = 3.36 \cdot 10^{-5}$ М)

соответствуют значениям $n \cong 0.5$, что согласуется с данными табл. 1 и характерны для реакций, протекающих в диффузионной области.

С целью установления общих закономерностей в исследуемом интервале концентраций и температур математической обработкой среднearифметических значений величины n в виде зависимости $n=f(T)$, рассчитано полуэмпирическое уравнение:

$$n_{cp} = (1.1714 \pm 0.44) + (-1.866 \cdot 10^{-3} \pm 1.38 \cdot 10^{-3}) \cdot T, \quad (8)$$

коэффициенты которого оптимально удовлетворяют при любой температуре от 293 до 338 К в исследуемом интервале концентраций, причем вклад «диффузионности» процесса в повышении температуры возрастает. Таким образом, полученные значения в пределах экспериментальных погрешностей соответствуют: при 293 К $n_{cp} = 0.65$; 308 К $n_{cp} = 0.6$; 323 К $n_{cp} = 0.55$; 338 К $n_{cp} = 0.5$.

Как известно, характерной особенностью внутридиффузионных процессов на селективных сорбентах наряду со слабой ионизацией функциональных групп и склонностью к процессам комплексообразования, а также при наличии высоких коэффициентов распределения в области микроконцентраций исследуемых ионов на фоне высокоминерализованного солевого состава морской воды, являются низкие значения коэффициентов внутренней диффузии, причем эти значения уменьшаются с увеличением селективности сорбции как

за счет изменения природы функциональных групп ионита, так и за счет изменения природы сорбируемого иона. Так, величина коэффициента диффузии уранил-иона на сульфокатионите составляет $3.06 \cdot 10^{-7}$ см²/с, на карбоксильном катионите от 10^{-12} до $1.1 \cdot 10^{-9}$ см²/с, а на фосфорнокислом катионите от 10^{-11} до $2.3 \cdot 10^{-9}$ см²/с, что отражает специфику внутридиффузионной кинетики на сорбентах данного класса [10, 11]. При исследовании кинетики сорбции на селективных ионитах методом ограниченного объема, при котором вклад внешней диффузии целенаправленно сводится к минимуму за счет интенсивного перемешивания, как правило, реализуется внутридиффузионный процесс.

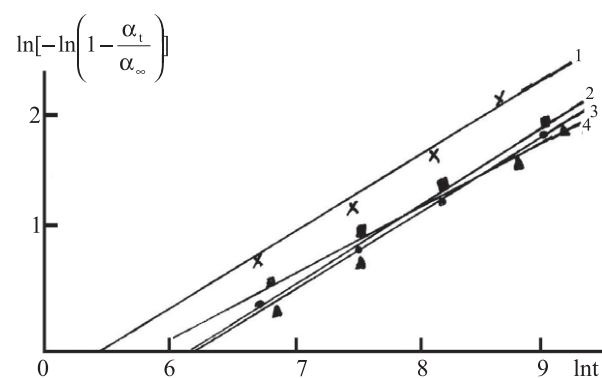


Рис. 2. Линеаризованные кинетические зависимости сорбции урана при различных температурах: 1—293; 2—308; 3—323; 4—338 К ($C_{p, \text{исх.}} = 3.36 \cdot 10^{-5}$ М)

Аналогично [6], на основании экспериментальных данных, определив значения F для данного времени контакта сорбента с раствором в интервале температур от 20 до 65 °С, пользуясь таблицей

зависимостей Bt от F , рассчитаны коэффициенты стационарной диффузии по уравнению Бойда:

$$D = \frac{Btr^2}{t\pi^2} \quad (9)$$

Таблица 2. Средние значения коэффициентов внутренней диффузии (D , см²·с⁻¹)

$C_{исх}$	293 К	308 К	323 К	338 К
$3.36 \cdot 10^{-5}$ М	$1.18 \cdot 10^{-11}$	$1.36 \cdot 10^{-11}$	$1.03 \cdot 10^{-11}$	$1.5 \cdot 10^{-11}$
$1.15 \cdot 10^{-5}$ М	$0.66 \cdot 10^{-11}$	$1.58 \cdot 10^{-11}$	$1.6 \cdot 10^{-11}$	$1.18 \cdot 10^{-11}$
$1.73 \cdot 10^{-5}$ М	$0.87 \cdot 10^{-11}$	$1.35 \cdot 10^{-11}$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$1.27 \cdot 10^{-11}$
$7.14 \cdot 10^{-5}$ М	$1.07 \cdot 10^{-11}$	$1.02 \cdot 10^{-11}$	$1.02 \cdot 10^{-11}$	$0.9 \cdot 10^{-11}$

B — кинетический коэффициент, r — радиус волокна.

Полученные значения характерны для процессов, когда наряду с ионным обменом протекает и комплексообразование. Даже не зная величины радиуса волокна по постоянству величины $\frac{Bt}{\tau}$ (т. к. $\frac{r^2}{\pi^2}$ является величиной постоянной) при контакте

сорбента с раствором, можно сделать заключение о том, что скорость поглощения ионов определяется внутренней диффузией, при этом изменение концентрации раствора в ходе опыта не влияет на скорость процесса, что отражено в табл. 3.

Таблица 3. Скорость внутридиффузионного процесса

Значения	$C_{p.исх.} = 3.36 \cdot 10^{-5}$ М, T=293 К					
	Bt τ, c	0.068	0.124	0.293	0.300	0.375
$\frac{Bt}{\tau}$	$2.266 \cdot 10^{-4}$	$2.066 \cdot 10^{-4}$	$2.586 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-4}$

Для связывания обобщенной константы скорости процесса сорбции с исходной концентрацией урана в растворе, математической обработкой методом наименьших квадратов зависимостей $\ln K$ —

$\ln C_{p.исх.}$ получены уравнения вида: $\ln K = a + b \ln C_{p.исх.}$ для всех исследуемых концентраций при каждой исходной температуре (табл. 4).

Таблица 4. Значения параметров уравнения $\ln K = a + b \ln C_{p.исх.}$ в интервале исследованных концентраций для отдельной исходной температуры

T, К	$\ln C_{po}$	a	b
293	-10.301 -9.071 -8.206 -7.248	-5.6664	0.0969
308	«—»	-5.9934	0.0700
323	«—»	-6.0013	0.0686
338	«—»	-5.9742	0.0873

Дальнейшей математической обработкой параметров табл. 4 получено обобщенное полуэмпирическое уравнение:

$$\ln K = (-5,9103 \pm 0.25) + (0.081 \pm 0.022) \ln C_{p, \text{исх.}} \quad (10)$$

позволяющее рассчитать константу скорости процесса сорбции урана волокном ФОРПАН из карбонатсодержащих растворов типа морской воды с pH=7.85 в широком интервале исследуемых концентраций для любой температуры от 20 до 65 °С.

Аналогичным образом обработанные экспериментальные данные по зависимости константы скорости процесса сорбции урана от температуры в исследуемом интервале концентрации, представлены на рис. 3 в виде общей температурной зависимости обобщенной константы скорости процесса сорбции урана. Выражая скорость процесса сорбции через термодинамические характеристики переходного состояния, с помощью уравнения вида:

$$\ln K = C - d/T, \quad (11)$$

где C и d — постоянные, характеризующие соответственно энтропию и энтальпию активации процесса сорбции, нами была определена энергия Гиббса процесса активации (ΔG^*). В табл. 5 пред-

ставлены параметры уравнения (11), полученные математической обработкой температурных зависимостей константы скорости методом наименьших квадратов и рассчитанные на их основе стандартные энтальпия (ΔH^*), энтропия (ΔS^*) и энергия Гиббса (ΔG^*) процесса активации с помощью известных соотношений:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

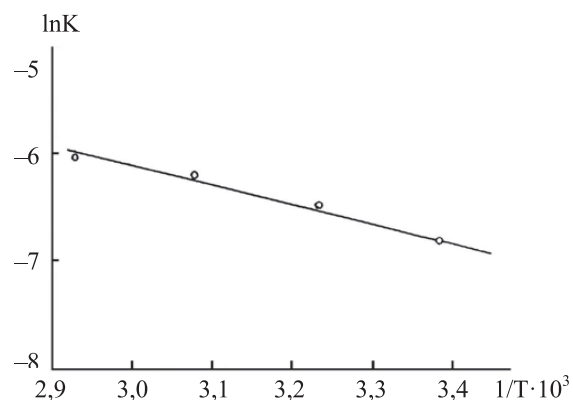


Рис. 3. Температурная зависимость обобщенной константы скорости реакции сорбции урана волокном «ФОРПАН»

Таблица 5. Значения параметров уравнения $\ln K = C - d/T$; энтропия (ΔS^*), энтальпия (ΔH^*) и энергия активации (ΔG^*) процесса сорбции урана волокном ФОРПАН для каждой исходной концентрации в интервале температур от 25 до 65 °С

$C_{p, \text{исх.}}, \text{M}$	T, K	C	$D, \text{град} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta S^*, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$	$\Delta H^*, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta G^*, \text{КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$3.36 \cdot 10^{-5}$	293 308 323 338	-6.543	270.8	-59.4	2259.9	18.5
$1.15 \cdot 10^{-4}$	«→»	-7.646	320.5	-65.3	2674.8	21.6
$1.73 \cdot 10^{-4}$	«→»	-7.361	255.6	-61.2	2125.2	20.6
$7.13 \cdot 10^{-4}$	«→»	-7.619	358.4	-63.5	2990.7	21.9

Как видно из табл. 5, значения C и d , характеризующие соответственно энтропию и энтальпию активации процесса сорбции, практически незначительно изменяются в интервале исходных концентраций.

На основе значений C и d (табл. 5) математической обработкой рассчитано обобщенное уравнение скорости процесса сорбции урана:

$$\ln K = (-7.29 \pm 0.80) - (220.576 \pm 74) / T \quad (14)$$

Таблица 6. Значения параметров обобщенного уравнения $\ln K = C - d/T$ и рассчитанные на их основе энтропия, энтальпия и энергия активации процесса сорбции урана

$C_{p, \text{исх.}}$, М	C	d , град·с ⁻¹	ΔS^* , Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	ΔH^* , Дж·моль ⁻¹	ΔG^* , КДж·моль ⁻¹
$3.36 \cdot 10^{-5}$	-7.28 ± 0.80	220.576 ± 74	-60.857	1835.8	19.98
$1.15 \cdot 10^{-4}$					
$1.73 \cdot 10^{-4}$					
$7.13 \cdot 10^{-4}$					

Полученное обобщенное уравнение (14) позволяет рассчитать скорость процесса сорбции урана волокнистым сорбентом ФОРПАН из модельных растворов морской воды с рН=7.85 в широком интервале температур (от 20 до 65 °С) и исходных концентраций, а рассчитанная энергия активации процесса сорбции урана в этих условиях оказалась равной 19.9 кДж/моль, т. е. ниже значений, свойственных хемосорбционным процессам (50—80 кДж/моль), и характерно для ионного обмена, что указывает на малую величину потенциального барьера реакции сорбции урана волокном ФОРПАН.

На основании исследования основных закономерностей кинетики сорбции урана волокном ФОРПАН можно сделать следующие выводы:

С целью выявления оптимальных условий установления общих закономерностей процесса изучена кинетика сорбции из модельных растворов типа морской воды с исходными концентрациями урана ($3.33 \cdot 10^{-5}$ — $4.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при рН 7.78, в температурном интервале от 20 до 65 °С.

Получено обобщенное полуэмпирическое уравнение, рассчитывающее значение n_{cp} для любой температуры от 20 до 65 °С в широком интервале исследуемых концентраций. Значения $n=0.5$ и близкие к ним, свидетельствуют о том, что процесс сорбции протекает по внутридиффузионному механизму, что также подтверждается низкими значениями ($n=10^{-11}$ см²·с⁻¹) коэффициентов внутренней диффузии, полученными в интервале температур от 20 до 65 °С.

На основании зависимостей обобщенной константы скорости ($\ln K - C_{p, \text{исх}}$ для каждой отдельной температуры, а также $\ln K - 1/T$ для каждой исходной концентрации) математической обработкой методом наименьших квадратов рассчитаны полуэмпирические обобщенные уравнения $\ln K = a + b \ln n_{p, \text{исх}}$ и $\ln K = C - d/T$ для любой температуры от 20 до 65 °С в интервале исходных концентраций.

Энергия активации в исследуемых нами условиях оказалось ~ 19.9 Кдж·моль⁻¹, что указывает на малую величину потенциального барьера реакции и на малую энергию активации внутренней диффузии процесса сорбции урана из карбонатсодержащих растворов волокном «ФОРПАН».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясоедова Г. В. // Росс. хим. журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 72.
2. Медведев В. П., Величко Б. А., Лихачева О. В. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 6. С. 549.
3. Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Комарова И. В. и др. Теоретические основы деминерализаций пресных вод. М.: Наука, 1975. С. 3—184.
4. Мясоедов Г. Ф., Новиков Ю. П., Мамедов Р. М. и др. // Радиохимия. 1984. Т. 26. № 5. С. 597.
5. Рагимли М. А., Нуриев А. Н., Эфендиева Ш. З. и др. // Азерб. хим. журнал. 2011. № 2. С. 23.
6. Крылов О. Т., Новиков П. Д. // ЖФХ. 1979. № 5. С. 1267—1268.
7. Нуриев А. Н., Акперов Г. А., Мамедов Р. М. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 3. С. 256—258.
8. Сакович Г. В. // Ученые записки Томского гос-го ун-та им. В. В. Куйбышева. 1955. № 26. С. 103—110.

9. Павлюченко М.М., Лазерко Г. А. //ЖФХ. 1970. Т. 44. Вып. 1. № 4 С. 1062.

10. Параманов В. И., Акопов Г. А., Кочеткова Л. А. // Радиохимия. 1967. Т. 9. № 6. С. 642—652.

11. Чувелева Э. А., Юфрякова К. Н., Назаров П. П. и др. //ЖФХ. 1972. Т. 46. № 5. С. 1147—1150.

Ragimli Menzer Akhmed — Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Fellow, Institute of Chemical Problems named after acad. M. F. Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences; e-mail: iradam@rambler.ru

Nuriyev Ali Najafgulu — Professor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences Azerbaijan, Head of Laboratory, Institute of Chemical Problems named after acad. M. F. Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences. e-mail: iradam@rambler.ru

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТЫ

© 2013 Л. В. Сапронова, Н. В. Соцкая, О. В. Долгих

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

Поступила в редакцию 03.09.2013 г.

Аннотация. Проведено сравнительное исследование кинетики восстановления ионов никеля из электролитов, содержащих аминокислоты: глицин, α -аланин и серин. Показано, что независимо от природы лиганда изучаемый процесс является необратимым, имеет адсорбционные осложнения и протекает в режиме смешанной кинетики. В разряде участвуют все существующие в растворе комплексы. Природа аминокислот влияет на скорость процесса в основном за счет различия их адсорбционных свойств и ионного состава электролита.

Ключевые слова: никель, электровосстановление, кинетика, комплексы, аминокислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Электролиты никелирования, содержащие аминокислоты, представляются весьма перспективными для использования в различных электрохимических технологиях, так как лиганды аминокислот являются нетоксичными и способны образовывать стабильные комплексы с ионами никеля. В [1, 2] изучены закономерности электроосаждения никеля из глицинсодержащих электролитов с различными значениями pH в зависимости от различных факторов. Установлено, что процесс осаждения никеля сильно зависит от анионного состава электролита, который существенно усложняется при добавлении аминокислот к стандартному электролиту никелирования и влияет на кинетику процесса. В [3] на основании кинетических исследований отмечается целесообразность использования α -аланина в электролитах никелирования. Сопоставление литературных данных затруднено из-за разных условий проведения эксперимента. Целью данной работы явилось сравнительное исследование кинетических закономерностей электроосаждения никеля из растворов, содержащих лиганды аминокислот: глицина ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), α -аланина ($\text{CH}_3\text{-(NH}_2\text{)CH-COOH}$) и серина ($\text{HO-CH}_2\text{-(NH}_2\text{)CH-COOH}$) при постоянном pH электролита, равном 5.5. Выбранные кислоты различаются длиной углеродной цепи и природой функциональных групп, что должно влиять на состав, прочность образуемых

ими комплексов с ионами никеля и другие характеристики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в электролитах состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + y \text{ M HL}$ (pH 5.5), где L — Gly⁻, Ala⁻, Ser⁻. Концентрацию аминокислот изменяли от 0.02 до 0.60 M. Растворы готовили на бидистиллированной воде из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Значения pH 5.5 достигали прибавлением 10%-ного раствора NaOH и контролировали универсальным иономером ЭВ-74. Поляризационные кривые снимали методом линейной вольтамперометрии при помощи потенциостатического комплекса ИРС—Сомраст в стандартной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочих электродов применяли литой никель статичный и вращающийся дисковый (ВДЭ), вспомогательного — платину. Электрод сравнения — хлоридсеребряный. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода. Перед исследованиями рабочий электрод зачищали шлифовальной бумагой, затем полировали мягкой замшей, обезжировали этиловым спиртом. После каждой операции электрод тщательно промывали дистиллированной водой. Подготовленный электрод опускали в раствор, дожидались установления постоянного значения потенциала, принимаемого за стационарное (E_{st}), а затем регистрировали потенциодинамические кривые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типичные вольтамперограммы, регистрируемые в электролитах никелирования с различными аминокислотами, показаны на рис. 1. Они характеризуются наличием катодного максимума, отвечающего процессу восстановления ионов Ni (II). Параметры пика зависят от природы и концентрации исследуемых аминокислот. По скорости электроосаждения никеля из соответствующих электролитов, их можно расположить следующим образом: $\text{HGly} \geq \text{HAla} > \text{HSer}$.

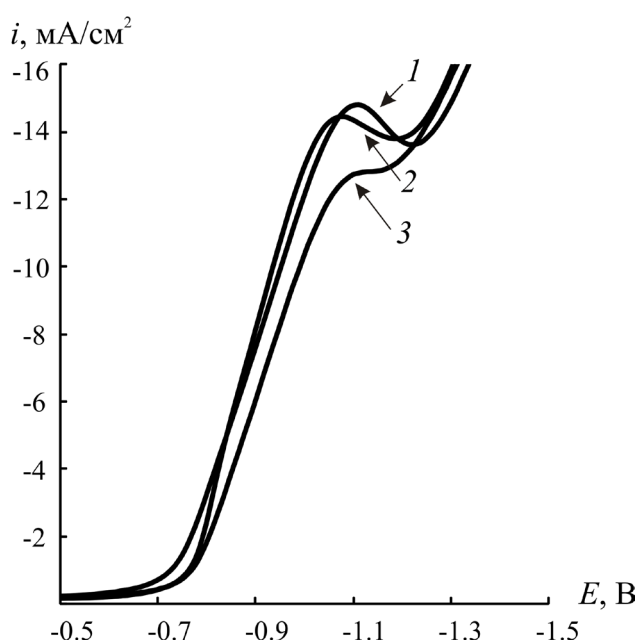


Рис. 1. Вольтамперные кривые, полученные из электролитов никелирования, содержащих различные аминокислоты: 1 — HGly; 2 — HAla; 3 — HSer; $C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$; $\nu = 0.05 \text{ B/c}$

Исследования влияния скорости сканирования потенциала и скорости вращения дискового электрода на параметры катодных вольтамперограмм проводили в электролитах, содержащих изомольные концентрации аминокислот ($C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$). Из данных, приведенных на рис. 2 видно, что во всех электролитах наблюдается рост тока пика (i_p) с увеличением скорости сканирования потенциала пропорционально $\nu^{0.5}$, что характерно для обратимых процессов, контролируемых как диффузией, так и стадией переноса заряда. Обращает внимание тот факт, что зависимости $i_p \sim \nu^{0.5}$ не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о вкладе побочной реакции выделения водорода (РВВ) в процесс осаждения никеля. Однако величина вклада РВВ в суммарный процесс невелика,

что позволяет пренебречь отклонениями в рассчитываемых параметрах и относить их к самой реакции электроосаждения никеля [1, 2].

Так значения скоростного критерия Семерано $X_\nu = \left(\frac{\partial \lg i_p}{\partial \lg \nu}\right)_C$ для растворов с глицином, аланином и серином составляют 0.35, 0.35 и 0.38 соответственно, что указывает на необратимость процесса восстановления ионов никеля в этих растворах [4]. Свидетельством в пользу контроля процесса стадией переноса заряда является смещение потенциала пика в исследуемых электролитах при увеличении скорости сканирования потенциала в отрицательную сторону и линейная зависимость его от $\lg \nu$ (рис. 2 — врезка).

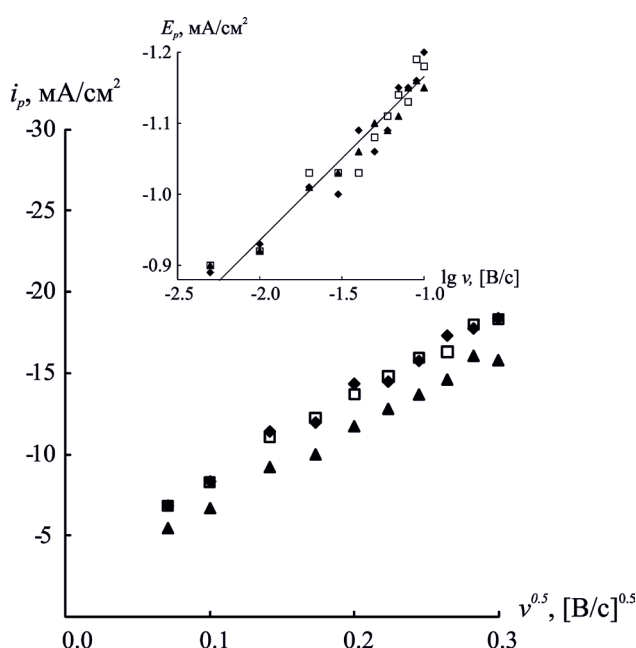


Рис. 2. Влияние скорости сканирования потенциала на плотность тока пика и потенциал пика (E_p) вольтамперограмм, полученных из электролитов никелирования, содержащих различные аминокислоты: (\square) — HGly; (\diamond) — HAla; (\blacktriangle) — HSer; $C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$

Для уточнения механизма процесса использовался метод вращающегося дискового электрода. На рис. 3 представлены зависимости тока от скорости вращения дискового электрода. На кривых можно выделить два участка. На участке ab в широком диапазоне скоростей вращения (2—17 об/с) наблюдается линейная зависимость $i_p \sim \omega^{1/2}$, свидетельствующая о наличии диффузионных ограничений. Вместе с тем, на участке bc при скоростях вращения дискового электрода (17—25 об/с), ток практически не зависит от скорости вращения электрода, что говорит о протекании процесса

в кинетическом режиме [4]. Таким образом, можно предположить, что электровосстановление ионов никеля протекает в режиме смешанной кинетики.

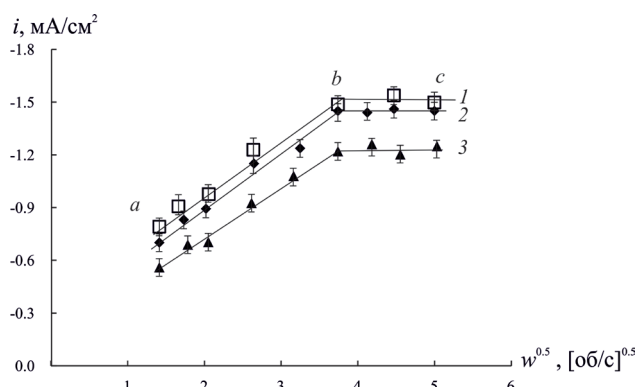


Рис. 3. Влияние скорости вращения дискового электрода на плотность тока вольтамперограмм, полученных из электролитов никелирования, содержащих различные аминокислоты: 1 — HGly; 2 — HAla; 3 — HSer; $C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$; $\nu = 0.05 \text{ B/c}$; $E = -0.60 \text{ V}$

Информацию о механизме процесса можно получить из анализа влияния концентрации аминокислоты $C(\text{HL})$ на параметры вольтамперных кривых. Зависимости величины тока пика (i_p) от концентрации аминокислоты приведены на рис. 4. Особенностью всех исследуемых систем является ускорение реакции в небольшом интервале концентраций 0.02..0.04 M. С увеличением концентрации скорость катодного процесса снижается. Прямой пропорциональности между скоростью процесса и концентрацией аминокислоты не наблюдается. В изменении потенциала пика также не удалось выявить определенной закономерности.

Значения концентрационного критерия Семerano $X_c = (\partial \lg i_p / \partial \lg C(\text{HL}))_v$ составляют -0.23 , -0.26 и -0.30 соответственно для электролитов с глицином, аланином, серином. Значения параметра $X_c < 1$ указывают на наличие адсорбционных осложнений процесса. Об этом же свидетельствует и быстрый рост отношения $i_p / C(\text{HL})$ при малых концентрациях кислот (рис. 4 — врезка).

Таким образом, на основании проведенного выше анализа можно предположить, что процесс восстановления ионов никеля из растворов с глицином, аланином, серином является необратимым и протекает в режиме смешанной кинетики, осложненной адсорбцией.

На основании экспериментальных зависимостей параметров вольтамперограмм от скорости

развертки потенциала был рассчитан коэффициент переноса заряда αn_α , используя уравнение [4]:

$$\alpha n_\alpha = -\frac{2.3RT}{F(\partial E_p / \partial \lg \nu)}, \quad (1)$$

Найдено, что коэффициенты αn_α составляют 0.26, 0.27 и 0.28 для электролитов с аланином, глицином и серином. Такие значения αn_α могут указывать на наличие процессов, осложняющих осаждение никеля, таких как адсорбция, химическая реакция и др.

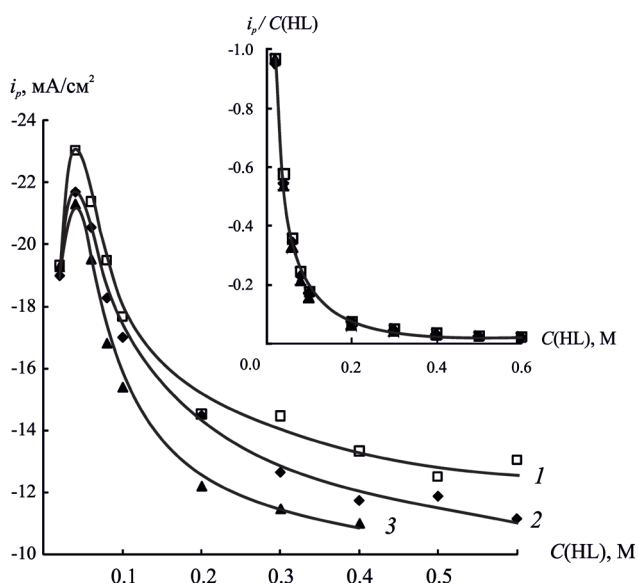


Рис. 4. Зависимости плотности катодного тока пика поляризационных кривых и параметра $i_p / C(\text{HL})$ (врезка) от концентрации аминокислот: 1 — HGly (\square); 2 — HAla (\diamond); 3 — HSer (\blacktriangle); ($\nu = 0.05 \text{ B/c}$)

Основное отличие исследуемых систем друг от друга проявляется в скорости процесса осаждения, которая уменьшается при переходе от глицинатного электролита к раствору с серином. Уменьшение скорости может быть связано с несколькими факторами. Одним из них является мера компактности аминокислот — чувствительный индикатор асимметрии формы молекулы, который может влиять на их адсорбционные характеристики. В работе [5] показано, что в ряду $\text{HGly} \leq \text{HAla} < \text{HSer}$ значение указанной величины увеличивается, что коррелирует с изменением скорости процесса осаждения в исследуемых электролитах, т. е. чем больше фактор компактности, тем меньше скорость осаждения никеля. Поскольку процесс осложнен стадией адсорбции, то различные адсорбционные свой-

ства аминокислот влияют на скорость процесса. Известно, что все исследуемые аминокислоты могут адсорбироваться на поверхности электрода бидентатно (через один атом кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы) или тридентатно (через два атома кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы) в зависимости от структуры, предварительной подготовки подложки и температуры среды [6—11]. При этом только серин способен к образованию дополнительных водородных связей $\text{OH}\cdots\text{OH}$, а также октамерных нестабильных кластеров на поверхности электрода [10—11], что может приводить к увеличению его адсорбции.

Основным фактором, влияющим на скорость электроосаждения никеля, является состав и прочность комплексов, образующихся в растворах. Со всеми используемыми аминокислотами никель образует комплексы различного состава и прочности. Так в растворах, помимо аквакомплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, присутствуют частицы с анионами аминокислот¹: $[\text{NiL}]^+$, $[\text{NiL}_2]^0$, $[\text{NiL}_3]^-$ — для электролитов с глицином, аланином и серином. Все образующиеся комплексы являются хелатными. Координация лиганда осуществляется по карбоксильной группе и аминогруппе [12—13].

Определить области преобладания того или иного вида комплексных частиц можно с помощью термодинамического анализа ионных равновесий, реализующихся в данных электролитах (табл. 1). Термодинамический анализ проведен с использованием уравнений материального баланса по ионам никеля и лигандов, протонного равновесия и условия электронейтральности по стандартной процедуре, описанной в [14].

Полученные распределительные диаграммы для исследуемых систем показаны на рис. 5, откуда видно, что при $C(\text{HL}) < 0.08 \text{ M}$ в растворах с глицином и серином и при $C(\text{HL}) < 0.10 \text{ M}$ в растворе с аланином преобладают аквакомплексы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Отметим, что доли аквакомплексов никеля ($X_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}$) при $C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$ составля-

ют 0.212, 0.155, 0.093 в растворах с HGly, HAla и HSer соответственно. Эти значения коррелируют со снижением скорости осаждения никеля на вольтамперных кривых (рис. 1). В интервале концентраций $0.08 \text{ M} < C(\text{HGly}) < 0.50 \text{ M}$ ионы никеля в основном находятся в виде монолигандных ча-

стиц с глицином (рис. 5а), а при $C(\text{HGly}) > 0.50 \text{ M}$ — билигандных. В электролите с серином область преобладания комплексов $[\text{NiSer}]^+$ уже и составляет $0.08 \text{ M} < C(\text{HSer}) < 0.30 \text{ M}$ (рис. 5в). В аланинатых растворах поле доминирования частиц никеля с одним анионом аминокислоты практически незаметно и при $C(\text{HAla}) > 0.10 \text{ M}$ происходит резкое накопление частиц $[\text{NiAla}_2]^0$ (рис. 5б).

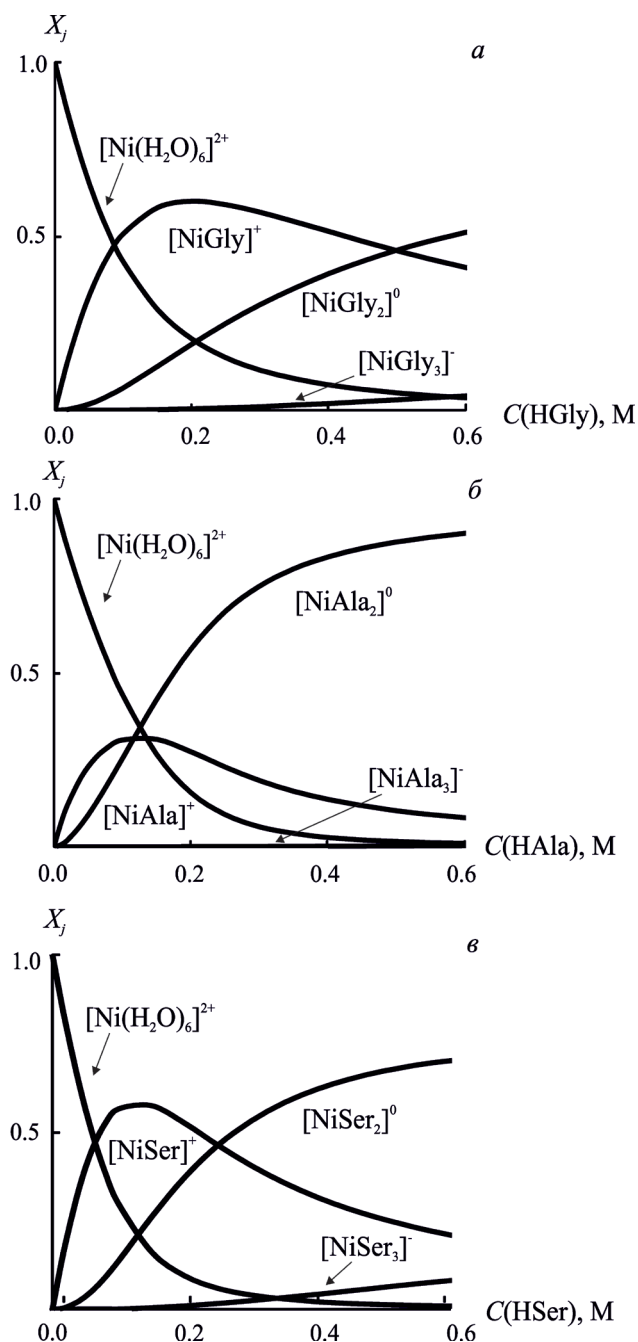


Рис. 5. Зависимости долей комплексов никеля в электролитах состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + y \text{ M HL}$ (pH 5.5) от концентрации аминокислот: а — HGly; б — HAla; в — HSer

¹ Для простоты мы здесь не указываем молекулы воды, входящие в состав всех комплексов.

Таблица 1. Константы ионных равновесий в электролитах никелирования с различными аминокислотами [12, 13]

Электролит	Равновесие	lg K	Равновесие	lg β
С участием ионов Gly ⁻	H ⁺ + Gly ⁻ ⇌ HGly H ⁺ + HGly ⁺ ⇌ H ₂ Gly ⁺	9.72 2.56	Ni ²⁺ + Gly ⁻ ⇌ [NiGly] ⁺ Ni ²⁺ + 2Gly ⁻ ⇌ [NiGly ₂] ⁰ Ni ²⁺ + 3Gly ⁻ ⇌ [NiGly ₃] ⁻	5.87 10.54 14.26
С участием ионов Ala ⁻	H ⁺ + Ala ⁻ ⇌ HAla H ⁺ + HAla ⇌ H ₂ Ala ⁺	9.87 2.34	Ni ²⁺ + Ala ⁻ ⇌ [NiAla] ⁺ Ni ²⁺ + 2Ala ⁻ ⇌ [NiAla ₂] ⁰ Ni ²⁺ + 3Ala ⁻ ⇌ [NiAla ₃] ⁻	5.41 9.89 12.99
С участием ионов Ser ⁻	H ⁺ + Ser ⁻ ⇌ HSer H ⁺ + HSer ⇌ H ₂ Ser ⁺	9.05 2.10	Ni ²⁺ + Ser ⁻ ⇌ [NiSer] ⁺ Ni ²⁺ + 2Ser ⁻ ⇌ [NiSer ₂] ⁰ Ni ²⁺ + 3Ser ⁻ ⇌ [NiSer ₃] ⁻	5.32 8.40 12.70

Равновесный состав исследуемых электролитов можно так же количественно охарактеризовать с помощью функции Бьеррума, которая представляет собой среднее координационное число ионов металла в растворе:

$$\bar{n} = \frac{[L^-] \cdot \partial \Phi(L) / \partial [L^-]}{\Phi(L)}, \quad (2)$$

где $\Phi(L) = 1 + \sum_m m \cdot \beta_m [L^-]^m$ — функция, характеризующая глубину протекания комплексообразования в данной системе; β_m — константа устойчивости комплекса; $m = 1, 2, 3$. Значения функции Бьеррума для различных концентраций кислот представлены в табл. 2. В исследуемом диапазоне концентраций величина \bar{n} изменяется от 0 до 2 с ростом C (HL). Причем в ряду HGly — HSer — HAla происходит более быстрое накопление билигандных частиц.

Сложность ионного состава исследуемых электролитов ставит вопрос о природе электроактивного комплекса. Для ответа мы воспользовались подходом, предложенным авторами [15]. Он основан на расчете среднего координационного числа по разряжающемуся иону k из экспериментальных зависимостей стационарного потенциала рабочего электрода и плотности тока при постоянном потенциале $i_{(-)}$ от концентрации лиганда по уравнению:

$$\bar{k} = \frac{\partial \ln i_{(-)}}{\partial \ln [L^-]} + \frac{\partial \ln \Phi(L)}{\partial \ln [L^-]} + \frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \cdot \frac{\partial E_{st}}{\partial \ln [L^-]} \quad (3)$$

и сопоставлении полученных зависимостей $\bar{k} = f(C_L)$ и $\bar{n} = f(C_L)$. Значения параметра \bar{k} ,

найденные для различных концентраций исследуемых кислот, приведены в табл. 2. Из ее анализа следует, что величины \bar{n} и \bar{k} практически совпадают. Этот факт говорит о том, на электроде разряжаются те же частицы, которые находятся в объеме электролита или в прикатодном слое.

Таблица 2. Среднее координационное число ионов металла в растворе (\bar{n}) и среднее координационное число по разряжающемуся иону (\bar{k}) в электролитах с различными аминокислотами.

C (HL), М	HGly		HAla		HSer	
	\bar{n}	\bar{k}	\bar{n}	\bar{k}	\bar{n}	\bar{k}
0.02	0.16	0.12	0.16	0.14	0.20	0.12
0.04	0.30	0.31	0.33	0.37	0.39	0.39
0.06	0.43	0.44	0.50	0.54	0.56	0.57
0.08	0.54	0.56	0.66	0.71	0.71	0.74
0.10	0.64	0.67	0.82	0.87	0.84	0.88
0.20	0.99	0.91	1.42	1.25	1.30	1.17
0.30	1.21	1.23	1.70	1.70	1.54	1.53
0.40	1.36	1.43	1.81	1.89	1.68	1.72
0.50	1.47	1.44	1.87	1.97	—*	—*
0.60	1.56	1.67	1.90	2.00	—*	—*

* — ограниченная растворимость серина

Однако, несмотря на то, что все частицы в исследуемых электролитах являются электроактивными, их вклад в скорость электроосаждения никеля, скорее всего, будет разным, поскольку константы устойчивости комплексов различаются. Для оценки вклада различных комплексных ионов в скорость процесса разряда экспериментальные данные по изменению плотности тока пика (i_p) и потенциала пика (E_p) в зависимости от концентрации ионов никеля и аминокислот сопоставляли с величинами равновесных концентраций комплексов никеля, рассчитанными на основании термодинамического анализа ионных равновесий. Было установлено, что наиболее четкие корреляции параметров поляризационных кривых удается получить с концентрацией свободных ионов никеля (аквакомплексов). При этом с ростом концентрации $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ плотность тока пика увеличивается, а сам пик сдвигается в область более отрицательных потенциалов (рис. 6). Увеличение концентрации нейтральных и отрицательно заряженных комплексов никеля приводит к снижению плотности тока пика и смещению потенциала пика в положительном направлении.

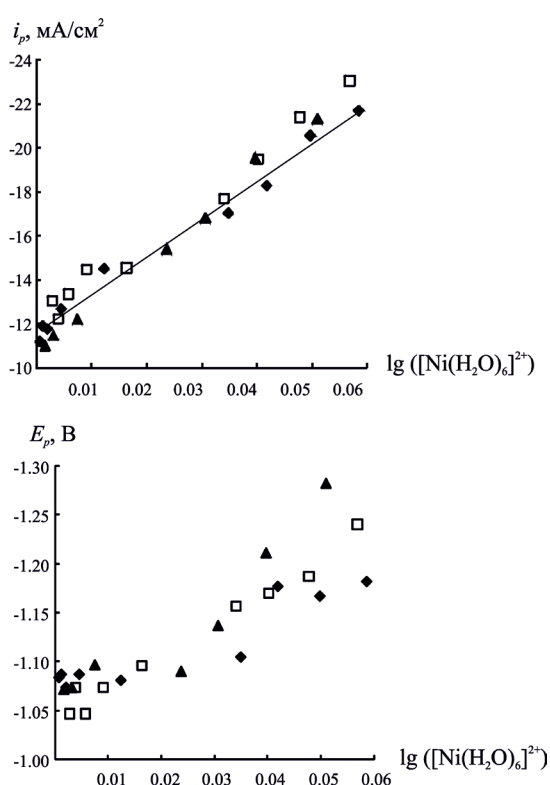


Рис. 6. Зависимости плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) от концентрации аквакомплексов никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в электролитах с различными аминокислотами: HGly — (□); HAla — (◆); HSer — (▲)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что скорость электроосаждения никеля из растворов с глицином, α-аланином и серином снижается с увеличением компактности молекул аминокислот, их адсорбционной способностью и уменьшением доли аквакомплексов в исследуемых растворах. Предложена схема возможного механизма процесса восстановления ионов никеля из электролитов с аминокислотами, согласно которой осаждение никеля является необратимым и протекает в режиме смешанной кинетики, осложненной адсорбцией. Выявлено, что в разряде принимают участие все комплексные частицы, присутствующие в растворе, однако, именно аквакомплексы никеля вносят основной вклад в скорость разряда, что может быть обусловлено их меньшей устойчивостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соцкая Н. В., Долгих О. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 5. С. 514. (Sotskaya N. V., Dolgikh O. V. // Protection of metals. 2008. V. 44. № 5. P. 479.)
2. Долгих О. В., Соцкая Н. В., Ву Тхи Зуен и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 6. С. 636. (Dolgikh O. V., Sotskaya N. V., Vu Thi Duyen, Kotlyarova E. A., Agapov B. L. // Protection of metals and physical chemistry of surface. 2009. V. 45. № 6. P. 718.)
3. Иванов С. В., Герасимова О. О. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 510.
4. Bard A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. Inc. 2001. P. 833.
5. Кондратьев М. С., Самченко А. А., Комаров В. М. и др. // МКО. 2005. Т. 3. С. 899—915.
6. Kanazawa K., Yoshida S., Taninaka A. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. № 7. P. 6153.
7. Kang. J. — H., Toomes R. L., Polcik M. et al. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 13. P. 6059.
8. Zhao X., Gai Z., Zhao R. G. et al. // Surf. Sci. 1999. V. 424. P. L347.
9. Iwai H., Tobisawa M., Emori A. et al. // Surf. Sci. 2005. V. 574. P. 214.
10. Barlow S. M., Raval R. // Surface science reports. 2003. V. 50. P. 201.
11. Iwai H., Emori A., Egava C. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1670.
12. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов [New handbook of chemist and technologist. Chemical equilibrium. Solution properties]. С. — Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. С. 103.
13. Berthon G. // Pure&Appl. Chem. 1995. V. 67. № 7. P. 1117.

14. *Батлер Д. Н.* Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. С. 446. (Butler J. N. *Ionic equilibrium: a mathematical approach*. Addison-Wesley, 1964. P. 547.)

15. *Никитенко В. Н., Литовченко К. И., Кублановский В. С.* // Украинский химический журнал. 1987. Т. 53. № 3. С. 265.

Соцкая Надежда Васильевна — к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Sotskaya Nadezhda V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Долгих Ольга Валериевна — к. х. н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: dov@chem.vsu.ru

Dolgikh Olga V. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: dov@chem.vsu.ru

Сапронова Людмила Викторовна — аспирантка 2-го года обучения кафедры физической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: lynatikk@gmail.com

Sapronova Lyudmila V. — postgraduate student of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: lynatikk@gmail.com

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОС-ГИДРИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y\text{:Si}$

© 2013 П. В. Середин¹, И. Н. Арсентьев², Tatiana Prutskij³, Monika Rinke⁴

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

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

³Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Privada 17 Norte, No 3417, Col San Miguel
Huyeotlipan, 72050, Puebla, Pue., Mexico
e-mail: prutskiy@yahoo.com

⁴Karlsruhe Nano Micro Facility H. — von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Поступила в редакцию 03.04.2013 г.

Аннотация. Методами Рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии изучены МОС-гидридные эпитаксиальные гетероструктуры на основе тройных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученные в области составов с $x \sim 0.20$ — 0.50 и легированные высокими концентрациями фосфора и кремния.

Введение фосфора и кремния в тройной твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ приводит к образованию пятикомпонентных твердых растворов. Введение кремния в твердые растворы с концентрацией ~ 0.01 ат.% приводит к образованию в структуре глубоких уровней — DX центров, появление которых коренным образом сказывается на энергетических характеристиках полученных материалов.

Ключевые слова: эпитаксиальные гетероструктуры, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, Рамановская спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее востребованным материалом для изготовления квантово-размерных структур являются твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, имеющие достаточно близкий параметр решетки к GaAs, который используется в качестве подложки, в виду чего гетеропара $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ имеет минимальную плотность дислокаций несоответствия вблизи гетерограницы [1, 2]. Легирование твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ примесными атомами позволяет легко управлять типом проводимости и электросопротивлением в гетероструктуре и позволяет создавать гетеропереходы с различными разрывами зон на границе.

Однако твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ имеют ряд недостатков, к которым можно отнести высокую реакционную способность и реактивность атомов алюминия с кислородом, возрастающую с ростом концентрации атомов алюминия в металлической подрешетке.

Конкурентоспособными по отношению к твердым растворам $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ для конструирования и производства оптоэлектронных компонент на GaAs являются тройные твердые растворы на основе A_3B_5 , такие как $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, а также четверные твердые растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ [3—8].

Еще одной реальной альтернативой системе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ может оказаться система твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$. На сегодняшний день уже показано, что введение малых концентраций фосфора в слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ позволяет получить гетероструктуры с минимальными внутренними напряжениями кристаллических решеток, а также обеспечить лучший отвод тепла при высоких токах накачки и, как следствие, увеличить выходную мощность лазерного диода на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ [9, 10]. Кроме того, как уже было показано нами ранее, легирование твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ высокими концентрациями кремния ведет к обра-

зованию четверных твердых растворов $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$ и позволяет управлять рядом электрооптических и электрических свойств. При этом кремний встраивается в твердые растворы $Al_xGa_{1-x}As$, в виде глубокого донора, называемого DX-центром с особыми свойствами. На глубоких уровнях — DX-центрах — может накапливаться заряд, способный изменить потенциальный рельеф гетероструктуры. Вследствие этого проводимость гетероструктуры определяется за счет эффектов, связанных с перезарядкой глубоких уровней, а также эффектов остаточной положительно и отрицательной фотопроводимости [11—13]. Все это делает такие твердые растворы высокоперспективными материалами для изготовления оптических преобразователей, гетеролазеров, детекторов.

Легированием твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ примесными атомами меньших размеров — кремнием и фосфором должно позволить достичь контролируемого управления рядом электрооптических и электрических свойств. Поэтому целью нашей работы стало исследование структурных и оптических свойств многокомпонентных твердых растворов на основе $Al_xGa_{1-x}As$, легированного фосфором и кремнием.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эпитаксиальные гетероструктуры на основе твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ с толщиной ~ 2 мкм были получены методом МОС-гидридной эпитаксии на установке EMCORE GS 3/100 в вертикальном реакторе с высокой скоростью вращения подложкодержателя на GaAs (100). Технологические характеристики исследованных образцов

приведены в табл. 1. Часть твердых растворов была легирована кремнием. В табл. 1 также указаны поток легирующей примеси в реактор, которая состоит из 0.05 % смеси моносилана в водороде. Концентрация носителей определялась с помощью эффекта Холла при комнатной температуре. Расчетное значение содержания фосфора в твердом растворе составляло величину в районе 1—2 %. Фосфор вводился в слой с целью предполагаемой компенсации объемных напряжений, которые вызываются слаборассогласованными по параметру решетки, но значительными по толщине (2 мкм) слоями $Al_xGa_{1-x}As$.

Спектры Рамановского рассеяния были получены на Рамановском микроскопе Renishaw 1000 с x50 NPlan объективом и возбуждением от аргонового лазера с длиной волны 514.5 нм. Энергия лазерного пучка не превышала 3 мВ.

Спектры фотолюминесценции гетероструктур были получены при комнатной температуре от поверхности образцов по стандартной методике на основе монохроматора TRIAX550 и охлаждаемого жидким азотом CCD детектора. Возбуждение спектров фотолюминесценции производили аргоновым лазером с длиной волны 514.5 нм. Для фокусировки на поверхности использовался 10× объектив.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ

Глубина проникновения лазерного излучения, а, следовательно, и эффективная глубина анализа

Таблица 1. Состав и условия роста гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$: Si.

Sample	Composition, x, y	T	Поток SiH ₄ см ³ /мин	Концентрация носителей, см ⁻³	As/P
EM2350	GaAs	800	-	3.6×10^{16}	-
EM2346	x~0.30	800	-	3.1×10^{16}	-
EM2438	x~0.25	700	10	3.4×10^{17}	-
EM2449	x~0.25	800	100	6.5×10^{17}	-
EM2342	x~0.40, 1-y~0.01—0.02	800	100	7.85×10^{17}	30
EM2343	x~0.40, 1-y~0.01—0.02	800	200	8.19×10^{17}	30
EM2355	x~0.50, 1-y~0.01—0.02	800	200	7.07×10^{17}	30
EM2356	x~0.50, 1-y~0.01—0.02	800	300	4.56×10^{17}	30

при Рамановском рассеянии может быть определена из соотношения $\lambda/2\pi k$, где k — коэффициент экстинкции. Для аргонового лазера с $\lambda=532$ нм при анализе системы AlGaAs такая глубина составляет приблизительно до 500 нм. Это дает право говорить о том, что используя данную длину волны лазера для Рамановского рассеяния, мы получим информацию лишь от слоя твердого раствора.

Согласно правилам отбора, получаемых из анализа тензоров Рамановского рассеяния [14] для кристаллов с алмазной структурой при обратном рассеянии от (100) поверхности, могут наблюдаться только LO фононы, а появления TO фононов запрещено.

На рис. 1 приведены спектры Рамановского рассеяния в геометрии $x(y, z)\bar{x}$ для анализируемых образцов, скомпонованные для удобства в подгруппах: рис. 1a — спектр гомоэпитаксиальной структуры; рис. 1b — спектры гетероструктур на основе тройного AlGaAs или четверного AlGaAsSi твердого раствора; рис. 1c — спектры гетероструктур на основе пятикомпонентных твердых растворов AlGaAsPSi.

Как видно из полученных результатов, в спектрах гетероструктур присутствуют все основные колебания, характерные для конкретного типа гетероструктуры (частоты колебаний представлены в табл. 2). Так, приведенный на рис. 1a Рамановский спектр гомоэпитаксиальной структуры GaAs/GaAs (100) (образец EM2350), содержит высокоинтенсивный продольный оптический фонон LO (Γ), локализованный ~ 293 cm^{-1} . Полученные экспериментальные данные, в том числе и форма спектра для гомоэпитаксиального образца свидетельствуют о бездислокационном механизме такого типа роста и отличном структурном качестве пленки.

Рамановские спектры гетероструктур EM2346, EM2438 и EM2449 (рис. 1b) содержат продольные LO и поперечные TO оптические фононные моды GaAs и AlAs в точке (Γ), локализованные около ~ 267 cm^{-1} и ~ 380 cm^{-1} соответственно. Следует отметить, что в Рамановском спектре гетероструктуры EM2449, твердый раствор которой легирован кремнием с высокой концентрацией, интенсивность поперечной TO моды колебаний GaAs (запрещенной правилами отбора, но присутствующей в спектре) выше, чем разрешенной продольной LO. Скорее всего, это является следствием нарушений симметрии кристаллической решетки у эпитаксиальной пленки вследствие ее легирования.

Основными колебаниями, присутствующими в спектрах Рамановского рассеяния гетероструктур

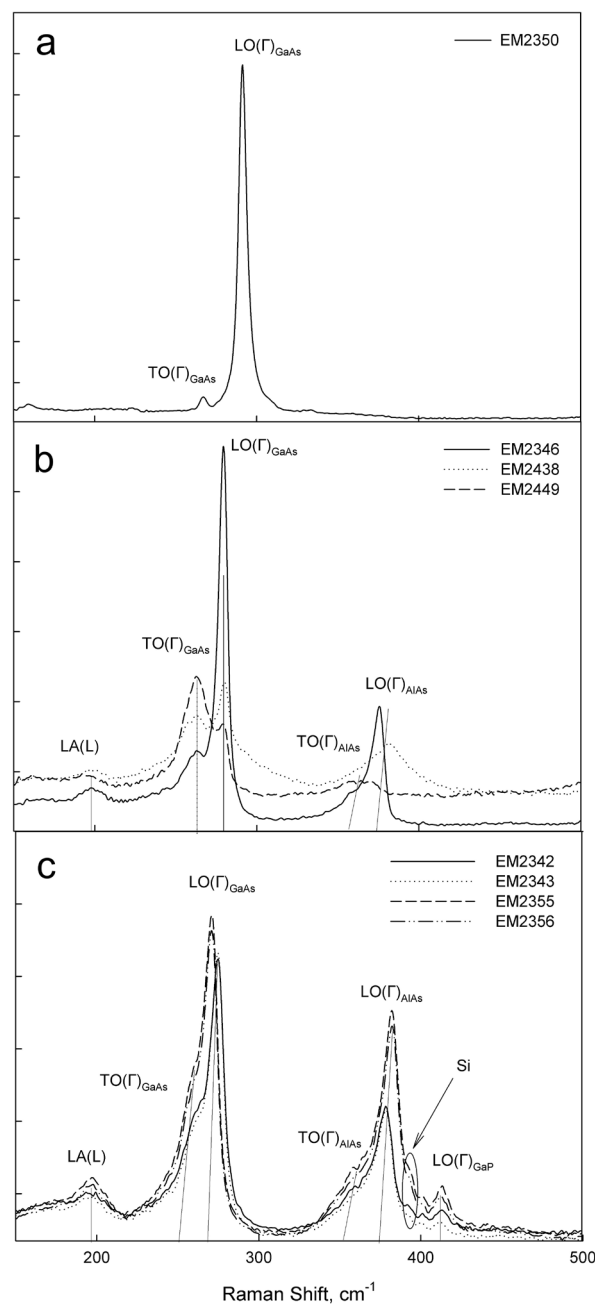


Рис. 1. Спектры Рамановского рассеяния гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}\text{:Si}/\text{GaAs}$ (100)

на основе пятикомпонентных твердых растворов AlGaAsPSi, являются продольные (разрешенные) и поперечные (запрещенные) оптические колебания GaAs и AlAs, а также продольная мода GaP.

Эксперимент показывает, что во всех спектрах Рамановского рассеяния изученных гетероструктур помимо основных присутствует ряд дополнительных мод. К этим колебаниям можно отнести моду с частотой ~ 190 cm^{-1} , появление которой обусловлено возникновением продольного акустического фонона LA, локализованного в точке (L) зоны

Таблица 2. Частоты активных мод в спектрах Рамановского рассеяния

Образец	GaAs ω_{LO}/ω_{TO} , cm^{-1}	AlAs ω_{LO}/ω_{TO} , cm^{-1}	GaP $\omega_{LO,-1}$ cm^{-1}	$\omega_{LA(L)}$, cm^{-1}	Si-like cm^{-1}
EM2350 GaAs	291/267	-	-	-	-
EM2346 $Al_{0.26}Ga_{0.74}As$	279/263	376/358	-	197	-
EM2438 $Al_{0.22}Ga_{0.78}As:Si(10^{-5})$	278/262	360	-	197	-
EM2449 $(Al_{0.20}Ga_{0.80}As)_{0.999}Si_{0.001}$	279/263	379	-	196	-
EM2342 $Al_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.9999}P_{0.0001}:Si(10^{-5})$	281/263	373/359	413	198	-
EM2343 $(Al_{0.33}Ga_{0.67}As_{0.995}P_{0.005})_{0.9997}Si_{0.0003}$	276/263	377/360	411	196	392
EM2355 $(Al_{0.426}Ga_{0.574}As_{0.975}P_{0.025})_{0.999}Si_{0.001}$	274/263	378/356	413	196	393
EM2356 $(Al_{0.43}Ga_{0.57}As_{0.977}P_{0.023})_{0.997}Si_{0.003}$	271/263	382/356	412	197	392

Бриллюэна. Появление продольных акустических фононов LA (L), скорее всего, вызвано возникновением структурного беспорядка при замещении атомов в металлической и неметаллической подрешетке [15].

Спектры Рамановского рассеяния гетероструктур с высокой концентрацией кремния в твердом растворе содержат дополнительную моду, локализованную в области $\sim 400\text{ см}^{-1}$. В соответствии с результатами наших предыдущих работ [9, 10], появление колебаний с частотами близкими к 390 см^{-1} связано с тем, что атомы кремния Si занимают места в металлической подрешетке Si_{Ga} или Si_{Al} , т. е. появляется связь Si — As. Из полученных результатов хорошо видно, что интенсивность дополнительной моды зависит от начального потока источника кремния — силана и температуры подложкодержателя в процессе роста. Чем больше поток силана и ниже температура, тем выше концентрация кремния в пятикомпонентном твердом растворе. Эти данные согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований, а также результатами наших предыдущих работ, посвященных изучению твердых растворов AlGaAs: Si.

Рамановский сдвиг основных активных оптических мод в спектрах гетероструктур зависит от соотношения атомов в металлической и неметаллической подрешетках твердого раствора. А что касается значений частот основных активных мод GaAs, AlAs и GaP, то они достаточно хорошо согласуются с результатами исследований [16, 17] тройных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Al_xGa_{1-x}P$ методами Рамановского рассеяния.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Изменение состава и стехиометрии твердых растворов, в том числе пятикомпонентных в случае образования глубоких уровней и более сложных дефектов и комплексов в твердом растворе, сопровождается разрывом связи донор-кристалл и смещением атома донора, изменением длин связей в кристаллической решетке. Все вышеперечисленные изменения в твердом растворе должны проявиться в энергетических характеристиках материала и найти отражение в спектрах фотолюминесценции.

Известно, что информацию о значении ширины запрещенной зоны в оптической спектро-

скопии дает спектр фундаментального поглощения. Спектры же люминесценции содержат существенно более специфическую информацию о каналах излучательного распада электронных возбуждений. Лишь только спектр краевого излучения дает информацию о значении ширины запрещенной зоны. Однако получить спектр краевого излучения для гетероструктур — практически сложное занятие, и фотолюминесценция есть более удобный и упрощенный механизм для этого. Положение максимума в спектрах фотолюминесценции и анализ исходной технологической информации и данных рентгеноструктурного анализа позволяет рассчитать энергии, соответствующие компонентам квантоворазмерных гетероструктур.

Спектры фотолюминесценции некоторых из исследуемых образцов, приведенные на рис. 2, были получены при комнатной температуре в области 1.3—2.0 эВ с возбуждением от аргонового лазера с длиной волны $\lambda=514.5$ нм. Как видно из экспериментальных данных, эмиссия от гомоэпитаксиального образца GaAs/GaAs (EM2350) представляет собой высокоинтенсивный пик с энергией $E_g=1.43$ эВ, что отлично согласуется с литературными данными для арсенида галлия. Спектр фотолюминесценции образца EM2346, являющийся классической гетероструктурой $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{As}/\text{GaAs}$ (100), содержит две эмиссионные полосы с энергиями, локализованными около $E_1 \sim 1.43$ эВ и $E_2 = 1.81$ эВ, совпадающим по своим положениям с люминесценцией от подложки и твердого раствора. Наибольший интерес представляют собой спектры фотолюминесценции от образцов EM2449, EM2342 и EM2355, которые представляют собой гетероструктуры на основе многокомпонентных твердых растворов. В спектрах фотолюминесценции этих образцов присутствует высокоинтенсивная широкая эмиссионная полоса, расположенная в области с энергией $E \sim 1.3$ —1.65 эВ, и имеющая ряд особенностей в виде плечей. Кроме того, в спектрах гетероструктур EM2449 и EM2342 присутствует низкоинтенсивная эмиссия, сдвинутая в высокоэнергетическую область. Энергии эмиссионных пиков в спектрах фотолюминесценции исследованных гетероструктур приведены в табл. 3.

На основе линейной интерполяционной схемы для закона Вегарда пятикомпонентного твердого раствора $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z$ [3, 5] можем записать зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации атомов в твердом растворе.

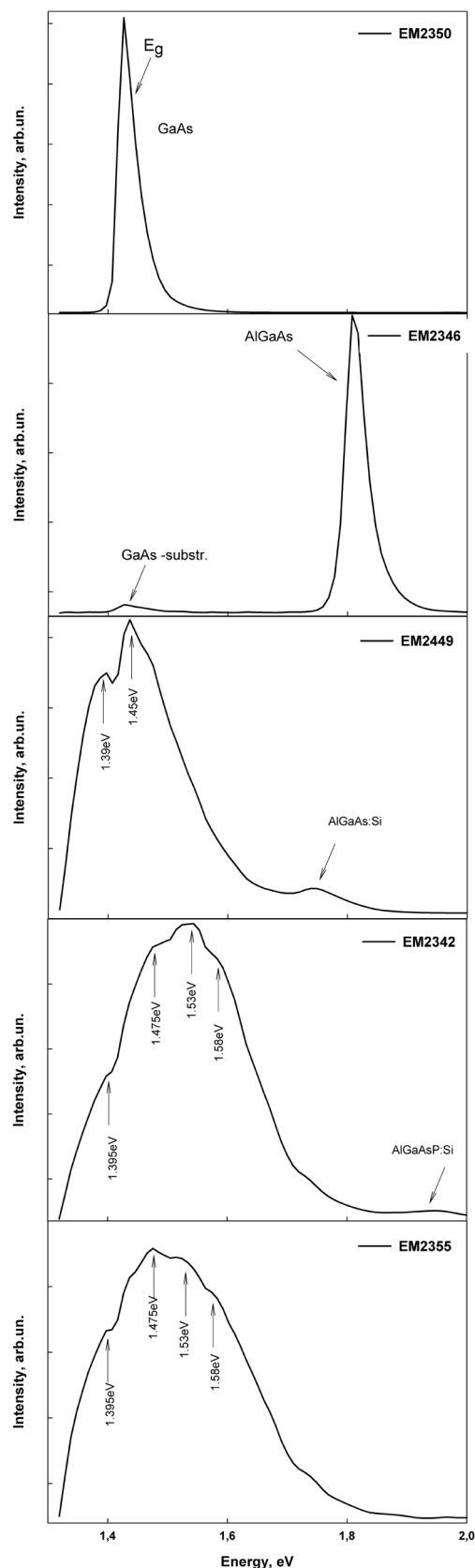


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}\text{:Si}/\text{GaAs}$ (100), полученные при комнатной температуре

Таблица 3. Энергии пиков эмиссии в спектрах фотолуминесценции гетероструктур на основе твердых растворов AlGaAsP:Si.

	Эмиссионные полосы, eV ±0.01 eV					TP AlGaAsPSi
	GaAs	Глубокие уровни				
EM2350	1.43	-	-	-	-	
EM2346	1.43	-	-	-	-	1.81
EM2449		1.39	1.45	-	-	1.74
EM2342		1.40	1.48	1.53	1.58	1.94
EM2355		1.40	1.48	1.53	1.58	-

$$\begin{aligned}
 E_{g(A_l_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z} &= \\
 &= E_{g_{Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y}}(1-z) + E_{g_{diamond}}z = \\
 &= (E_{g_{Al_xGa_{1-x}P}} + E_{g_{Al_xGa_{1-x}As}}(1-y)) \times \\
 &\quad \times (1-z) + E_{g_{diamond}}z
 \end{aligned} \tag{1}$$

Учитывая, что рост пятикомпонентных эпитаксиальных пленок был выполнен путем легирования тройных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ (с $x < 45$ ат.%) малыми концентрациями фосфора и кремния, можем записать зависимость ширины запрещенной зоны $Al_xGa_{1-x}As$ от концентрации в соответствии с [18]:

$$E_{g_{Al_xGa_{1-x}As}} = 1.43 + 1.707x - 1.437x^2 + 1.31x^3 \tag{2}$$

Для твердого раствора $Al_xGa_{1-x}P$ зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации имеет вид:

$$E_{g_{Al_xGa_{1-x}P}} = 2.261 + 0.219x \tag{3}$$

Таким образом, для пятикомпонентной системы зависимость ширины запрещенной зоны от концентраций атомов может быть записано как:

$$\begin{aligned}
 E_{g(A_l_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z} &= ((2.261 + 0.219x)y + \\
 &+ (1.43 + 1.707x - 1.437x^2 + 1.31x^3) \times \\
 &\quad \times (1-y))(1-z) + 15.3z
 \end{aligned} \tag{4}$$

Величина ширины запрещенной зоны алмаза $E_{g_{diamond}}=15.3$ эВ была взята из [18].

Используя соотношение (4) для $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$, можем определить энергии эмиссий $E_g(x, y, z)$ в спектрах фотолуминесценции, соответствующие ширинам запрещенных зон твер-

дых растворов. Расчет показывает, что с высокой степенью вероятности сдвинутая в высокоэнергетическую область низкоинтенсивная эмиссия в спектрах образцов EM2449 и EM2342 принадлежит к краевому излучению многокомпонентных твердых растворов $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$ этих гетероструктур.

В нашей предыдущей работе [13], посвященной исследованиям высоколегированных гетероструктур на основе четверных твердых растворов $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$, было показано, что при уровне легирования кремния $n_{Si} \sim 0.1$ ат.% в структуре твердых растворов могут возникать глубокие уровни — DX-центры, которые расположены ниже потолка зоны проводимости на величину порядка 500 мэВ. Также нам удалось показать, что в спектрах фотолуминесценции гетероструктур, легированных высокими концентрациями кремния, происходит гашение основных экситонных полос, что связано как с образованием глубоких уровней, оптические переходы с которых более выгодны, чем переход зона — зона (т. е. возникновение основной экситонной полосы фотолуминесценции), а также и с тем фактом, что тетрагональное сжатие в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$ должно привести к изменению зонной структуры [19].

Исходя из полученных нами экспериментальных данных, в случае образования многокомпонентных твердых растворов с кремнием $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$ и $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$, выращенных на подложках GaAs (100), мы не только наблюдаем образование DX-центров, но и имеем высокую степень дисторсии у эпитаксиальной пленки в направлении роста (тетрагональные искажения), что приводит к изменению характера зонной структуры и отсутствию разрешенных для

твердых растворов оптических переходов зона — зона. Энергия оптической активации глубоких уровней, возникающих в многокомпонентных твердых растворах $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$, напрямую зависит от концентрации легирующей примеси — кремния и в соответствии с нашими расчетами лежит в пределах 350—400 мэВ.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совместный анализ экспериментальных данных, полученных методами высокоразрешающей рентгеновской дифракции, элементного микроанализа, Холловских измерений, выполненных в предыдущей нашей работе [20], а также результатов Рамановского рассеяния, фотолюминесцентной спектроскопии и расчетов на основе экспериментальных данных, позволяет сделать некоторые выводы о влиянии легирования фосфором и кремнием на структуру и оптические свойства исследованных гетероструктур.

Так исследования, выполненные методами высокоразрешающей рентгеновской дифракции, показали, что полученные твердые растворы растут когерентно на монокристаллической подложке и имеют хорошее структурное качество, что прослеживается по форме симметричных и асимметричных рефлексов в обратном пространстве. Изменения параметров кристаллической решетки пятикомпонентных твердых растворов $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$ от состава образца подчиняется введенному закону Вергарда для этой системы и хорошо прослеживается по положению основных разрешенных активных мод в Рамановских спектрах.

Введение фосфора и кремния в тройной твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$ в виде примеси с высокими концентрациями приводит к образованию пятикомпонентных твердых растворов. При этом кремний ведет себя и как амфотерная примесь, т. е. занимает регулярные узлы, как в металлической, так и неметаллической подрешетках. Помимо этого, введение кремния в твердые растворы с концентрацией ~0.01 ат.%. приводит к образованию в структуре глубоких уровней — DX центров, появление которых коренным образом сказывается на энергетических характеристиках полученных материалов. Так в спектрах фотолюминесценции происходит гашение основных эмиссионных полос вследствие того, что DX-центры образуют уровни в запрещенной зоне, оптические переходы с которых являются более выгодными.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 12-02-33040 и № 12-02-31003.

Работа частично поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

This work was partially supported by Notre Dame University Integrated Imaging Facility.

We acknowledge the Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF, www.kit.edu/knmf) of the Forschungszentrum Karlsruhe for provision of access to instruments at their laboratories.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферов Ж. И. // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 3—18.
2. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры [Пер. с англ. под ред. Л. Ченга, К. Плога] // М: Мир, 1989. 584 с.
3. Seredin P. V., Glotov A. V., Ternovaya V. E. et. al. // Semiconductors. 2011. V. 45. I. 11. P. 1433—1440.
4. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et. al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 267. P. 181—184/
5. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et. al. // Semiconductors. 2012. V. 46. № 6. P. 719—729.
6. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et. al. // Semiconductors. 2009. V. 43. № 12. P. 1610—1616.
7. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et. al. // Semiconductors. 2010. V. 44. № 2. P. 184—188.
8. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et. al. // Semiconductors. 2010. V. 44. № 8. P. 1106—1112.
9. Винокуров Д. А., Капитонов В. А., Лютецкий А. В. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. № 10. С. 1344—1348.
10. Мармалюк А. А., Ладугин М. А., Яроцкая И. В. и др. // Квант. электрон. 2012. Вып. 41 (1). С. 15.
11. Борисов В. И., Сабликов В. А., Борисова и др. // ФТП. 1999. Т. 33. № 1. С. 68—74.
12. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et. al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2010. V. 405. № 12. P. С. 2694—2696.
13. Seredin P. V., Glotov A. V., Ternovaya V. E. et. al. // Semiconductors. 2011. V. 45. № 4. P. 481—492.
14. Hayes W. and Loudon R.. Scattering of Light by Crystals. (John Wiley & Sons, New York, 1978).
15. Jusserand B. and Sapriel J. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 7194.
16. Lockwood D. J. and Wasilewski Z. R. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 155202.
17. Bour D. P., Shealy J. R., Ksendzov A. et. al. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 6456.
18. Yu. A. Goldberg. Handbook Series on Semiconductor Parameters / ed. by M. Levinshstein, S. Rumyantsev and M. Shur // World Scientific, London. 1999. V. 2. P. 1.
19. Laref S., Mec-abih S., Abbar B. et. al. // Physica B. 2007. V. 396. P. 169—176.
20. Середин П. В., Терновская В. Е., Глотов А. В. и др. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 10. С. 2047—2050.

Середин Павел Владимирович — д. ф.-м. н., с. н. с. кафедры ФТТ и НС, Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Арсентьев Иван Никитич — д. т. н., профессор, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, С-Петербург; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Tatiana Prutskij — доктор наук, Университет Пуэбла, Мексика, e-mail: prutskiy@yahoo.com

Monika Rinke — доктор наук, Центр нано и микро-технологий Технологического университета г. Карлсруэ, Германия

Seredin Pavel V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Arsentyev Ivan N. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Ioffe Physical and Technical Institute; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Tatiana Prutskij — Dr. Sci., Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Mexico, prutskiy@yahoo.com

Monika Rinke — Dr. Sci., Karlsruhe Nano Micro Facility H. — von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЛОИСТОЙ ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКЕ СОСТАВА $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$

© 2013 А. М. Солодуха, Г. С. Григорян

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: asn2@yandex.ru.

Поступила в редакцию 26.09.2013 г.

Аннотация. Методом импедансной спектроскопии в слабых электрических полях в диапазоне частот $0.4\text{—}10^3$ кГц исследованы диэлектрические свойства слоистой перовскитовой керамики состава $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$, относящегося к фазам Ауривиллиуса. Определена температура фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик. В данном частотном интервале установлено наличие двух релаксационных механизмов, для которых рассчитаны времена релаксации и энергии активации. Полученные данные сравниваются с результатами других авторов.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, керамика, кислородные вакансии.

ВВЕДЕНИЕ

Висмутсодержащие перовскитоподобные материалы со слоистой структурой привлекают внимание исследователей благодаря своим интересным физико-химическим свойствам и возможностью практического использования. Данные соединения образуют семейство фаз Ауривиллиуса с общей формулой $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, где координационное число металла А равно 12, а координационное число элемента В равно 6. Параметр m может принимать значения 1, 2, 3, 4... Такая структура представляет собой чередование слоев $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ с x перовскитовыми слоями $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ [1].

Исходным составом для наших исследований являлся титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, представляющий собой сегнетоэлектрический кристалл, для которого значение $m = 3$, а точка перехода из сегнетофазы в парафазу лежит вблизи 675°C [2]. В данном соединении ион Bi^{2+} находится в различных положениях: в слоях $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ и в перовскитовых фрагментах $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$.

На рис. 1 показана часть элементарной ячейки титаната висмута [2]. Из рисунка видно, что в перовскитовом слое ионы титана находятся в центрах кислородных октаэдров и имеют координационное число 6. Положению иона висмута в том же слое соответствует координационное число 12. Для получения керамики состава $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ необходимо в перовскитовом слое произвести частич-

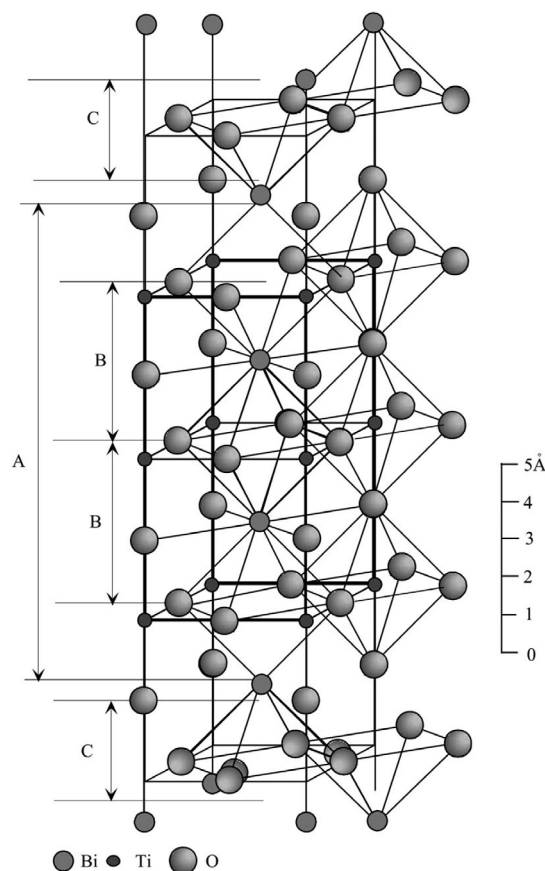


Рис. 1. Строение элементарной ячейки кристалла титаната висмута [2]

ную замену трехвалентных ионов висмута на двухвалентные ионы бария и четырехвалентных ионов титана на пентавалентные ионы ниобия. В этом случае закон сохранения заряда не нарушается, однако дополнительно следует учесть соотношение ионных радиусов. Так для Ba^{2+} ионный радиус равен 0.161 нм, что заметно больше ионного радиуса Bi^{3+} (0.117 нм). Аналогично, для Nb^{5+} ионный радиус равен 0.64 нм, а для Ti^{4+} — 0.605 нм. Это должно приводить к напряжению в решетке, которое может быть снято за счет образования вакансий кислорода, т. е. нарушению стехиометрии. В этом случае можно ожидать увеличения электрической проводимости и дополнительных поляризационных эффектов.

В данной работе методом импедансной спектроскопии мы провели исследования электрических свойств керамики $BaBi_3Ti_2NbO_{12}$. Образцы формировались в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2.5 мм. Electroды получали вжиганием серебряной пасты. Измерения проводили с помощью RLC-метра WK 4270 в диапазоне частот 400 Гц — 1 МГц. Амплитуда тестового сигнала составляла 0.1 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показана зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, измеренная на различных частотах тестового сигнала. Размытый максимум вблизи 540 К (который можно связать с фазовым переходом сегнетоэлектрик-параэлектрик) наблюдается на частоте 100 кГц, в то время как на низкой частоте имеет место монотонный рост. Такое поведение характерно для систем, в которых заметный вклад в поляризацию дают квазисвободные носители заряда. Кроме того, в области температур до максимума диэлектрической проницаемости дисперсия, практически, отсутствует. Аналогичное поведение наблюдалось нами для твердого раствора титаната бария-стронция [3]. Как в первом, так и во втором случае можно предполагать, что в сегнетоэлектрической фазе основной вклад в величину диэлектрической проницаемости дают осцилляции доменных стенок, обратное время релаксации которых гораздо меньше частоты тестового сигнала.

На рис. 3а показан годограф импеданса образца. Вид кривых для поликристаллических образцов предполагает наличие двух механизмов релаксации, один из которых описывает объемные свойства кристаллитов (зерен), а другой свойства межзеренных границ. Для сегнетоэлектрической керамики

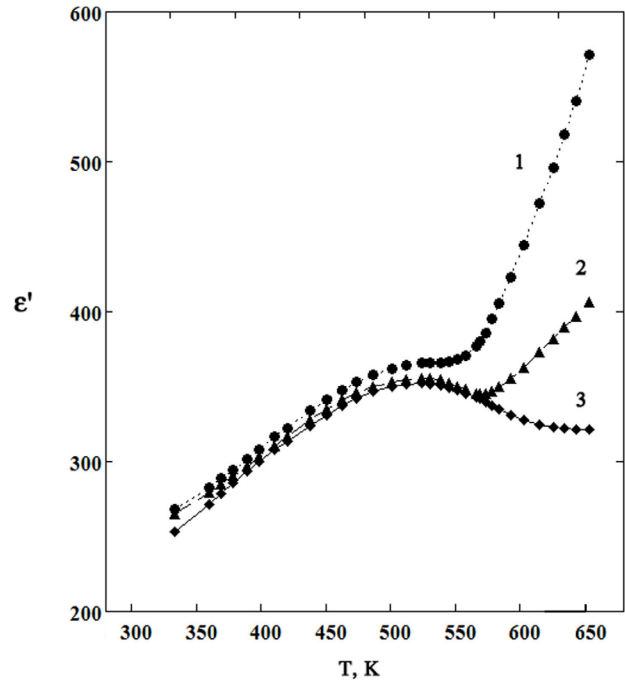


Рис. 2. Зависимость действительной компоненты диэлектрической проницаемости образца от температуры. Кривые 1, 2, 3 получены на частоте тестового сигнала 1, 10 и 100 кГц соответственно

наиболее вероятно, что высокочастотная область кривых соответствует объему зерен, а низкочастотная — межзеренным границам [4]. Если принять это предположение, то, ориентируясь на высокочастотную область, можно найти дугу окружности, которая позволит выбрать приемлемую формулу для описания релаксационного процесса. Как видно из рисунка, для нашего случая подходит дуга с центром ниже оси абсцисс. Тогда импеданс Z в комплексном виде представляется следующей формулой (аналог формулы Коула-Коула для ϵ^* — представления):

$$Z^* = Z' - iZ'' = \frac{R}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

где R — сопротивление цепи на постоянном токе, ω — циклическая частота тестового сигнала, τ — время релаксации, α — параметр, характеризующий степень корреляции между релаксаторами (для дебаевского отклика невзаимодействующих осцилляторов $\alpha = 0$).

Точка пересечения дуги с осью абсцисс позволяет найти величину R_G — сопротивление зерен при $\omega \rightarrow 0$.

Для области низких частот аналогичное построение не столь очевидно, т. к. эксперименталь-

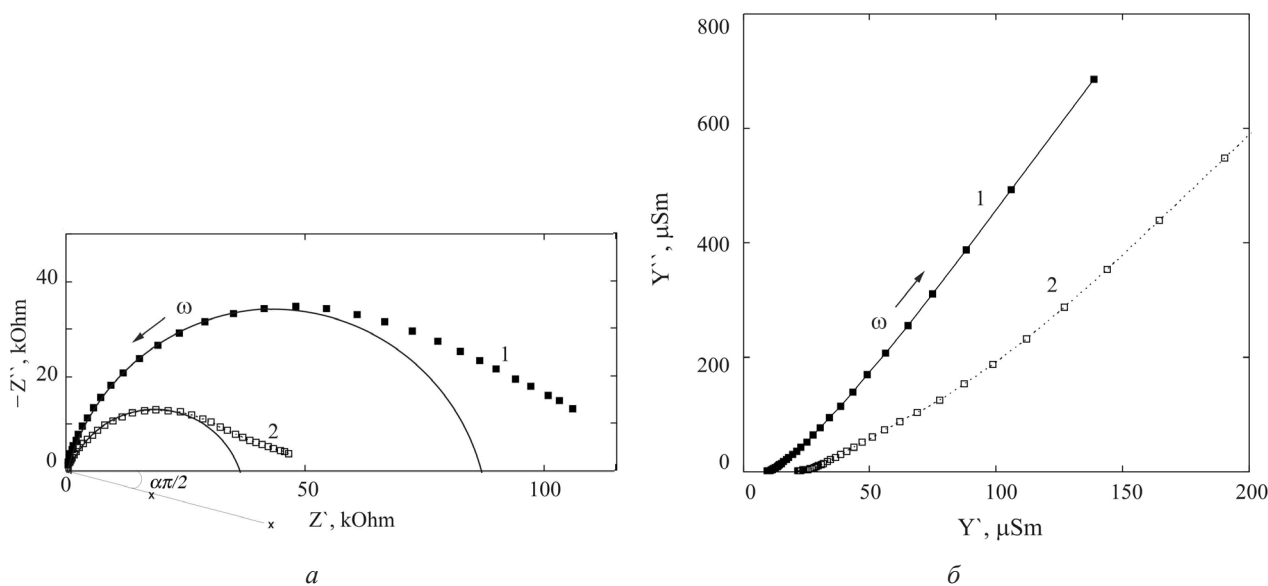


Рис. 3. Представление экспериментальных данных в комплексных плоскостях импеданса (а) и адмиттанса (б). Кривые получены при температурах 597 К (1) и 633 К (2)

ных точек недостаточно. Однако если найти точку пересечения экспериментальной кривой годографа с осью абсцисс $Z'(0)$, можно оценить величину сопротивления границ зерен на постоянном токе: $R_{ГВ} = Z'(0) - R_G$. Для этого воспользуемся представлением данных в комплексной плоскости адмиттанса Y^* (см. рис. 3б), т. к. в этом случае экстраполяцию провести легче, и определим Y'' при $\omega = 0$, т. е. $Z'(0) = 1/Y'(0)$.

Полагая, что кривые зависимости $Z''(\omega)$ соответствуют двум релаксационным процессам гауссовского типа, разделим каждую на два максимума, используя функцию Гаусса $y(x)$ (см. рис. 4):

$$y(x) = \frac{\exp(-(x-a)^2/2\sigma^2)}{\sqrt{2\pi}\sigma}, \quad (2)$$

где a — координата центра максимума, σ — среднее квадратичное отклонение нормального распределения, x — переменная.

Данная процедура проводилась с помощью математического пакета Origin Lab. Она дает возможность определить частоты, при которых наблюдаются максимумы мнимых компонент импеданса для зерна и межзеренных границ, что, в свою очередь, позволяет найти значения соответствующих времен релаксации.

Для дальнейшего анализа данных учтем, что

1) $\omega\tau = 1$ при значении частоты в максимуме $Z''(\omega)$;

2) $\alpha\pi/2$ — угол в радианах между радиусом и осью абсцисс (см. рис. 3а);

3) $\tau = \tau_0 \exp(U_r/kT)$, где τ_0 — параметр релаксационного процесса, характеризующий частоту колебаний ионов кристаллической решетки; U_r — энергия активации релаксационного процесса, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура;

4) $Y_{dc} = Y_0 \exp(-U_{dc}/kT)/T$ — зависимость ионной проводимости на постоянном токе от температуры, где Y_0 — константа, U_{dc} — энергия активации про-

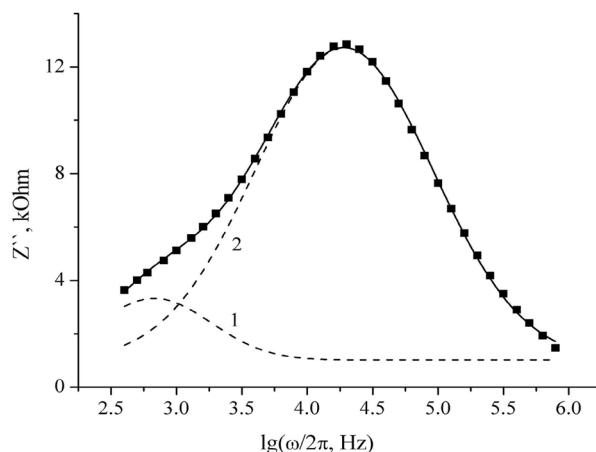


Рис. 4. Частотная зависимость мнимой компоненты импеданса образца (сплошная кривая), представленная как сумма двух гауссовых кривых 1 и 2. Данные получены при температуре 597 К

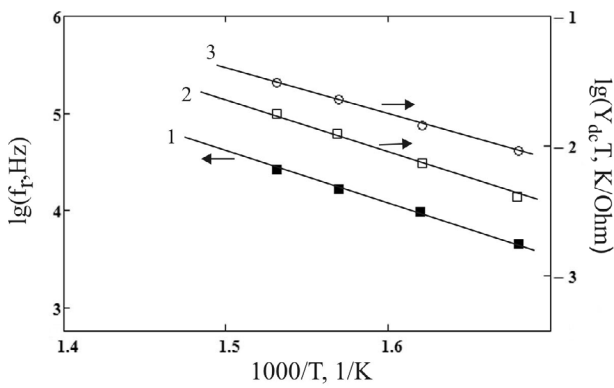


Рис. 5. Представление в координатах Аррениуса температурных зависимостей: f_m – частоты максимума Z'' для области зерна (1), электропроводности области зерна (2), электропроводности границ зерен (3)

процесса электропроводности. Предположение о преобладающей роли кислородных вакансий в процессах диэлектрической релаксации и переноса

заряда, связанных с миграцией ионов кислорода, было высказано авторами работ [5, 6].

Считая, что зависимости от температуры сопротивлений объема и границ зерен имеют аррениусовский тип, а релаксационный процесс относится к дебаевскому с распределением времен релаксации, выражение (1) можно использовать для описания каждого из механизмов релаксации, однако для расчета параметров границ зерен требуются дополнительные исследования в низкочастотном диапазоне.

С учетом сделанных предположений величины U_{dc} и U_r определялись по наклонам отрезков прямых из графиков, представленных на рис. 5. Основные результаты сведены в табл. 1, где для сравнения приводятся данные других авторов, исследовавших родственные составы.

Из таблицы видно, что полученные нами результаты не противоречат литературным источникам и дополняют общую картину исследований висмутсодержащих слоистых структур.

Табл. 1. Результаты расчета значений основных параметров керамики на основе титаната висмута в интервале температур ΔT . Обозначения в скобках В, G, GB указывают, что данные получены для объема образца, для зерна и для границ зерен, соответственно. Для более компактного представления некоторые численные значения округлены

Состав керамики	U_{dc} , эВ	U_r , эВ	τ_0 , с	$1-\alpha$	ΔT , К	Лит.
$Bi_4Ti_3O_{12}$ (В) исходный окислен восстановлен		0.71 0.73 0.70	5.4×10^{-12} 1.02×10^{-12} 1.11×10^{-12}	0.64 0.69 0.59	300—525	[5]
$Bi_4Ti_3O_{12}$ (В)		0.74	1.1×10^{-11}		325—773	[7]
$Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_3O_{12}$ (G) (GB)	0.89 0.68	0.87	7.9×10^{-12}	0.9—1,0 0.97—0,47	523—773	[6]
$Bi_{3,15}Nd_{0,85}Ti_3O_{12}$ (В)		1.0	1.8×10^{-12}		300—750	[8]
$Bi_4Nb_{x/5}Ti_{3-x/4}O_{12}$ (В)	1.0				298—498	[9]
$BaBi_3Ti_2NbO_{12}$ (G) (GB)	0.89 0.80	0.91	1.6×10^{-13}	0.74—0.79	298—653	данные авторов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для слоистой структуры титаната висмута изовалентное замещение ионов висмута и титана на комбинацию ионов бария и ниобия с большими ионными радиусами приводит к появлению кислородных вакансий как следствие снятия избыточного напряжения в кристаллической решетке. Это вызывает как рост электропроводности, так и заметное увеличение вклада подвижных зарядов в поляризацию, что вытекает из близких значений энергий активации данных процессов для объемов кристаллитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г. А., Боков В. А. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. С. 396.

2. Subbarao E. C. // Phys. Rev. 1961. V. 122. № 5. P. 804.
3. Солодуха А. М., Григорян Г. С. // Вестник ВГУ. Сер. физ. мат. 2010. № 1. С. 51.
4. Hirose N., West A. R. // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 6. P. 1633.
5. Li W. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 20. P. 4717.
6. Rachna S. // Pramana — J. Phys. 2008. V. 71. № 3. P. 599.
7. Holly S. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 3. P. 528.
8. Li W. // Solid. State Commun. 2004. № 131. P. 189.
9. Duran-Martin P., Voisard C. // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 1999. V. 38. № 6. P. 582.

Солодуха Александр Майорович — д. ф.-м. н., профессор кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 2208625, e-mail: asn2@yandex.ru

Solodukha Alexander M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Experimental Physics Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 2208625, e-mail: asn2@yandex.ru

Григорян Геворг Сергеевич — к. ф.-м. н., ассистент кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 2208625, e-mail: gri7287@yandex.ru

Grigoryan Gevorg S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant of the Experimental Physics Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 2208625, e-mail: gri7287@yandex.ru

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2013 В. Н. Целуйкин, А. А. Корешкова, О. Г. Неверная, Г. В. Целуйкина, Н. Д. Соловьева

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., пл. Свободы, 17, 413100 Саратовская обл., Энгельс, Россия
e-mail: tseluikin@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2013 г.

Аннотация. Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) цинк–углеродные нанотрубки из щелочного (цинкатного) электролита. Исследован процесс осаждения КЭП в потенциодинамическом режиме. Изучены трибологические и коррозионные свойства композиционных покрытий.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, цинк, углеродные нанотрубки, коэффициент трения скольжения, коррозионная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с дисперсными частицами из электролитов-суспензий [1—3]. В настоящее время активно исследуются КЭП, модифицированные наночастицами различной природы [4]. Эта тенденция связана как с появлением новых материалов (наноалмазы [5], фуллерены [6], углеродные нанотрубки [7, 8] и др.), так и с возможностью существенного улучшения функциональных свойств покрытий при включении в металлическую матрицу различных наночастиц.

Одним из наиболее перспективных наноматериалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой свернутые в цилиндры графитовые плоскости диаметром от одного до нескольких десятков нанометров [9, 10]. Даже при малом содержании УНТ в электролите (0.05—0.08 г/л) достигается улучшение эксплуатационных свойств композиционных покрытий на основе никеля [7, 11, 12] и хрома [8]. Вместе с тем, влияние УНТ на свойства цинковых покрытий пока мало изучено. КЭП на основе цинка имеют большое практическое значение и используются для защиты стальных изделий от коррозии с улучшением их физико-механических свойств [3].

Цель настоящей работы — получить КЭП цинк–УНТ, исследовать их структуру, а также трибологические и коррозионные свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения КЭП на основе цинка использовали щелочной электролит следующего состава, г/л: ZnO 10; NaOH 100; полиэтиленполиамин 5; УНТ 0.05. Электроосаждение покрытий проводили на стальную основу (сталь 45) при комнатной температуре с постоянным перемешиванием раствора. Чистый цинк осаждали из электролита приведенного состава без дисперсной фазы. Адгезию полученных покрытий оценивали, нанося сетку царапин (ГОСТ 9.302-79).

Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале.

Определение коррозионной стойкости цинковых покрытий проводилось путем снятия анодных потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала $V_p = 10$ мВ/сек и скорости движения ленты $V_n = 1800$ мм/ч. Кривые снимали до резкого подъема тока. О коррозионной стойкости судили по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

Коэффициент трения скольжения исследуемых покрытий определяли по формуле:

$$f = \frac{F_{mp}}{P} = tg\alpha,$$

где $F_{тр}$ — сила трения скольжения; P — сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность.

В качестве контртела использовался стальной образец. Масса контртела составляла 1 г во всех испытаниях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цинковые покрытия осаждают из различных электролитов, которые условно можно разделить на следующие группы: кислые, нейтральные и слабощелочные, щелочные [13]. К последнему типу относятся цинкаты электролиты, которые просты по составу, устойчивы и позволяют достичь высокого выхода по току [14]. При введении частиц УНТ в состав щелочного цинкатного электролита наблюдается смещение потенциалов на поляризационных кривых в область более отрицательных значений (рис. 1). Токи при электроосаждении КЭП цинк–УНТ уменьшаются по сравнению с цинковыми покрытиями без дисперсной фазы. Можно предположить, что частицы УНТ продвигаются к поверхности катода и встраиваются в кристаллическую решетку осадка не только за счет конвек-

ции, но и вследствие адсорбции на их поверхности катионов цинка. Адсорбированные на поверхности УНТ ионы участвуют в связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью, что усиливает адгезию [2, 15].

При переходе от цинкового покрытия без дисперсной фазы (рис. 2а) к КЭП цинк–УНТ (рис. 2б) микротопография поверхности электролитических осадков меняется. Композиционное покрытие имеет крупнозернистую поверхность с кристаллами вытянутой формы, которые, очевидно, образуются при зарастании дисперсной фазы металлом. Следовательно, углеродные нанотрубки, встраиваясь в осадок, определяют его дальнейший рост. С ростом толщины КЭП цинк–УНТ его разрыхления не происходит. Не ухудшается и адгезия изученных осадков: при нанесении сетки царапин КЭП не отслаиваются от основы, также как и цинковые покрытия без дисперсной фазы.

Изменение структуры электролитического осадка должно сказываться на его функциональных свойствах. Одной из важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения скольжения f .

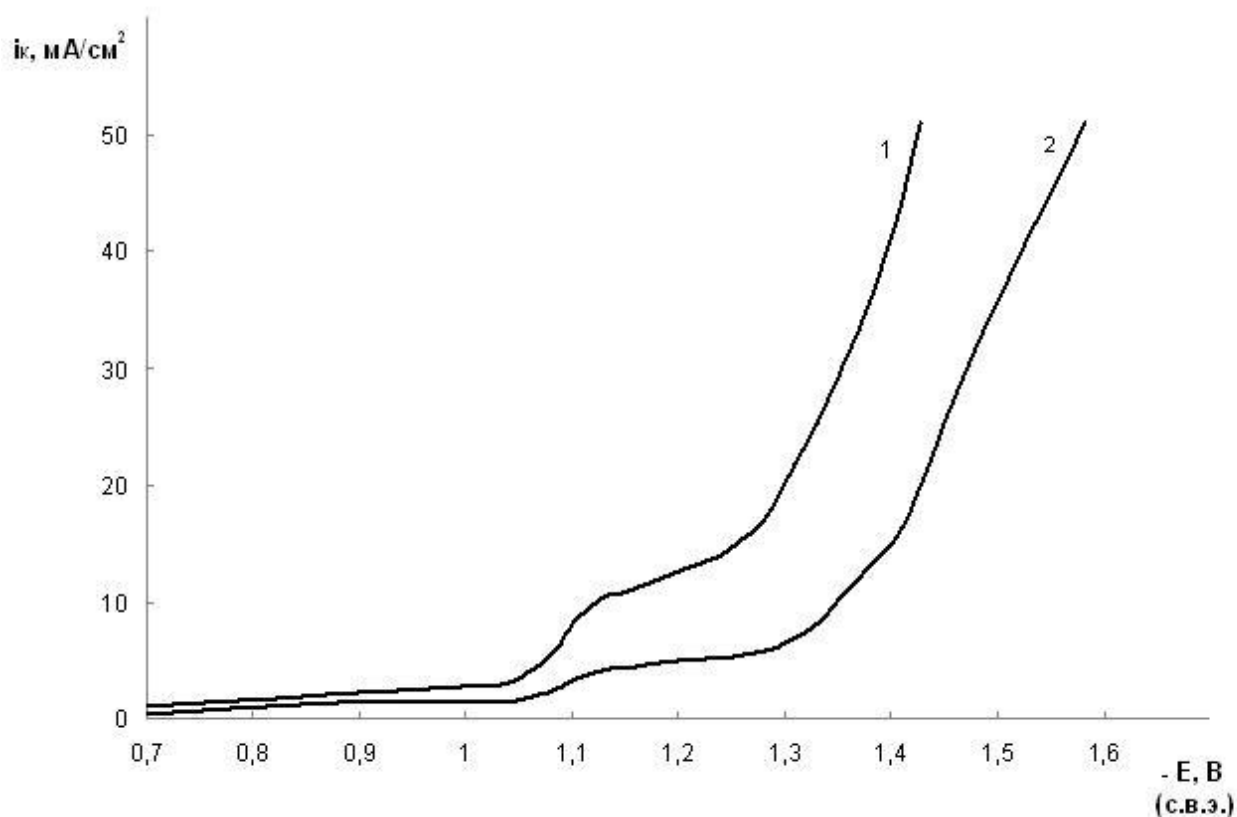


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения цинка: 1 — без добавки; 2 — совместно с УНТ

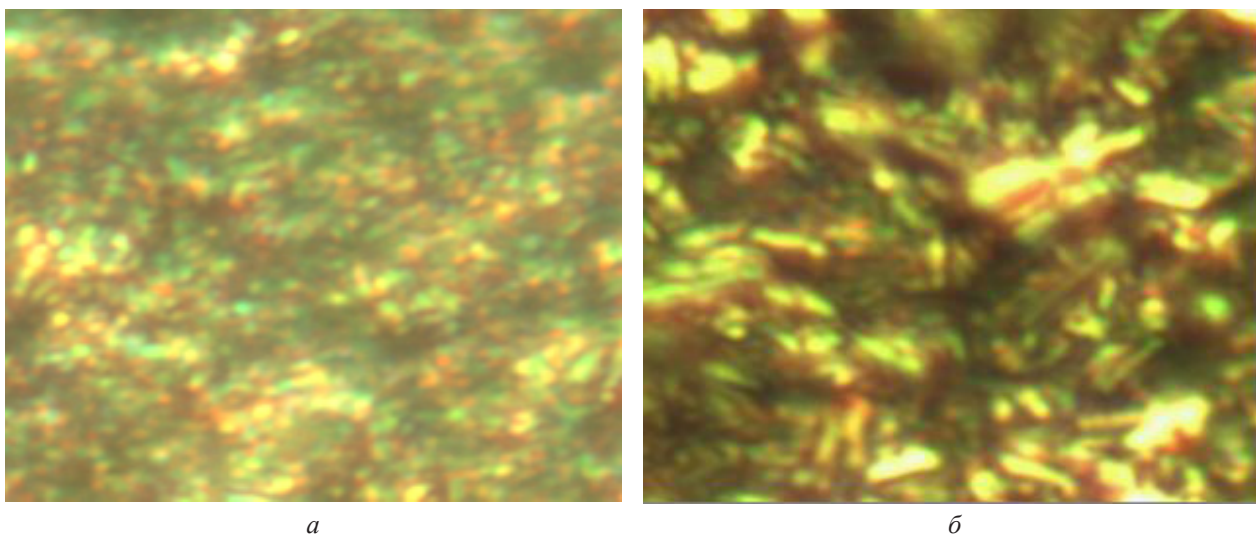


Рис. 2. Микроструктура поверхности электролитического цинка (а) и КЭП цинк–УНТ (б). Плотность тока $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$. Увеличение $\times 1200$

Согласно закону Амонтона, коэффициент трения зависит от природы контактирующих материалов и не зависит от нагрузки. В случае КЭП цинк–УНТ значения f уменьшается в полтора раза по сравнению с цинковыми осадками без дисперсной фазы (табл. 1). Это связано с тем, что УНТ, которые при электроосаждении включаются в цинковые покрытия, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

Таблица 1. Коэффициенты трения скольжения f цинковых покрытий, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$	1	2	3	4
Цинк	0.32	0.30	0.27	0.25
КЭП цинк–УНТ	0.23	0.21	0.18	0.15

Другой важной эксплуатационной характеристикой гальванических покрытий является коррозионная стойкость. Испытания, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния $E_{\text{п}}$ для КЭП в 1.6—1.7 раза превышает значения данной величины для чистых цинковых покрытий (табл. 2). Этот эффект может быть обусловлен несколькими факторами. Чем меньше размер дисперсных частиц в КЭП, тем более стойким является покрытие к коррозионному воздействию, т. к. при этом обеспечивается более равномерное распределение коррозионного тока с центрами, препятствующими его распространению.

Кроме того, влияние дисперсной фазы в композиционных покрытиях на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами в процессе термодинамических реакций на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионно-стойких, чем металлическая матрица [3]. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Поэтому можно достаточно уверенно предположить, что в случае КЭП цинк–УНТ происходит образование подобных соединений.

Таблица 2. Ширина пассивной области $E_{\text{п}}$ в цинковых покрытиях, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$	1	2	3	4
Цинк	0.42	0.42	0.43	0.44
КЭП цинк–УНТ	0.68	0.70	0.71	0.75

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение углеродных нанотрубок в щелочной (цинкатный) электролит цинкования способствует формированию композиционных покрытий. Частицы УНТ оказывают определяющее влияние на структуру, а также на трибологические и коррозионные свойства изученных КЭП.

Авторы благодарят д. т. н., профессора А. Г. Ткачева (Тамбовский государственный технический университет) за предоставленные углеродные нанотрубки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Гурьянов Г. В. Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.
3. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
4. Целуйкин В. Н. Электроосаждение композиционных покрытий, модифицированных наночастицами. Saarbrücken: LAP Lambert academic publishing, 2011. 232 с.
5. Долматов В. Ю. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 382—397.
6. Целуйкин В. Н., Соловьева Н. Д., Гунькин И. Ф. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 7—8. С. 80—83.
7. Ткачев А. Г., Литовка Ю. В., Дьяков И. А. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18. № 1. С. 17—21.
8. Литовка Ю. В., Дьяков И. А., Кузнецова О. А. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 19. № 4. С. 29—33.
9. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга. Логос, 2006. 376 с.
10. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006. 293 с.
11. Arai Susumu, Fujimori Akihiro, Murai Masami et al. // Materials Letters. 2008. V. 62. № 20. P. 3545—3548.
12. Guo Chao, Zuo Yu, Zhao Xuhui et al. // Surf. Coat. Technol. 2008. V 202. № 14. P. 3246—3250.
13. Окулов В. В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. 252 с.
14. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник в 2-х тт. / Под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 1. 240 с.
15. Сайфуллин Р. С., Абдуллин И. А. // Российский химический журнал. — 1999. Т. 63. № 3—4. С. 63—67.

Целуйкин Виталий Николаевич — д. т. н., профессор кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.; e-mail: tseluikin@mail.ru

Корешкова Анастасия Александровна — магистрант Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Неверная Ольга Геннадьевна — кандидат химических наук, доцент кафедры «Физическая и органическая химия» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Целуйкина Галина Васильевна — к. т. н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Соловьева Нина Дмитриевна — д. т. н., профессор, заведующая кафедрой «Технология электрохимических производств» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Tseluikin Vitalii N. — Dr. Sci. (Eng.), Professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: tseluikin@mail.ru

Koreshkova Anastasia A. — undergraduate of Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University.

Nevernay Olga G. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

Tseluikina Galina V. — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Technology of Electrochemical Productions Department, Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University.

Solov'eva Nina D. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of Technology of Electrochemical Production Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА ГИДРОКСИД КАЛИЯ / АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ КАК КАТАЛИЗАТОР В РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА МЕТАНОЛОМ

© 2013 Х. С. Шихалиев, М. Ю. Крысин, А. Ю. Потапов, А. В. Зорина, Н. В. Столповская

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.11.2013 г.

Аннотация. Изучена гетерогенная каталитическая система активированный уголь — КОН в реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла метанолом.

Ключевые слова: переэтерификация, гетерогенный катализ, подсолнечное масло, триглицериды, биодизель.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получение альтернативных видов топлива является актуальной задачей. В качестве биодизеля широко используются метиловые эфиры жирных кислот тропических растительных масел, которые по теплотворной способности сравнимы с продуктами переработки нефти [1—2]. Промышленные способы их получения основаны на каталитических процессах переэтерификации триглицеридов растительных масел метанолом (метанолиз). Данные реакции являются обратимыми, поэтому смещение равновесия в сторону целевых продуктов представляет существенную проблему. С другой стороны, технологичность (условия проведения, выделение и очистка целевых веществ), экологические характеристики (материальные и энергетические затраты, образование побочных продуктов) определяются исключительно выбором катализатора.

В качестве гомогенных основных катализаторов в реакциях переэтерификации триглицеридов растительных масел обычно применяются гидроксиды, карбонаты, алкоголяты щелочных металлов, предварительно растворенные в спирте [3]. Наиболее эффективными являются алкоголяты, способствующие достижению выхода эфиров до 98 %, однако требование предварительного обезвоживания реагентов снижает практическую значимость их применения. Поэтому чаще всего используют гидроксиды натрия или калия [4]. Общим недостатком гомогенных катализаторов переэтерификации

триглицеридов является необходимость тщательного удаления их остатков на стадии выделения целевых веществ и отсутствие возможности реализации непрерывных технологических схем производства эфиров высших жирных кислот. В связи с этим, гетерогенные основные катализаторы рассматриваются как наиболее перспективные. Основной данных каталитических систем, как правило, является подложка из высокопористого материала (цеолиты, бентонит и др.), на которую наносят сильно основные соединения (оксиды, гидроксиды щелочных или, что реже, щелочноземельных металлов). Необходимость подобной модификации обусловлена низкой каталитической активностью алюмосиликатов [1—2]. Однако определенные трудности возникают при утилизации отработанных катализаторов. Поэтому поиск экологически чистых носителей для каталитических систем переэтерификации является актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в исследовании реакций метанолиза триглицеридов подсолнечного масла с применением гетерогенной основной каталитической системы — КОН/активированный уголь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка катализатора: Активированный уголь промывали деионизированной водой и сушили при 110 °С в течение 24 часов. В коническую колбу поместили 10 г предварительно обработанного активированного угля и 150 мл 20 % раствора КОН. Полученную смесь встряхивали в орби-

тальном шейкере (180 об/мин) в течение 24 часов при 25 °С. Активированный уголь отфильтровывали и высушивали при 110 °С в течение 24 часов. Подготовленный катализатор хранили в эксикаторе над КОН.

Проведение переэтерификации: В круглодонную колбу на 500 мл поместили 2.25 моль (91 мл) метилового спирта и 0.25 моль (218.75 г) подсолнечного масла. К реакционной массе добавили 5 массовых процентов (14.5 г) подготовленного твердофазного катализатора (КОН/активированный уголь). Реакционную смесь нагрели до температуры 73 °С. Скорость нагрева составляла 1.2—1.3 °С в минуту. Реакционную массу выдерживали при указанной температуре в течение 8 часов. Катализатор отфильтровывали и промывали двумя порциями метанола по 200 мл и использовали повторно. Реакционную массу охлаждали до температуры 30 °С и отделяли более тяжелый нижний глицериновый слой. Избыток метанола отгоняли и регенерировали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование гетерогенных катализаторов в реакциях переэтерификации, по сравнению с гомогенными, обладает рядом преимуществ. Данные катализаторы легко отделяются от реакционной массы декантированием или фильтрованием, что дает возможность получения достаточно чистых

эфиров кислот и глицерина, то есть исключаются многочисленные стадии очистки продуктов. Еще одно бесспорное преимущество — многократное использование катализатора [5].

Активированный уголь может быть использован в качестве сорбента для гидроксидов щелочных металлов, в частности, гидроксида калия. Размер пор активированного угля составляет 550—810 мкм [6].

Были изучены процессы метанолиза триглицеридов подсолнечного масла с использованием гетерогенного катализатора, в частности система КОН/активированный уголь. Исследовалось влияние концентрации раствора КОН, используемого для приготовления гетерофазной каталитической системы на время протекания и выходы метиловых эфиров. Установлено, что оптимальная концентрация — раствора гидроксида калия — 20%. Увеличение концентрации не приводит к увеличению количества адсорбированного на активированном угле гидроксида калия.

Варьирование условиями проведения метанолиза триглицеридов подсолнечного масла (соотношение реагентов, количество катализатора) показало, что оптимальным является использование трехкратного избытка метилового спирта и 5 массовых процентов катализатора. Увеличение количества катализатора и метанола не влияет на время протекания переэтерификации (табл. 1).

Таблица 1. Влияние соотношения реагентов и количества катализатора на время протекания реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла метанолом.

Мольное соотношение подсолнечное масло: метанол = 1 : 6					
Количество катализатора (массовых%)	0.2	1	5	10	15
Время протекания реакции, ч	24	20	15	15	15
Мольное соотношение подсолнечное масло: метанол = 1 : 9					
Количество катализатора (массовых%)	0.2	1	5	10	15
Время протекания реакции, ч	22	20	8	8	8
Мольное соотношение подсолнечное масло: метанол = 1 : 12					
Количество катализатора (массовых%)	0.2	1	5	10	15
Время протекания реакции, ч	22	18	8	8	8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гетерогенная каталитическая система КОН/активированный уголь может быть использована в реакциях метанолиза триглицеридов подсолнечного масла.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракты № 3.1930.2011 и № 02.G25.31.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kansedo J., Lee K. T., Bhatia S.* // Biomass and bioenergy. 2009. V. 33. № 2. P. 271.

2. *Shu Q. et al.* // Catalysts communication. 2007. V. 8. № 12. P. 2159.

3. *Kotwal M. S. et al.* // Fuel Processing Technology. 2009. V. 88. P. 1773.

4. *Schuchardt U., Sercheli R. M.* // J. Braz. Chem. Soc. 1998. V. 9. № 1. P. 199.

5. *Srilatha K. et al.* // Bioresource Technology. 2012. V. 119. P. 306.

6. *Baroutian S. et al.* // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. P. 1378.

Шихалиев Хидмет Сафарович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Shikhaliev Khidmet S. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208433; e-mail: shikh1961@yandex.ru

Крысин Михаил Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

Потапов Андрей Юрьевич — к. х. н., старший научный сотрудник кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208433, e-mail: piston@mail.ru

Potapov Andrey Yu. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208433; e-mail: piston@mail.ru

Зорина Анна Вячеславовна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208521, e-mail: khrum1@bk.ru

Zorina Anna V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208521; e-mail: khrum1@bk.ru

Столповская Надежда Владимировна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208521, e-mail: Gusnv@yandex.ru

Stolpovskaya Nadezhda V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208521; e-mail: Gusnv@yandex.ru

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ И АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОСЛОЕВ КРЕМНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

© 2013 А. В. Анисимов^{*1}, С. Ю. Турищев¹, А. В. Нежданов², А. И. Машин², В. А. Терехов¹

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

² Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, корп.3, 603950 Нижний Новгород, Россия,

*e-mail: xvoronegx@gmail.com

Поступила в редакцию: 20.09.2013 г.

Аннотация. Методами спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES) были исследованы особенности локальной плотности электронных состояний в кремниевых нанослоях, сформированных на подложке высокоориентированного пиролиитического графита (HOPG). Установлено формирование фаз низкокоординированного кремния (силицина) и карбида кремния, а также выявлено существенное разупорядочение атомов кремния в этих слоях и обнаружены свидетельства формирования частью атомов кремния упорядоченной структуры на графитовой подложке.

Ключевые слова: нанослои кремния, низкокоординированный кремний, USXES, XANES.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из приоритетных задач современной физики твердого тела является поиск способов получения и исследование свойств новых наноструктурированных форм кремния, обладающих уникальными свойствами, принципиально отличными от объемного материала.

Являясь ближайшим аналогом углерода по физико-химическим свойствам, а также имея аналогичную конфигурацию внешних электронных уровней, кремний значительно уступает данному элементу в возможности формирования устойчивых аллотропных форм. При этом ранее полагалось, что электроны атомов кремния могут находиться лишь в sp^3 гибридном состоянии. Однако в недавнее время были получены свидетельства существования новых наноструктурированных форм кремния, электроны валентных атомных орбиталей которых имеют sp и sp^2 гибридизацию [1]. Кроме того, открытие новых аллотропных модификаций углерода, таких как графен, представляющий собой соединенный в двумерную гексагональную решетку слой атомов углерода толщиной в один атом, вызвало значительный интерес к поиску возможностей формирования ана-

логичных структур кремнием. Одним из возможных способов получения кремниевых наноматериалов, аналогичных углеродным, является использование углеродных структур в качестве матриц-подложек для кремниевых нанослоев [2, 3].

Целью данной работы являлось исследование возможности формирования тонких пленок кремния с гексагональной координацией атомов на подложке высокоориентированного пиролиитического графита. Необходимость использования неразрушающих методов, чувствительных к локальному окружению атомов заданного сорта в поверхностных слоях, обусловила выбор методик исследования: спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES), а также ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES).

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) является достаточно информативным методом изучения электронной подсистемы и локальной структуры твердых тел. Анализ структуры спектров XANES позволяет изучить симметрию распределения соседних

атомов, и, таким образом, дает возможность получения полной геометрической структуры исследуемого вещества [4].

Спектр XANES отражает распределение локальной парциальной плотности незанятых состояний в зоне проводимости с точностью до матричного элемента перехода электрона с основного уровня на свободные состояния в зоне проводимости [5]:

$$\mu(E) \sim v^3 \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - hv),$$

где $M_{fi} = \int \varphi_f^* H' \varphi_i d\Gamma$ — матричный элемент вероятности перехода с основного уровня с волновой функцией φ_i и собственным значением E_i на состояния в зоне проводимости с волновой функцией φ_f , H' — оператор возмущения электромагнитного поля, hv — энергия поглощаемого кванта синхротронного излучения.

Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры, в свою очередь, позволяют определить локальную парциальную плотность занятых состояний в валентной зоне исследуемого материала. Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы определяется вероятностью излучательного перехода и плотностью занятых электронных состояний в валентной зоне и записывается в виде:

$$I(E) \sim v^3 \sum_j |M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j - hv),$$

где $M_{ij} = \int \varphi_i^* H' \varphi_j d\Gamma$ — матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией φ_j и собственным значением E_j на вакансию внутреннего уровня с волновой функцией φ_i .

В ходе исследований были изучены два образца нанослоев кремния на графите. Толщина пленок кремния составила 3 нм и 5 нм соответственно.

Исследуемые образцы были получены сотрудниками Нижегородского государственного университета методом электронно-лучевого испарения. Образец Si/HOPG ($d_{Si} = 5$ нм) был изготовлен в технологической камере двухкамерного сверхвысоковакуумного комплекса «Multiprobe RM («Research MBE»)» производства компании «Omicron Nanotechnology GmbH» (Германия). Базовое давление остаточных газов в технологической камере составляло $\sim 10^{-9}$ Торр. Кремний осаждался из электронно-лучевого испарителя «Omicron EFM-3» в автотигельном режиме из стержня, вырезанного из слитка кремния марки КЭФ-0.1. Подложки ВОПГ (0001) марки ZYA GRAS/1.2 компании NT-MDT (Зеленоград, Россия)

перед загрузкой в шлюзовую камеру очищались путем отслойки верхнего слоя графита при помощи липкой ленты. Перед осаждением кремния подложка отжигалась в СВВ при 300 °С в течение 10 мин. Температура подложки в процессе осаждения кремния была в районе комнатной. Для предотвращения окисления кремниевого конденсата в окружающей атмосфере, при извлечении образца из шлюзовой камеры комплекса СВВ Omicron Multiprobe RM последняя заполнялась высокочистым азотом, и поверхность образца заливалась в атмосфере азота вакуумным маслом для диффузионных насосов VM-1. Слой масла предохранял конденсат кремния на поверхности ВОПГ от окисления.

Образец Si/HOPG ($d_{Si} = 3$ нм) был по аналогичной методике получен в модернизированной серийной вакуумной установке ВУ-1А с системой фотометрического контроля S150—1024/124 СП «Солар ТИИ». Перед осаждением кремния подложка отжигалась в СВВ при 320° в течение 30 мин. Температура подложки в процессе осаждения также была в районе комнатной. Давление остаточных газов в камере составляло $\sim 10^{-8}$ Торр [3].

XANES спектры $L_{2,3}$ - и K - краев поглощения кремния в исследуемых образцах были получены на синхротроне SRC университета Висконсин-Мэдисон (Стоутон, США). Спектры регистрировались методом измерения тока на образце, компенсирующего выходящий из образца поток фотоэлектронов.

Для регистрации Si $L_{2,3}$ -спектров использовалась экспериментальная камера ХАВ канала MARK V, оборудованного монохроматором типа Grasshoper (1200 штрихов/мм). Диапазон энергий канала составляет 32—900 эВ, аппаратное уширение — 0.05 эВ, вакуум в камере — 10^{-10} Торр. Глубина анализа при угле скольжения луча 90° составила ~ 5 нм [6].

Для регистрации спектров K -края рентгеновского поглощения использовалась экспериментальная камера канала DCM, оборудованного двухкристалльным монохроматором на InSb (111) и кварце (1010). Диапазон энергий канала — 1500—4000 эВ. Ширина выходной щели составляла 100 мкм, аппаратное уширение 0.9 эВ. Вакуум в камере составлял 10^{-8} Торр. Глубина анализа при угле скольжения 90° составила ~ 65 нм [6].

USXES $L_{2,3}$ -спектры были получены на лабораторном рентгеновском спектрометре-монохроматоре PCM-500, оборудованном сферической дифракционной решеткой (600 штрихов/мм). Величина аппаратного уширения составляла порядка

0.3 эВ. При получении спектров в рабочем объеме прибора поддерживался вакуум порядка $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Глубина анализа задавалась при помощи ускоряющего напряжения рентгеновской трубки и составляла порядка 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ультрамягкие рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры исследуемых образцов, а также эталонные спектры кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si), диоксида кремния (SiO₂) и аморфного карбида кремния (a-SiC).

Анализ экспериментальных результатов и сопоставление с эталонными спектрами позволяет выявить ряд характерных особенностей в распределении плотности занятых электронных состояний валентной зоны исследуемых образцов. Очевидно, значительное окисление слоев кремния на графите, что в особенности проявляется в образце с более тонким слоем кремния (порядка 3 нм), так как четко выраженные основные максимумы в спектре валентной зоны (~ 89 и ~ 95 эВ) в данном случае соответствуют образованию связей кремния с кислородом. Кроме того, по сравнению со спектром эталона SiO₂ в спектре данного образца несколько повышена интенсивность в области 80—86 эВ, что может быть обусловлено образованием связей с углеродом и формированием SiC. В спектре образца с более толстым слоем кремния (5 нм) наблюдается достаточно высокая интенсивность в области ~ 92 эВ, что обусловлено наличием элементарного кремния, максимум интенсивности которого находится в этой области (рис. 1). Также наблюдается присутствие некоторого низкоэнергетического наплыва (82—86 эВ), более выраженно в образце со слоем кремния 3 нм и характерно для эталонного спектра карбида кремния.

При помощи специального программного обеспечения, позволяющего осуществить моделирование экспериментальных спектров исходя из ряда

спектров эталонов [7], был произведен анализ возможного фазового состава исследованных слоев. Результаты моделирования экспериментальных спектров, отражающие качественное и полуколичественное присутствие различных фаз в исследуемых образцах, приведены в виде тонкой линии на рис. 1 и в табл. 1.

Согласно табл. 1, в образце толщиной 5 нм кроме оксида и карбида кремния отмечается на-

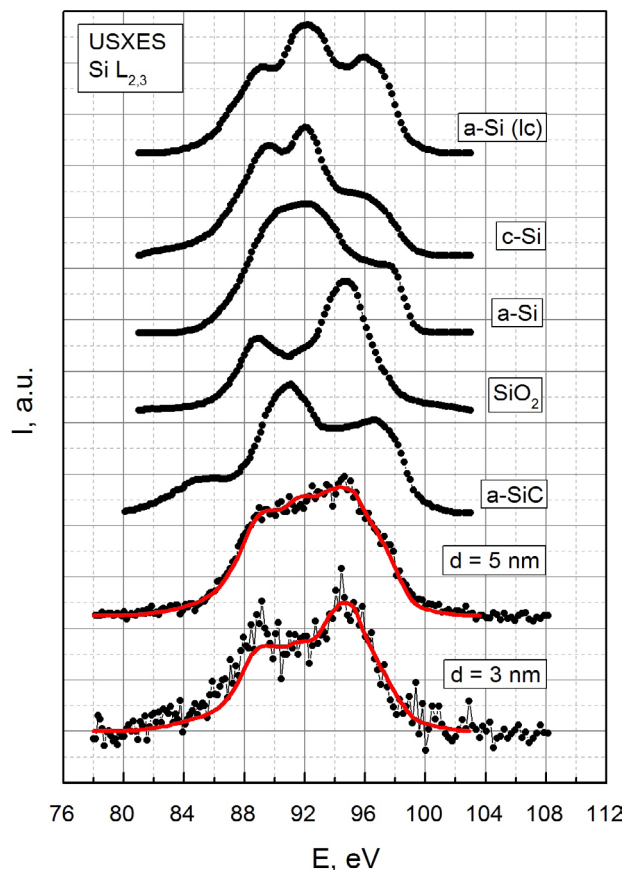


Рис. 1. USXES $L_{2,3}$ -спектры исследуемых образцов в сравнении с эталонами кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si), оксида кремния (SiO₂) и аморфного карбида кремния (a-SiC). Точки — экспериментальный спектр, сплошная линия — модельный спектр

Таблица 1. Фазовый состав пленок по результатам моделирования экспериментальных спектров Si/HOPG

Образец	c-Si, %	a-Si (lc), %	a-Si: H, %	SiO ₂ , %	SiO _{1,3} , %	a-SiC, %	Погрешность %
d (Si) = 5 нм	6	20	13	43	2	16	5
d (Si) = 3 нм	0	8	2	67	0	23	15

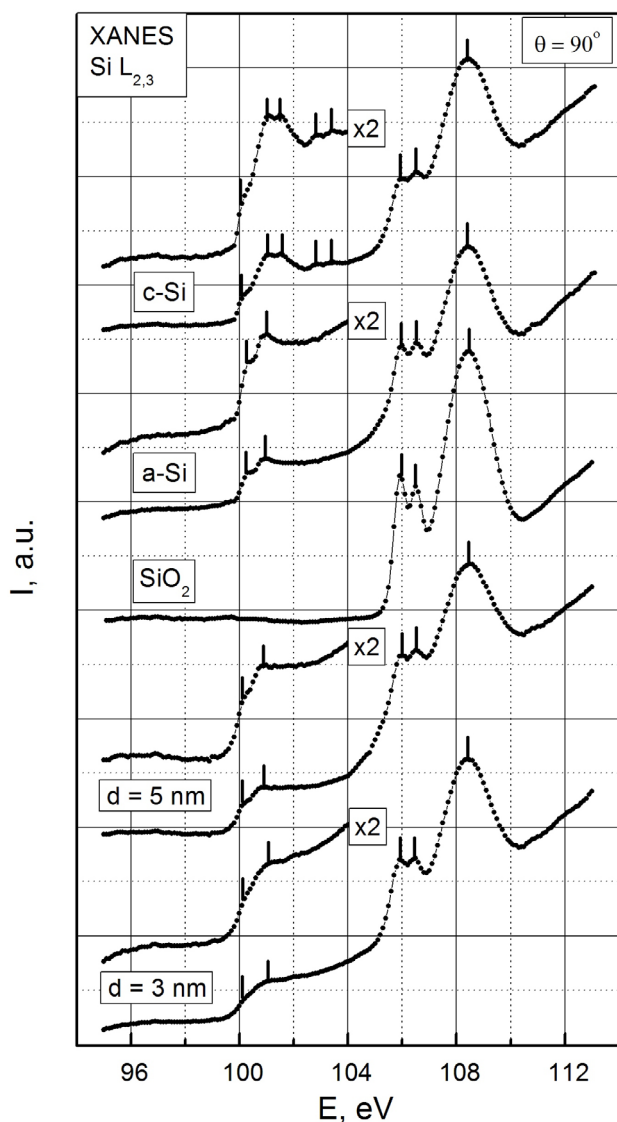


Рис. 2. XANES $L_{2,3}$ -спектры исследуемых образцов в сравнении с эталонами кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si) и оксида кремния (SiO_2). θ — угол скольжения луча синхротронного излучения, d — толщина слоя кремния в образце

личие атомов кремния с различной координацией, как с обычной тетраэдрической, но при этом неупорядоченной (a-Si: H), так и с меньшим координационным числом, что ранее наблюдалось в силицине (a-Si (lc)) [1]. Эталонный Si $L_{2,3}$ -спектр данной фазы был взят из [8] и приведен на рис. 1. При этом о достоверности фазового анализа можно судить по хорошему совпадению экспериментального спектра (точки) и сплошной линии по результатам моделирования.

В случае более тонкого слоя из-за слабой интенсивности спектра и сильного окисления образца достаточно однозначно судить о координации

частиц элементарного кремния трудно, и моделированный спектр сильно расходится с экспериментальным.

На рис. 2 представлены спектры Si $L_{2,3}$ -края рентгеновского поглощения изучаемых образцов в сравнении с эталонами кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si) и оксида кремния (SiO_2), полученные при угле скольжения синхротронного излучения 90° . Для исследуемых образцов характерна довольно гладкая структура в области края поглощения элементарного кремния, как наблюдается в аморфном кремнии, причем структура вблизи края ($h\nu \sim 100; 101$ эВ) проявляется даже слабее, чем в a-Si: H.

Для обоих образцов в спектрах в значительной степени представлены пики, свойственные SiO_2 (105.9 эВ, 106.5 эВ и 108.4 эВ), что также говорит о существенном окислении образцов. Таким образом, значительное окисление поверхностных слоев кремния позволяет обнаружить с помощью ультрамягкой рентгеновской спектроскопии только находящийся под ним разупорядоченный слой кремния.

На рис. 3 показаны спектры XANES в области K-края поглощения исследуемых образцов Si/ВОПГ, полученные при различных значениях угла скольжения синхротронного излучения, а также спектры эталонов кристаллического кремния, аморфного кремния и оксида кремния. Глубина анализа в этом случае существенно больше и достигает 60 нм.

Для всех спектров в значительной степени выражен пик, характерный для эталона SiO_2 (1847.6 эВ) и обусловленный значительным окислением кремниевых структур на воздухе. Для обоих образцов в спектрах поглощения отчетливо выражен низкоэнергетический пик при энергии излучения порядка 1841.5—1842 эВ, характерный для элементарного кремния, т. е. c-Si и a-Si. Причем в случае 5 нм слоя этот максимум выражен более отчетливо (рис. 3), что свидетельствует о достаточно упорядоченной структуре кремния. Кроме того, в XANES K-спектрах 5 нм слоя хорошо наблюдается дополнительная структура при энергии 1845.5 эВ, которая в пленке толщиной 3 нм выражена только в виде плеча (рис. 3). Подобная структура может быть обусловлена промежуточной степенью окисления на границе Si- SiO_2 .

Примечательно, что как для первого, так и для второго образца при $\theta = 90^\circ$ можно обнаружить появление дополнительной спектральной особенности. Для образца с толщиной пленки кремния

порядка 5 нм данный пик находится при энергии 1851.7 эВ. Эта спектральная особенность характерна для эталонного спектра монокристаллического кремния и отсутствует в XANES спектре *K*-края аморфного кремния, поэтому данный результат предположительно можно связать с наличием упорядоченной структуры в расположении атомов кремния в пленке толщиной 5 нм. В пленке толщиной 3 нм при $\theta = 90^\circ$ также наблюдается хорошо выраженный дополнительный пик, но при энергии 1853.8 эВ. Подобное смещение можно предположительно связать с некоторой перестройкой ближнего порядка в расположении атомов кремния.

ВЫВОДЫ

Таким образом, по данным ультрамягкой рентгеновской спектроскопии в образце с толщиной пленки кремния порядка 5 нм, несмотря на заметное окисление его поверхности, обнаружено формирование фазы разупорядоченного кремния, в котором часть атомов имеет обычную тетраэдрическую координацию, а часть — координацию, характерную для силицида, т. е. кремния с координационным числом менее 4 [1]. В спектрах обоих образцов были выявлены заметные свидетельства образования связей кремния с углеродом, что свидетельствует о химическом взаимодействии растущей пленки кремния с графитом и служит причиной уменьшения у части атомов кремния координационного числа. При этом согласно данным спектроскопии XANES, в области *K*-края поглощения имеются свидетельства возможного формирования частью атомов кремния упорядоченной структуры на подложке высокоориентированного пиролитического графита. Так как в случае *K*-края была максимальная глубина анализа, превышающая толщины осажденных слоев кремния, то вклад атомных слоев кремния, находящихся на границе с графитом был существенно больше, чем в случае ультрамягких $L_{2,3}$ -спектров.

Работа частично выполнена на *The Synchrotron Radiation Center, University Of Wisconsin-Madison*, который поддерживается NSF грант No. DMR-0537588.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлов А. Ф., Машин А. И., Хохлов Д. А. // Письма в ЖЭТФ. 1998 г. Т. 67. Вып. 9. С. 646—649.

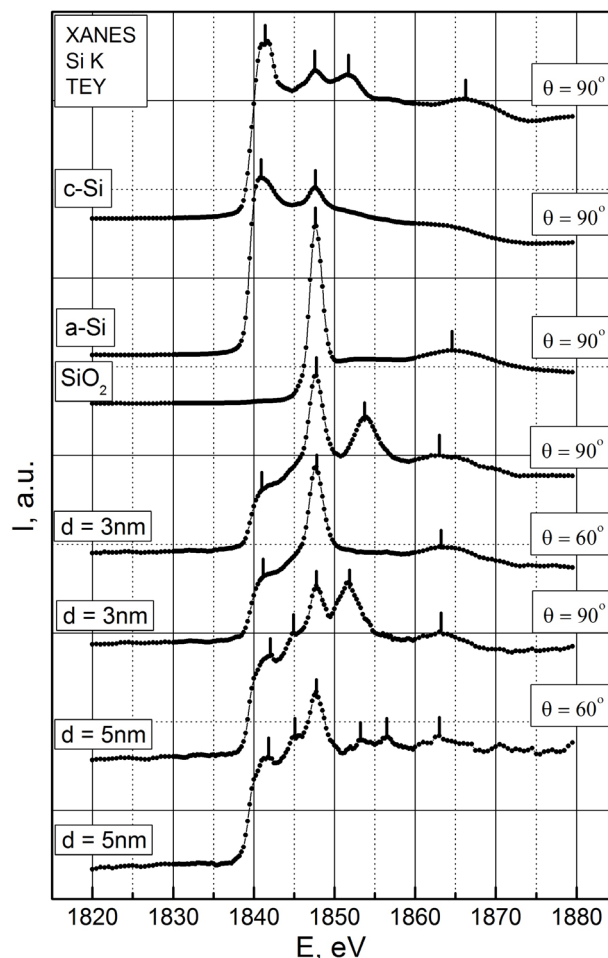


Рис. 3. XANES *K*-спектры исследуемых образцов, в сравнении с эталонами кристаллического кремния (*c*-Si), аморфного кремния (*a*-Si) и оксида кремния (SiO_2)

2. Zeng B., Xiong G., Chen S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 3. 033112.
 3. Филатов Д. О., Антонов Д. А., Зубков С. Ю., и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75. № 1. С. 18—22.
 4. Солдатов А. В. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 12. С. 101—104.
 5. Зимкина Т. М., Фомичёв В. А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия // Изд-во ЛГУ, 1971. 132 с.
 6. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W. et al. // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 99. P. 303—302.
 7. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu. et al. // J. Electron Spectr. and Rel. Phen. 2001. V. 114—116. P. 895—900.
 8. Машин А. И., Домашевская Э. П. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 8. С. 995—1000.

Анисимов А. В. — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: xvoronegx@gmail.com

Турищев С. Ю. — к. ф.-м. н., с. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Нежданов А. В. — к. ф.-м. н., кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет; тел.: (831) 4656475, e-mail: Nezhdanov@phys.unn.ru

Машин А. И. — д. ф.-м.н, профессор, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет; тел.: (831) 4656475, e-mail: mashin@phys.unn.ru

Терехов В. А. — д. ф.-м.н, профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Anisimov A. V. — postgraduate student, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: xvoronegx@gmail.com

Turishchev S. Yu. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Nezhdanov A. V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Semiconductors and Optoelectronics Physics Department, University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4656475, e-mail: Nezhdanov@phys.unn.ru

Mashin A. I. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Semiconductors and Optoelectronics Physics Department, University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4656475, e-mail: mashin@phys.unn.ru

Terekhov V. A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru