

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $2\text{InCl}_3 + 3\text{Mn} = 3\text{MnCl}_2 + 2\text{In}$

© 2012 Ю. П. Афиногенов

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

Поступила в редакцию: 10.03.2011 г.

Аннотация. Методом дифференциально-термического анализа изучено взаимодействие в тройной взаимной системе вытеснения In^{3+} , Mn^{2+} , In , Mn/Cl . Определены стабильные адиагональные сечения, триангулирующие фазовую диаграмму взаимной системы на более простые составляющие.

Ключевые слова: дифференциально-термический анализ, эвтектика, фазовые равновесия.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования взаимных систем вытеснения типа соль — металл в расплавленном состоянии и построение их диаграмм плавкости вызвана практическим использованием реакций металлотермического восстановления для получения чистых металлов и сплавов, создания защитных пленок и декоративных покрытий на поверхности различных металлов. С исследованием этих систем связано и изучение явления растворимости металлов в расплавленных солях, находящих широкое применение в качестве флюсов, теплоносителей, сред для термообработки металлов и плавки специальных сталей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

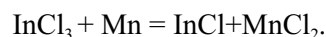
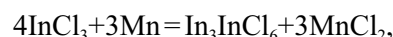
Взаимная система вытеснения, квадрат состава которой представлен на рис. 1, изучалась методом дифференциально-термического анализа. Исходные составы загружались в кварцевые сосуды Степанова, которые затем вакуумировались. Расплавы нагревались до $660\text{ }^\circ\text{C}$, перемешивались в течение 1 часа. Записывались кривые охлаждения.

Бинарные системы MnCl_2 — InCl_3 , InCl_3 — In , MnCl_2 — Mn и Mn — In изучены в [1—4]. В системе MnCl_2 — InCl_3 образуются ограниченные твердые растворы. Эвтектика отвечает 35 мол. % MnCl_2 и $495\text{ }^\circ\text{C}$. Характерной особенностью системы InCl_3 — In является растворение индия в соли с образованием целого ряда химических соединений, наиболее интересными из которых являются In_3InCl_6 (т. пл. $320\text{ }^\circ\text{C}$) и InCl (т.пл. $216\text{ }^\circ\text{C}$). Отслаивание In происходит при содержании в системе менее 33,33 мол. % InCl_3 .

Система MnCl_2 — Mn характеризуется практически полным расслоением. В металлической системе Mn — In образуется инконгруэнтно плавящееся соединение Mn_3In . Состав эвтектики практически совпадает с ординатой индия ($156\text{ }^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Диагональный разрез InCl_3 - Mn . Полученные данные позволяют считать данный разрез нестабильным. При содержании в исходных составах до 50 мол. % InCl_3 из расплавов после установления равновесия кристаллизуются только лишь солевые сплавы. Металлическая фаза отсутствует. Это объясняется восстановлением треххлористого индия марганцем до низших хлоридов индия по реакциям:



Увеличение концентрации марганца до 60 ат. % и более приводит к отслаиванию солевых сплавов, содержащих монохлорид индия (малые количества) и хлорид марганца, и металлических сплавов, плавящихся в соответствии с диаграммой плавкости системы Mn — In .

Диагональный разрез MnCl_2 — In . Диаграмма разреза представлена тремя линиями: первая — отвечает температуре начала кристаллизации хлорида марганца, вторая — температуре перитектического процесса $\text{ж} + \text{MnCl}_2 = 4\text{MnCl}_2 \cdot \text{InCl}$, третья — температуре кристаллизации вырожденной эвтектики $\text{Mn}_3\text{In} + \text{In}$ ($156\text{ }^\circ\text{C}$). Наличие лишь одной ветви кристаллизации хлористого марганца, понижающейся с 649 до $600\text{ }^\circ\text{C}$, свидетельствует о

том, что данный разрез является значительно более стабильным, чем разрез InCl_3 — Mn . Равновесие во взаимной системе значительно сдвинуто в сторону вытеснения индия.

Адигональный разрез MnCl_2 — InCl . Данный разрез представляет собой обычную бинарную солевую систему. В ней обнаружены два инконгруэнтно плавящихся соединения $\text{InCl} \cdot 4\text{MnCl}_2$ и $\text{InCl} \cdot \text{MnCl}_2$. Перитектические точки отвечают соответственно 60 и 81 мол. % монохлорида индия. Перитектические реакции образования соединений протекают при 375 и 316 °С. Эвтектика содержит 95 мол. % монохлорида индия и плавится при 204 °С.

Адигональный разрез InCl — Mn . Полученные данные указывают на нестабильность разреза. Равновесие реакции $2\text{InCl} + \text{Mn} = \text{MnCl}_2 + 2\text{In}$ в значительной степени смещено вправо, что подтверждается отслаиванием металлического индия при 156 °С для составов, содержащих 66,67 мол. % InCl и более.

ВЫВОДЫ

Тройная взаимная система вытеснения $2\text{InCl}_3 + 3\text{Mn} = 3\text{MnCl}_2 + 2\text{In}$ представляет собой сложный комплекс бинарных, тройных и квазивзаимных систем вытеснения. Триангуляция квадрата состава (рис. 1) с помощью стабильных адигональных сечений In_3InCl_6 — MnCl_2 и InCl — MnCl_2 позволила выявить две простые тройные солевые системы MnCl_2 — InCl_3 — In_3InCl_6 и MnCl_2 — In_3InCl_6 — InCl и две квазивзаимные системы $2\text{InCl} + \text{Mn} = \text{MnCl}_2 + 2\text{In}$, $\text{In}_3\text{InCl}_6 + 3\text{Mn} = 3\text{MnCl}_2 + 4\text{In}$.

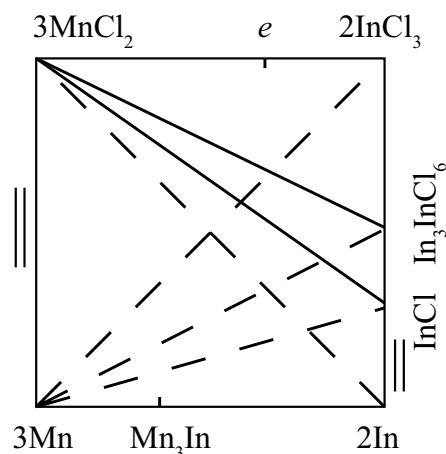


Рис. 1. Тройная взаимная система вытеснения $2\text{InCl}_3 + 3\text{Mn} = 3\text{MnCl}_2 + 2\text{In}$

Если исходные составы ($\text{InCl}_3 + \text{Mn}$) лежат в границах простых тройных солевых систем, то после установления равновесия из расплава кристаллизуются только лишь солевые сплавы. Металлические сплавы отслаиваются лишь в области составов, взятых в пределах тетрагона MnCl_2 — InCl — In — Mn .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П. И., Ильина Н. И. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. № 5. С. 1432.
2. Федоров П. И., Малова Н. С. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. С. 2534.
3. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Л.: Химия, 1972. 257 с.
4. Вол А. Е., Каган И. К. Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 387 с.

Афиногенов Юрий Петрович — к.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208973, e-mail: office@chem.vsu.ru

Afinogenov Yuri P. — PhD (chemistry science), professor of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208973, e-mail: office@chem.vsu.ru

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НИОБИЯ НА КРЕМНИЙ

© 2012 Н. Н. Афонин, Б. М. Даринский, В. Н. Логачева, А. М. Ховив

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

Поступила в редакцию: 21.03.2011 г.

Аннотация. Методами POP, ВИМС и математического моделирования исследовано перераспределение компонентов в процессе магнетронного распыления ниобия на монокристаллический кремний. Показано, что имплантационный характер проникновения атомов металла в кремний приводит к появлению приповерхностного пика концентрации кремния в растущей пленке металла.

Ключевые слова: магнетронное распыление, тонкие пленки, концентрационное распределение компонентов, обратное резерфордское рассеяние, вторичная ионная масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные системы на основе ниобия, формируемые на монокристаллическом кремнии, являются перспективными материалами для получения функциональных многослойных термически стабильных покрытий, не подверженных окислению при высоких температурах [1, 2]. В пленочной системе ниобий — кремний установлен реакционный характер диффузии атомов кремния в пленку ниобия [3] при низкой растворимости ниобия в кремнии [4]. Формированию силицидов в системах металл-кремний способствует ионная бомбардировка, вызывающая аморфизацию поверхности кремния и латеральную миграцию осаждаемых атомов.

Тонкие пленки ниобия формируются в процессе магнетронного распыления [5], вакуумно-термического осаждения [6], электронно-лучевого испарения [7]. Авторы *Kanayama T., et al.* установили, что бомбардировка ионами аргона с энергией 200 КэВ пленки ниобия толщиной 70 нм, осажденной электронно-лучевым испарением на монокристаллический кремний (111) в вакууме ($2 \cdot 10^{-17}$ Торр), приводит к перемешиванию между ниобием и кремнием с образованием $NbSi_2$. Толщина перемешанного слоя зависит от температуры бомбардировки ионами Ar, максимальна при $T=773$ К и не изменяется при повышении температуры отжига [8].

Одним из важнейших отличий магнетронного распыления от термовакуумного осаждения явля-

ется высокая энергия распыленных частиц (300—500 эВ) по сравнению с испаренными (0,15 эВ при $T_{ис} \sim 2000$ К) [9]. Поэтому в процессе магнетронного распыления атомы ниобия обладают достаточной кинетической энергией для имплантационного проникновения в кремний, которое сопровождается как диффузионным перемешиванием, так и твердофазными реакциями. На свойства формируемых приборных структур существенное влияние оказывает состояние границы раздела металл — полупроводник. В литературе перераспределение компонентов в процессе магнетронного распыления ниобия на кремний изучено недостаточно.

Цель работы — исследование перераспределения компонентов в процессе магнетронного распыления ниобия на монокристаллический кремний. Особое внимание уделяется эффекту повышенной концентрации атомов кремния вблизи поверхности пленки металла, который наблюдался и в других исследованиях, но не нашел своего объяснения [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение пленок ниобия осуществлялось в вакуумной установке методом магнетронного распыления [11]. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении $13.3 \cdot 10^{-2}$ Па, токе 0.7 А и напряжении 430 В. Материалом катода служила мишень металлического ниобия с содержанием примесей

не более 0.01 ат.%. Пленка ниобия толщиной 150 нм осаждалась на подложки монокристаллического кремния КЭФ 4.5.

Распределения компонентов по глубине пленочной системы определяли методом резерфордского обратного рассеивания (РОР) [12] и методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS 7f с использованием пучка первичных ионов Cs^+ с энергией 3 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ концентрационных распределений методом РОР показал, что в системе ниобий-кремний уже в ходе распыления ниобия происходит процесс гетерофазного взаимодействия, приводящий к появлению переходной по концентрации области. Метод РОР позволяет оценить протяженность переходной области, которая составляет ~ 30—40 нм (рис. 1), однако не дает возможности исследовать особенности тонких распределений вследствие ограниченной разрешающей способности (~15 нм) [12].

Измерение методом ВИМС подтверждает характерный размер переходной концентрационной области (рис. 2), а также позволяет обнаружить ряд особенностей: накопление кремния в приповерхностной области пленки металла, перегиб в концентрационном распределении ниобия и уменьшение концентрации регулярных атомов кремния на 30% в переходной области со стороны кремния.

Особенностью магнетронного распыления является высокая энергия распыленных частиц (300—500 эВ) по сравнению с энергией межатомной связи, что позволяет осаждающимся частицам внедряться в подложку [9]. Эта энергия достаточна для имплантационного проникновения ниобия в кремний. Поэтому переход ниобия через межфазную границу (МФГ) Nb/Si происходит, вероятно, путем имплантации и радиационно-стимулированной диффузии с участием дефектов радиационного происхождения, вводимых в систему Nb — Si в процессе магнетронного осаждения. Имплантационный характер проникновения атомов ниобия в кремний приводит в первое время процесса распыления к накоплению ниобия в приповерхностной области кремния. Положение этого максимума определяется средней глубиной проникновения атомов ниобия в решетку кремния (см. [13]). Оставшийся в приповерхностном слое кремний может служить причиной его появления у внешней границы растущей пленки металла. Имплантация ниобия нарушает регулярную структуру кристаллической матрицы кремния на глубине 17 нм как видно из рис. 2.

МОДЕЛЬ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕТАЛЛА НА КРЕМНИЙ

Предполагается, что частицы металла (Me) в процессе магнетронного распыления осаждаются

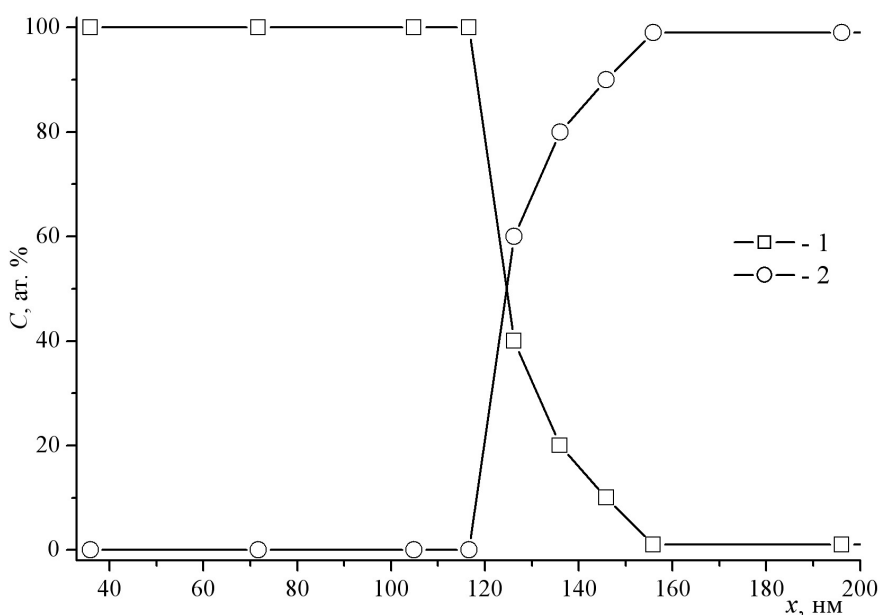


Рис. 1. Экспериментальные (метод РОР) распределения по глубине относительных концентраций C ниобия (1) и кремния (2) после магнетронного распыления

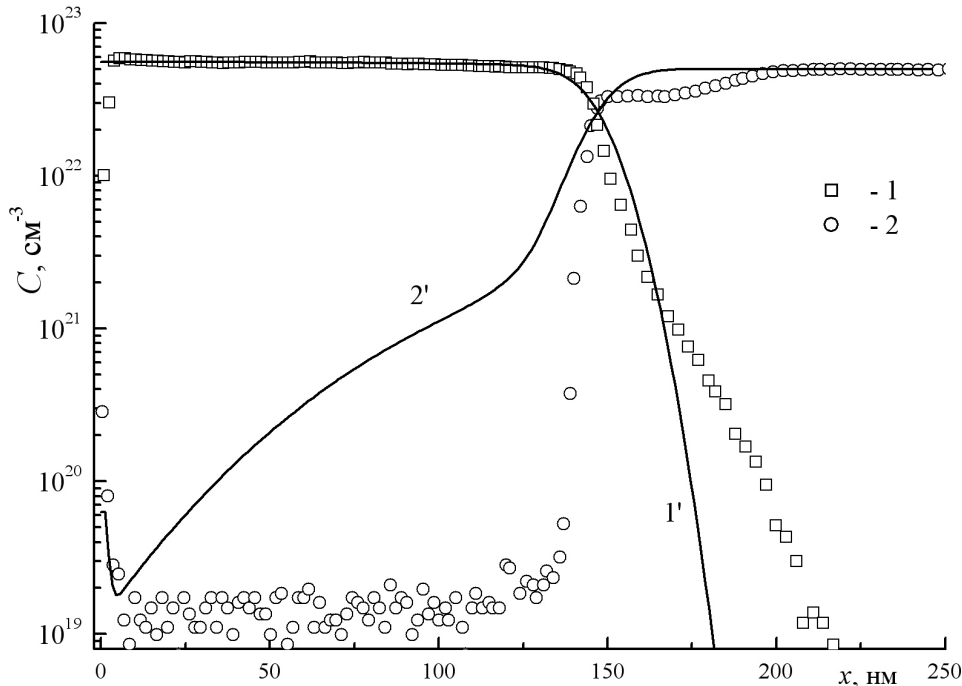


Рис. 2. Экспериментальные (метод ВИМС) (1–2) и расчетные (1'–2') распределения по глубине объемных концентраций C ниобия (1, 1') и кремния (2, 2') после магнетронного распыления

на кремниевую подложку с некоторой энергией, позволяющей им проникнуть в ее приповерхностную область. Таким образом, в первое время процесса осаждения будет идти легирование подложки атомами материала пленки. Концентрация атомов примеси в приповерхностной области кремния будет постепенно повышаться, и со временем атомы Me будут внедряться не в чистый кремний, а в раствор $\text{Si} \langle \text{Me} \rangle$, затем в $\text{Me} \langle \text{Si} \rangle$ и, наконец, в чистый Me. Это обстоятельство должно определенным образом влиять на концентрационное распределение металла.

Расположим начало системы отсчета на поверхности кремния и расположим ось абсцисс ox по нормали к ней, направив вглубь кремния. Рассмотрим краевую задачу, решение которой описывает перераспределение атомов металла в процессе магнетронного распыления.

Уравнение массопереноса имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = V \cdot f(x)[1 - C(x,t)] - V \cdot F(x) \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1)$$

где $C(x,t)$ — относительная концентрация атомов металла; V — скорость роста пленки (нм/с); x — координата, отсчитываемая от внешней поверхности растущей пленки; $f(x)$ — плотность вероятности поглощения атома металла на глубине x ; $F(x)$ — интеграл — функция:

$$F(x) = \int_0^x f(\xi) d\xi. \quad (2)$$

В правой части (1) первый член учитывает изменение концентрации металла в результате имплантации, обусловленное локальным перемешиванием атомов металла с атомами твердого раствора. Второй член отражает перемещение среды относительно внешней поверхности вследствие накопления атомов металла, в результате которого происходит рост пленки.

Пусть распределение атомов металла в подложке удовлетворяет функции распределения Гаусса [13]:

$$f(x) = A \cdot e^{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}}, \quad (3)$$

где R_p — средний пробег; ΔR_p — среднеквадратическое отклонение; A — нормировочный коэффициент, получаемый из условия:

$$A \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}} dx = 1. \quad (4)$$

Для функции (3) характерно, что при значениях энергии распыляемых частиц, составляющих величину порядка 100 эВ, дисперсия распределения оказывается значительно меньше средней глубины проникновения атомов металла. Отсюда следует,

что значение этой функции в приповерхностном слое пленки значительно меньше аналогичного значения в максимуме и $f(0) \ll f(R_p)$, а скорость уменьшения концентрации атомов кремния в приповерхностном слое значительно меньше аналогичной скорости на глубине R_p . В результате сразу после имплантации металла концентрация атомов кремния вблизи поверхности оказывается больше, чем в глубине слоя.

Для нахождения концентрационных распределений получим численное решение уравнения (1), в котором функции $f(x)$ и $F(x)$ определены формулами (3) и (2).

В отношении уравнения (1) отметим, что оно имеет характеристическую постоянную времени:

$$\tau = \frac{1}{A \cdot V}, \quad (5)$$

с учетом которой уравнение (1) будет иметь вид:

$$\tau \frac{\partial C}{\partial t} = f_1(x)[1 - C(x,t)] - F_1(x) \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (6)$$

где

$$f_1(x) = f(x) / A, \quad F_1(x) = F(x) / A. \quad (7)$$

Пусть в начальный момент времени имеем свободный от атомов металла кремний:

$$C(x, t) = 0, \quad x \in (0, d), \quad (8)$$

где d — исходная толщина области решения в кремнии. В процессе имплантации толщина $W(t)$ будет увеличиваться со временем: $W(t) = d + Vt$. Область численного решения задачи представляет собой область:

$$R_{xt} = \{0 \leq x \leq W(t), 0 \leq t \leq t_d\}, \quad (9)$$

где t_d — время осаждения металлической пленки. Таким образом, имеем задачу с подвижной внешней границей и переменной со временем областью решения.

Краевые условия для концентрации атомов металлической пленки таковы. Глубина области решения в кремнии d выбиралась с условием отсутствия атомов металла на ней в течение всего процесса:

$$C(d, t) = 0. \quad (10)$$

Внешняя граница области решения совмещена с началом системы отсчета ($x = 0$), поэтому на ней движение, описываемое вторым членом в (1), отсутствует, и изменение концентрации со временем описывается условием вида:

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial t} = V \cdot f(0)[1 - C(0, t)]. \quad (11)$$

Применим редукцию задачи с переменной толщиной области решения к задаче с неподвижной границей и постоянной во времени областью решения, для чего введем новую переменную:

$$z(x, t) = \frac{x}{W(t)} \quad \text{при } 0 \leq x \leq W(t). \quad (12)$$

Изменению координаты x в диапазоне $[0, W(t)]$ соответствует изменение z в диапазоне $[0, 1]$.

При такой замене переменных область решения R_{xt} перейдет, соответственно, в область:

$$P_{zt} = \{0 \leq z \leq 1, 0 \leq t \leq t_d\} \quad (13)$$

В новых координатах производные функции $C(x, t) = C(z(x, t), t)$ примут вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t'} - z \cdot \frac{V}{W} \cdot \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (14)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{W} \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (15)$$

С учетом этого преобразования уравнение массопереноса (2) преобразуется к виду:

$$\tau \frac{\partial C}{\partial t} = f_1(z)[1 - C(z, t)] + \frac{1}{W(t)} \left[\frac{z}{A} - F_1(z) \right] \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \quad (16)$$

Численная реализация редуцированной задачи для уравнения (16) с начальными (8) и краевыми условиями (10, 11) осуществлялась методом факторизации с использованием однородных неявных консервативных разностных схем [14, 15] на компьютере. Для реализации конечно-разностного метода в области численного решения P_{zt} вводилась сетка:

$$\bar{\omega}_{H\tau} = \{z_i, t_j\}, \quad i = 1, \dots, N_z; \quad j = 1, \dots, N_t, \quad (17)$$

где i и j — номер узла сетки в пространственном и временном промежутках соответственно,

N_z и N_t — количество узлов сетки на пространственном и временном промежутках соответственно.

При генерации разностной сетки в области P_{zt} шаги интегрирования задавались постоянными: шаг по времени на промежутке:

$$\{0 \leq t \leq t_d\} \quad \Delta t = t_d / (N_t - 1);$$

шаг по координате на промежутке:

$$\{0 \leq z \leq 1\} \quad h_z = 1 / (N_z - 1).$$

Для аппроксимации дифференциального уравнения (3) в некоторой точке (i, j) области решения P_{zt} использовалось неявное конечно-разностное уравнение вида:

$$\frac{\tau}{\Delta t} (C_i^{j+1} - C_i^j) = f_1(z_i) (1 - C_i^{j+1}) + \frac{1}{W(t)} \left(\frac{z_i}{A} - F_1(z_i) \right) \cdot \frac{C_i^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{h_z} \quad (18)$$

Результаты расчета представлены на рис. 2. Они показывают, что, действительно, при значениях параметров R_p и ΔR_p функции (3), взятых из [13], соответствующих экспериментальным значениям энергии атомов металла, получается удовлетворительное согласие теории и эксперимента. Потому можно считать, что повышенная концентрация кремния в приповерхностной области пленки металла обусловлена имплантационным характером проникновения ниобия в кремний при магнетронном распылении. Этот эффект наиболее ярко будет проявляться при больших значениях энергии падающих частиц. А для его устранения необходимо использование низкоэнергетического потока атомов металла, для которого $R_p \approx \Delta R_p$.

Расхождение эксперимента с результатами моделирования распределения кремния в объеме металлической пленки обусловлено, вероятно, двумя причинами. Во-первых, использованием симметричного гауссова распределения при описании имплантации, в то время как реальное распределение, по-видимому, имеет асимметричный характер (например, функция Пирсона типа 4 [16, 17]). Во-вторых, значения моментов функции распределения должны зависеть от концентрации ниобия, так как в процессе распыления сначала внедрение идет в чистый кремний, затем в раствор ниобия в кремнии, и далее в практически чистый ниобий. Учет этих факторов предполагается сделать в дальнейших исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование перераспределения компонентов в процессе магнетронного распыления ниобия на монокристаллический кремний. Методами РОР и ВИМС обнаружено наличие протяженной (~30—40 нм) переходной по концентрации области на МФГ металлическая пленка — кремний и приповерхностный пик концентрации кремния на внешней границе пленки. Разработана численная модель процесса, основанная на положении об имплантационном проникновении атомов ниобия в кремний, дающая удовлетворительное

описание обнаруженных экспериментальных закономерностей.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 16.740.11.0023, госконтракт № П603).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vystavel T., Palasantzas G., Koch S.A., et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 19. P. 3909.
2. *Hayase T., Kajihara M.* // Mat. Sci. Eng. A. 2006. V. 433. № 1—2. P. 83.]
3. *Пугачевич В. П., Чистяков Ю. Д., Тимошенков С. П.* // ФММ. 1982. Т. 54. № 3. С. 449.
4. *Thin films-interdiffusion and reactions*, ed. By J.M. Poate, K.N.Tu, J.W. Mayer (John Wiley&Sons, N.Y. 1978). Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции, пер. под ред. В. Ф. Киселева и В. В. Пospelова (М.: Мир, 1882.)
5. *Banerjee R., Sperling E. A., Thompson G. B., et al.* // Appl. Phys. Lett. V. 82. № 24. P. 4250—4252.
6. *Igarashi Y., Kanayama M.* // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. № 3. P. 849—854.
7. *Akazaki T., Nitta J., Takayanagi H.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. № 16. P. 2037—2039.
8. *Kanayama T., Tanoue H., Tsurushima T.* // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. № 3. P. 222—224.
9. *Черняев В. Н.* Физико-химические процессы в технологии РЭА. 1987. М.: Высш. Шк., 376 с.
10. *Horache E., Fischer J. E., Van der Spiegel J.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 4652—4655.
11. *Данилин Б. С., Сырчин В. К.* Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
12. *Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачёва В. А. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33/
13. *Ziegler J. F., Biersak J. P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. Pergamon, N.Y. 1996. 192 p.
14. *Самарский А. А.* Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.
15. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 736 с.
16. *Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А. и др.* Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
17. *Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А. и др.* Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированной примеси. Минск: Изд-во БГУ, 1980. 350 с.

Афонин Николай Николаевич — д.х.н., профессор, ст.н.с. Технопарк Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Afonin Nikolay N. — grand PhD (chemistry), senior scientific employee, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Даринский Борис Михайлович — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел: (473) 2772727, e-mail: darinskii@math.vsu.ru

Логачева Вера Алексеевна — к.х.н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-м. н., д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Darinskii Boris M. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2772727, e-mail: darinskii@math.vsu.ru

Logachova Vera A. — PhD (chemistry science), leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА НА ПЛАТИНЕ

© 2012 М. Д. Веденяпина, А. П. Симакова, В. В. Кузнецов, Н. Н. Махова, А. А. Веденяпин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр. 47, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 04.05.2011 г.

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение гексагидропиримидина (ГПП) на платиновом электроде методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии с целью выяснения границ устойчивости этого соединения к окислению и определения возможности электрохимического синтеза 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана (ДАБЦГ) в экологически чистых условиях. Определено оптимальное значение pH фонового раствора и оптимальный интервал значений потенциалов для процесса окисления ГПП на Pt электроде.

Ключевые слова: гексагидропиримидин, 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексан, Pt электрод, электрохимический синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших фундаментальных задач современного этапа развития органической электрохимии является расширение границ применения традиционных и новейших методов проведения органических электрохимических реакций на устойчивых электродах без загрязнения окружающей среды. В течение ряда лет в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН разрабатываются подобные процессы с использованием таких стабильных анодов, как алмазный, допированный бором, платинированный титан, массивная платина и др. При этом показана возможность проведения экологически чистого синтеза органических соединений с предварительным выбором условий синтеза на основе электроаналитических данных [1—4].

В настоящей работе мы провели исследование электрохимического поведения гексагидропиримидина (ГПП) на Pt в области анодных потенциалов с целью выяснения границ устойчивости этого соединения к окислению и определения возможности электрохимического получения 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана (ДАБЦГ) в экологически чистых условиях. Актуальность такого исследования связана с тем, что азотсодержащие гетероциклические системы, в том числе ГПП и ДАБЦГ, представляют большой теоретический и практический интерес [5, 6]. Кроме того, важны разработки экологически безопасных методов их превращений. Дело в том, что классический метод синтеза диа-

зиридинов, в том числе ДАБЦГ, основан на взаимодействии карбонильных соединений, первичных алифатических аминов и N-галогеналкиламинов, синтез которых осуществляется путем использования высокотоксичного газообразного хлора и неорганической щелочи. Сточные воды в таком производстве подлежат утилизации. Кроме того, в описанном процессе в качестве побочных продуктов образуются токсичные и взрывоопасные N-хлорамины. Описанный в литературе успешный синтез ДАБЦГ с использованием электрохимической методики, позволяющий получить продукт с выходом 80—85 %, основан на анодном хлорировании реакционной смеси на окисном рутениево-титановом аноде (ОРТА) [7, 8]. Очевидно, что этот метод также не свободен от проблем загрязнения окружающей среды. Представлялось интересным выяснить возможность получения ДАБЦГ прямым электрохимическим анодным окислением ГПП, исключая участие в процессе больших количеств NaOH и NaCl [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ГПП проводили в водной среде смешиванием 1,3-диаминопропана и формальдегида при охлаждении мокрым льдом. Из раствора ГПП концентрации 0,94 ммоль/л продукт выделялся насыщением его K_2CO_3 и экстракцией CH_2Cl_2 . Полученный ГПП был охарактеризован методом ЯМР. Полученный спектр ЯМР соответствовал спектру чистого продукта [9]. Рабочие растворы были при-

готовлены на бидистиллированной воде. K_2CO_3 , Na_2SO_4 и H_2SO_4 имели квалификацию ЧДА.

pH растворов измеряли с помощью pH-метра pH-150 МИ и стеклянного электрода. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате IPC-Pro MF, регистрируя циклические вольтамперограммы (ЦВА) и квадратно-волновые вольтамперограммы (КВВА). В качестве рабочего электрода использовали Pt пластину площадью 1 см^2 . Вспомогательным электродом служила такая же Pt пластина. Электрод сравнения — $Ag/AgCl/3M\text{ KCl}$. Исследовались три фоновых электролита — 0.05 M раствор K_2CO_3 (pH=11,1), 0.05 M раствор Na_2SO_4 (pH=6,8) и 0.05 M раствор Na_2SO_4 , подкисленный H_2SO_4 до pH 4,8.

Параметры квадратно-волновой вольтамперометрии: начальный потенциал 0.0 В , конечный потенциал 1.6 В , прирост потенциала 1.0 мВ . Амплитуда импульса 50 мВ . Частота импульса указана в тексте. ЦВА снимали в интервале потенциалов $E=0.0—1.6\text{ В}$, скорость сканирования 100 мВ/сек .

Препаративные опыты по анодному окислению ГПП проводили в ячейке с разделением анодного и катодного пространств. В качестве анода была использована пластина платинированного титана площадью 6 см^2 производства СКТБ «Электролизер» (г. Москва), в качестве катода — пластина титана такого же размера. В этих опытах использовали раствор ГПП в $0,05\text{ M}$ растворе карбоната калия. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме. По окончании опыта продукт выделяли из раствора, как описано выше, для выделения ГПП, элюат разделяли на колонке с цеолитом, и для выделенного продукта регистрировали спектры ЯМР. Выход продукта реакции определяли йодометрическим титрованием реакционных масс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поведения ГПП в вышеуказанных трех фоновых электролитах методом ЦВА показало, что он дает отклики в области потенциалов $E=1.0—1.6\text{ В}$, которые могут относиться к процессу окисления ГПП на Pt (рис. 1). При этом видно, что электроактивность ГПП сильно зависит от природы фона. В $0,05\text{ M}$ растворе карбоната калия эти токи в несколько раз превышают токи, зарегистрированные в двух других растворах фона. Для уточнения области отклика на ЦВА на рис. 1, относящегося к окислению ГПП, эти вольтамперограммы были преобразованы путем их дифференцирования по току по программе, встроенной в

потенциостат IPC-Pro MF (рис. 2). Из них четко видно, что в растворе карбоната калия намного больше не только значения токов самих пиков, но и значения токов в области потенциалов, лежащих аноднее пиков и относящихся также к окислению исходного соединения. Различия в поведении ГПП на Pt в разных растворах фона было найдено и с использованием метода квадратно-волновой воль-

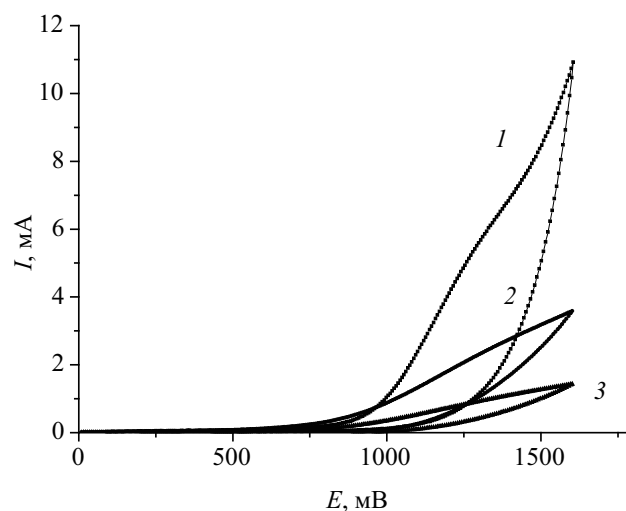


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы гексагидропиримидина на Pt электроде в растворе фона: 0.05 M K_2CO_3 (1), 0.05 M Na_2SO_4 (2) и 0.05 M Na_2SO_4 , подкисленный до pH 4,8 (3). Скорость сканирования потенциала 100 мВ/сек

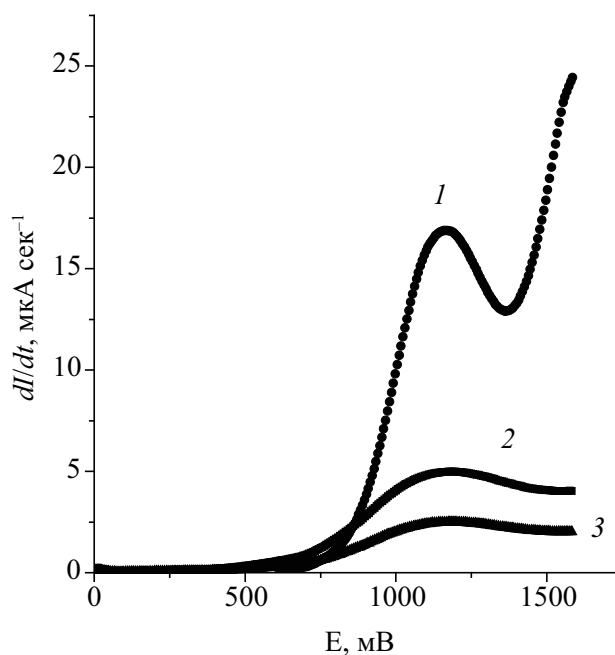


Рис. 2. Дифференциальные циклические вольтамперограммы гексагидропиримидина на Pt электроде в растворе фона (по рис. 1): 0.05 M K_2CO_3 (1), 0.05 M Na_2SO_4 (2) и 0.05 M Na_2SO_4 , подкисленный до pH 4,8 (3)

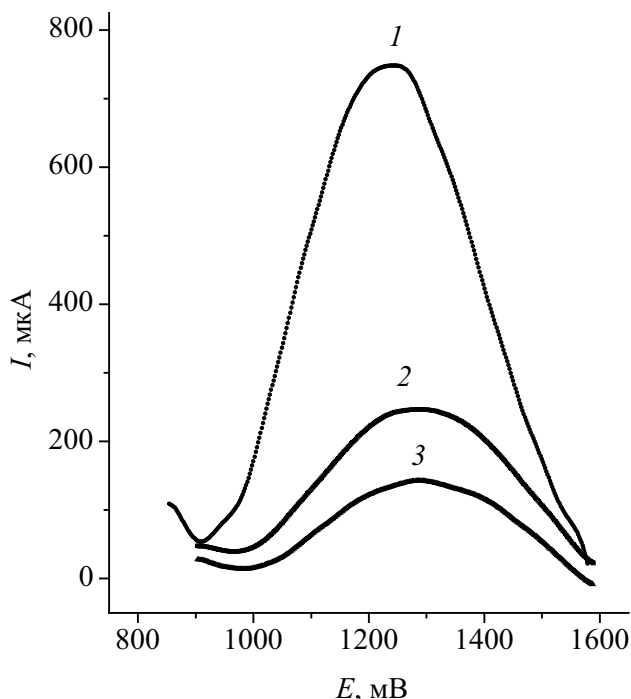
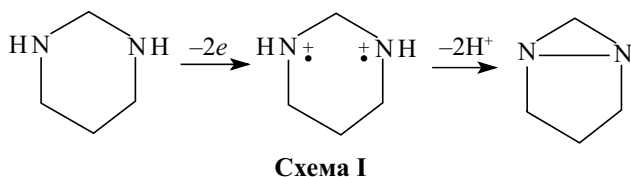


Рис. 3. Квадратно-волновые вольтамперограммы гексагидропиридина на Pt электроде в растворе фона: 0.05 М К₂СО₃ (1), 0.05 М Na₂SO₄ (2) и 0.05 М Na₂SO₄, подкисленный до рН 4.8 (3). Амплитуда импульса 100 мВ, частота импульсов — 100 Гц

тамперометрии. КВВА, зарегистрированные в трех различных растворах фона (рис. 3), показали четкие пики, лежащие примерно в той же области, что и пики на ЦВА. Также как и в случае ЦВА, в растворе карбоната калия наблюдается значительно более высокая электроактивность ГПП по сравнению с другими растворами фона. Согласно [9], анодное окисление ГПП может быть представлено следующей схемой:



Согласно этому, отдача гексагидропиридинном электронов сопровождается отрывом от него протонов. Это позволяет понять, почему щелочная среда способствует более интенсивному окислению ГПП.

КВВА, зарегистрированные в растворе К₂СО₃, для разных частот (рис. 4), показали, что с увеличением частоты (*f*) токи отклика (*I_p*) возрастают, и максимум тока смещается в анодную область. Из рис. 5 видно, что *I_p* в интервале *f* 20—40 Гц линейно

но зависит от корня квадратного из *f*. При больших *f* эта зависимость отклоняется от линейной.

Значение потенциала пика с ростом *f* смещается в анодную область (рис. 4) и пропорционально величине log *f* (рис. 6). Наклон прямой на рис. 6 равен 101 мВ. Высокое значение наклона прямой указывает на замедленность процесса переноса электронов при окислении ГПП.

Анализ данных рис. 1—6 показывает, что пик окисления ГПП в зависимости от условий регистрации вольтамперограмм лежит в интервале 1180—1380 мВ. При более высоких потенциалах (рис. 1, 2) наблюдается подъем токов окисления, что свидетельствует о протекании окисления ГПП на Pt и в области потенциалов выше 1400 мВ.

Для выяснения направления окисления ГПП при различных потенциалах был проведен его препаративный электролиз при различных плотностях тока.

Разделением продуктов электролиза на колонке и с использованием метода ЯМР было показано, что во всех опытах при различных плотностях тока образуется, хотя и в различных количествах, один и тот же продукт — ДАБЦГ — по реакции:

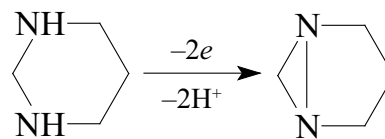


Схема II

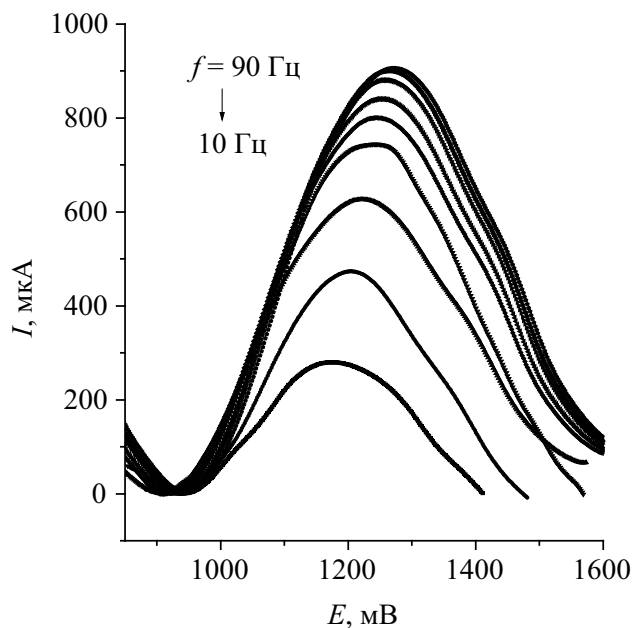


Рис. 4. Квадратно-волновые вольтамперограммы гексагидропиридина на Pt электроде в растворе 0.05 М К₂СО₃. Частота импульсов — 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 Гц. Амплитуда импульса 100 мВ

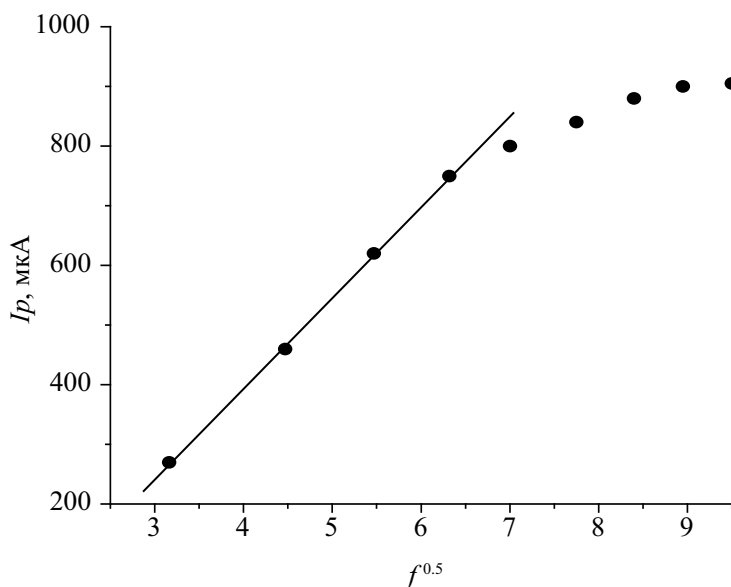


Рис. 5. Зависимость тока пиков (I_p) (данные рис. 4) от корня квадратного из f

Было найдено, что величина плотности тока сильно влияет на выход продукта реакции. Использование высоких плотностей тока — 100—50 mA/cm^2 , соответствующих потенциалу Pt анода $E=1.5\text{—}1.6$ В, приводит к осмолению реакционной среды. Использование низких плотностей тока — 3—18 mA/cm^2 , соответствующих потенциалам электрода $E=0.8\text{—}1.2$ В, позволяют получить це-

левой продукт с выходом по веществу, не превышающим 5,3%. Проведение электросинтеза при плотности тока 12—15 mA/cm^2 , соответствующих потенциалам электрода $E=1.2\text{—}1.4$ В, приводит к образованию целевого продукта с выходом по веществу 30%. Существование оптимального значения плотности тока объясняется тем, что при малых его значениях величина потенциала Pt анода недостаточна для эффективного окисления ГПП. Окисление ГПП при больших значениях плотности тока также неэффективно, поскольку, при высоких значениях потенциалов доминирующим становится процесс полимеризации. При оптимальном значении плотности тока потенциал рабочего электрода соответствует области потенциалов, при которых ГПП имеет наивысшую электроактивность.

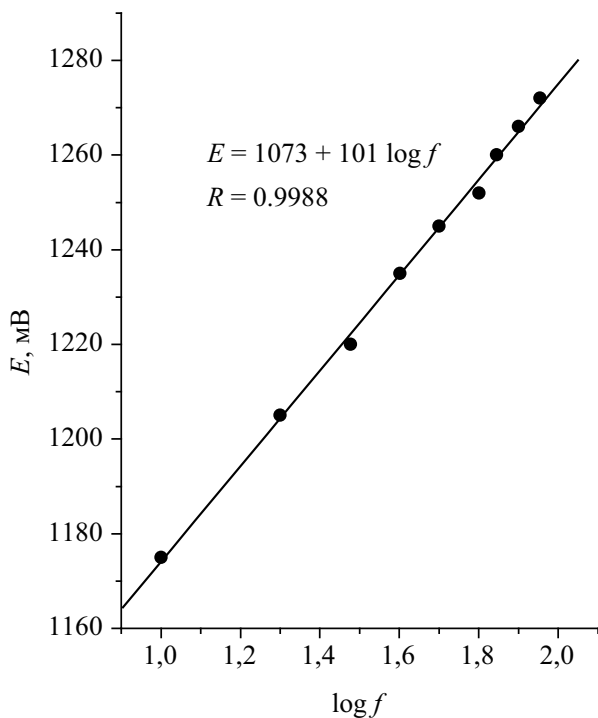


Рис. 6. Зависимость потенциала пиков (данные рис. 4) от $\log f$

Полученные результаты позволяют предположить возможность оптимизации исследуемого процесса электрохимического окисления ГПП. Представляется возможным увеличение выхода ДАБЦГ по веществу вплоть до количественного детальным подбором среды и материала анода, опираясь на данные электроаналитического исследования этих систем. Этот путь представляется перспективным уже потому, что в настоящей работе выход продукта достигает 18—30% (по йодометрическому титрованию реакционной смеси), тогда как в работе [8], в которой, по-видимому, впервые реализована бесхлорная реакция [схема II], в фоновом растворе ацетонитрила и на графитовом аноде выход составлял 3%, из-за чего авторы [8] сочли этот процесс неинтересным для синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование поведения ГТП на Pt электроде позволило определить оптимальный состав фонового раствора для процесса его окисления и оптимальный интервал значений потенциалов Pt электрода, в котором ГТП проявляет максимальную электроактивность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веденятина М. Д., Кузнецов В. В., Нижниковский Е. А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 11. С. 1939—1941.
2. Nizhnikovskiy E. A., Kuznetsov V. V., Mahova N. N., et al. // The 58 Annual Meeting of the Society of Electrochemistry. Canada 2007. Proceeding S08-P-030.

3. Веденятина М. Д., Терентьев А. О., Платонов М. М., Скундин А. М. и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 2. С. 251—254.
4. Nizhnikovskiy E. A., Kuznetsov V. V., Grinberg V. A., et al. // 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry “Electrochemistry for a Healthy Planet”, Foz do Iguacu, Brazil, 16—19. 03. 2008, P. 230.
5. Paget Ch. J., Davis Ch. S. // J. Med. Chem. 1964. № 7. P. 626—628.
6. Костяновский Р. Г., Шустов Г. В., Набиев О. Г. и др. // Хим.-фарм. журнал. 1986. Т. 20. № 6. С. 671—674.
7. Лялин Б. П., Петросян В. А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 5. С. 582—586.
8. Лялин Б. П., Петросян В. А. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 11. С. 1349—1356.
9. Fuchigami T., Iwaoka T., Nonaka T., et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. P. 2040—2045.

Веденятина Марина Дмитриевна — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

Vedenyapina Marina D. — grand PhD (chemical science), scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

Симакова Александра Павловна — аспирант, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Simakova Alexandra P. — postgraduate student, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

Кузнецов Владимир Владимирович — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Kuznetsov Vladimir V. — grand PhD (chemical science), scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

Махова Нина Николаевна — д.х.н., профессор, заведующая лабораторией, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Mahova Nina N. — grand PhD (chemical science), professor, head of laboratory, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

Веденятин Альберт Александрович — д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, e-mail: aav@ioc.ac.ru

Vedenyapin Albert A. — grand PhD (chemical science), professor, main scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences; e-mail: aav@ioc.ac.ru

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГЛАУКОНИТА ГБРТО НА ЕГО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ КАТИОНОВ МЕДИ (II) И СВИНЦА (II)

© 2012 В. И. Вигдорович¹, Е. П. Богданова¹, Л. Е. Цыганкова², Д. В. Николенко², А. И. Акулов²

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина,
ул. Интернациональная 33, 392622 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 28.04.2011 г.

Аннотация. Изучено влияние термической в интервале температур 200—400 °С и кислотной обработок глауконита на рентгеноструктурные характеристики минерала и его адсорбционную емкость по отношению к катионам Pb²⁺ и Cu²⁺ в нитратных растворах при различной величине рН.

Ключевые слова: глауконит, температура, прокаливание, дифрактограмма, катионы, свинец, медь, кислотная промывка, адсорбция, емкость.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее показана высокая адсорбционная емкость глауконита ГБРТО по отношению к фенолу и ионам меди (II), позволяющая практически нацело извлекать их из проточных модельных растворов [1]. Вместе с тем для понижения ХПК модельных растворов C₆H₅OH и C₆H₅NH₂ исходный глауконит необходимо предварительно подвергать термической обработке [2]. В противном случае химическое потребление кислорода модельными растворами в его присутствии не снижается, а растет [2]. Вместе с тем, подобный процесс (с нагревом до 400 °С) незначительно сказывается на сорбционной способности глауконита из проточного раствора по отношению к оксибензолу, когда определяющее значение имеет рН раствора и высота поглощающего слоя сорбента [3]. Причем его адсорбционная способность по C₆H₅OH предварительно была оценена как 3,77 кг/т 95%-го продукта. Вместе с тем, согласно [4], сорбционная емкость бентонитовых глин существенно зависит от характера предшествующей кислотной обработки. Но не существует универсальных условий подобной процедуры, позволяющей получить максимальную удельную поверхность глин разных месторождений, хотя этот процесс — необходимая составляющая в технологии приготовления подобных сорбентов, параметры которых при этом меняются мало [4].

Катионы Cu (II) и Pb (II) отличаются высокой токсичностью. Соединения свинца являются веществами первого класса опасности [5, 6]. Их предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (ПДК_{р.з.}) равна 0,05 мг/м³. ПДК в водоемах рыбохозяйственного назначения — 0,1 мг/л [6], в морских водоемах — 0,2 мг/л [6]. Свинцовые отравления, сопровождаемые тошнотой, рвотой, сладковатым вкусом во рту, отечностью, склеротизацией нервных клеток, вызывают изменения в нервной системе, системе крови и сосудах. Свинец действует как яд на все живое [7].

Предельно-допустимая концентрация соединений меди (II) в воздухе рабочей зоны — 0,5 мг/м³ (2-й класс опасности [6]). В воде рыбохозяйственного назначения она составляет 10⁻³ мг/л [6]. Отравление катионами Cu²⁺ сопровождается тошнотой, рвотой, желтушностью, анемией. Острые отравления наблюдаются, начиная с 0,22 мг/м³ [7].

Цель настоящей работы — изучение влияния термической и кислотной обработки глауконита ГБРТО на его рентгеноструктурные характеристики и сорбционную емкость при извлечении катионов Cu(II) и Pb(II) из модельных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использован 95%-й концентрат глауконита месторождения Бондарского района Тамбовской области (ТУ 2164-002-03029858-08).

В процессе термической обработки его выдерживали в течение 20 минут в муфельной печи при 200, 250, 300 и 400 °С с предварительным и последующим (после термической обработки) снятием дифрактограмм (на установке ДРОН-3) порошка сорбента. Применяли геометрию измерений Брегга — Брентано, пошаговый режим сканирования со скоростью 0,02 градуса, время накопления сигнала на каждой точке — 1 с, CuK_α излучение с длиной волны 0,154 нм, никелевый фильтр для устранения K_β .

Методика сорбции из проточного раствора и схема адсорбера приведены в [1]. Характер предварительной кислотной обработки глауконита указаны в таблицах для каждого варианта подготовки сорбента. Адсорбционную емкость оценивали последовательным стадийным пропусканием через адсорбер фиксированного объема модельного раствора с контролем концентрации ионов меди (II) и свинца (II) (нитратные растворы) на входе и выходе посредством комплексонометрического титрования трилоном Б [8]. Дополнительно применяли метод сорбции из фиксированного объема перемешиваемого (магнитная мешалка) раствора с многократной его сменой до полного прекращения извлечения катионов постоянной навеской адсорбента.

Отметим, что согласно [9], наиболее интенсивные межплоскостные расстояния кристаллической решетки глауконита составляют, нм: 0,367; 0,361; 0,333; 0,329 и 0,256. А его моноклинная синтогония характеризуется параметрами $a_0 = 5,24$; $b_0 = 9,07$; $c_0 = 20,08$; $\beta = 95^\circ$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные дифрактометрии глауконита. В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма исходного концентрата глауконита. В целом, характеристические межплоскостные расстояния исходного и подвергнутого термической обработке (d_M) минерала и соответствующие интенсивности брэгговских рефлексов (I_M) как функция температуры приведены в табл. 1. Там же указаны литературные данные, касающиеся межплоскостных расстояний глауконита, d_H , заимствованные в [9].

Величины d_M исходного продукта и подвергнутого термической обработке в широком интервале температуры в большинстве случаев совпадают (табл. 1). Однако в результате прокаливания появляются новые межплоскостные расстояния, нм: 0,426; 0,319; 0,259 и 0,181, что можно связать с наличием фазовых превращений в минерале. Для уточнения их характера требуются дополнительные исследования. К сожалению, сопоставление величин d_H и d_M затруднено, так как справочные данные имеются только в узком интервале значений θ [9], что определялось, видимо, техническими возможностями оборудования.

Сорбционная емкость. В табл. 2 показана зависимость сорбционной емкости 95%-го концентрата глауконита по отношению к катионам Pb (II) от температуры его термической и наличия предшествующей кислотной обработок и величины водородного показателя модельного раствора, из которого проводилась сорбция. Прокаливание глауконита и повышение температуры этого процесса при постоянстве продолжительности снижает его сорб-

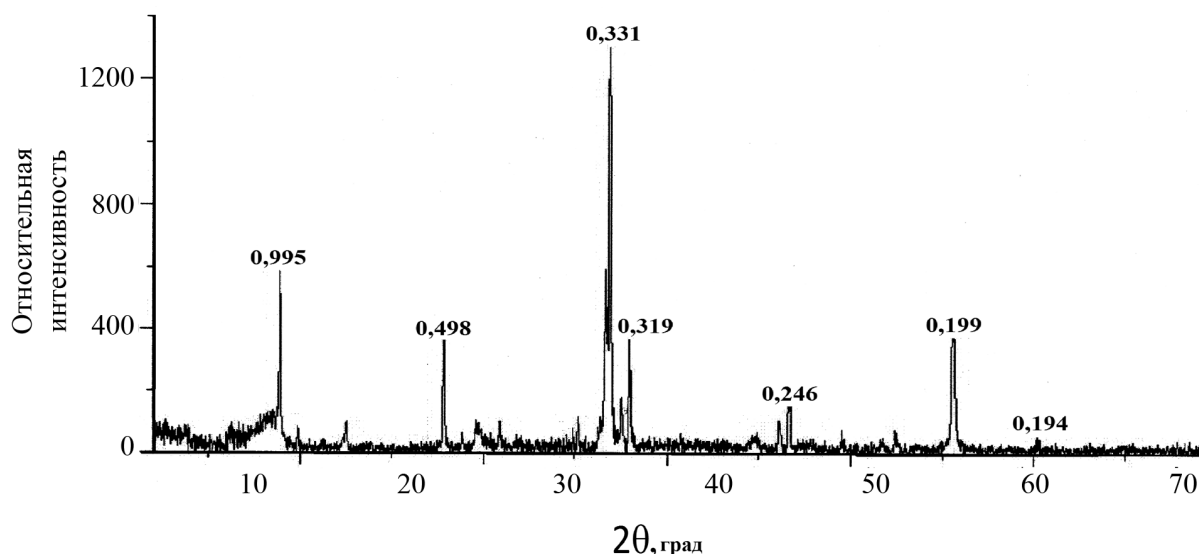


Рис. 1. Дифрактограмма исходного сорбента, содержащего 95 % глауконита, не подвергнутого термической обработке

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа адсорбента, содержащего 95 % глауконита

№ п/п	d_H , нм по [6]	Температура прокаливания:									
		Н*		200		250		300		400	
		d_M^{**}	I^{**}	d_M	I	d_M	I	d_M	I	d_M	I
1	0.367	0.995	33	0.995	15	0.995	21	0.997	33	0.994	34
2	0.361	0.498	29	0.498	18	0.498	13	0.498	18	0.497	32
3	0.333	0.331	100	0.336	100	0.334	100	0.426	28	0.425	28
4	0.329	0.319	32	0.259	10	0.258	10	0.334	100	0.334	100
5	0.256	0.246	32	0.247	6	0.228	18	0.259	5	0.259	10
6	—	0.199	40	0.228	12	0.199	19	0.199	29	0.228	33
7	—	0.224	8	0.194	8	0.137	40	0.181	24	0.199	42
8	—	0.194	3	0.180	3	0.154	10	0.154	10	0.187	24
9	—	—	—	0.154	15	—	—	—	—	0.154	13

*Н — образец глауконита, не подвергнутый термической обработке; ** d_M — нм, I — относительная интенсивность, %.

Таблица 2. Влияние термической и кислотной обработки 95 %-го концентрата глауконита на его сорбционную емкость (Γ , мг/г) по отношению к катионам Pb (II). Здесь и далее комнатная температура

Условия сорбции	Температура термической обработки сорбента, °С	Γ при величине pH среды:		
		5	10	
Перемешивание раствора магнитной мешалкой	Кислотная обработка отсутствует			
	Отсутствует	13,7	18,8	
	250	2,1	3,5	
	400	7,3	2,2	
	Предварительная промывка смесью кислот*			
	Отсутствует	27,5	34,9	
	250	22,0	30,5	
	400	14,3	15,8	
В потоке раствора через адсорбер	Кислотная обработка отсутствует			
	отсутствует	17,3	29,8	
	250	9,2	23,1	
	400	6,7	16,0	
	Предварительная промывка смесью кислот*			
	отсутствует	34,9	48,5	
	250	28,0	42,4	
	400	18,2	22,1	

* Раствор с 2,5 % HNO_3 и 7,0 % HCl .

ционную способность при извлечении катионов Pb (II) из перемешиваемого модельного раствора.

Предварительная кислотная промывка смесью, содержащей 2,5% HNO₃ и 7,0% HCl, напротив, ее существенно повышает. Ранее целесообразность такого подхода применительно к глинистым минералам отмечалась в [4]. Подобное влияние оказывает и рост pH модельного раствора.

Тождественная картина наблюдается и при проведении сорбции из проточного раствора. Неожиданным оказалось повышение сорбционной способности глауконита в потоке по сравнению со стационарной методикой сорбции из механически перемешиваемого раствора. Наблюдаемый эффект, видимо, обусловлен тем, что в последнем случае сорбция протекает из растворов с большей концентрацией, так как при этом убыль адсорбата тут же восполняется новыми порциями поступающего элюата. В остальном закономерности остаются прежними.

Сорбционная способность изучаемого концентрата глауконита по отношению к катионам меди (II) как функция тех же факторов приведена в табл. 3. Величина $\Gamma_{\text{меди}} \ll \Gamma_{\text{свинца}}$. При извлечении ионов Cu²⁺ проведение термической обработки и рост ее температуры также понижают сорбционную емкость. Рост величины pH растворов вновь, напротив, ее существенно увеличивает. Особенно сильно адсорбции катионов меди (II) является сни-

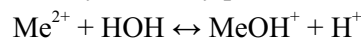
жение сорбционной емкости при проведении предварительной кислотной промывки. Этот эффект имеет место при использовании адсорбента, не подвергнутого термической обработке. В случае прокаленного глауконита предварительная обработка сильноокислым раствором повышает его сорбционную емкость.

Следует отметить еще один момент. При сопоставлении Γ_i , выраженных не в весовых, а в мольных величинах, в случае исходного глауконита и подвергнутой термической обработке при 250 °C наблюдается обращение приведенного выше неравенства, т.е.

$$\Gamma_{\text{меди}} > \Gamma_{\text{свинца}}$$

хотя различие величин Γ_i невелико. В остальных случаях указанная ранее картина сохраняется.

Рост сорбции глауконитом катионов Pb (II) и Cu (II) с повышением pH растворов, возможно, обусловлен усилением их гидролиза с образованием гидроксокатионов, которые взаимодействуют с адсорбентом более эффективно, чем негидролизованная форма. Увеличение водородного показателя среды способствует сдвигу равновесия



вправо. Хотя, конечно, не исключено влияние и других факторов, в частности, возрастания диссоциации групп –ОН, связанных с атомами кремния.

Таблица 3. Влияние термической и кислотной обработки 95 %-го концентрата глауконита на его сорбционную емкость (Γ , мг/г) по отношению к катионам Cu (II)

Условия сорбции	Температура термической обработки сорбента, °C	Γ при величине pH среды		
		2	5	10
Перемешивание раствора магнитной мешалкой	Кислотная обработка отсутствует			
	отсутствует	1,7	4,9	8,5
	250	0,4	1,0	1,8
	400	0,0*	0,2	0,4
	Предварительная промывка адсорбента 10 %-м раствором HCl			
	отсутствует	0,9	2,0	5,8
	250	0,9	2,0	3,0
	400	0,4	0,6	0,9
В потоке раствора через адсорбер	Кислотная обработка отсутствует			
	отсутствует	4,1	6,1	14,1
	250	8,1	5,3	11,8
	400	2,9	5,0	9,6

* В пределах чувствительности эксперимента.

В целом, на минералах типа глауконита одновременно протекают сорбционные и обменные процессы, но резкую границу между ними провести не удастся [10, 11].

ВЫВОДЫ

1. Термическая обработка сорбента, содержащего 95 % глауконита, в интервале температур 200...400 °С сказывается на его рентгеноструктурных характеристиках. В частности, появляются новые межплоскостные расстояния, меняется относительная интенсивность рефлексов, характерных для исходного продукта.

2. Сорбционная емкость глауконита по катионам Pb^{2+} существенно зависит от температуры термической и наличия предшествующей кислотной обработок. Наибольшая величина, составляющая 48,5 мг/г, достигается при сорбции катионов Pb^{2+} из проточного раствора сорбентом без его предварительного прокаливания, но подвергнутым кислотной обработке.

3. Адсорбционная емкость глауконита по катионам Pb^{2+} и Cu^{2+} возрастает с величиной водородного показателя среды, что, вероятно, обусловлено усилением гидролиза по катиону.

4. Максимальная адсорбционная емкость по ионам Cu^{2+} составляет 14,1 мг/г и достигается в проточном модельном растворе с $pH = 10$ при сорбции на адсорбенте, не подвергнутом термической и кислотной обработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 930—937.
2. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 121—126.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Акулов А. И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 256—263.
4. Панкова Г. В., Чернавский П. А., Локтева Е. С. и др. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2010. Т. 51. № 2. С. 75—80.
5. Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1986. 528 с.
6. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны ГН 2.2.5.1313-03. Утверждено главным санитарным врачом РФ 27.04.2003 г. Введено в действие 15.06.2003. 78 с.
7. Вредные вещества в промышленности. Неорганические и элементоорганические соединения / под ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1971. Т. II. 624 с.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
9. Бетехтин А. Г. Курс минералогии М.: Недра, 1956. 558 с.
10. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. // Киев: Наукова Думка, 1981. 208 с.
11. Григорьева Е. А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения. Диссертация...канд. хим. наук. Челябинск. 140 с.

Вигдорович Владимир Ильич — д.х.н., заслуженный деятель науки и техники РФ, профессор Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Цыганкова Людмила Евгеньевна — д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина

Николенко Денис Валериевич — аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина

Акулов Антон Иванович — аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина

Богданова Елена Павловна — аспирант кафедры химии наноматериалов Тамбовского государственного технического университета

Vigdorovich Vladimir I. — grand PhD (chemistry science), professor of Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova Lyudmila E. — grand PhD (chemistry science), professor, chief of analytic and inorganic chemistry department, Tambov State University named after G. R. Derzhavin

Nikolenko Denis V. — post-graduate student, Tambov State University named after G. R. Derzhavin

Akulov Anton I. — post-graduate student, Tambov State University named after G. R. Derzhavin

Bogdanova Elena P. — post-graduate student department of chemistry of nanomaterials, Tambov State Technical University

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА КОЭФФИЦИЕНТ ВОДОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН МГА-90Т И ESPA В РАСТВОРАХ СУЛЬФАНИЛАТА НАТРИЯ

© 2012 А. С. Горбачев, К. С. Лазарев, С. В. Ковалев, С. И. Лазарев

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 13.04.2011 г.

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию плотности электрического тока на коэффициент водопроницаемости мембран ESPA и МГА-90Т при электробаромембранном разделении водного раствора сульфанилата натрия в ячейке плоскокамерного типа. Установлены основные закономерности влияния плотности электрического тока на коэффициент водопроницаемости мембран МГА-90Т и ESPA. Предложено практическое применение наложения электрического потенциала на процесс баромембранного разделения с использованием рулонных и плоскокамерных модулей.

Ключевые слова: мембрана, разделение, коэффициент водопроницаемости, электробаромембранный аппарат.

ВВЕДЕНИЕ

Мембранная технология применяется для разделения водных растворов солей в различных отраслях промышленности, что связано с низкими энергозатратами на процесс мембранного разделения, экологичностью, безреагентностью, возможностью концентрирования и выделения многих ценных веществ [1], особенно сложных органических веществ. В химической промышленности при производстве органических продуктов и полупродуктов образуется огромное количество рабочих растворов и сточных вод, которые необходимо обрабатывать (разделять, концентрировать). Данная проблема присуща и производству ОАО «Пигмент» (г. Тамбов), отработанные растворы которого содержат в своем составе органический полупродукт «Сульфанилат натрия», который как компонент используется для производства оптических отбеливателей «Белофоров». Процессы обработки данных растворов возможно осуществлять и с помощью электромембранных методов разделения наряду с традиционными (выпаркой и т.д.).

Применение широко известного электромембранного метода — электродиализа, который в последнее время применяется для разделения неорганических растворов, сдерживается малоизученностью кинетики массопереноса при разделении органических полупродуктов.

Для интенсификации процесса электромембранного разделения необходимы исследования его кинетики, а также разработка промышленных аппаратов и технологических схем.

Актуальным является изучение влияния физических полей различной природы на процесс мембранного переноса и разработка новых методов разделения [2—5]. Одним из таких методов является мембранный процесс, применяемый при воздействии градиента давления и электрического потенциала — электробаромембранное разделение [6—8].

Важнейшей характеристикой процесса электробаромембранного разделения является коэффициент водопроницаемости мембран. Данная величина характеризует производительность процесса мембранного разделения и является количественной величиной.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование влияния плотности электрического тока на коэффициент водопроницаемости мембран МГА-90Т и ESPA при разделении водного раствора сульфанилата натрия.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

При изучении влияния плотности тока на коэффициент водопроницаемости были проведены экспериментальные исследования с использованием

Таблица 1. Характеристики исследуемых мембран

Название мембран	Тип	Материал активного слоя	Удельный поток растворителя м ³ /м ² с, при P=5МПа	Эксплуатационные характеристики		Сред. коэфф. задерживан для 0,15 % р-ра NaCl, %
				рН	Т, К	
МГА-90Т	обратноосмотическая композиционная	ацетатцеллюлоза	1,04*10 ⁻⁵	3—8	до 323К	95
ЕСРА	обратноосмотическая композиционная	полиамид	1,16*10 ⁻⁵	2—13	до 423К	98

плоскокамерной ячейки с мембранными каналами. Плоскокамерная ячейка при проведении исследований подключалась к лабораторной обратноосмотической установке, описанной в работе [9].

Значение коэффициента водопроницаемости рассчитывали для плоскокамерного модуля по выражению [6]:

$$K = \frac{V}{F_m \cdot \tau \cdot \Delta P}; \quad (1)$$

где V — объем собранного пермеата, м³; F_м — рабочая площадь мембраны, м²; τ — время проведения эксперимента, с; ΔP — градиент давления, МПа.

В качестве объектов исследования были выбраны выпускаемые отечественной и зарубежной промышленностью мембраны серии МГА-90Т (НПО «Владипор», г. Владимир) и ЕСРА («Hydronautics», США) и модельные растворы сульфанилата натрия различной концентрации. Характеристики исследуемых мембран представлены в табл. 1.

Для измерения коэффициента водопроницаемости готовились растворы сульфанилата натрия (анилин-4-сульфокислоты натриевая соль, C₆H₆NSO₃Na) различных концентраций, C_{исх} = 10, 50, 100 кг/м³. Плотность электрического тока варьировалась от 0 до 2 А/м². Схема диссоциации сульфанилата натрия представлена на рис. 1.

УСТАНОВКА И АППАРАТУРА

Для исследования влияния плотности электрического тока на коэффициент водопроницаемости

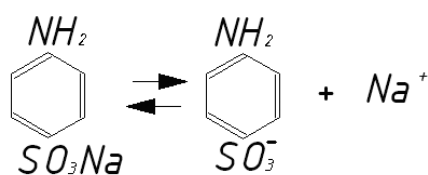


Рис. 1. Схема диссоциации сульфанилата натрия

мембран использовалась ячейка, основные составляющие которой выполнены из диэлектрического материала — капролона. Схема плоскокамерной ячейки представлена на рис. 2. Ячейка состоит из двух фланцев 8 типа «выступ-впадина», средняя часть ячейки 3 снабжена электродами 6, выполненными из графитовой ткани марки «Вискум Т.Р.», соединенные через отверстие в средней части ячейки металлической шпилькой 11, которые вместе с мембраной 4 образуют межмембранный канал 2, через который протекает электриче-

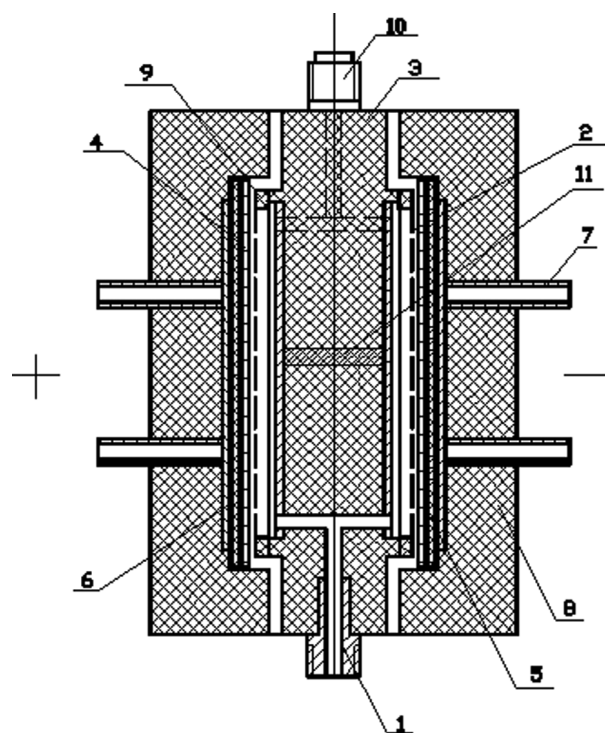


Рис. 2. Плоскокамерная ячейка: 1 — штуцер для подвода раствора; 2 — межмембранный канал; 3 — средняя часть ячейки; 4 — мембрана; 5 — подложка; 6 — электрод; 7 — пермеатотводящий штуцер; 8 — боковой фланец ячейки; 9 — паронитовая прокладка; 10 — штуцер для отвода ретентата; 11 — металлическая шпилька

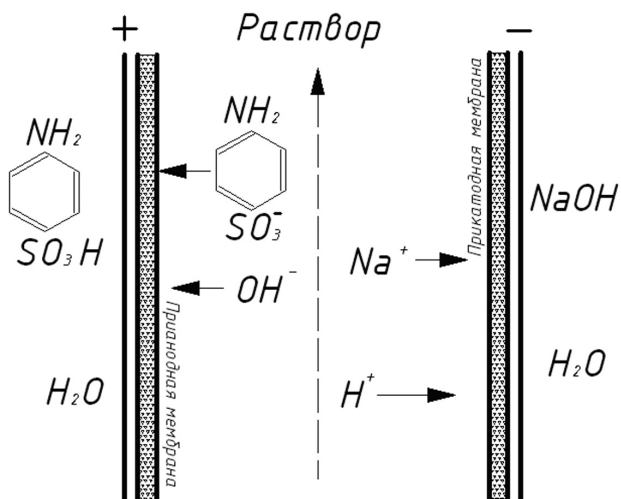


Рис. 3. Схема процесса электробаромембранного разделения раствора сульфанилата натрия

ский ток. Также на средней части ячейки расположены штуцера для подвода раствора и отвода ретентата, соответственно 1 и 10. Мембраны размещались на подложках 5, выполненных из бумаги типа ватмана, тем самым, обеспечивая прокладку между мембранами 4 и электродами 6. На каждом фланце размещены по два пермеатоотводящих штуцера 7. Герметичность и высота межмембранного канала обеспечивается прокладкой 9, выполненной из паронита. Через систему мембрана — раствор пропускали электрический ток, подводя напряжение к электродам 6, подключенным к блоку питания.

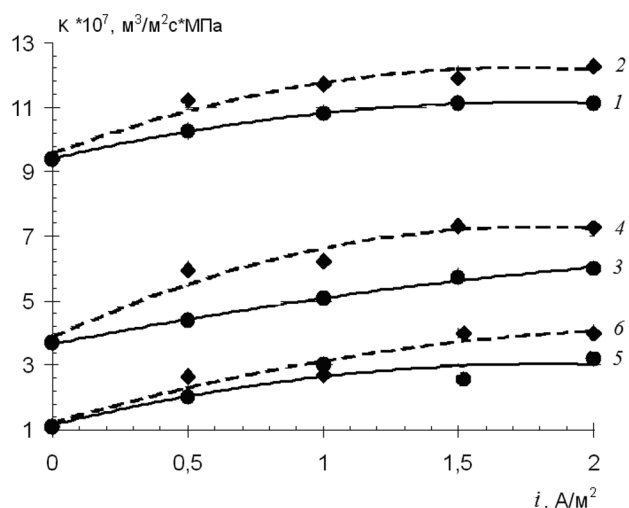


Рис. 4. Влияние плотности электрического тока на удельный поток растворителя через мембрану МГА-90Т при давлении $P=1$ МПа: 1,2 — $C_{исх} = 10$ кг/м³; 3, 4 — $C_{исх} = 50$ кг/м³; 5, 6 — $C_{исх} = 100$ кг/м³. — прианодная мембрана, - - - - прикатодная мембрана

Схема процесса электробаромембранного разделения раствора сульфанилата натрия представлена на рис. 3. В результате разделения через прикатодную и прианодную мембрану в прикатодном пространстве образуется гидроксид натрия и вода, а в прианодном сульфаниловая кислота и вода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты экспериментальных исследований, описывающих зависимости величины коэффициента водопроницаемости мембран ESPA и МГА-90Т от плотности электрического тока и концентрации раствора, приведены на рис. 4—5.

Анализ коэффициента водопроницаемости K от плотности электрического поля (рис. 4—5) показывает, что с увеличением плотности тока коэффициент водопроницаемости повышается. Это связано с увеличением составляющей электроосмотического потока через исследуемые мембраны. Однако при этом обнаружено различное влияние тока на коэффициент водопроницаемости прикатодной и прианодной мембраны. На прикатодных мембранах наблюдалось небольшое увеличение коэффициента водопроницаемости по сравнению с прианодными.

Вероятно, это связано с тем, что под действием электрического тока 4-аминобензолсульфанат и гидроксильные ионы переносятся через прианодную мембрану. А на прикатодной мембране образуются, вероятно, диффузионные пограничные слои и соответственно снижается интенсивность свободного проскока катиона натрия и катиона водорода.

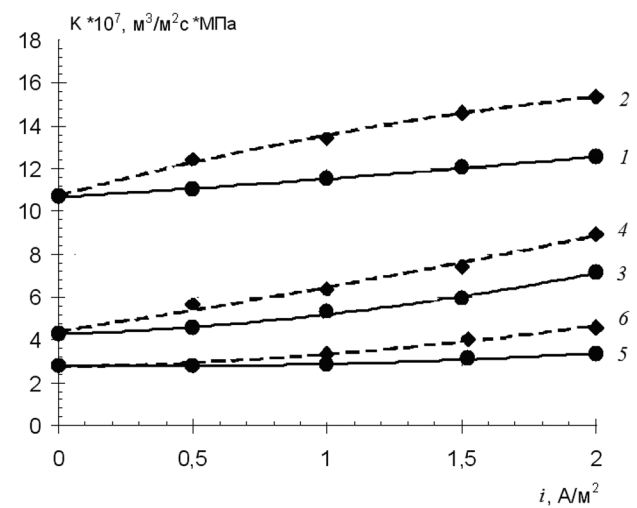


Рис. 5. Влияние плотности электрического тока на удельный поток растворителя через мембрану ESPA при давлении $P=1$ МПа: 1,2 — $C_{исх} = 10$ кг/м³; 3,4 — $C_{исх} = 50$ кг/м³; 5,6 — $C_{исх} = 100$ кг/м³. — прианодная мембрана, - - - - прикатодная мембрана

С увеличением концентрации происходит уменьшение коэффициента водопроницаемости мембран, что свидетельствует о влиянии осмотического давления на процесс разделения. Также при увеличении концентрации разница между коэффициентом водопроницаемости прикатодной и прианодной мембраны уменьшается, что объясняется увеличением влияния электросорбционной способности мембраны и частичной закупоркой пор [6, 7].

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Для практического использования полученных экспериментальных результатов, которые свидетельствуют об увеличении производительности процесса мембранного разделения при наложении электрического поля, разработаны и запатентованы конструкции электробаромембранных аппаратов рулонного типа и плоскокамерного с целью интенсификации процесса разделения промышленных сульфанилатсодержащих растворов [10, 11].

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено увеличение значений коэффициента водопроницаемости мембран при наложении электрического поля при проведении процесса электробаромембранного разделения водного раствора сульфанилата натрия. Отмечено, что с увеличением плотности электрического тока увеличивается коэффициент водопроницаемости мембран ESPA и МГА-90Т.

2. Отмечено различное влияние плотности электрического тока на коэффициент водопроницаемости прикатодной и прианодной мембран при

разделении раствора сульфанилата натрия. Для прикатодных мембран наблюдалось незначительное увеличение коэффициента водопроницаемости по сравнению с прианодными.

3. Проведенные экспериментальные исследования позволили разработать и запатентовать конструкции аппаратов рулонного и плоскокамерного типов для осуществления процесса электробаромембранного разделения.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
2. Дмитриев Н. С. Дис. ... к.т.н. М., 1983. 120 с.
3. Карелин Ю. В. Дис. ... к.т.н. М., 1984. 179 с.
4. Лазарев С. И. // Труды молодых ученых и студентов ТГТУ. Тамбов, 1997. Вып. 1. С. 16—20.
5. Бобровник Л. Д. Электромембранные процессы в пищевой промышленности. Киев: Выща школа, 1989. 272 с.
6. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
7. Лейси Р.Е., Леба С. Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976. 372 с.
8. Духин С. С., Сидорова М. П., Ярощук А. Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. Л.: Химия, 1991. 192 с.
9. Лазарев С. И., Горбачев А. С., Кузнецов М. А. // Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 4. С. 126—129.
10. Лазарев С. И., Горбачев А. С., Абоносимов О. А. Пат. 2268085 (Россия) 2006.
11. Ковалев С. В., Лазарев С. И., Чепеняк П. А. и др. Пат. 2403957 (Россия) 2010.

Горбачев Александр Сергеевич — к.т.н., ст. преподаватель, Тамбовский государственный технический университет; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Лазарев Константин Сергеевич — ассистент, Тамбовский государственный технический университет; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Ковалев Сергей Владимирович — к.т.н., ст. преподаватель, Тамбовский государственный технический университет; e-mail: sseedd@mail.ru

Лазарев Сергей Иванович — д.т.н., профессор, зав. кафедрой прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Gorbachev Alexander S. — PhD (technical science), the senior teacher, Tambov State Technical University; e-mail geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Konstantin S. — the assistant, Tambov State Technical University; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Kovalev Sergey V. — PhD (technical science), the senior teacher, Tambov State Technical University; e-mail: sseedd@mail.ru

Lazarev Sergey I. — grand PhD (technical science), professor, chief of chair applied geometry and the computer drawing, Tambov State Technical University; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО СВИНЦА С ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

© 2012 А. Х. Дышекова, А. М. Кармоков, О. А. Молоканов, Б. Н. Нагоев

Кабардино-Балкарский государственный университет, ул. Чернышевского 173, 360000 Нальчик, Россия

Поступила в редакцию: 10.05.2011 г.

Аннотация. Исследована зависимость краевого угла смачивания грани (100) монокристаллов бромида и хлорида калия и хлорида натрия расплавом свинца в интервале температур 350—700 °С.

Ключевые слова: адгезия, краевой угол смачивания, межфазное натяжение, монокристалл, свинец, щелочно-галоидный кристалл.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивный поиск новых методов очистки жидкометаллических теплоносителей, которые могут быть использованы в реакторах, обусловлен расширяющейся тенденцией перехода от горючих видов топлива к ядерным источникам энергии. При использовании свинца, как теплоносителя в ядерных энергетических установках, возникает вопрос примесей в свинце, которые приводят к накоплению активности в теплоносителе. Одновременно с этим, примеси существенно влияют на поверхностные характеристики. Измерение краевого угла смачивания жидкими металлами поверхности твердых тел позволяет определить межфазное натяжение, которое является одной из важнейших характеристик системы, так как отражает энергетический параметр взаимодействия между данной парой веществ — работу адгезии. Эти энергетические параметры зависят от чистоты свинца, то есть от его марки.

Среди существующих методов очистки свинца в настоящее время наиболее распространенными являются пирометаллургическое рафинирование [1, 2], электролитическое рафинирование [3], дробная и зонная перекристаллизация, а также щелочное рафинирование [1, 2]. Последний метод заключается в том, что через слой расплавленных солей и щелочей пропускают жидкий свинец. О механизме взаимодействия примесей в свинце с компонентами солевого расплава нет единой точки зрения [1]. В рамках данной работы проведена попытка исследования физико-химических процессов, протекающих на границе жидкого свинца с

твердыми хлоридами натрия и калия, а также бромидом калия, которые используются в технологических циклах очистки свинца [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения краевого угла смачивания проводились по методу большой капли. Экспериментальная установка состоит из следующих узлов: вакуумного поста с цилиндрической рабочей камерой из нержавеющей стали; высокотемпературной измерительной ячейки с радиационным нагревателем; фотографической системы; блока питания нагревателя с регулятором температуры. В установке предусмотрена система для контролируемого напуска газа. По диаметру вакуумной камеры вварены два фланца для окон, через которые производится освещение и фотографирование образца. Окна выполнены из оптического кварца. Вакуумная камера оснащена водяным охлаждением. Конструкция ячейки позволяет производить юстировку подложки. Профиль капли фотографировался цифровой фотокамерой через специальную оптическую трубу. Защищенная алундовой трубкой хромель-алюмелевая термопара имела тепловой контакт с исследуемой подложкой. Измерения краевого угла проводились при температурах от точки плавления свинца (327 °С) до 700 °С с изотермической выдержкой в точках измерения. Температура контролировалась с точностью ~ 1 °С.

Вакуумная камера откачивалась до давления $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па (ниже этого давления начинается сублимация). В процессе исследования подложка на-

гревалась до температуры плавления свинца (327 °С), после чего вся система выдерживалась до термодинамического равновесия при данной температуре (~ 10—15 минут). Смачивание монокристалла КВг свинцом измеряли в вакууме и в среде гелия при давлении ~50 кПа, а КСl и NaCl — только в вакууме.

В экспериментах использовался свинец марок С0 и С0000. В качестве подложек использовалась грань (100) монокристаллов бромида и хлорида калия и хлорида натрия, выращенных по методу Чохральского и соответствующих классу особо чистых веществ по ТУ 2621-006-26083472-2006, «ОСЧ(М)23-3». Подложки получали методом скола исходных кристаллов до размеров 25×15×15 мм и подвергали полировке в деионизованной воде в течение 3—5 мин. Гладкость поверхности подложек контролировали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro. Параметры шероховатости поверхности монокристаллов до и после полировки, вычисленные по данным АСМ, представлены в табл. 1.

Профиль капли на подложке фотографировался по мере ступенчатого повышения температуры с предварительной выдержкой на каждой температурной полке. Полученные изображения профилей капли обмерялись в программе Corel Draw на персональном компьютере. Результаты измерения обрабатывались методом наименьших квадратов, ошибка измерения была менее 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости краевого угла смачивания θ свинцом марок С0 и С0000 грани (100) исследованных кристаллов представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что при прочих равных условиях краевой угол смачивания твердых галогенидов щелочных металлов уменьшается в ряду КСl, КВг, NaCl. Кроме этого, для кристалла NaCl

Таблица 1. Параметры шероховатости грани (100) NaCl до и после полировки

Параметры шероховатости	До полировки	После полировки
перепад высот, нм	452,5	176,5
по 5 макс. и 5 мин., нм	225,9	210,5
ср. арифм., нм	49,9	15,2
ср. геометр., нм	63,3	18,3

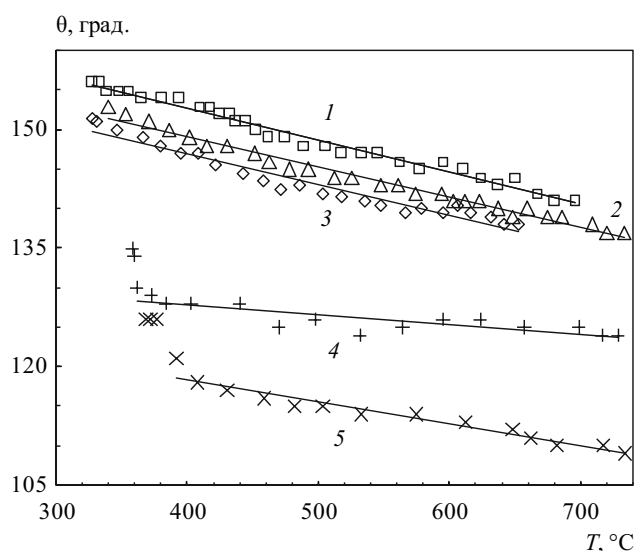


Рис. 1. Температурные зависимости краевого угла смачивания: 1 — Pb(C0000) — КВг, гелий; 2 — Pb(C0000) — КСl, вакуум; 3 — Pb(C0000) — КВг, вакуум; 4 — Pb(C0000) — NaCl, вакуум; 5 — Pb(C0) — NaCl, вакуум

с увеличением концентрации примеси в свинце (переход от С0000 к С0) краевой угол смачивания уменьшается, а температурная зависимость этого угла становится круче. Эти факты позволяют предположить, что отмеченные уменьшения краевого угла происходят за счет взаимодействия примесей в свинце с солевой подложкой, а взаимодействие примесей в свинце с рассмотренными солями более вероятно для случая NaCl. По температурным зависимостям также видно, что значения краевого угла смачивания для КВг в вакууме ниже, чем в среде гелия, а наклоны соответствующих кривых (температурный коэффициент краевого угла смачивания) практически совпадают.

Экспериментальных данных о поверхностном натяжении и поверхностной энергии для щелочно-галогенидных кристаллов в литературе очень мало или они отсутствуют, как и данные о температурной зависимости. Для грани (100) хлорида натрия нами получена с использованием экспериментальных значений поверхностной энергии [4] и значения поверхностного натяжения вблизи точки плавления $T_{пл}$ NaCl [5] температурная зависимость поверхностного натяжения σ_{NaCl} (мДж/м²) в виде уравнения: $\sigma_{NaCl} = 114,1 - 0,323(T - T_{пл})$. Полученное по данному уравнению значение поверхностного натяжения при $T = 0$ К составляет 461 мДж/м², что хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением 462 мДж/м² [6].

С использованием экспериментальных значений краевого угла смачивания рассчитано межфаз-

ное поверхностное натяжение σ_{SL} на границе кристалл-расплав для исследованных подложек по формуле Юнга $\sigma_{SL} = \sigma_{SG} - \sigma_{LG} \cos\theta$, где σ_{SG} и σ_{LG} — поверхностное натяжение подложки и жидкого свинца, соответственно, на границе с газом. В расчетах использованы экспериментальные значения поверхностного натяжения свинца по данным [7—9]. Результаты приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что межфазное натяжение для системы NaCl — Pb с использованием температурной зависимости свинца [7, 8] практически совпадают и аппроксимируются уравнениями:

$$\sigma_{SL} = -0,478T + 709,6 \text{ и } \sigma_{SL} = -0,488T + 723,3,$$

где T — температура в градусах Цельсия. Значения σ_{SL} по данным [9] несколько превышают указанные результаты. Очевидно, это связано с тем, что в [9] измерения поверхностного натяжения свинца проводились в сверхвысоком вакууме, а в [7 и 8] — в высоком.

В последующих расчетах для монокристаллов KBr и KCl использовано значение σ_{Pb} в виде $\sigma_{Pb} = 439 - 0,074(T - T_{пл.})$, которое получено методом лежащей капли в вакууме в работе [7], вакуумные условия которой наиболее близки к условиям наших экспериментов.

На рис. 3 представлены аналогичные исследования температурной зависимости σ_{SL} грани (100) NaCl и KBr на границе с расплавом свинца при температурах 330—720 °C. Температурные коэффициенты межфазного натяжения для данных монокристаллов практически совпадают и составляют $-0,249$ и $-0,245$ мДж/(м²·К), а полученные зависимости аппроксимируются уравнениями:

$$\sigma_{KCl} = -0,249T + 650,4 \text{ и } \sigma_{KBr} = -0,245T + 625,3,$$

где T — температура в градусах Цельсия.

С использованием полученных значений краевого угла смачивания и поверхностного натяжения для свинца С0000 проведена оценка работы адгезии W_a к исследованным монокристаллам по выражению $W_a = \sigma_{ж} (1 + \cos\theta)$ (рис. 4).

Как видно из рисунка, работа адгезии свинца к хлориду натрия превосходит работу адгезии к другим солям в ~ 3 раза. С увеличением содержания примесей в свинце работа адгезии возрастает и для свинца С0 изменяется линейно в температурном интервале 350—720 °C от 210 до 280 мДж/м².

ВЫВОДЫ

Краевой угол смачивания расплавом свинца поверхности монокристаллов NaCl, KCl, KBr ориентации (100) с повышением температуры умень-

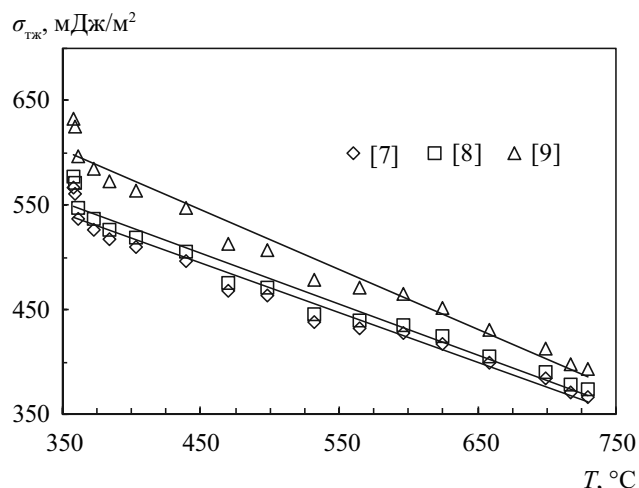


Рис. 2. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы NaCl — Pb с использованием поверхностного натяжения свинца по [7—9]

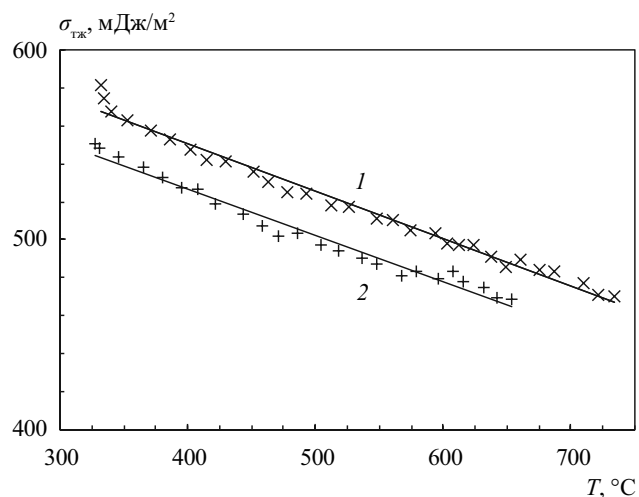


Рис. 3. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения на границе свинца с: 1 — KCl; 2 — KBr

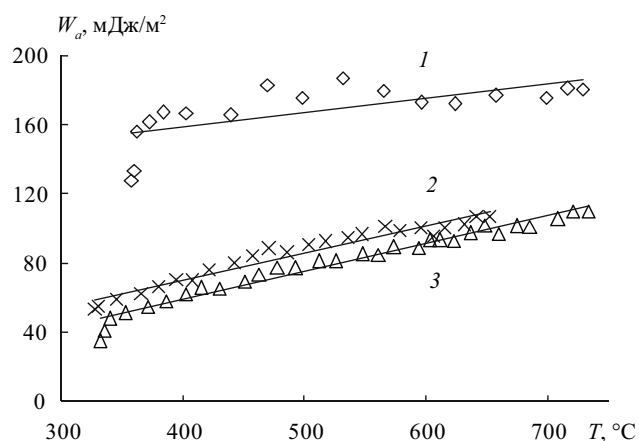


Рис. 4. Температурная зависимость работы адгезии свинца С0000 к граням (100): 1 — NaCl; 2 — KBr; 3 — KCl

шается линейно и принимает наименьшее значение в системе NaCl — Pb. При этом чистота свинца влияет на значение краевого угла смачивания: θ уменьшается при использовании свинца с большим содержанием примесей. Межфазное натяжение на границе монокристаллов NaCl, KCl и KBr с расплавом свинца с ростом температуры уменьшается линейно, и оценочные значения температурных коэффициентов составляют $-0,478$; $-0,249$ и $-0,245$ мДж/(м²К), соответственно. На основе анализа работы адгезии наиболее предпочтительным из исследованных солей для очистки свинца от примесей представляется хлорид натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М. П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. С. 280.

2. Козин Л. Ф., Морачевский А. Г. Физико-химия и металлургия высокочистого свинца. М.: Металлургия, 1991. С. 224.

3. Морачевский А. Г., Вайсгант З. И., Демидов А. И. Электрохимия свинца в ионных расплавах. СПб: Химия, 1994. С. 152.

4. Hutchinson E., Manchester K. E. // Rev. Sci. Instrum. 1955. V. 26. P. 364.

5. Morris K., McNair M., Koops G. // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. P. 224.

6. Дедков Г. В., Тетроков А. И. // Изв. вузов, Физика. 1978. С. 145—154.

7. Алчагиров Б. Б. Диссертация... д. физ.-мат. н. Нальчик, 1992.

8. Ниженко В., Флока Л. Поверхностное натяжение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981.

9. Аухотов О. Г., Здравомыслов М. В. // Поверхность. 1996. № 1. С. 42—45.

Дышекова Аминат Хусеновна — старший преподаватель, кафедра материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет; тел.: (903) 4269569, e-mail: aminatdh@mail.ru

Кармоков Ахмед Мацеевич — д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет; тел.: (928) 7218818, e-mail: karmokov@kbsu.ru

Молоканов Олег Артемович — к.т.н., кафедра материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет; тел.: (928) 9642039, e-mail: molokanov@kbsu.ru

Нагоев Борис Нагоевич — инженер-электроник, кафедра материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет; тел.: (988) 7292317

Dysheкова Aminat H. — senior teacher, materials and components of solid-state electronics chair, Kabardino-Balkarian State University. tel.: (903) 4269569, e-mail: aminatdh@mail.ru

Karmokov Ahmed M. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, chief of materials and components of solid-state electronics chair, Kabardino-Balkarian State University. tel.: (928) 7218818, e-mail: karmokov@kbsu.ru

Molokanov Oleg A. — PhD (technical sciences), materials and components of solid-state electronics chair, Kabardino-Balkarian State University. tel.: (928) 9642039, e-mail: molokanov@kbsu.ru

Nagoev Boris N. — engineer-elektronik, materials and components of solid-state electronics chair, Kabardino-Balkarian State University. tel.: (988) 7292317

ВЛИЯНИЕ КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ HCl, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИН

© 2012 И. В. Зарапина

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 29.04.2011 г.

Аннотация. Исследовано влияние катодной и анодной поляризации входной стороны стальной мембраны и концентрации HCl (0,01—0,99 моль/л) на диффузию водорода через стальную мембрану Ст3 в солянокислых этиленгликолевых растворах, содержащих пиридин, в присутствии 0,1 и 10 масс. % воды, с постоянной ионной силой, равной 1. Результаты интерпретированы с учетом степени заполнения поверхности двумя формами адсорбированного водорода: надповерхностной $H_{\text{адс}}^r$ и подповерхностной $H_{\text{адс}}^s$.

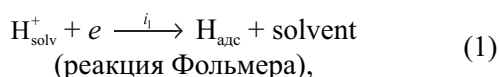
Ключевые слова: сталь, мембрана, этиленгликоль, вода, ионы водорода, пиридин, диффузия, катодная и анодная поляризация.

ВВЕДЕНИЕ

Значительный вклад в понимание закономерностей процесса наводороживания вносит изучение влияния катодной и анодной поляризации рабочей стороны мембраны на скорость твердофазной диффузии водорода через нее.

Согласно ряду исследований [1, 2], в кислых водных растворах скорость диффузии водорода i_H (наводороживание) через стальную мембрану пропорциональна плотности катодного тока на ее поляризационной стороне i_K . Одновременно поток диффузии i_H , при прочих равных условиях, должен зависеть от степени заполнения поверхности атомарным водородом θ_H [3, 4], вернее доли ее активных центров, занятых $H_{\text{адс}}$. Величина θ_H , в свою очередь, определяется природой лимитирующей стадии реакции выделения водорода (РВВ) [5, 6]. РВВ сводится к следующему [7—9]:

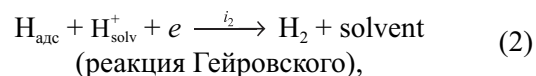
— первая стадия — разряд доноров протонов



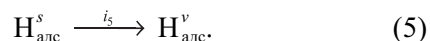
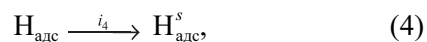
где solvent характеризует молекулу растворителя. Ее итогом является посадка ад-атомов водорода на поверхность металла, выступающего в роли твердого, либо жидкого электрода;

— вслед за реакцией (1) наблюдается удаление адсорбированного атомарного водорода. Для этого

существует несколько маршрутов [7—10]. В том числе:



С переходом H_2 по (3) в газовую фазу сток $H_{\text{адс}}$ протекает параллельно по реакциям, соответствующим уравнениям (4) и (5)



Верхние индексы в (4) и (5) характеризуют соответственно атомы водорода (S), проникшие под первый подповерхностный слой металла и удаляющиеся в его объем (V) (твердофазная диффузия). Если природа металлической фазы постоянна, то изменение потока твердофазной диффузии определяется соотношением скоростей стадий (1) — (5).

Формально стадии (2) — (4) обуславливают сток $H_{\text{адс}}$, и любая из них может явиться завершающей в РВВ (если, конечно, каждую из указанных, в свою очередь, не рассматривать как стадийный процесс) [11, 12].

Примем $i_4 = i_5 = i_H$. В этом случае возможны следующие варианты:

1. Лимитирует стадия (1). Этот случай интерпретируется как замедленный разряд.

2. Если замедлены реакции (2) или (3), то случай (1), (2) характеризует механизм Фольмера — Гейровского, (1), (3) — Фольмера — Тафеля. При этом наводороживание металлической фазы практически отсутствует, а $N_{\text{адс}}$ полностью переходит в газовую фазу в виде H_2 . В обратном варианте ($i_H \rightarrow i_K$) — весь водород стремится в твердую фазу. В последнем случае РВВ формально осуществляется по маршруту (1), (4), вклад же стадии (2) или (3) в сток $N_{\text{адс}}$ приближается к нулю. Представим $i_H/i_K = \rho$, где ρ представляет собой долю $N_{\text{адс}}$, удаляемого с поверхности за счет объемной твердофазной диффузии. Величина ρ может принимать значения:

1. $\rho = 0$ (наводороживание металлической фазы отсутствует).

2. $\rho = 1$ (исключено образование H_2 по стадиям (2) или (3)).

3. $0 < \rho < 1$ (промежуточный, наиболее часто реализуемый случай).

Тем не менее, при определенных условиях скорость i_3 может определяться и поверхностной диффузией $N_{\text{адс}}$, что наблюдалось, в частности, в работах [13, 14]. Тогда величина i_H не является функцией коэффициента диффузии водорода через металл и кинетики посадки $N_{\text{адс}}$. Подобная картина характерна для диффузии водорода в условиях катодной поляризации рабочей стороны стальной мембраны из условно безводных (0,1 масс. % H_2O) этиленгликолевых растворов HCl с постоянной ионной силой, не содержащих стимуляторов наводороживания [15]. В данных фоновых растворах отсутствует корреляция между функциями $i_K = f(E_K)$ и $i_H = f(E_K)$ при сдвиге потенциала в катодную область E_K . Если величина i_K с изменением потенциала E_K систематически возрастает, либо достигает предельного значения и далее остается постоянной, то функция $i_H = f(E_K)$ проходит через максимум. Качественно подобные результаты наблюдаются и в присутствии соединений $As(V)$ [16] и тиомочевины $(NH_2)_2CS$ [17].

Процесс наводороживания может протекать со значительной скоростью и в условиях анодного растворения железа и его сплавов при потенциалах выше равновесного водородного в данной среде [18, 19], причем функция $i_H = f(E_A)$ проходит через максимум, который смещается в область больших анодных поляризаций. Этот эффект получил название «анодного водорода». Причинами его появления могут быть:

— выход в объем раствора низковалентных частиц, обуславливающих химическое разложение

воды и появление $N_{\text{адс}}$:

— химическое восстановление ионов H_3O^+ в приэлектродном пространстве ионами металла промежуточной валентности;

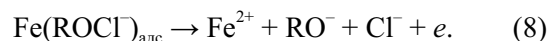
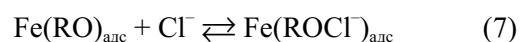
— наличие монослоя адсорбированных атомов водорода (эффект «недонапряжения»);

— подкисление приэлектродного слоя раствора в результате образования гидроксильных комплексов железа.

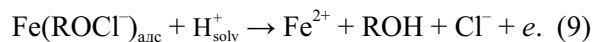
В этиленгликолевых растворах с $C_{H_{\text{солв}}}^+ \leq 0,1$ М анодная ионизация железа протекает по схеме [20]:



где ROH — молекула $C_2H_4(OH)_2$. Далее следуют реакции



Рост $C_{H_{\text{солв}}}^+$ в сильноокислых средах за счет анодной ионизации незначителен по сравнению с ее исходной величиной. При $C_{H_{\text{солв}}}^+ > 0,1$ М практически нацело заменяется на:



Следовательно, увеличение концентрации $H_{\text{солв}}^+$ отсутствует, так как в стационарных условиях скорости их накопления и расхода одинаковы. Таким образом, авторы отмечают, что только посредством кинетических особенностей восстановления $H_{\text{солв}}^+$ нельзя объяснить наблюдаемые изменения i_H .

При анодной поляризации в условно безводных этиленгликолевых растворах HCl и отсутствии стимуляторов наводороживания наблюдается максимум функции $i_H = f(E_A)$ [19]. В присутствии соединений $As(V)$ [16] этот экстремум часто достичь не удается, и связь i_H с E_A отсутствует. Зависимость потока диффузии водорода через мембрану от величины анодной поляризации в водно-этиленгликолевых растворах HCl в присутствии тиомочевины [17] также проходит через максимум.

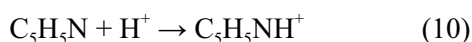
Кроме этого, значительный интерес представляет выяснение наличия и характера связи твердофазной диффузии водорода с величиной катодного и анодного сдвига потенциала металла от потенциала коррозии при переходе от лимитирующей стадии разряда к замедленной рекомбинации. Ранее [21, 22] установлено, что в условно безводных этиленгликолевых растворах в отсутствии и при наличии пиридина РВВ протекает в условиях замедленного разряда ионов $C_2H_4(OH)_2H^+$ (табл. 1). При последующем стократном росте $C_{\text{воды}}$ в смешанном растворителе кинетические параметры во всех случаях соответствуют требованиям протека-

Таблица 1. Кинетические параметры РВВ на железе в растворах системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl - C_5H_5N$ с составом электролита $xM HCl + (1 - x) M LiCl$ (водородная атмосфера, комнатная температура)

$C_{H_2O}^{исх}$, масс. %	$C_{\text{пиридина}}$, мМ	$-\frac{dE}{d \lg i_K}$, В	$\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{E, C_i}$	$\frac{d \eta_H}{d \lg i_K}$, В	$-\frac{d \eta_H}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{\eta, C_i}$
0,1	0	0,110	0,085	0,85	0,110	0,055	0,50
	1	0,110	0,095	0,90	0,110	0,060	0,60
10	0	0,070	0,045	0,70	0,070	0,025	0,20
	1	0,065	0,040	0,60	0,065	0,000	0,00

ния РВВ с лимитирующей стадией рекомбинации. При этом наблюдается полная объемная пересольватация протона ($C_2H_4(OH)_2H^+ \rightarrow H_3O^+$).

Целью настоящей работы является получение результатов, определяющих насколько общий характер имеют наблюдаемые зависимости $i_K=f(E_K)$, $i_H=f(E_K)$, $\rho=f(E_K)$, $i_H=f(E_A)$. Исследования проведены в этиленгликолевых растворах HCl в присутствии пиридина, который, согласно нашим данным, практически полностью протонируется по реакции:



с образованием ионов пиридиния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочие растворы состава $xM HCl + (1 - x)M LiCl$ получали насыщением смешанного растворителя сухим хлористым водородом с последующей оценкой C_{H^+} титрованием щелочью (индикатор — фенолфталеин) и введением заданного количества сухого хлористого лития (осушка при 100—105°C) до постоянства ионной силы, равной 1. Использован $C_2H_4(OH)_2$ квалификации «ч.д.а.», C_{H_2O} до 0,1 (исходная концентрация, масс. %, хроматографическая оценка) и 10 масс. %. Вода — бидистиллят. Концентрация ионов водорода лежит в интервале C_{H^+} 0,01—0,99 моль/л. В фоновые растворы вводили C_5H_5N квалификации «х.ч.» в концентрации 1 мМ.

Поляризационные измерения проведены посредством потенциостата П5827М с использованием водного хлоридсеребряного (потенциал пересчитаны по н.в.ш.) электрода сравнения.

Диффузию водорода через стальную (Ст3) вертикальную мембрану площадью 3,63 см² и толщиной 300 мкм изучали по методике [23] в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, выполненной из стекла «Пирекс». Схема ее приведена в [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Твердофазная диффузия водорода в условиях катодной поляризации входной стороны мембраны. На зависимости, характеризующей скорость РВВ на входной стороне мембраны в условно безводных этиленгликолевых средах с 0,01 моль/л H_{solv}^+ в присутствии 1мМ $C_5H_5NH^+$ (рис. 1а), можно выделить два участка (кривая 1) — АВ, на котором величина $d \lg i_K / d E_K = const$ и весьма существенна по абсолютному значению, и ВС, представляющий область предельного катодного тока. На нем $d \lg i_K / d E_K$ равна нулю (рис. 1а, кривая 1). Зависимость i_H от E_K также характеризуется наличием двух участков (рис. 1а, кривая 2) — DE, соответствующий интервалу АВ, и EF → ВС. Восходящий участок функции $\rho=f(E_K)$ совпадает с АВ и DE (рис. 1а, кривая 3). Далее следует достаточно короткий нисходящий участок. В интервале $-0,40 \leq E_K \leq -0,48$ В $\rho \neq f(E_K)$, но эта область не совпадает с участками ВС и EF.

Увеличение концентрации ионов водорода до 0,99 М не меняет качественный характер зависимости i_K с ростом E_K (рис. 1б, кривая 1). Вид функции $i_H=f(E_K)$ в этом случае несколько отличается от предыдущего (рис. 1а, кривая 2). Теперь кривая 2 имеет плавно возрастающий ход, и выделить на ней какие-либо участки достаточно сложно. Величина ρ (рис. 1б, кривая 3), проходя через максимум, плавно снижается и далее (с $E_K = -0,25$ В) остается неизменной.

Важно было выяснить, влияет ли природа растворителя, а также кислотность раствора на зависимость величины ρ от катодного сдвига потенциала входной стороны мембраны. В условно безводных этиленгликолевых солянокислых средах с постоянной ионной силой, равной 1 и $C_{\text{воды,исх}} = 0,1$ масс. %, величина ρ снижается с ростом катодной поляризации в широкой области потен-

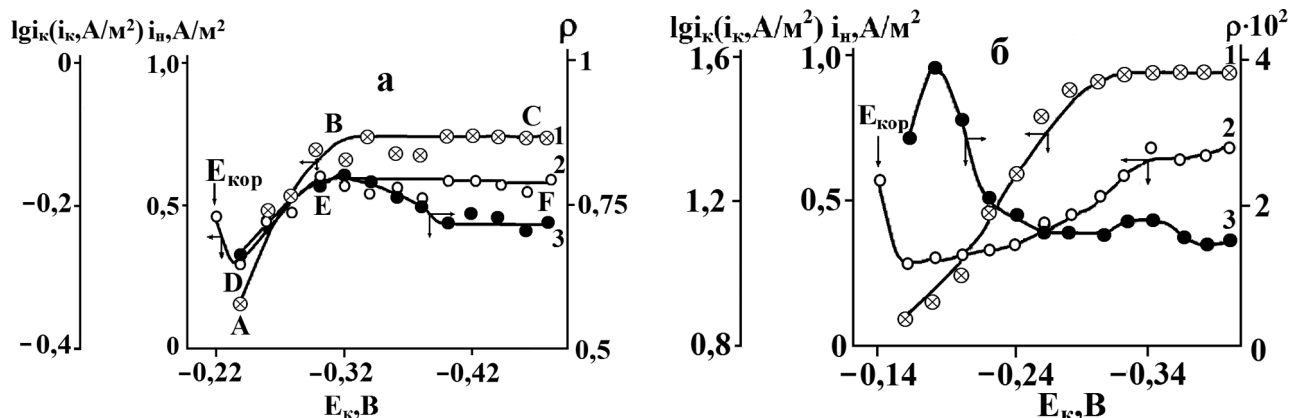


Рис. 1. Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии через нее водорода (2) и величину ρ (3) в условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита: а 0,01 М НСl + 0,99 М LiCl; б 0,99 М НСl + 0,01 М LiCl, содержащих 1 мМ C_5H_5N . Атмосфера — воздух, комнатная температура

циалов (рис. 1). Однако ход кривых в координатах ρ , E_K зависит от C_{H^+} . При 0,99 моль/л НСl (рис. 2, кривая 1) ρ слабо уменьшается с ростом катодной поляризации. Величина ρ возрастает со снижением C_{H^+} , приближаясь к 1 при $C_{НСl}$ 0,01 моль/л ($E_K = \text{const}$), проходя через максимум (рис. 2, кривая 2). При высоких катодных потенциалах на кривой 2 появляется широкая область, в которой отсутствует или очень слаба зависимость ρ от E_K .

Ранее [14] подобный вид функции $\rho = f(E_K)$ наблюдался в хлоридных этиленгликолевых растворах, не содержащих C_5H_5N , или других стимуляторов наводороживания. При малой C_{H^+} функция в координатах ρ , E_K проходит через максимум. Также ρ имеет тенденцию к возрастанию с падением кислотности. Таким образом, наличие стимуляторов наводороживания не является един-

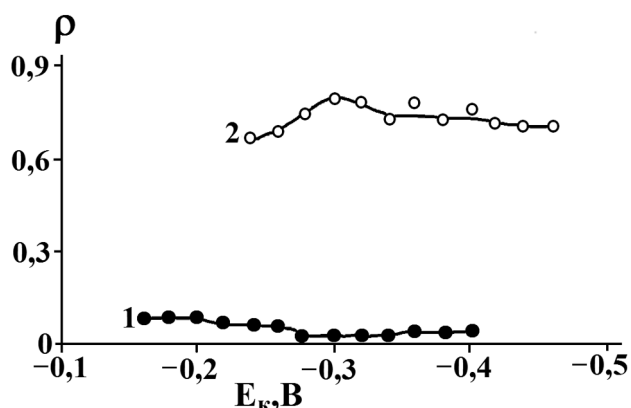


Рис. 2. Связь величины ρ с потенциалом входной стороны стальной (Ст3) мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией НСl в условно безводных этиленгликолевых растворах, содержащих 1 мМ C_5H_5N . $C_{НСl}$, моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,01. Атмосфера — воздух, комнатная температура

ственным фактором появления максимума в координатах ρ , E_K .

При увеличении концентрации воды в смешанном растворителе до 10 мас. % воды, в 0,01 М растворе НСl, содержащем 1 мМ C_5H_5N , на кривой, характеризующей зависимость i_k от E_K , можно выделить три участка (рис. 3 а, кривая 1) — АВ с небольшой величиной $d \lg i_k / dE_K$; ВС, где $d \lg i_k / dE_K = \text{const}$ и резко возрастает по абсолютному значению по сравнению с АВ, и CD, представляющий область предельного катодного тока, где величина $d \lg i_k / dE_K$ равна нулю. На зависимости $i_H = f(E_K)$ по-прежнему явно выражены два участка (рис. 3 а, кривая 2). В области EF величина i_H систематически возрастает с увеличением катодной поляризации, а начиная с $-0,40$ В переходит в отрезок FI, где поток диффузии водорода остается практически неизменной.

Функция $\rho = f(E_K)$ имеет максимум ($E_K = -0,34$), после достижения которого кривая 3 рис. 3а быстро снижается до $E_K = -0,40$ В и при $-0,40 \leq E_K \leq -0,54$ В величина ρ остается неизменной.

С увеличением концентрации НСl до 0,99 М зависимость i_k и i_H от E_K (рис. 3б, кривые 1 и 2, соответственно) плавно возрастают, не достигая постоянного значения в исследуемой области ΔE_K . Функция $\rho = f(E_K)$ не имеет максимума (рис. 3 б, кривая 3), а представляет собой протяженную систематически нисходящую зависимость.

Связь ρ с концентрацией ионов водорода при сдвиге потенциала в катодную область качественно остается прежней (рис. 4).

Ранее [14], при интерпретации результатов, характеризующих зависимость i_H , i_k и ρ от E_K , отмечалось, что наличие предельного катодного тока

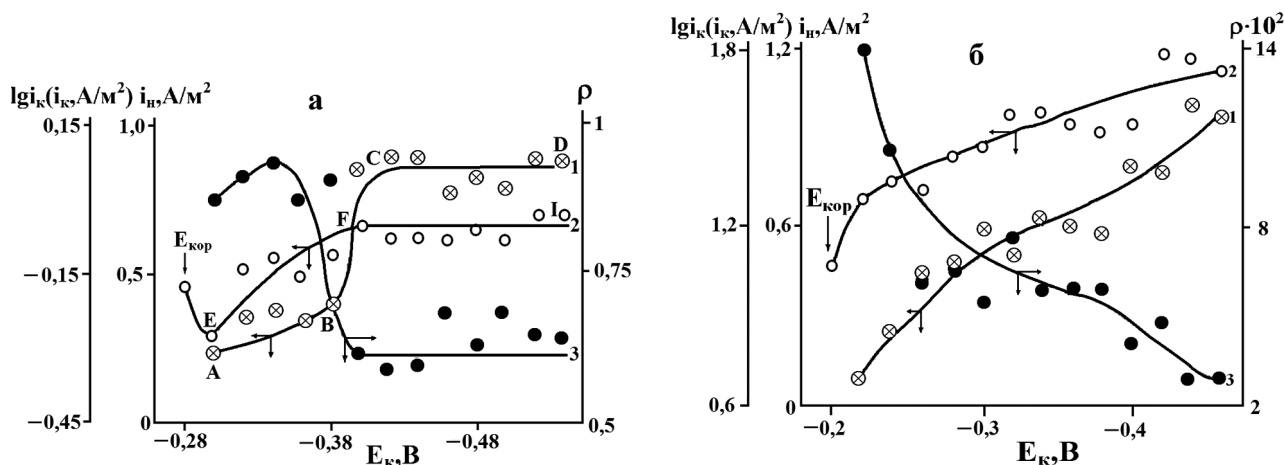


Рис. 3. Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии водорода через нее (2) и величину ρ (3) из этиленгликолевых растворов с содержанием 10 мас. % H_2O (исходная концентрация) в смешанном растворителе системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$ с составом электролита: а 0,01 М НСl + 0,99 М LiCl; б 0,99 М НСl + 0,01 М LiCl, содержащих 1 мМ C_5H_5N . Атмосфера — воздух, комнатная температура

(кривые 1, рис. 1, 3) может быть обусловлено следующим:

- замедленной доставкой H_{solv}^+ к поверхности электрода из объема раствора;

- замедленным массопереносом в процессе латеральной диффузии, что особенно вероятно, учитывая, что коэффициент подобного двумерного процесса более чем на порядок меньше его трехмерного аналога [15];

- наличием кинетических токов, обусловленных наличием лимитирующей предшествующей химической стадии.

При влиянии первого фактора должна наблюдаться зависимость i_k от гидродинамических условий в приэлектродном слое, которая, по экспери-

ментальным данным, полученным в растворах без добавки, не имеет места [14]. Для разряда H_{solv}^+ согласно [25], третий фактор вообще не наблюдается. При контроле процесса латеральной диффузией связь i_k с частотой вращения дискового электрода должна отсутствовать.

Несомненно, i_n зависит от степени заполнения поверхности стали (θ_n), вернее доли ее активных центров, занятых $H_{адс}$. Отметим, что наличие двух форм адсорбированного водорода — надповерхностного (raised) и подповерхностного (subsurface), обозначаемых соответственно через H^r и H^s , показано и в [26, 27]. Обе они, прочно связанная с металлом H^r и существенно менее прочно — H^s , находятся в равновесии:



Их двумерные концентрации — соответственно θ_n^r и θ_n^s .

Энергия $H_{адс}^r$ заметно ниже таковой основного состояния и характеризуется минимумом при равновесном расстоянии атома от поверхности металла порядка 0,1 нм (от внешней границы двойного электрического слоя). Природа связи формы $H_{адс}^r$ с металлом аналогична обычной ковалентной в теории молекулярных орбиталей. Следовательно, $H_{адс}^r$ располагается над атомом металла и совершает 3 типа колебаний относительно положения равновесия — одно нормально и два — тангенциально поверхности.

$H_{адс}^s$, по [26, 27], можно представить растворенным в металле. В равновесном состоянии такой атом находится в плоскости, параллельной ДЭС и

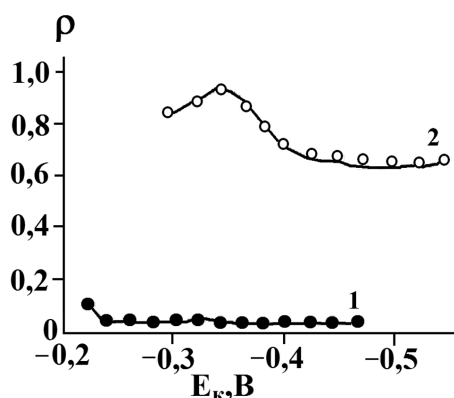


Рис. 4. Связь величины ρ с потенциалом входной стороны стальной (Ст3) мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией НСl в этиленгликолевых растворах ($C_{водн, исх}$ — 10 мас. %), содержащих 1 мМ C_5H_5N . $C_{НСl}$, моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,01. Атмосфера — воздух, комнатная температура

расположенной на расстоянии порядка 0,05 нм внутри кристаллической решетки.

Суммарная степень заполнения поверхности водородом θ_H равна:

$$\theta_H = \theta_H^r + \theta_H^s.$$

и в пределе $\theta_H \rightarrow 2$ [26]. θ^r и θ^s связаны через отношение θ_H^r/θ_H^s в виде некоторой величины K_p , которая является функцией статистической суммы состояний компонентов системы [26] и может меняться в широких пределах. В [28] постулировано, что $H_{\text{алс}}^r$ ответственны за молизацию водорода (реакции (2) и (3)), $H_{\text{алс}}^s$ — за его твердофазную диффузию (реакция (4)). Целесообразность использования подобного подхода для интерпретации экспериментальных данных показана в [29, 30].

Величина θ_H , в свою очередь, определяется природой лимитирующей стадии РВВ, увеличиваясь в направлении:

реакция 1 \rightarrow реакция 2 \rightarrow реакция 3.

При энергетически однородной поверхности на восходящем участке кривой 1 с повышением E_K возрастают θ_H и i_K . В области ВС (кривая 1), процесс лимитируется латеральной диффузией при $\theta_H < 1$ и $i_K = \text{const}$, то есть замедленной, видимо, становится реакция рекомбинации (4).

Рост сдвига потенциала в катодную область повышает скорость РВВ во всем изученном интервале C_{H^+} независимо от того, является лимитирующим разряд или рекомбинация, в то время как кинетика реакций (4) и (5) непосредственно не зависит от E_K . В этом случае ρ должно снижаться с катодным сдвигом потенциала входной стороны мембраны, что и наблюдается экспериментально.

Для интерпретации характера связи ρ с C_{H^+} учтем, что величины θ_H^r и θ_H^s существенно различно зависят от статистической суммы компонентов системы. Характер такой связи θ_H^i с константой γ , введенной Д. Хориути и Т. Тоя, и, в свою очередь, являющейся функцией статистической суммы, может меняться в широком интервале (рис. 5).

Когда в соответствии со статистической суммой системы $\lg \gamma$ находится в интервале АБ (рис. 5), величина ρ мала, но должна иметь тенденцию к повышению с ростом $\lg \gamma$, так как, с одной стороны, $\theta_H^s \ll \theta_H^r$, но с другой, степень заполнения поверхности формой $H_{\text{алс}}^s$ растет быстрее, чем $H_{\text{алс}}^r$. Подобная картина, видимо, достаточно хорошо соответствует C_{H^+} в интервале 0,99—0,10 моль/л. С дальнейшим снижением кислотности среды на порядок $\lg \gamma$ достигает значений интервала БВ

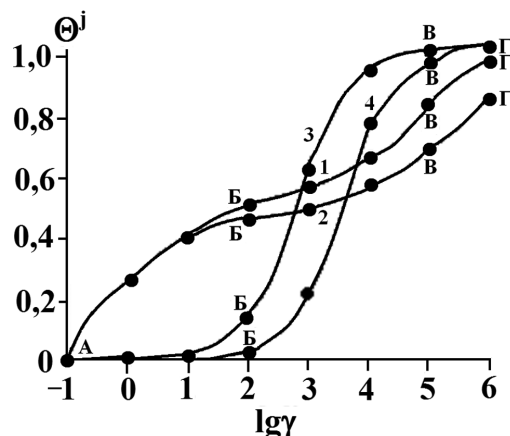


Рис. 5. Зависимость θ_H^r (1 и 2) и θ_H^s (3 и 4) от $\lg \gamma$. Кривые 1 и 3 — 50 °C; кривые 2 и 4 — 0 °C

(рис. 5), и θ_H^s начинает возрастать гораздо быстрее, чем θ_H^r и даже превышает ее по абсолютной величине. В этом случае ρ быстро растет, что и имеет место экспериментально.

Конечно, подобный подход не объясняет всех особенностей зависимости ρ от C_{H^+} , при прочих постоянных условиях. В частности, исходя из принятых допущений, при величинах $\lg \gamma$ в интервале ВГ (рис. 5) величина ρ вновь должна снижаться, формально приближаясь к 0,5. Однако такая картина будет иметь место только в том случае, если i_K и i_H линейно зависят соответственно от θ_H^r и θ_H^s , и на них не оказывают определяющего влияния многочисленные вторичные факторы. Кроме того, следует отметить, что при $\theta_H^r = 1$ и $\theta_H^s = 1$ абсолютные двумерные концентрации $H_{\text{алс}}^i$ могут существенно различаться в силу различной природы и плотности активных центров на поверхности и в подповерхностном слое.

Тем не менее, качественно экспериментально наблюдаемую картину такой подход позволяет удовлетворительно интерпретировать.

Твердофазная диффузия водорода в условиях анодной поляризации входной стороны мембраны. В условно безводных этиленгликолевых растворах при наличии 0,01 М НСl функция $i_H = f(E_A)$ проходит через максимум ($E_A = -0,26$ В) (рис. 6). Однако, начиная с E_A , равного $-0,22$ В, поток диффузии водорода перестает зависеть от величины анодной поляризации. Рост C_{H^+} до 0,99 М НСl в растворе сдвигает максимум к $E_A = -0,22$ В.

Последующий рост C_{H_2O} на два порядка и переход от $C_2H_4(OH)_2H^+$ к H_3O^+ приводит к следующему. В присутствии 0,01 М НСl зависимость i_H от E_A проходит через максимум ($E_A = -0,28$ В), после чего

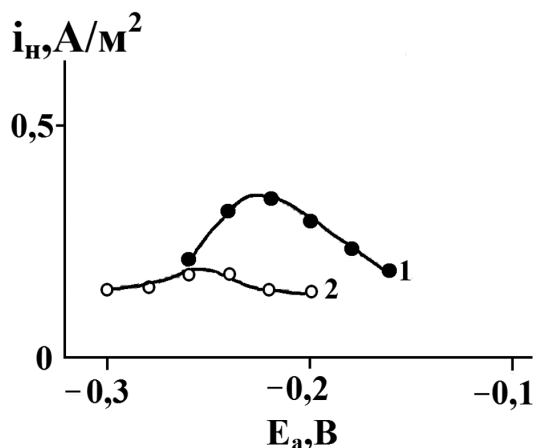


Рис. 6. Влияние анодной поляризации на поток твердофазной диффузии через мембрану из условно безводных этиленгликолевых растворов с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, содержащих 1 мМ C_5H_5N . x : 1 — 0,99; 2 — 0,01. Атмосфера — воздух, комнатная температура

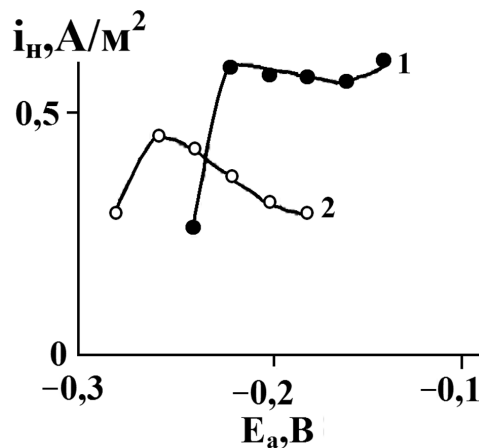


Рис. 7. Влияние анодной поляризации на поток твердофазной диффузии через мембрану из этиленгликолевых растворов ($C_{\text{водн. исх}} = 10$ мас. %) с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, содержащих 1 мМ C_5H_5N . x : 1 — 0,99; 2 — 0,01. Атмосфера — воздух, комнатная температура

наблюдается протяженный нисходящий участок (рис. 7). При увеличении C_{H^+} до 0,99 моль/л i_H возрастает, а затем остается практически неизменной в интервале $-0,22 \leq E_a \leq -0,14$ В (рис. 7).

Положение максимума функции $i_H = f(E_a)$, как правило, не зависит от состава и природы растворителя и электролита. Для интерпретации его появления необходимо учесть действие, по крайней мере, двух противоположно действующих факторов, связанных, видимо, только с поверхностными свойствами входной стороны стальной мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как указывалось ранее, на поверхности ряда металлов, в том числе и железа, существуют несколько типов адсорбированных атомов водорода, в том числе $H_{\text{адс}}^r$ (надповерхностные) и $H_{\text{адс}}^s$ (подповерхностные), которые энергетически существенно различаются и скорость реакции (3) пропорциональна θ_H^r , а процесса (4) — θ_H^s . Отношение θ_H^r/θ_H^s , при прочих равных условиях является, видимо, функцией заряда поверхности, так как дипольные моменты $H_{\text{адс}}^r$ ($0,53 \times 10^{-30}$ Кл \times м) и $H_{\text{адс}}^s$ ($0,20 \times 10^{-30}$ Кл \times м) различаются почти в три раза. Если с ростом ΔE_a за счет изменения отношения θ_H^r/θ_H^s скорость процесса (4) возрастает быстрее, чем снижается скорость реакции (3), то i_H будет расти. При их обратном соотношении i_H снижается. Наличие этих двух противоположно действующих факторов позволяет объяснить характер зависимости $i_H = f(E_a)$. Дело в том, что исходя из требований электрохимической кинетики, с ро-

стом $\Delta E_a = E_a - E_{\text{кор}}$ скорость РВВ и θ_H^i должны уменьшаться. Но с увеличением заряда поверхности входной стороны стальной мембраны θ_H^r будет снижаться быстрее, чем θ_H^s . Если в определенной области потенциалов рост скорости (4) превалирует над торможением (3), то i_H становится экстремальной функцией E_a , что и наблюдается экспериментально.

Наличие кривых, на которых отсутствует зависимость i_H от E_a , можно в первом приближении объяснить посадкой $H_{\text{адс}}^i$ в результате химического растворения стали [31], учитывая, что скорость химического растворения i_x не зависит от изменения анодного потенциала. Такой подход базируется, в частности, на том, что величины i_x [32] и i_H , снижаются при переходе от этиленгликолевых к водно-этиленгликолевому раствору HCl. Отметим, что согласно представлениям, развитым в [31], источником $H_{\text{адс}}$ является деструкция хемосорбированных молекул растворителя.

В качестве вывода, отметим, что учет только надповерхностного водорода не позволяет интерпретировать всех наблюдаемых закономерностей. Анализ зависимостей, наблюдаемых при катодной и анодной поляризации входной стороны стальной мембраны, необходимо проводить, принимая во внимание наличие двух форм адсорбированного водорода.

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., профессору Вигдорovichу В.И. за обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев В. Н., Балакин Ю. П., Ваграмян А. Т. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 5. С. 477—481.
2. Маршаков А. И., Максаева Л. Б., Михайловский Ю. Н. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 857—868.
3. Назаров А. П., Лисовский А. П., Михайловский Ю. Н. // Защита металлов. 1996. Т. 29. № 32. С. 478—483.
4. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1245—1252.
5. Тимонин В. А., Вигдорович В. И. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2000. Т. 5. № 2. С. 239—241.
6. Вигдорович В. И., Тимонин В. А. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2000. Т. 5. № 3. С. 241—243.
7. Фрумкин А. Н. Электродные процессы (избранные труды). М.: Наука, 1987. 336 с.
8. Фрумкин А. Н. Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
9. Кузнецов В. В., Халдеев Г. В., Кичигин В. И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
10. Черненко В. Н., Якунина Т. Г. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 904—908.
11. Vighorovich M. V., Tsygankova L. E. // Surface and Interface analysis. 2004. V. 36. № 8. P. 1083—1088.
12. Vighorovich M. V., Tsygankova L. E. // J. of Electroanalytical Chemistry. 2004. V. 565. № 2. P. 351—357.
13. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Дьячкова Т. П. // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. Вып. 2. С. 80—84.
14. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Дьячкова Т. П. // Защита металлов. 2002. Т. 38. С. 514—519.
15. Вигдорович М. В. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 946—950.
16. Вигдорович В. И., Копылова Е. Ю. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 175—179.
17. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., АLEXИНА О. В. // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж. 2005. № 4. Т. 5. С. 590—598.
18. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2004. Т. 39. № 2. С. 128—132.
19. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Дьячкова Т. П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 6. С. 719—724.
20. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Вигдорович М. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 4. С. 340—355.
21. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Зарапина И. В. и др. // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 6. С. 93—99.
22. Зарапина И. В., Шель Н. В., Копылова Е. Ю. и др. // Научные технологии. 2011. Т. 12. № 1. С. 54—65.
23. Кардаш Н. В., Батраков В. В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441—444.
24. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Копылова Е. Ю. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 175—179.
25. Фрумкин А. Н. // Журнал физической химии. 1937. Т. 10. № 4. С. 568—574.
26. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел / под ред. Грина М. М. М.: Мир, 1972. С. 11—103.
27. Тоя Т., Ито Т., Иши Ш. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703—714.
28. Вигдорович В. И., Дьячкова Т. П., Пупкова О. Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437—1445.
29. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Копылова Е. Ю. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 7. С. 836—843.
30. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., АLEXИНА О. В. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1178—1184.
31. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Глотова Р. В. // Журнал прикладной химии. 1978. Т. 51. № 8. С. 1877—1878.
32. Krishtalik L. I. Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena / Adv. Electrochem. and Electrochem. Engng (Ed. Delahay P). New York: Intersci. Publ., 1970. V. 7. P. 283—340.

Зарапина Ирина Вячеславовна — к.х.н., доцент кафедры «Химия», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 532573, e-mail: irina-zarapina@mail.ru

Zarapina Irina V. — PhD (chemistry), senior lecturer of «Chemistry», department, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 532573, e-mail: irina-zarapina@mail.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^2B^6 И НАНОЛЮМИНОФОРОВ. ОБЗОР

© 2012 В. Г. Корсаков, М. М. Сычев, В. В. Бахметьев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, 190013 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 13.04.2011 г.

Аннотация. Проведен анализ основных проблем синтеза эффективных нанолюминофоров на основе легированных полупроводников A^2B^6 . Показано, что повышение яркости свечения фотолюминофоров с частицами нанометровых размеров возможно в результате образования поверхностных центров свечения, количество которых существенно превышает содержание объемных центров. Наибольшая эффективность излучения достигается для нанолюминофоров типа ядро/оболочка с образованием квантовой ямы на границе раздела узкозонного и широкозонного полупроводников, например, для системы $Zn_xCd_{1-x}S/ZnS$. Приводятся примеры синтеза нанолюминофоров различного состава золь/гель методом и их цветовые координаты. При использовании нанолюминофоров в новых системах светодиодов на квантовых точках (QD-LED) большое влияние на эффективный перенос носителей оказывает морфология полимерного композита. Оптимизация структуры межфазного слоя и применение нанокристаллов типа ядро/оболочка приведет к росту квантового выхода.

Ключевые слова: полупроводники A^2B^6 нанолюминофоры, квантовые точки, размерные эффекты, золь/гель метод, цветовые координаты, спектры излучения.

ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^2B^6

Наночастицы полупроводников A^2B^6 (прежде всего, сульфидов и селенидов цинка и кадмия) в последние десятилетия привлекают большое внимание. Причинами этого интереса являются, как размерно-зависящие (и таким образом регулируемые фото- и электролюминесцентные свойства), так и перспективы применения в электролюминесцентных источниках света (ЭЛИС) [1, 2], в новых типах светодиодов на квантовых точках (QD-LED) [3, 4], в солнечных элементах [5, 6], фотокатализе [7], в биологии и медицине [8].

Высокая яркость свечения лучших образцов нанолюминофоров обусловлена тем, что на большой поверхности адсорбируется значительно больше активаторов, чем при распаде твердых растворов при отжиге крупных частиц. Кроме того, при изготовлении излучающих пленок концентрация люминофора в полимерном связующем может быть больше, чем для крупных частиц. Использо-

вание нанодисперсных люминофоров позволяет создавать гибкие и сверхтонкие светоизлучающие материалы вплоть до «светящейся бумаги». При этом может быть снижено возбуждающее напряжение до 5—10 В. Литературные данные показывают, что работы в области нанолюминофоров переходят из стадии лабораторных исследований к конструированию высокоэффективных устройств на их основе, причем это относится как к излучателям с предпробойной электролюминесценцией, так и к устройствам типа светодиодов [9]. Миурой [10] изготовлен электролюминесцентный излучатель на основе цинк сульфидных ультрадисперсных люминофоров. Толщина излучающего слоя составляет 1 мкм, примерно такую же толщину имеют два диэлектрических (изолирующих) слоя. Общая толщина излучателя составляет около 3 мкм, что близко к размерам тонкопленочных источников света, создаваемым по вакуумным технологиям.

Нанокристаллы полупроводников A^2B^6 можно получить различными методами, включая распыление [11], со-испарение [12], золь-гель метод [13—14], пиролиз аэрозолей водных растворов комплексов цинка и кадмия с серосодержащими

лигандами [15], твердотельные реакции [16], конденсация из газовой фазы [17], химическое осаждение [18], радиолиз [19], микроволновое облучение [20—22], облучение растворов ультразвуком [23]. Во всех этих работах было найдено, что размер и свойства наночастиц зависят от конкретного метода получения и экспериментальных условий. Самофаловой [24] проведен детальный анализ преимуществ и недостатков физических и химических методов получения тонких пленок полупроводников, который показал, что более перспективными являются методы, при которых образование пленки происходит в результате химической реакции, например, золь-гель методы, ионное наслаивание, электрохимический метод и пиролиз аэрозолей.

Поэтому, несмотря на обилие методов, нанолуминофоры синтезируют, в основном, золь-гель методами, включающими различные варианты — от осаждения из водных коллоидных растворов в присутствии стабилизаторов до «обращения мицеллы». Осаждение нанокристаллов осуществляют из растворов высокочистых солей в бидистиллированной и деионизованной воде или органических растворителях.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^2B^6 ЗОЛЬ/ГЕЛЬ МЕТОДАМИ

Большая часть работ по синтезу нанокристаллических полупроводников A^2B^6 относится к само-

активированным люминофорам и к внутрицентральной системе $ZnS:Mn$.

Нами нанолуминофоры состава $ZnS:Mn$ были получены осаждением сульфидом натрия из водных растворов ацетатов цинка и марганца. Для предотвращения коагуляции наночастиц в раствор добавляли стабилизаторы: полифосфат натрия, тиомочевину или триэтиламин, блокирующий активные центры на поверхности наночастиц. Поскольку стабилизаторы, оставаясь в нанолуминофоре, могут оказывать отрицательное влияние на его свойства, была исследована возможность получить активированные наночастицы без стабилизаторов. В этом случае вначале осаждали частицы сульфида марганца (ПР $\sim 10^{-36}$). Коллоидные частицы MnS служили центрами кристаллизации при последующем осаждении ZnS (ПР $2.2 \cdot 10^{-22}$). В результате образовывались наночастицы, состоящие из ядра MnS и оболочки ZnS . Схема синтеза наночастиц «ядро MnS — оболочка ZnS » показана на рис. 1.

Полученные образцы имели структуру сфалерита и средний размер кристаллитов 1,4...1,8 нм. Зависимость яркости фотолюминесценции этих нанолуминофоров от времени выдержки геля и условий термообработки приведена на рис. 2. Вакуумный отжиг при 200 °C позволил в 2,5 раза повысить яркость люминесценции.

В спектрах фотолюминесценции (рис. 3) образцов наблюдаются два максимума: 500...520 нм,

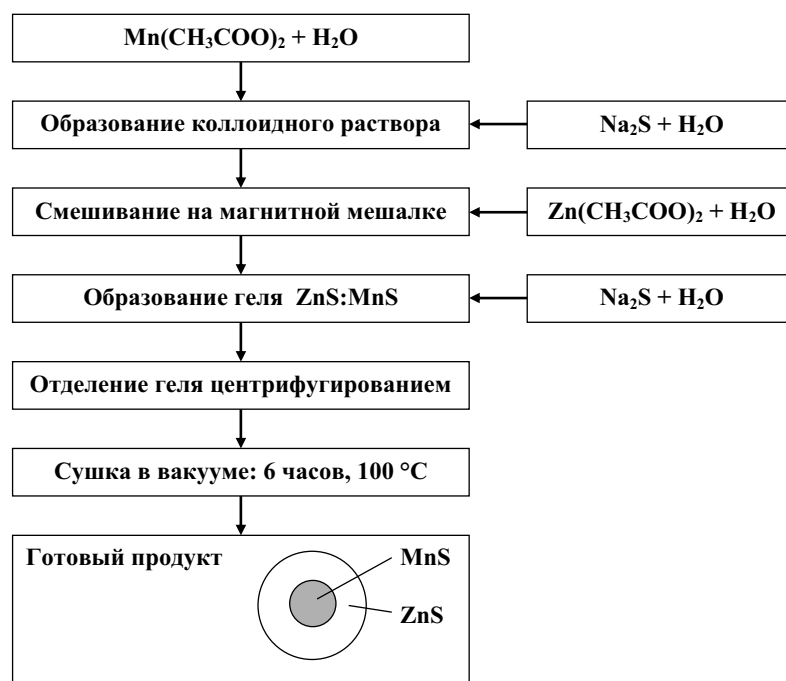


Рис. 1. Схема синтеза наночастиц $ZnS:MnS$ со структурой ядро/оболочка

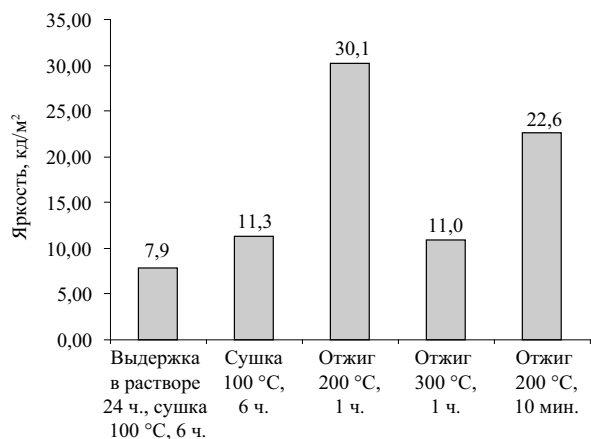


Рис. 2. Зависимость яркости фотолюминесценции нанолюминофоров ZnS:Mn, полученных без стабилизатора путем осаждения оболочки ZnS на коллоидные частицы MnS, от выдержки геля в растворе и от условий термообработки

соответствующий самоактивированной фотолюминесценции ZnS (преобладает у образца, осажденного с тиомочевинной), и 580...600 нм, относящийся к внутрицентровому излучению ионов марганца (более интенсивный для образцов типа ядро/оболочка).

Эти результаты показывают возможность получения эффективных нанолюминофоров осаждением из водных растворов. Однако чаще нанолюминофоры осаждают из неводных растворов, что позволяет расширить круг органических стабилизаторов. Например, люминофоры ZnS:Mn с частицами 3,6 нм [25] и [26] были осаждены сероводородом из спиртовых растворов ацетатов в присутствии стабилизаторов метакрилоксипропил-триметоксисилана полиоксиэтилена или сорбитана моноолеат

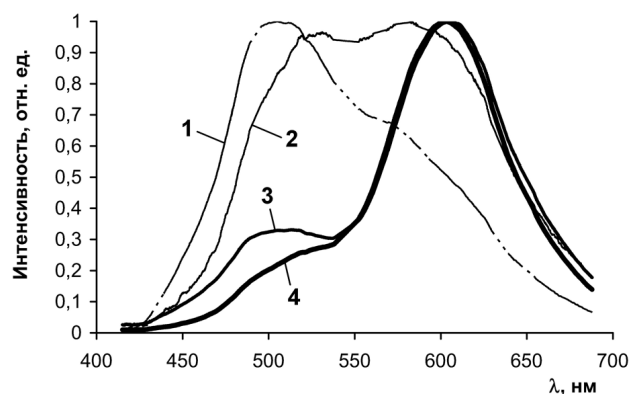


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции нанолюминофоров ZnS:Mn синтезированных со стабилизатором (тиомочевинной) (1,2) и без стабилизатора (3,4) при различных условиях термообработки: 1,3 — сушка при 100 °С, 2,4 — вакуумный отжиг при 200 °С

(Твин-80). Нанокристаллы ZnS:Mn хорошего качества получили также соосаждением ацетатов цинка и активатора в метаноле [27]. В качестве стабилизатора использовали полиакриловую или метакриловую кислоты. Осадок редиспергировали в тетрагидрофуране и смешивали с ПММА.

В некоторых случаях при синтезе нанокристаллов полупроводников A^2B^6 , в т. ч. сульфида цинка, используют полимерные полифосфаты. Тогда получают нанокристаллы, покрытые «толстым» (по отношению к размеру кристаллов сульфида цинка) слоем полифосфатов [28]. Для этого в исходный раствор полифосфата натрия (ПФNa) вносят растворы ацетатов Zn и Mn, осаждают раствором Na_2S , промывают водой и метанолом и сушат в вакууме.

Кроме отдельных наночастиц люминофоров получали также пленки наночастиц ZnS:Mn, содержащие 1—8 ат. % Mn [29], и нанопленки полупроводников ZnS и твердых растворов Se/Zn/S, которые осаждались из растворов металлоорганических соединений путем испарения растворителя [30] и пиролизом тиомочевинных координационных соединений [31, 32].

Для самоактивированных пленок, полученных распылением растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую до 350—500 °С подложку, максимум излучения наблюдается в области 510—520 нм [33]. Разложением этой широкой полосы выделены 3 элементарных составляющих с максимумами 450—480 (однократно заряженная вакансия V_{Zn}^{\bullet}), 520 (вакансия серы V_S^{\bullet}), 575—590 и 640—650 нм.

Хотя цинксульфидные люминофоры, активированные медью, хорошо изучены и применяются как электро- и катодолюминофоры, имеется лишь несколько работ по нанолюминофорам, допированным медью [34—36]. Введение меди как активатора в решетку наноразмерного ZnS золь-гель методом вызывает затруднения из-за предпочтительного осаждения Cu_2S по сравнению с ZnS [36]. Производство растворимости Cu_2S ($2,5 \cdot 10^{-48}$) гораздо меньше, чем у ZnS ($2,2 \cdot 10^{-22}$), что исключает равномерное распределение сульфида меди в ZnS при осаждении ионами S^{2-} . Тем не менее, в работе [37] были оптимизированы условия коллоидно-химического осаждения и получены нанолюминофоры ZnS:Cu,NaI с яркой фотолюминесценцией. Для предотвращения флуккуляции и дальнейшего роста частиц в раствор добавляли поливинилпирролидон (PVP). Размер кристаллитов составил около 2 нм (расчет по уравнению Дебая-Шеррера [38]), что было подтверждено методом просвечи-

Таблица 1. Концентрации Cu и Cl в нанокристаллах ZnS, найденные методом адсорбционной спектроскопии и химическим анализом

Концентрация хлора в решетке ZnS (в скобках — введенного при синтезе)	Концентрация меди в решетке ZnS (в скобках — введенной при синтезе)
0,0352 (0,5)	0,00055 (0,01)
0,0612 (1,0)	0,00937 (0,05)
0,1421 (2,5)	0,02300 (0,1)
0,2536 (5,0)	0,13500 (0,5)
0,5852 (10)	0,31000 (1,0)
1,2380 (20)	0,53000 (1,5)

вающей электронной микроскопии. Концентрацию Cu^+ в наночастицах ZnS определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии, а содержание галогенид-ионов — химическим анализом.

Из табл. 1 [37] видно, что содержание меди в наночастицах достигает 0,53 ат. % при равновесной растворимости меди в сульфиде цинка около 0,3 ат. %. Конечно, данные о равновесной растворимости меди недостаточно надежны. По диаграмме состояния системы ZnS — Cu_2S растворимость Cu_2S в сульфиде цинка достигает ~ 1,0 мол. % при 1100 °C и резко падает с понижением температуры. Сопряженным раствором является сульфид меди, насыщенный сульфидом цинка (до 25 мол. % при 1100 °C), который также распадается при охлаждении (уже при 700 °C остается несколько процентов ZnS в Cu_2S [39]). Медь, как акцепторная

примесь, стабилизирует кубическую модификацию ZnS при росте кристалла [39—41] и в электролюминофорах находится по крайней мере, в двух состояниях: в виде фазы Cu_xS , создающей распределенные гетеропереходы, и в виде центров свечения. Суммарное содержание Cu^+ в наночастицах ZnS явно возрастает, что объясняется большой величиной и высокой реакционной способностью поверхности наноразмерных материалов.

Интересно отметить, что и в электролюминофорах, полученных высокотемпературным синтезом, медь концентрируется в областях, близких к поверхности наночастиц Cu_2S , выделившихся при распаде твердых растворов. В области, локализованной на границе кристаллита, содержание меди достигает 0,61 %, монотонно снижаясь в объеме до 0,15 % [42].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) неактивированного ZnS стехиометрического состава имеют максимум при 434 нм (который связан с вакансиями серы (V_S)) и широкую полосу при 464 нм с «хвостом», достигающем 600 нм. Асимметричность кривой указывает на сложность спектра, и его разложили (Lorentzian) на четыре группы эмиссии с пиковыми положениями в 415, 434, 464 и 495 нм. Переходы, соответствующие этим группам, показаны на рис. 4.

Интенсивность голубой эмиссии самоактивированного ZnS зависит от стехиометрического отношения $x = [\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-}]$, причем максимум интенсивности достигается при $x = 0,5$, т.е. при двойном избытке серы. Отношение концентраций сульфида натрия к сульфиду цинка при осаждении влияет также на средний размер наночастиц ZnS [26]. При дефиците S^{2-} средний диаметр частиц 3,1 нм, а при избытке S^{2-} средний диаметр 4,5 нм. Необходимо

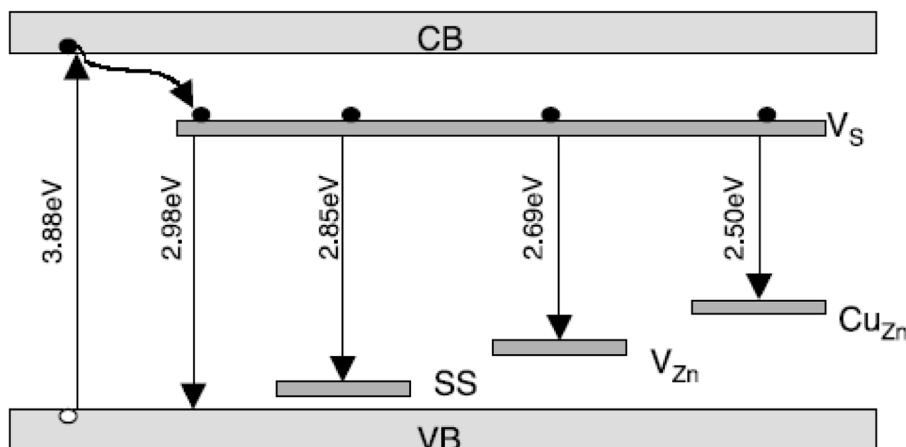


Рис. 4. Схема энергетических уровней возможных процессов эмиссии в неактивированных наночастицах ZnS. SS — поверхностные состояния, V_S — вакансии серы, V_{Zn} — вакансии цинка, Cu_{Zn} — неконтролируемая примесь меди

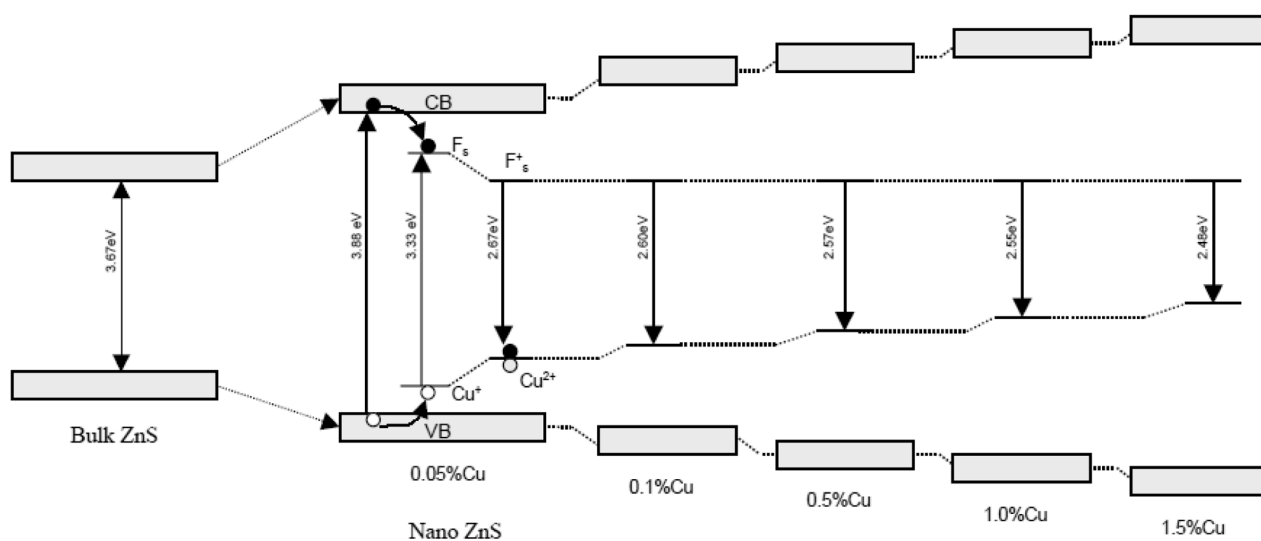


Рис. 5. Влияние содержания активатора (меди) на ширину запрещенной зоны и положение уровня активатора в нанолюминофорах ZnS:Cu, F

отметить, что при синтезе нанолюминофоров золь-гель методом при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии стабилизаторов, как правило, получают частицы размерами не более 2—4 нм. Только после отжига при $T = 300\text{—}450\text{ }^\circ\text{C}$ размеры частиц увеличиваются до 7—10 нм.

Ширина запрещенной зоны (E_g) частиц ZnS размером ~ 2 нм сфалеритной структуры при эффективной массе электрона $\approx 0.25 m_e$ и дырки $\approx 0.59 m_e$ составляет почти 3,88 эВ, т.е. максимум возбуждения при 3,88 эВ (319 нм) является результатом перехода зона (валентная) \rightarrow зона (проводимости). Даже при широкой вариации содержания галогенидов (от фтора до иода, 0,035—1,23 ат. %), не обнаружено существенных изменений в спектрах по сравнению с неактивированным ZnS. Это показывает, что активирование наночастиц ZnS галогенами, как донорной примесью, не изменяет полосы самоактивированной эмиссии, относящейся к вакансиям V_S .

Это противоположно поведению галогенов в крупных частицах ZnS, в которых катионные вакансии (V_{Zn}) образуются в решетке для нейтрализации заряда и вызывают эмиссию примерно при 470 нм [43]. Такая эмиссия в нанодисперсном ZnS, активированном галогенид-ионами, отсутствует, т.е. эмиссия, относящаяся к вакансиям серы, является более эффективной в наночастицах ZnS. Это anomalous поведение может быть объяснено доминированием V_S центров на поверхности наночастиц, количество которых значительно больше по сравнению с внутренними ионами допанта.

В отличие от микрокристаллов ZnS-люминофоров, введение галогенов не привело также к самоактивированной эмиссии, связанной с вакансиями цинка V_{Zn} . Однако эмиссионные характеристики нанолюминофоров изменились при активации Cu^+ вследствие переноса носителей с вакансионных центров на центры активатора, как это показано на рис. 5. Введение галогена в качестве соактиватора повышает растворимость ионов Cu^+ в решетке ZnS, и поэтому возрастает эффективность донорно-акцепторного типа эмиссии. При повышении уровня активирования от 0,05 до 1,5% Cu^+ размеры частиц уменьшаются, а полоса в спектрах возбуждения, вызывающая синюю люминесценцию основы люминофора (ZnS), смещается от 319 нм к 306 нм, что является проявлением квантового размерного эффекта.

При увеличении содержания Cu^+ голубые медные центры ($Cu_{Zn}-Cu_i^+$), которые доминируют при низких концентрациях Cu^+ , трансформируются в зеленые медные центры (Cu_{Zn}), которые, как считают, расположены вблизи поверхностных областей наночастиц и могут приводить к более высокой интенсивности эмиссии наночастиц по сравнению с частицами микронных размеров.

При исследовании нанокристаллических пленок CdS, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт [44], было обнаружено, что в локально связанных нанокластерах различного размера возможно перераспределение неравновесных носителей заряда из больших нанокластеров в меньшие (рис. 6). Это частично компенсирует уменьшение энергии опти-

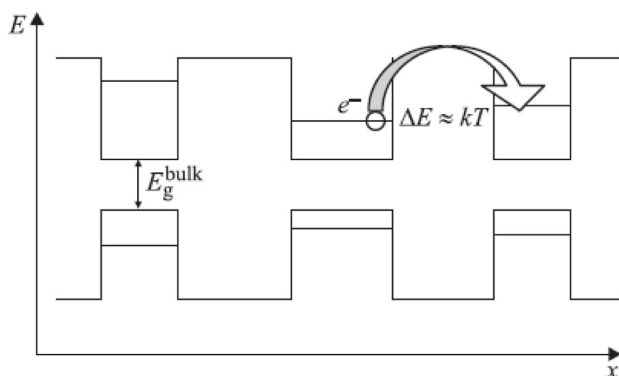


Рис. 6. Схема транспорта носителей в локально связанных нанокластерах различных размеров. E_g^{bulk} — ширина запрещенной зоны объемного кристалла

ческих переходов, связанное с температурным смещением уровней энергии размерного квантования электронов и дырок в нанокластерах.

Свойства наночастиц и тонких пленок полупроводников A^2B^6 зависят от состава исходных компонентов (прекурсоров). Например, структура и свойства твердых растворов $CdS - ZnS$, полученных пиролизом аэрозолей водных растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) кадмия и цинка, могут содержать в качестве примесей либо галоген, либо кислород в зависимости от состава комплексов. Такие «наследственные» дефекты обуславливают кристаллическую структуру, электрические и люминесцентные свойства пленок [45]. В зависимости от типа лигандов сульфид кадмия может выделяться в модификациях вюртцита или сфалерита.

Необходимо еще раз отметить, что основное преимущество нанолуминофоров заключается в огромной поверхности, на которой может адсорбироваться активатор и создаваться центры свечения. Однако поверхность является и главным дефектом, содержащим центры тушения люминесценции. Поэтому перспективы получения нанолуминофоров с высокой яркостью связаны с применением методов химии твердых веществ для стабилизации наночастиц, при которых защищаются реакционно-способные функциональные группы на поверхности. При этом содержание стабилизатора может быть в сотни раз меньше необходимо для создания монослойного покрытия. Поскольку поверхность халькогенидных наночастиц является (с позиций физической химии твердого тела [46]) анионным комплексом, то защита может быть достигнута введением органических оснований. Этому подходу в литературе уделяется сравнитель-

но мало внимания, хотя имеются отдельные работы, в которых для защиты функциональных групп использовали глицин (аминоуксусную кислоту [47]).

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЛЮМИНОФОРОВ

Высокое содержание центров тушения люминесценции на поверхности может полностью нивелировать эффект, достигнутый в результате повышения концентрации активатора в нанолуминофорах. Это необходимо учитывать при выборе стабилизаторов при осаждении наночастиц. Снижать содержание центров тушения можно путем модифицирования поверхности или создания частиц со структурой типа ядро/оболочка. При модифицировании определяющую роль играют функциональный состав и донорно-акцепторные свойства поверхности и реагентов. Например, в работе [48] рассматривается роль функциональных групп органических полимеров в межфазном слое, таких как карбоксильные группы на внутренней поверхности пористых пленок полимера.

Нами исследовано влияние состава донорно-акцепторных центров поверхности на свойства нанолуминофоров $ZnS:Mn$, осажденных из ацетатных растворов без диспергатора и с использованием диспергаторов, которые позволяют получить устойчивые коллоидные растворы, не разделяющиеся центрифугированием. На рис. 7 образец «1nano» — осаждение без диспергатора; «10nano» — диспергатор — полифосфат натрия; «12nano» — диспергатор — полиакрилат аммония (промышленный жидкий диспергатор марки

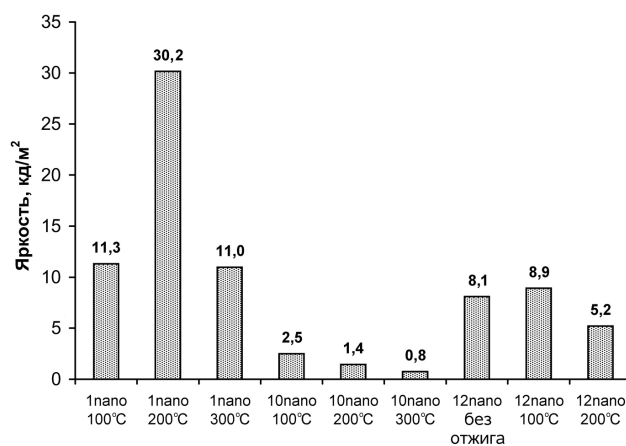


Рис. 7. Зависимость яркости фотолуминесценции нанолуминофоров от температуры вакуумного отжига и от используемого диспергатора (обозначения в тексте)

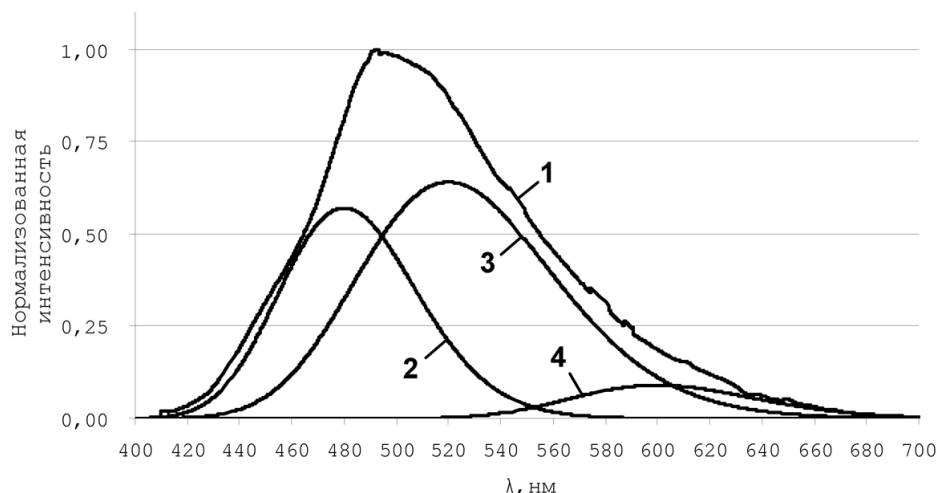


Рис. 8. Разложение на элементарные полосы спектров образца «12 нано», исходного и отожженного при 200 и 300 °С (одинаковые спектры): 1 — исходный спектр, 2 — полоса с максимумом 480 нм (V_{Zn}''), 3 — полоса с максимумом 520 нм (V_S''), 4 — полоса с максимумом 600 нм (Mn^{2+})

«RHODOLINE DP 1120»). Образцы синтезировались с концентрацией марганца 1 мольн. %.

Среди образцов, отожженных при разных температурах, наиболее высокую яркость имеет образец, отожженный в течение 1 ч при 100 °С. Образец «12нано» при любых условиях термообработки имеет гораздо более высокую яркость, чем образцы, осажденные с полифосфатом натрия, хотя и меньшую, чем образцы, осажденные без диспергатора, с более крупными частицами.

Разложение спектров показало, что в спектрах наиболее яркого из нанолуминофоров с наноразмерными частицами «12нано» присутствует слабая «марганцевая» полоса — рис. 8. В спектре образца «10нано» она исчезает после отжига при температуре 200 °С. Это может свидетельствовать о том, что кристаллическое поле в наночастицах является слишком слабым для интенсивной люминесценции иона марганца. Альтернативой может служить механизм, связанный с тем, что наночастицы являются квантовыми системами, у которых донорные и акцепторные дискретные уровни в запрещенной зоне вырождаются, что приводит к передаче носителей между этими многочисленными уровнями без излучения в оптической области.

Полосы внутрицентрового излучения марганца видны в спектрах более крупнокристаллического образца «1нано», осажденного без диспергатора.

В любом случае, самоактивированная люминесценция наночастиц ZnS связана с вакансиями серы и цинка, что неудивительно при огромной поверхности наночастиц ZnS. Это позволяет расширить вывод работы [37]: активирование наноча-

стиц ZnS марганцем или соактивирование галогенами, как донорной примесью не изменяет полосы самоактивированной эмиссии.

Для синтезированных образцов индикаторным методом были исследованы донорно-акцепторные свойства поверхности и проведена их идентификация в соответствии с предложенной нами моделью [49]. В табл. 2 приведены яркость фотолуминесценции, относительная интенсивность полос, выделенных в спектрах, и содержание на поверхности нанокристаллов донорных и акцепторных центров. Высокие коэффициенты линейной корреляции между интенсивностью полосы 520 нм (V_S'') и содержанием на поверхности центров с pK_a 14,2 (0,93) подтверждают природу этих центров (группа Zn—OH, находящаяся рядом с вакансией серы). Суммарная интенсивность полос 480 нм (V_{Zn}') и 620 нм (V_{Zn}'') коррелирует с содержанием центров с pK_a -4,4, т.е. содержание активных центров с pK_a -4,4 связано с общим содержанием вакансий цинка независимо от их заряда.

Яркость фотолуминесценции нанолуминофоров хорошо коррелирует с содержанием центров с pK_a -4,4 (V_{Zn}) (коэффициент корреляции 0,89) и показывает обратную корреляцию с содержанием центров с pK_a 14,2 (V_S) (коэффициент корреляции -0,99). Отсюда можно было бы предположить, что для повышения яркости свечения следует увеличивать содержание серы в нанолуминофоре путем отжига в парах серы или в атмосфере сероводорода. Однако это опровергается данными по осаждению нанолуминофоров при различных стехиометрических отношениях катионов цинка и сульфид-

Таблица 2. Сопоставление оптических характеристик и поверхностных свойств наноломинофоров, осажденных с использованием разных диспергаторов и отожженных при разных температурах

Образец	1nano, отжиг 100 °С	1nano, отжиг 300 °С	12nano, без отжига	12nano, отжиг 200 °С	10nano, отжиг 300 °С	Корреляции (pK_a/R^2)
Диспергатор	Нет		Полиакрилат аммония		Полифосфат натрия	
Яркость, кд/м ²	11,3	11,0	8,1	5,2	0,7	-4,4/0,89 14,2/-0,99 ΣQ_{pK_a} / -0,66
Относительная интенсивность полос в спектре фотолюминесценции						
480 нм: V'_{Zn}	0,099	0	0,445	0,445	0,055	-4,4/0,09
520 нм: V''_S	0,170	0,100	0,475	0,475	0,789	14,2/0,93
600 нм: Mn	0,331	0,314	0,080	0,080	0,000	
620 нм: V''_{Zn}	0,399	0,501	0	0	0,156	-4,4/0,42
Σ 480+620 нм: V_{Zn}	0,498	0,501	0,445	0,445	0,211	-4,4/0,98
Содержание центров с различными значениями pK_a , мкмоль/г						
pK_a -4,4: V_{Zn}	7,47	8,78	5,74	6,81	0,25	
pK_a -0,9	0,44	3,88	0,42	1,13	1,0	
pK_a -0,3	3,75	2,66	1,64	1,3	2,9	
pK_a 2,5	2,19	9,27	20,6	4,44	5,5	
pK_a 5,0	8,25	2,22	6,62	2,88	5,1	
pK_a 7,3		0,67	2,0	1,04	0,49	
pK_a 14,2: V_S		5,32	9,8	16,3	31,8	
ΣQ_{pK_a}		32,8	46,82	33,9	47,04	

ионов. По этим данным наиболее яркие образцы получаются при недостатке осадителя (Na_2S) и избытке цинка в растворе. Поэтому необходимы дополнительные исследования для установления механизмов и достижения максимальной яркости свечения наноломинофоров.

На рис. 9 показаны цветовые координаты наиболее ярких из синтезированных нами наноломинофоров. При синтезе образцов №3 и №4 без стабилизатора оболочка ZnS осаждалась на предварительно осажденные коллоидные частицы MnS. При синтезе остальных образцов цинка, активаторы и сенсбилизаторы соосаждались одновременно с сульфидом цинка. Видно, что удалось получить серию образцов с различными цветами свечения от зеленого до оранжевого, а образец №3 обладает белым цветом свечения, что важно для практического применения в источниках света.

Стабилизация наночастиц поверхностной модификацией или капсуляцией в инертной матрице необходима при любом синтезе. Развито несколько подходов для получения золь-гель методом наночастиц и пленок, содержащих стабилизированные излучающие нанокристаллы [48, 50, 51].

Часто для стабилизации поверхности выбирают либо неорганические материалы (оксид кремния или в сочетании с оксидом алюминия, диоксидом титана или циркония) или модифицированные кремнеземы, сшитые с органическими полимерами. Силаны, содержащие аминокгруппы, как компоненты кремнеземной матрицы, особенно перспективны, так как они обеспечивают необходимую механическую гибкость и способность инкорпорировать нанокристаллы.

В работах [50—53] показана роль взаимодействия на поверхности раздела наночастица/стаби-

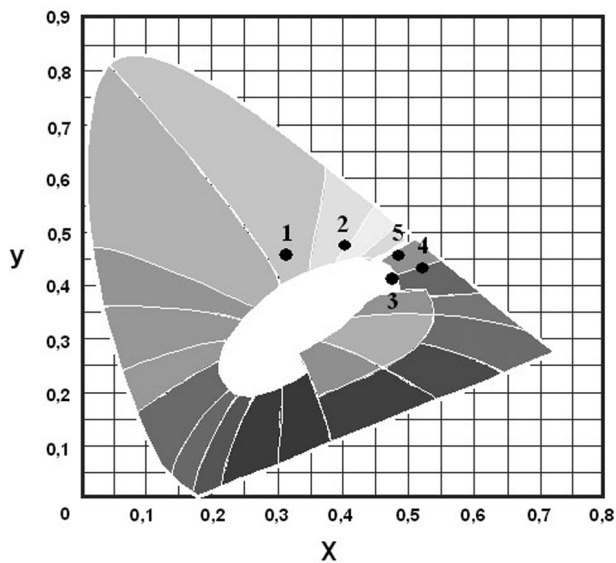


Рис. 9. Цветовые координаты наиболее ярких синтезированных нанолуминофоров: ZnS:Mn (1—4), ZnS:Cu,Cl (5); стабилизаторы: тиомочевина (1—2), полифосфат натрия (5), без стабилизатора (3, 4); сушка в вакууме при 100 °С (1, 3, 5), отжиг при 200 °С (2,4)

лизатор в повышении яркости фотолюминесценции. Для стабилизации поверхности наночастиц были использованы два типа лигандов, содержащие серу: 3-меркаптопропионовая кислота (МРА) или тиогликолевая кислота (ТГА) (оба типа лигандов приводят к гидрофильной и кислотной поверхности), или содержащий кремний 3-меркаптопропилтриэтокси-силан (МРТЕС).

Для серосодержащих лигандов взаимодействие с наночастицами идет, в основном, через тиольные группы с поверхностными атомами Zn (хотя возможно взаимодействие и с поверхностными атомами серы через дисульфидные мостики). Поэтому для стабилизации нужно получить после синтеза поверхность, обогащенную Zn. Авторы считают, что вследствие большого различия в ионных радиусах, различие химической природы поверхности является более важным фактором, чем ее искривление.

Обращение (инверсия) мицеллы является также перспективной техникой для синтеза наночастиц с защищенной поверхностью. Для создания однородных объемов использовали полиоксиэтилен (5) нонилэфир (Igepal Co-520) — рис. 10, который создает пористую наноструктуру и позволяет направленно получать наночастицы с узким распределением по размерам [50].

Изготовление частиц в пределах мицелл с использованием этой техники включает две стадии.

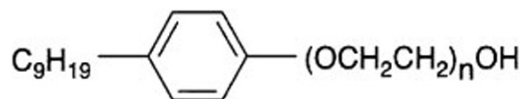


Рис. 10. Структура суфрактакта Igepal Co-520 ($n \sim 5$)

После начальной фазы замещения иона следует гетерокоагуляция. Поэтому необходим прецизионный контроль кинетических параметров в процессе введения растворов, чтобы получить частицы с однородным покрытием. Методом инверсии мицелл были синтезированы люминесцирующие наночастицы ZnS:Mn без покрытия и с пассивирующим покрытием ZnS, а также с покрытием SiO₂ на покрытиях ZnS [4].

Нанесение на наночастицы полупроводников A^2B^6 покрытий из полупроводников этого же типа, но с большей шириной запрещенной зоны, т.е. синтез частиц типа ядро/оболочка является перспективным методом получения нанолуминофоров с высоким квантовым выходом для светодиодов на квантовых точках. Квантовые точки (QD) — нанокристаллы типа ядро/оболочка CdSe/ZnS были синтезированы золь/гель методом. Ядро CdSe диаметром 6,5 нм было покрыто четырьмя монослоями ZnS [3]. Полученные QD были диспергированы в хлороформе, смешаны с раствором поливинилкарбазола (PVC) в хлороформе, и на центрифуге получены пленки толщиной 420 нм на стеклянной подложке, покрытой прозрачным проводящим слоем оксидов индия/олова (ИТО). Максимум ФЛ смещался от 608 до 623 нм при повышении температуры от 77 до 287 К в результате уменьшения ширины зоны при термическом расширении решетки. На пленки был нанесен катод — слой алюминия толщиной 200 нм и измерен спектр электролюминесценции.

Были синтезированы нанокристаллы типа ядро/оболочка CdS:Mn/ZnS с узким распределением по размерам с использованием микроэмульсии воды в нефти [54]. Высокая интенсивность люминесценции, обусловленной Mn-центрами, была достигнута путем пассивации поверхности чистым ZnS. Чтобы достигнуть оптимальной пассивации поверхности покрытием ZnS, процесс синтеза контролировался отношением вода/нефть, что определяло нуклеацию и рост нанокристаллов.

Нанолуминофоры типа ядро-оболочка CdS:Mn/ZnS показали яркую люминесценцию и фотостабильность, что объясняется эффективной пассивацией поверхности, разделяющей ядра CdS:Mn от цинксульфидной оболочки. Тонкий слой покрытия

из чистого ZnS (~1—2 нм) должен иметь значительно большую ширину запрещенной зоны, чем ядро, что приводит к локализации генерируемых экситонов у ядер ZnS, активированных Mn. Полученные золь-гель методом покрытия могут быть также модифицированы полностью или частично путем взаимодействия с силанами для улучшения адгезии с полимерным связующим. При этом можно достигнуть высокого и регулируемого коэффициента преломления и низкого теплового расширения.

В работе Байе и др. [4] приводятся результаты синтеза яркого голубого люминофора со структурой ядро/оболочка на основе твердого раствора $Cd_{1-x}Zn_xS$. Ядра с постоянным составом и размерами были получены путем введения серы, растворенной в 1-октадечене, в смесь растворов олеата кадмия и цинка при температуре 300 °С. На эти ядра была нанесена ZnS-оболочка путем второй инъекции серы, растворенной в трибутилфосфине. Полученные нанолуинофоры показали высокий квантовый выход фотолюминесценции (до 80%) и узкую спектральную полосу ($fwhm < 25$ нм), что связано с образованием слоя ZnS путем диффузии ионов цинка из ядер $Cd_{1-x}Zn_xS$ в слой серы, которая наносится при второй инъекции. Рис. 11 показывает, что при нанесении оболочки путем введения растворов серы в суспензию первичных ядер квантовый выход фотолюминесценции возрастает примерно в 50 раз. Насколько сложным был проведенный синтез иллюстрируют слова авторов о том, что они впервые продемонстрировали существенное количество (3 грамма!) высокоэффективного нанолуинофора.

Таким образом, первичные частицы нанолуинофоров, полученные золь-гель методами, требуют стабилизации поверхности для снижения вероятности безизлучательных переходов. Наиболее высокие результаты по яркости и квантовому выходу получены при нанесении на сформированные ядра сульфида кадмия или твердых растворов сульфида кадмия и цинка нанослоев полупроводника с более широкой запрещенной зоной, что создает на поверхности раздела квантовую яму, исключаящую потерю носителей.

Ширину запрещенной зоны CdSeS можно изменять между уровнем энергии нанокристаллов CdSe и нанокристаллов CdS. При этом квантовая эффективность фотолюминесценции была повышена до 85% и стабильность достигнута без дополнительной процедуры нанесения покрытий. Когда эти высококачественные нанокристаллы были включены в традиционную структуру OLED, эмиссия полученного устройства имела почти

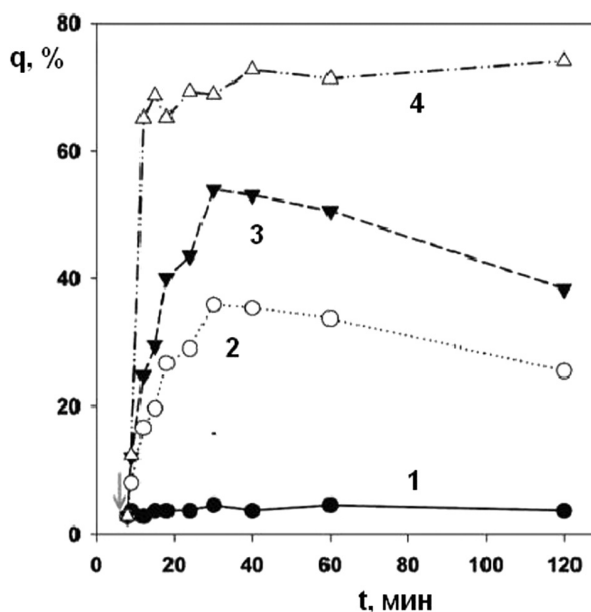


Рис. 11. Изменение квантового выхода фотолюминесценции (q , %) нанолуинофоров типа ядро/оболочка состава $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$ от времени синтеза (t , мин) при нанесении оболочки ZnS путем инъекции в реактор раствора серы при различных температурах: 1- без инъекции, 2—4 две инъекции раствора серы при температурах 250 (2), 280 (3) и 310 °С

идентичное положение максимума и ширину по сравнению со спектрами фотолюминесценции.

Чтобы изготовить QD-LED суспензия, содержащая 2% масс CdSeS в хлорбензоле, была смешана с раствором полимера с дырочной проводимостью (поли(9,9-диоктилфторид-со-N-(4-бутилфенил)-дифениламин)) в толуоле. Полученный раствор был нанесен на центрифуге на стеклянную подложку с проводящим слоем оксида олова/индия (ITO), с последующим осаждением 20 нм 3-(4-дифенил-4-фенил-1-5-тертбутилфенил-1,2,4-триазола и 25 нм три(8-гидроксихин-олината алюминия). После этого на пленку были окончательно нанесены 0,7 нм LiF и 20 нм Al катода.

Квантовая эффективность QD-LED составила около 0,005% при 189 мА/см², а яркость 13 кд/м² при этой плотности тока. Такие низкие квантовые выходы электролюминесценции определяются тем, что неорганические нанокристаллы имеют весьма низкую энергию ионизации. Поэтому дырочный или экситонный перенос от органического дырочного слоя к излучающему слою нанокристаллов имеет большой энергетический барьер. Кроме того, большое влияние на эффективный перенос носителей оказывает морфология нанокристаллического полимерного композита. Если структура меж-

фазного слоя ЭЛ устройства будет оптимизирована, то, по мнению авторов, использование нанокристаллов CdSeS высокого качества приведет к росту квантового выхода.

Эти достижения технологии QD-LED будут также прогрессировать путем коллоидно-химического синтеза квантовых точек и развития новых методов изготовления тонких пленок, содержащих QD.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По приведенным литературным данным можно заключить, что одним из перспективных методов повышения характеристик фото и электролюминофоров и источников света на их основе (ЭЛИС и QD-LED) является использование нанолюминофоров. Получены нанолюминофоры с яркой фотолюминесценцией (квантовый выход до 85%) и первые образцы светодиодов на квантовых точках с квантовым выходом менее 0,01. Однако до сих пор высокая фотолюминесценция получена для нанолюминофоров, синтезированных при высоких температурах (300 °C) с использованием растворов серы и селена в токсичных растворителях. Сложные условия синтеза позволили получать образцы нанолюминофоров высокого качества только в количестве нескольких граммов.

Сравнительно низкие яркости и квантовые выходы электролюминесценции изготовленных QD-LED объясняется большим влиянием морфологии нанокристаллического полимерного композита на эффективный перенос носителей. Если структура межфазного слоя будет оптимизирована, то использование нанокристаллов CdSeS высокого качества приведет к росту квантового выхода. Это возможно при оптимизации состава и поверхностных свойств нанокристаллов на основе их химического модифицирования с контролем донорно-акцепторных свойств поверхности. Это позволяет использовать теоретические методы планирования и оптимизации состава и структуры композитов на основе разрабатываемых нами термодинамических моделей [55]. В формировании свойств функциональных полимерных нанокомпозитов определяющую роль играет строение межфазных слоев, которое зависит от размеров и донорно-акцепторных свойств поверхности твердотельного компонента.

Наиболее перспективными по простоте и высокому выходу являются золь/гель методы получения первичных нанокристаллов полупроводников A^2B^6 и их твердых растворов. Последующее покрытие первичных частиц нанослоями широкозонных полупроводников создает на поверхности

раздела квантовую яму, препятствующую потере носителей и позволяющее получить люминофоры с высоким квантовым выходом и яркой электролюминесценцией.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) при поддержке гранта МНТЦ № 3920.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boudghene A., Hamzaoui S., Bouderbala M. et al. // Appl. Energy 1999. V. 64. P. 207.
2. Zhai Q., Li J., Lewis J. S., et al. // Thin Solid Films. 2002. V. 414. P. 105—107.
3. Yan L., Zhang J-Y., Cui Y., et al. // Applied Physics Letters. 2007. V. 91. P. 243—245.
4. Bae W. K., Nam M. K., Char K., et al. // Chem. Mater. 2008, V. 20 (16). P. 5307—5313.
5. Chandra A., Mishra M. // Energy Conver. 1985. V. 25. P. 387—390.
6. Menner R., Dimmler B., Mauch R. H., et al. // J. Cryst. Growth 1990. V. 86. P. 906—908.
7. Yitai Q., Yi S., Yi X., et al. // Mater. Res. Bull. 1995. V. 30. P. 601—604.
8. Олейников В. А., Суханова А. В., Набиев И. П. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1—2. С. 160—173.
9. Klimov V. I. // Los Alamos Science. 2003. V. 28.
10. Miura N. // 14th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2008 International Conference on the Science and Technology of Emisive Displays and Lighting. 2008.
11. Mandal S. K., Chaudhuri S., Pal A. K. // Thin Solid Films. 1992. V. 350. P. 209—211.
12. Thielsch R., Böhme T., Böttcher H. // Phys. Status Solidi. 1996. A 155. P. 157—160.
13. Bhattacharjee B., Ganguli D., Chaudhuri S., et al. // Thin Solid Films. 2002. V. 422. P. 98—102.
14. Bhattacharjee B., Ganguli D., Chaudhuri S., et al. // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 78. P. 372—375.
15. Самофалова Т. В., Метелева Ю. В., Наумов А. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 2. С. 152—155.
16. Balaz P., Boldizarova E., Godocikova E., et al. // Mater. Lett. 2003. V. 57. P. 1585—1589.
17. Sanchez-Lopez J.C., Fernandez A. // Thin Solid Films. 1998. V. 317. P. 497—500.
18. Suyver J. F., Wuister S. F., Kelly J. J., et al. // Nano Lett. 2001. V. 8. P. 429—432.
19. Souici A. H., Keghouche N., Delaire J. A., et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 422. P. 25—26.
20. Jiang Y., Zhu Y. J. // Chem. Lett. 2004. V. 33. P. 1390—1391.
21. Zhao Y., Hong J.-M., Zhu J.-J. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 270. P. 438—440.

22. Ni Y., Yin G., Hong J., et al. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. P. 1967—1969.
23. Xu J.F., Ji W., Lin J.Y., et al. // Appl. Phys. 1998. A 66. P. 639—642.
24. Самофалова Т. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2010. 17 с.
25. Lu S. W., Lee B. I., Wang Z. L., et al. // J. of Luminescence 2001. V. 92. P.73—78
26. Jin C., Yu J., Sun L., et al. // J. of Luminescence. 1996. V. 66—67. P. 315—318.
27. Yu H., Isobe T., Senna M. // J. Phys.Chem.Solids 1996. V. 57. № 4. P. 373—379.
28. Bol A. A. // Physical Review. 1998. V. 58. № 24. R 15997-R 16000.
29. Sohling U., Saenger D. U., Lu S., et. al. //J. of Sol-Gel Science and Technology 1998. V. 13. P. 685—689.
30. Sukhanova A., Devy J., Venteo L., et al. //Anal. Biochem. 2004. V. 324. № 1. P. 60—67.
31. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. и др. // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2010. № 1. С. 33—39.
32. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н. и др. // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 46. № 4. С. 666—672.
33. Ключев В. Г., Майорова Т. Л., Фам Тху Хан М. и др. // Конденсированные фазы и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 58—61.
34. Khosrav A. A., Kundu M., Jatwa L., et. al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 2705—2706.
35. Wang M., Sun L., Fu X., et al. // Solid State Commun. 2000. V. 115. P. 493—496.
36. Sun L., Liu Ch., Liao Ch., et al. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 1655—1657.
37. Manzoor K., Vadera S.R., Kumara N., et. al. // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 82. P. 718—725.
38. Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. Т. 1. С. 174.
39. Казанкин О. Н., Марковский Л. Я., Миронов И. А. и др. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
40. Морозова Н. К., Кузнецов В. А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Под ред. М. В. Фок. М.: Наука, 1987. С. 199.
41. Phosphor handbook / Editors S. Shionoya, W. M. Yen. — CRC Press LLC, 1999. 921 p.
42. Kokin S. M., Mikov S. N., Puzov I. P. // J. App. Spec. 2001. V. 68. № 6. P. 962—966.
43. Thomas A. E., Russell G. J., Woods J. // J. Phys C. 1984. V. 17. P. 6219.
44. Багаев Е. А., Журавлев К. С., Свешникова Л. Л. // ФТП. 2006. Т 40. № 10. С. 1218—1223.
45. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 247—257.
46. Корсаков В. Г., Сычев М. М., Мякин С. В. Физическая химия твердого тела. СПб.: ПГУПС, 2008. 176 с.
47. Wang M., Sun L., Fu X., et al. // 2000. V. 115. P. 493—496.
48. Konishi M., Isobe T., Senna M. // J.of Luminescence. 2001. V. 93. P. 1—8.
49. Бахметьев В. В., Сычев М. М., Корсаков В. Г. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 11. С. 1770—1777.
50. Yang H., Szatkowski A., Bredol M. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 51. P. 306—314.
51. Karar N., Chander H., Shivaprasad S. M. // Applied Physics Letters. 2004. V. 85. № 21. P. 5058—5060.
52. Haranath H. Chander N. Bhalla Sharma P., et al. // Applied Physics Letters. 2005. V. 86. № 20. Article ID 201904.
53. Stöber W. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. № 5. P. 62.
54. Yang H., Santra S., Holloway P. H. // Nanosci J. Nanotechnol. 2005. V. 5. P. 1364.
55. Алексеев С. А., Сычев М. М., Цветкова М. Н. и др. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 11. С. 1908—1912.

Корсаков Владимир Георгиевич — д.х.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); e-mail: vg_korsakov@mail.ru

Сычев Максим Максимович — к.х.н., доцент, зав. кафедрой теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com

Бахметьев Вадим Владимирович — к.х.н., старший преподаватель кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 3138452, e-mail: vadim_bakhmetyev@mail.ru

Korsakov Vladimir G. — grand PhD (chemistry science), professor, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); e-mail: vg_korsakov@mail.ru

Sychev Maxim M. — PhD (chemistry science), associate professor, chief of theory of materials science chair, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com

Bahmetev Vadim B. — PhD (chemistry sciences), the senior teacher of theory of materials science chair, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 3138452, e-mail: vadim_bakhmetyev@mail.ru

ТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Al — Cu

© 2012 С. Б. Куцев¹, А. А. Максименко², М. А. Босых¹, С. А. Солдатенко¹,
М. С. Антонова¹, А. И. Донцов²

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

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

Поступила в редакцию: 17.01.2012 г.

Аннотация. Проведено сопоставление твердости наноструктурных пленок Al, Cu и системы Al — Cu. Установлено, что в эквивалентных термических режимах конденсации пленки системы Al — Cu, полученные в результате совместного распыления металлов, имеют твердость выше, чем пленки Al и Cu. Показано, что увеличение твердости гетерофазных пленок системы Al — Cu, сконденсированных при температуре подложке $T_{\text{п}}=300$ К, по сравнению с однофазными пленками металлов связано с уменьшением размера зерен, а при $T_{\text{п}}=570$ К — с образованием интерметаллидов.

Ключевые слова: пленки, алюминий, медь, наноиндентирование, твердость, структура, фазовый состав, морфология поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к тонким пленкам системы Al — Cu связан с тем, что они перспективны для применения в микроэлектронной технике в качестве тонкопленочной металлизации как наноконкомпозиты с улучшенными механическими свойствами стойкими к электромиграции и морфологической деградации [1].

Методы вакуумных технологий позволяют создавать компактные пленочные наноструктуры, делающие возможным выявление размерного эффекта механических свойств [2—4]. Однокомпонентные металлические наноструктуры образуются в условиях высоких скоростей и низких температур конденсации [5]. Совместная конденсация двух металлов приводит к образованию наноструктур вследствие взаимного торможения процесса рекристаллизации, зарождения интерметаллидных фаз или расслоения взаимно нерастворимых компонентов [6—9]. Одним из наиболее широко используемых методов синтеза пленок системы Cu — Al — магнетронное распыление [6—8]. Известно, что при магнетронном методе нанесения тонких пленок металлов в их составе неизбежно присутствуют элементы, входящие в состав остаточной среды и мишени, такие как: кислород, углерод, азот и водород [10]. Для системы Al — Cu основным активным элементом являлся кислород в силу его наибольшего химиче-

ского сродства к Al. Поэтому этот факт следует учитывать при фазообразовании в пленках Al — Cu и в реальности рассматривать трехкомпонентную систему Al — Cu — O. Пленки этой системы исследованы в ряде аспектов: влияния парциального давления кислорода [11], соотношения Al/Cu на величину электросопротивления [12], соотношения Al/Cu на состав и структуру синтезируемых наноконкомпозитов [12, 13], синтез проводящих прозрачных оксидных пленок данной системы методом быстрой термической обработки [14]. Несмотря на большое количество работ по исследованию свойств синтезированных композиций, практически отсутствуют работы по исследованию их механических свойств.

Цель данной работы — сравнительная оценка твердости нанокристаллических пленок Al, Cu и гетерофазных пленок системы Al-Cu, полученных методом магнетронного распыления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленки Al, Cu и Al — Cu толщиной ~ 1,0 мкм наносили методом магнетронного распыления мишеней соответствующего состава в одинаковых режимах: атмосфера аргона ($p=0,5$ Па), температура подложки $T_{\text{п}}=300$ или 570 К, мощность магнетрона 87,5 Вт, исходный вакуум, достигаемый средствами паромасляной откачки, $2 \cdot 10^{-4}$ Па, ско-

рость конденсации 40 нм/мин. В качестве подложки использовали термически оксидированные пластины (111)Si с толщиной слоя оксида SiO_2 около 0,5 мкм.

Поверхность подложек перед нанесением металла освежали в буферном травителе состава $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ в течение 2 с, а затем промывали в дистиллированной воде. Толщину пленок измеряли на микроинтерферометре МИИ-4.

Для исследования в электронном микроскопе на просвет часть образцов утоняли со стороны кремниевой подложки сначала методом шар-шлифа до межфазной границы SiO_2 -пленка, а затем методом ионно-лучевого травления (установка Ion Tech Ltd. серии 700) в вакууме $6 \cdot 10^{-3}$ Па при ускоряющем напряжении 5 кВ и токе ионного пучка 50—70 мкА до толщины пленки ~100 нм.

Механические свойства пленок исследовали методом наноиндентирования на приборе Nano Hardness Tester с максимальными нагрузками 5 мН (скорость нагружения и разгрузки 4 мН/мин, время выдерживания при максимальной нагрузке 5 с)

и 50 мН (скорость нагружения и разгрузки 25 мН/мин, время выдерживания при максимальной нагрузке 5 с).

Фазовый состав и субструктуру пленок исследовали методом ПЭМ (ЭМВ-100БР) и рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4), морфологию поверхности — методом РЭМ (JEOL JSM-6380) и методом АСМ (Solver P47). Элементный состав по толщине пленок определяли методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС-3).

Погрешность определения концентрации элементов методом оже-электронной спектроскопии составляла 15%, а чувствительность при определении различных элементов — 2 ат. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок Al и Cu, сконденсированных при $T_{\text{II}}=300$ К, и пленок системы Al — Cu — при $T_{\text{II}}=300$ К и 570 К. Из характера дифрактограмм (а, б) следует, что пленки Cu имеют аксиальную текстуру <110>, а в процессе конденсации Al об-

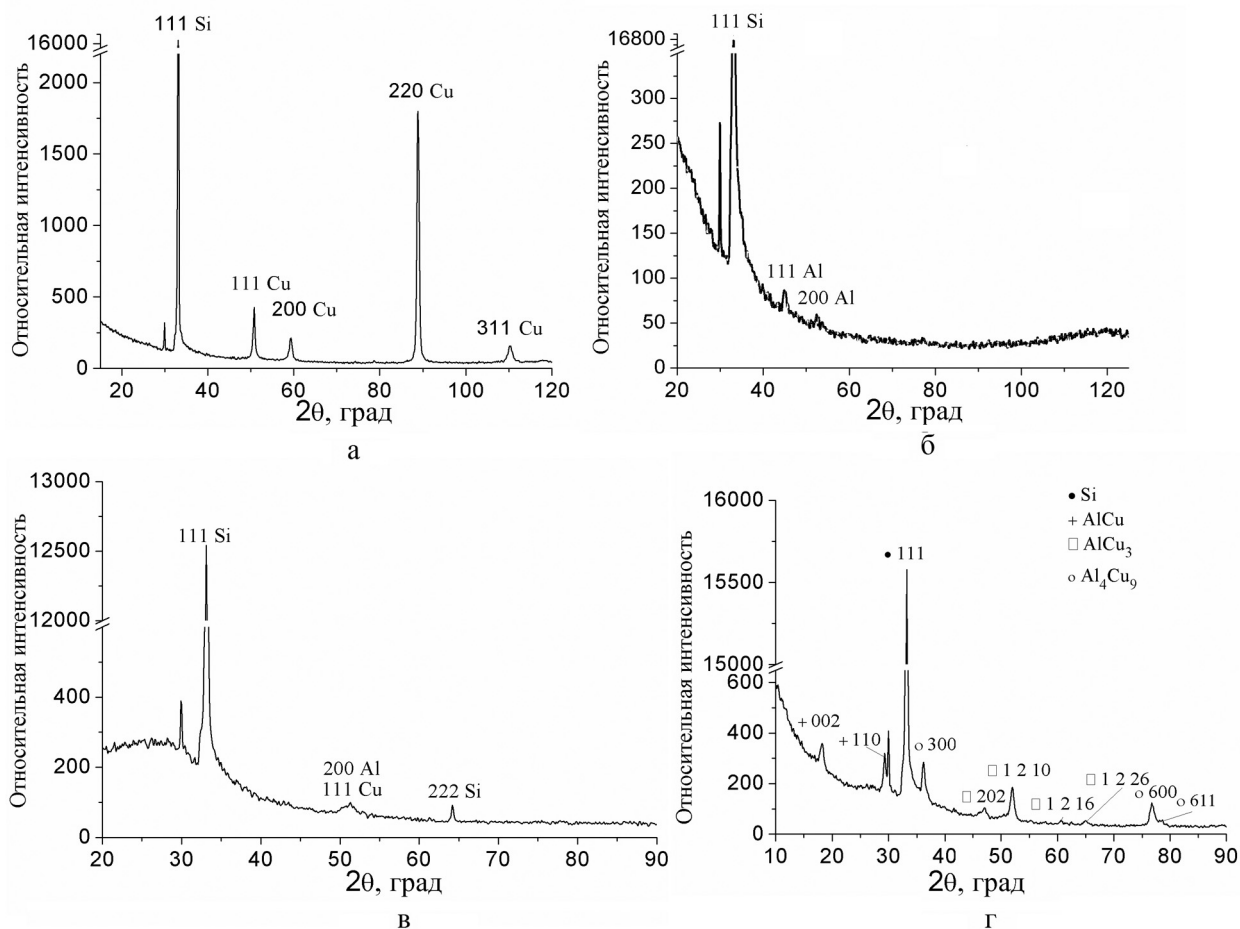


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок: а — Al, б — Cu, сконденсированных при $T_{\text{II}}=300$ К; в и г — Al — Cu, сконденсированных при $T_{\text{II}}=300$ и 570 К соответственно

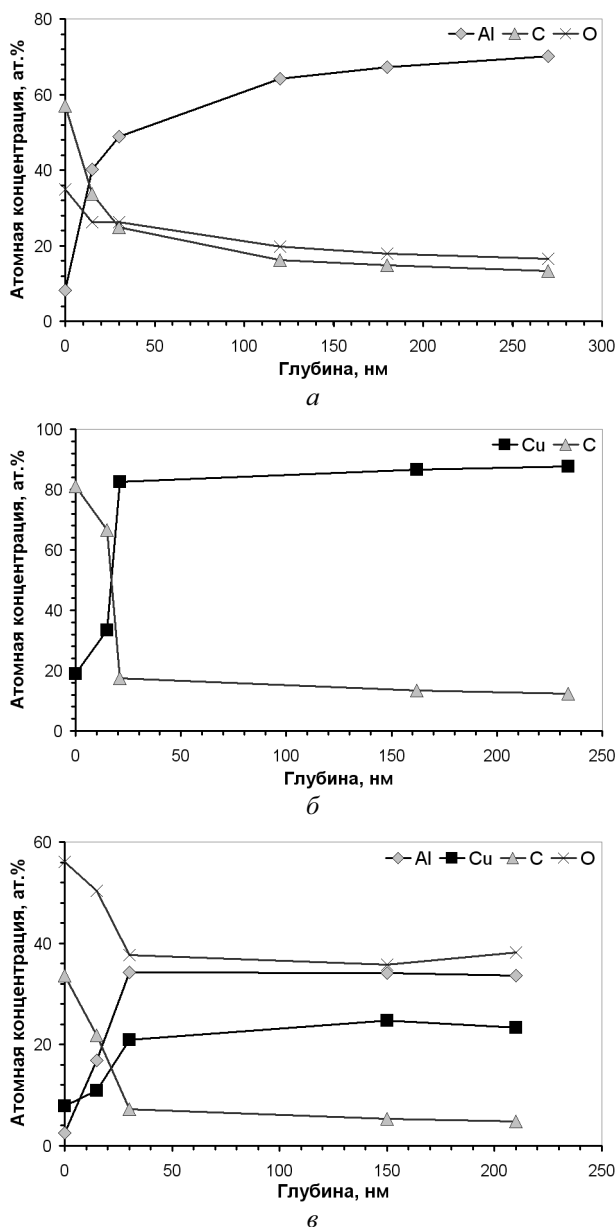


Рис. 2. Концентрационные профили пленок Al, Cu и Al — Cu ($T_{\text{п}}=300$ К)

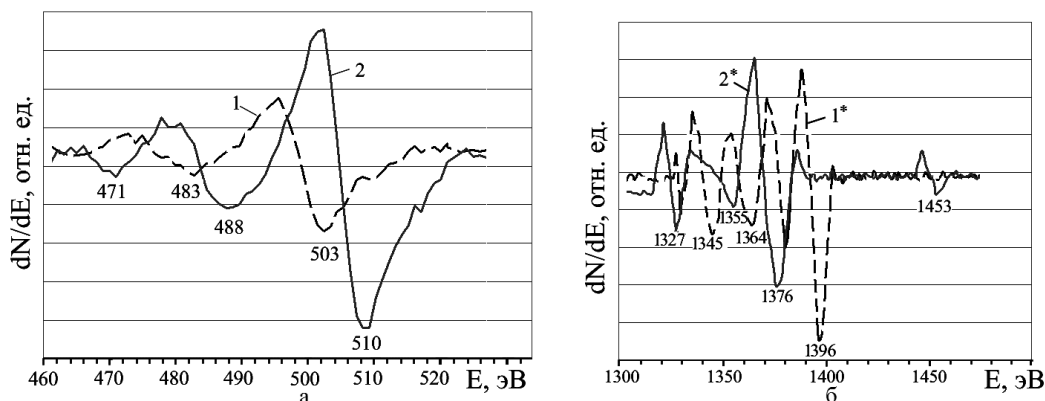


Рис. 3. Фрагменты оже-спектров пленки Al — Cu для диапазона энергий, соответствующих кислороду (а) и алюминию (б): 1 — нехемосорбированный O, 2 — хемосорбированный O; 1' — Al, 2' — Al — O

разуется композит из нанокристаллических зерен Al и, судя по фону малоуглового рассеяния и концентрационному профилю (рис. 2 а), аморфного оксида. На дифрактограмме пленок Al — Cu, конденсированных при $T_{\text{п}}=300$ К (рис. 1в), проявляется только пик, соответствующий 111 Cu и 200 Al, а общий ее характер указывает на наличие аморфной фазы, и, как следует из оже-спектров (рис. 3), оксида алюминия, образующегося вследствие наличия в среде остаточного кислорода (исходное давление вакуумной камере выше $2 \cdot 10^{-4}$ Па) и малой скорости конденсации.

На рис. 2 приведены концентрационные профили пленок Al, Cu и Al — Cu ($T_{\text{п}}=300$ К), полученные методом ОЭС. Поверхность пленки Al обогащена кислородом до 58 ат. % и углеродом до 35 ат. %, в объеме пленки наблюдается уменьшение O и C до 14 и 18 ат. %, соответственно (рис. 2а). В пленках Cu присутствует только углерод, причем содержание его несколько меньше (12 ат. %), чем в пленках Al (рис. 2б).

Приповерхностная область образцов Al — Cu обогащена кислородом и углеродом (до 55—60 ат. % и 30—35 ат. % в максимуме, соответственно), затем наблюдается медленный их спад, и в объеме пленки содержание C составляет около 5 ат. %, а O ~ 35 ат. % (рис. 2в). Концентрация Al и Cu в объеме пленки была около 35 и 25 ат. %, соответственно. Часть алюминия, как в однофазных пленках, так и в пленках Al — Cu находится в связанном состоянии с кислородом (около 20 ат. %), о чем свидетельствуют сдвиги пиков у кислорода и алюминия на оже-спектрах (рис. 3а, б). Относительно высокое содержание в пленках углерода можно объяснить использованием масляных средств откачки вакуумной системы, в которой происходит рост пленок.

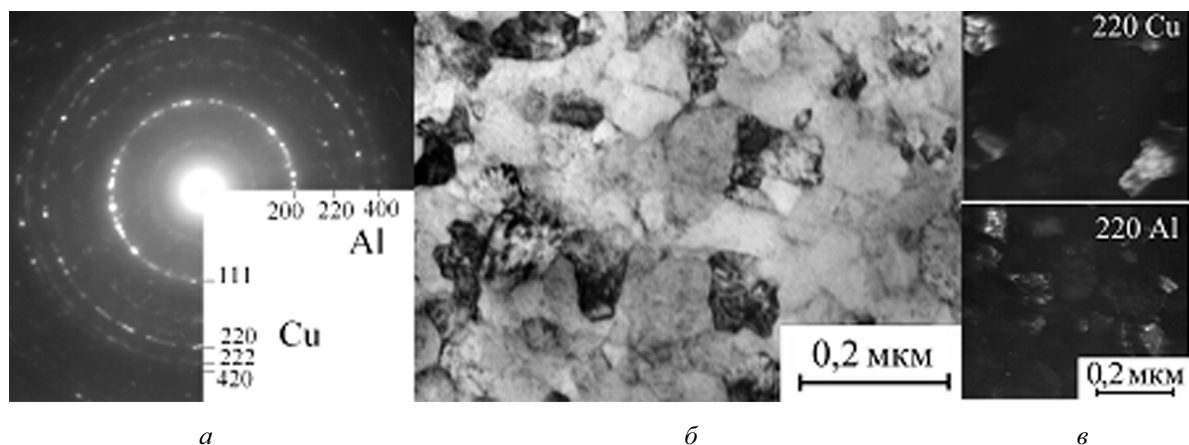


Рис. 4. Микроэлектронграмма (а), светлопольное ПЭМ изображение (б) и темнопольные ПЭМ изображения в отражениях 220 Cu и 220 Al (в)

Исследование методом ПЭМ (рис. 4) показало, что пленки Al — Cu состоят только из двух кристаллических фаз: Cu и Al. Зерна Cu имеют аксиальную текстуру $\langle 211 \rangle$, а Al — $\langle 001 \rangle$, о чем свидетельствует присутствие отражений, удовлетворяющих условию зональности для этих осей. Это объясняет и отсутствие наиболее интенсивных пиков 111 фазы Al и 200 Cu на дифрактограмме рис. 1в.

Темнопольный анализ показал, что в приповерхностной области свободной поверхности пленки фаза Cu имеет блочную структуру (размеры блоков достигают 0,1 мкм), состоящую из субзерен размером до 30 нм. Зерна алюминиевой фазы имели размеры 10—20 нм.

Увеличение температуры подложки до 570 K приводит к образованию фаз интерметаллидов состава: AlCu , AlCu_3 и Al_4Cu_9 (рис. 1з). Согласно [19] для системы Al — Cu при таких концентрациях металлов 36—38% Al и 22—24% Cu следует ожидать интерметаллиды $\gamma(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$ и δ (структура фазы не расшифрована). Отсутствие этих интерметаллидов может отражать особенности диаграммы состояния тонкопленочных систем: в работе [20] также показано, что в пленках системы Al-Cu при различных концентрациях образуются только фазы AlCu , AlCu_3 и Al_4Cu_9 .

Исследование рельефа поверхности пленок Al, Cu и Al — Cu (рис. 5) показало, что для пленок Cu перепад высот составлял 37 нм, при этом значение шероховатости не превышало 5,7 нм, для пленок Al — 36,7 нм и 8,2 нм¹, соответственно.

¹ Авторы благодарят Е. К. Белоногова за помощь в проведении анализа морфологии поверхности пленок методом АСМ.

В случае двухфазных пленок разброс высот составлял 20,4 нм, а шероховатость — 1,5 нм, что отражает уменьшение размера зерен пленок, сконденсированных из двух компонентов; латеральный размер зерен пленок Al и Cu составлял 40—50 нм, а пленок Al — Cu не превышал 10 нм.

Методом наноиндентирования были исследованы механические свойства полученных пленок. На рис. 6 приведены кривые изменения глубины внедрения индентора в поверхностный слой пленок Al, Cu и Al — Cu по усредненным результатам серии измерений при двух нагрузках. Исходя из характера кривых, следует, что деформация образцов в процессе наноиндентирования для всех исследуемых структур носит упруго-пластический характер, свойственный компактным наноструктурам. В табл. 1 и 2 приведены средние значения твердости по Мейру (H), модуля Юнга (E) и доли упругой составляющей в работе индентирования (η) для пленок Al, Cu и Al — Cu.

Величины модуля упругости для пленок Cu, полученных в данной работе, несколько выше, чем для массивных образцов меди (120—130 ГПа) и пленок Cu (110—130 ГПа) [21, 22], а для пленок Al E превышает почти в два раза данные массивных образцов Al (70 ГПа) и на одну треть для пленок (60—90 ГПа) [23], что связано с особенностями элементного состава исследованных пленок, а также с нанокристаллической субструктурой пленок. В работе [24] было показано, что при добавлении в матрицу Al наночастиц Al_2O_3 происходит увеличение модуля упругости.

Как видно из табл. 1 и 2, твердость гетерофазных пленок Al — Cu, независимо от максимальной нагрузки, в 1,5—2 раза больше, чем у пленок Al и

ТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Al — Cu

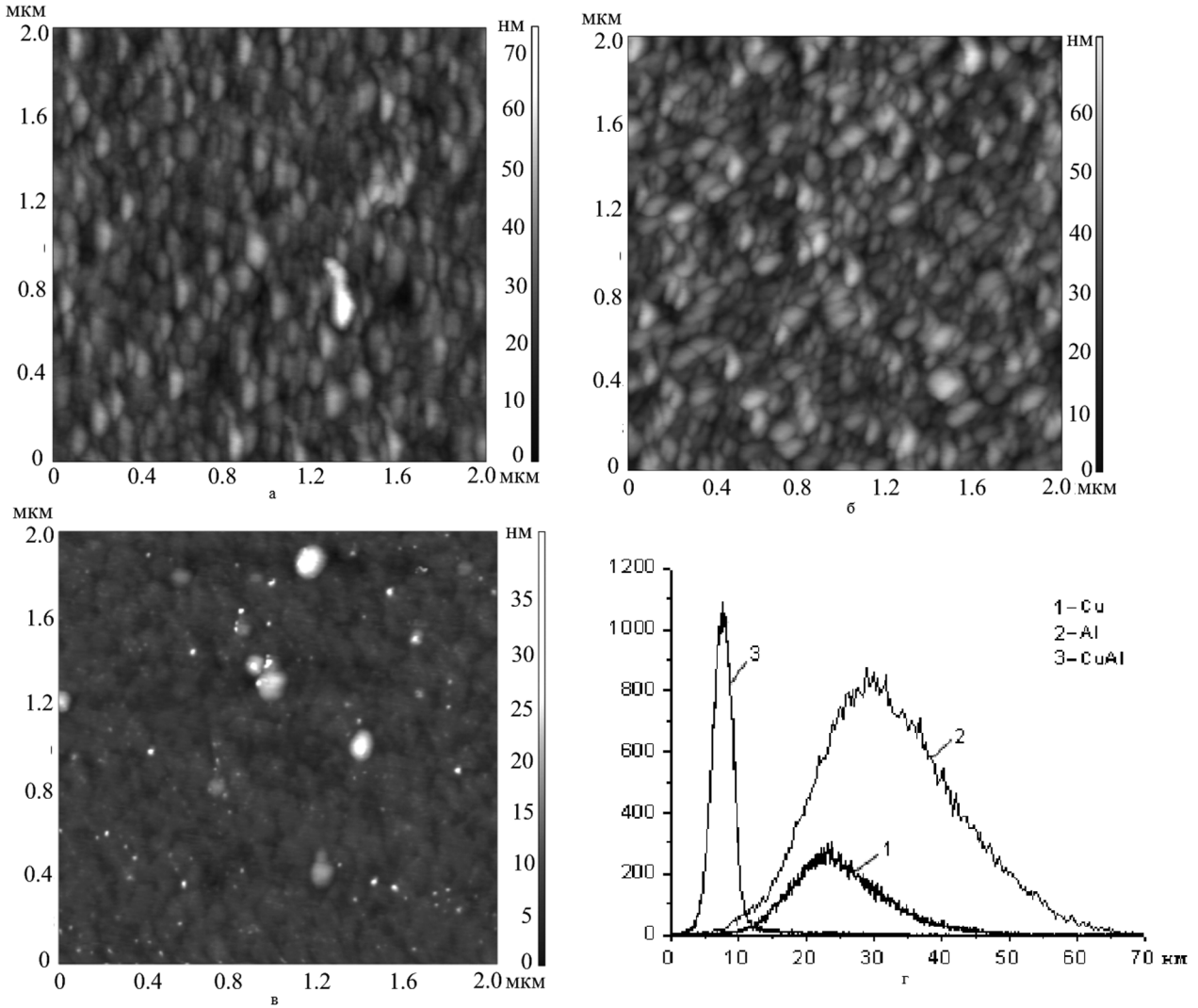


Рис. 5. Сканы АСМ (*а, б, в*) и гистограммы распределения высоты рельефа поверхности (*г*) пленок Al (*а*), Cu (*б*) и двухфазных пленок Al — Cu (*в*), сконденсированных при $T_{II}=300$ К

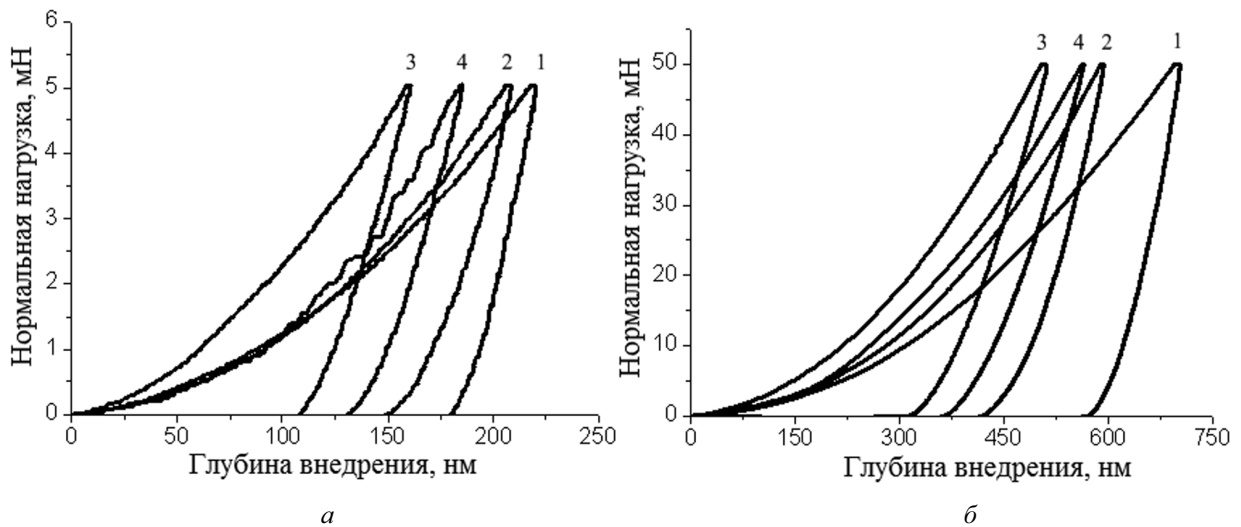


Рис. 6. Диаграммы зависимости глубины проникновения индентора от величины нагрузки для пленок Al (кривая 1), Cu (кривая 2), Al — Cu (кривая 3), сконденсированных при $T_{II}=300$ К, и Al — Cu (кривая 4), сконденсированных при $T_{II}=570$ К, для максимальной нагрузки 5 мН (*а*) и 50 мН (*б*)

Таблица 1. Механические свойства пленок Al и Cu, сконденсированных при $T_{II}=300$ К

Пленка	Al		Cu	
	5	50	5	50
максимальная нагрузка, мН	5	50	5	50
H, ГПа	4,8	5,8	3,8	3,7
E, ГПа	115.9	157.6	161.5	153.7
η , %	31	33	19	20

Таблица 2. Механические свойства пленок Al — Cu, полученных при различных T_{II}

T_{II} , К	300		570	
	5	50	5	50
максимальная нагрузка, мН	5	50	5	50
H, ГПа	10,0	9,0	8,4	9,7
E, ГПа	142.5	140.3	159.1	147.6
η , %	41	46	32	46

Cu, полученных при $T_{II}=300$ К. При этом доля упругой составляющей в работе индентирования повышается. Очевидно, что повышение твердости в гетерофазных пленках Al-Cu по сравнению с однофазными Al и Cu связано с увеличением дисперсности зеренной структуры, а пленок системы Al-Cu, полученных при $T_{II}=570$ К, — с образованием интерметаллидов.

ВЫВОДЫ

Показано, что высокая дисперсность субструктуры пленок системы Al — Cu обусловлена их гетерофазностью.

Установлено, что в эквивалентных термических режимах конденсации пленки толщиной около 1 мкм системы Al — Cu, полученные в результате совместного распыления металлов, имеют твердость выше, чем пленки на основе Al и Cu. Уве-

личение твердости гетерофазных пленок системы Al — Cu, сконденсированных при $T_{II}=300$ К, по сравнению с однофазными пленками металлов, связано с уменьшением размера зерен фаз Al и Cu, а при $T_{II}=570$ К с образованием нанодисперсных интерметаллидов.

Величины модуля упругости исследованных пленок превышают величины массивных однокомпонентных металлов, что обусловлено особенностями их примесного элементного состава, а также нанокристаллической субструктурой.

Работа поддержана грантом РФФИ №11-08-01257-а.

Авторы благодарят академика РАН В. М. Иевлева за полезные замечания при обсуждении результатов данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., et al. // Nature. 1997. V. 389. P. 939.
2. Lee K., Song I., Park S G. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 1459.
3. Ding D., Cai W., Long M., et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2010. V. 94. P. 1578.
4. Андриевский Р. А., Глезер А. М. // ФММ. 1999. Т. 88. № 1. С. 50.
5. Андриевский Р. А., Глезер А. М. // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 91.
6. Иевлев В. М., Бузова С. В., Трусов Л. И. и др. // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 62. С. 412—413.
7. Ievlev V. M., Shvedov E. V., Ampilogov V. P., et al. // The Phys. of Metals and Metallography. 2000. V. 90. № 2. P. 159—163.
8. Иевлев В. М., Бугаков А. В. // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 1999. Вып. 1.5. С. 61—68.
9. SreeHarsha K. S. Principles of physical vapor deposition of thin films. 2006. Elsevier. P. 1160.
10. 11 Lan W., Zhang M., Dong G., et al. // Mater. Sci. Eng. 2007. V. B 139. P. 155.
11. 12. Ong C. H., Gong H. // Thin Solid Films. 2003. V. 445. P. 299.
12. 13. Tsuboi N., Itoh Y., Ogata J., et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. P. 351.
13. 14. Shy J. H., Tseng B. H. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 2123.

Кущев Сергей Борисович — д.ф.-м.н., профессор, заведующий научно-исследовательской лабораторией электронной микроскопии и электрографии кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Kushev Sergey B. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Максименко Александр Александрович — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208735, e-mail: maximencoalex@mail.ru

Босых Максим Александрович — аспирант, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: makcbosikh@list.ru

Солдатенко Сергей Анаольевич — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии и электронографии кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Антонова Мария Сергеевна — аспирант, физико-технический факультет, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: antonova@vsu.ru

Донцов Алексей Игоревич — ассистент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735; e-mail: dontalex@mail.ru

Maksimenko Alexander A. — PhD (physical and mathematical science), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (473) 2208735, e-mail: maximencoalex@mail.ru

Bosikh Maxim A. — the post-graduate student, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: makcbosikh@list.ru

Soldatenko Sergey A. — PhD (physical and mathematical science), senior scientific employee, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Antonova Maria S. — the post-graduate student, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: antonova@vsu.ru

Dontsov Alexey I. — teacher of Department of Materials and Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735; e-mail: dontalex@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР ТОМОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В СИСТЕМАХ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 2012 Е. В. Морозов, О. В. Шабанова, О. В. Фалалеев

*Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» КНЦ СО РАН,
ул. Мира 53, 660049 Красноярск, Россия*

Аннотация. В работе представлены результаты ЯМР томографических исследований зольей коллоидного кремнезема, полученных из силикатов щелочных металлов кислотным выщелачиванием. Исследована динамика времен ядерной спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в процессе гелеобразования, а также визуализировано пространственное распределение протекающих процессов. Рассмотрена методологическая сторона проблемы обеспечения контраста на ЯМР томограммах модельных коллоидных систем при золь-гель переходе. Экспериментально продемонстрирована актуальность разработки методологии исследования межфазных границ с помощью нового для данного направления метода.

Ключевые слова: ЯМР томография, коллоидный кремнезем, золь-гель переход, межфазные границы.

ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестно, что метод ЯМР томографии (магнитно-резонансной томографии или сокращенно МРТ) хорошо зарекомендовал себя как неинвазивный способ для исследования непрозрачных объектов. Традиционно основное внимание данного метода было сосредоточено на медицине и близких к ней приложениях. Это связано с огромным диагностическим потенциалом метода наряду с его безопасностью. В связи с этим в развитии ЯМР томографии стали преобладать задачи, решение которых было связано напрямую с улучшением контраста изображений, сокращением времени получения изображения [1—5] и др. Специфика медицинских и биологических задач характеризуется в первую очередь необходимостью визуализации морфологии тела, органов или тканей. При этом не имеет значения, распределение какого именно параметра отражает ЯМР томограмма, ее целью в данном случае является обеспечение максимального контраста [6]. Как правило, органы или ткани (в медицинских или биологических объектах) строго дифференцированы функционально и морфологически. Это значит, что на изображении довольно легко можно различить и соотнести определенные участки. Кроме этого, между тканями всегда присутствуют четкие границы раздела, также улучшающие контраст на изображении.

Совершенно другая ситуация сложилась в немедицинских приложениях ЯМР томографии: исследовании процессов пропитки и сушки, цементирования, транспорта в пористых средах, сорбции, катализа и химических реакций [7, 8] и т. д. Применение МРТ в области материаловедения пока несколько ограничено в связи с техническими трудностями (в отличие от живых тканей, объекты исследования здесь не всегда содержат нужное количество достаточно подвижных резонирующих ядер). Специфика ряда материаловедческих задач заключается в том, что не всегда изучаемый объект имеет фазы или области с четкими границами раздела. Так, при исследовании транспорта растворителя часто наблюдается размытый фронт (например, при набухании углей [9] или полимеров [10]); при затвердевании цементирующихся систем участки с разной степенью связанности могут иметь слабовыраженные (или размытые) границы, трудно различимые на изображении [11]. В связи с этим, возникает проблема визуализации внутренней структуры объектов, содержащих нескольких фаз, которые слабо отличаются по своим свойствам или не имеют достаточно резкой границы раздела. Ярким примером, иллюстрирующим эту проблему, является различение отдельных фаз в смеси плотного и жидкого куриного белка, которые несколько отличаются по плотности, вязкости и прозрачности.

Попытка найти на ЯМР томограмме яйца (*in vivo*) их расположение не приводит к успеху [12—14]; более того, даже ЯМР изображение ампулы (*in vitro*) со смесью густого и жидкого белка (одна фракция поверх другой) не позволяет однозначно идентифицировать эти фазы [15].

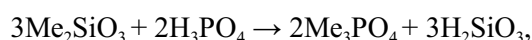
Важным с технологической точки зрения классом исследуемых с помощью ЯМР томографии систем, в которых может возникнуть описанная выше проблема, являются коллоиды и процессы, протекающие в них. Сюда можно отнести коллоидные суспензии, золи и гели различного химического состава (гидрозоли оксидов металлов, силикатные вяжущие системы, растворы органических полимеров и др.), процессы седиментации, гелеобразования, коагуляции и др. Особый интерес представляют собой системы на основе коллоидного кремнезема, которые нашли огромное и разнообразное применение [16, 17]. Основные свойства получаемых на его основе материалов формируются на стадии золь-гель перехода (например, структура искусственных опалов при их синтезе [18]). Соответственно, исследованию процессов гелеобразования уделяется большое внимание, и посвящено много работ, включая методы на основе ЯМР (спектроскопия и релаксометрия [19—21]). Однако, хорошо известно, что при золь-гель переходе фаза образующегося геля по плотности практически не отличается от окружающей гелевые структуры золя [22]. Из-за описанной выше проблемы обеспечения необходимого контраста при визуализации тонких различий между фазами, практически отсутствуют работы по применению ЯМР томографии для исследования золь-гель перехода в коллоидном кремнеземе. В работе [23] ЯМР томография использовалась для исследования гелеобразования в кислых золях кремнезема, полученных из синтетических силикатов (пеносиликата и базальтовой минеральной ваты), имеющих промышленное значение, но содержащих большое количество примесей. В данной работе представлены результаты ЯМР томографических исследований кислых золей коллоидного кремнезема, полученного из чистого жидкого стекла, а также рассмотрена методологическая сторона проблемы обеспечения контраста в коллоидных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

В качестве объекта исследования использовались образцы коллоидного кремнезема, получен-

ного кислотным выщелачиванием ортофосфорной кислотой из силикатов щелочных металлов:



с различным содержанием растворенного кремнезема. Для удобства в данной работе образцы обозначены как А/В, где А — объем исходного раствора силиката (мл), В — количество ортофосфорной кислоты (моль). Известно, что с увеличением доли растворенного кремнезема скорость гелирования полученных золей существенно возрастает [16—17, 22]. В свою очередь, скорость гелеобразования совместно с рН системы коренным образом определяют пространственную структуру геля. Это дает возможность регулировать размеры частиц, размеры и объемную долю пространственных ассоциатов. Таким образом, были получены образцы, в которых в процессе гелеобразования формировалась фаза геля в различных частях образца золя, которая очень слабо отличается по своим свойствам от окружающей ее среды. Также искусственно был получен образец, содержащий фазу быстрого сформировавшегося геля (в виде коагулировавшего хлопьевидного осадка) со значительно отличающимися от золя свойствами. Полученные золи заливались в ампулу с внутренним диаметром 22 мм и помещались в датчик ЯМР томографа при комнатной температуре. Все томографические исследования были выполнены с использованием ЯМР микротомографа на базе Bruker AVANCE DPX 200, с градиентным блоком GREATE 3/60, в поле 4.7 Тл, на датчике PH MICRO 2.5 (диаметр радиочастотной катушки 25 мм). Изображения были получены по ядру ^1H .

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ЯМР ИЗОБРАЖЕНИЙ

Принципы работы ЯМР томографии достаточно хорошо описаны [24]. Необходимо остановиться лишь на описании использованных методик. В данной работе использовались несколько ЯМР томографических методик для измерения времен ядерной спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации и получения изображений. Для измерения T_1 использовалась методика инверсии-восстановления (Inversion-recovery technique), а для измерения T_2 — методика Карпа-Парселла-Мейбума-Гилла (CPMG technique) [25]. Для получения изображения использовалась методика на основе спин-эхо (Multi Slice Multi Echo technique [25]). Базовая временная диаграмма импульсных последовательностей данной методики представлена на рис. 1. В данном типе методик используется два прикладываемых РЧ импульса: 90° (возбуждающий) и 180° (генерирующий сигнал спинового

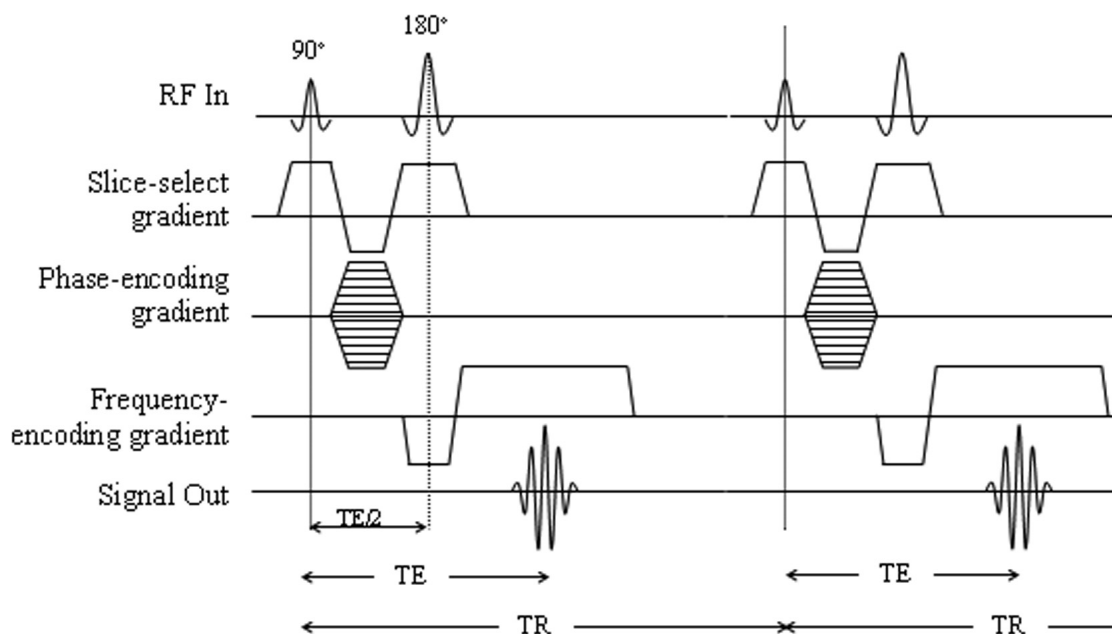


Рис. 1. Базовая временная диаграмма импульсных последовательностей для методики спин-эхо

эхо). Главным преимуществом, определившим использование данной методики, является возможность получения взвешенных по различным параметрам (времена релаксации, протонная плотность) изображений.

Представленная импульсная последовательность определяется набором параметров: TE (время эхо) — интервал между 90° импульсом и эхо сигналом; TR (время повторения) — интервал между каждой прикладываемой импульсной последовательностью (от первого возбуждающего 90° импульса до следующего). Импульсная последовательность повторяется заданное число раз. Интенсивность сигнала I_{SE} после 180° импульса может быть выражена как [26]:

$$I_{SE} = k \rho \left[1 - \exp\left(\frac{TE - TR}{T_1}\right) \right] \exp\left(\frac{-TE}{T_2}\right),$$

где T_1 — время спин-решеточной релаксации, T_2 — время спин-спиновой релаксации, ρ — пространственно зависимое распределение протонной плотности в образце, k — константа. Можно видеть, что для достаточно больших значений TR (часто экспериментально устанавливается $TR \approx 5T_1$ при $TR \gg TE$) можно пренебречь вкладом квадратных скобок (зависимостью I_{SE} от T_1), поскольку он близок к 1. При этом подбирая параметр $TE \approx T_2$ (сохраняя достаточную интенсивность сигнала), можно добиться, что вклад от последнего члена в I_{SE} становится определяющим, т.е. получается так

называемое T_2 -взвешенное изображение. Варьируя параметр TE можно добиться желаемой глубины T_2 -взвешенности (в данном случае при увеличении TE контрастность T_2 -взвешенного изображения улучшается). Подбирая $TE \ll T_2$ (сохраняя $TR \approx 5T_1$), можно приблизить экспоненту к 1, что даст максимальный вклад в I_{SE} зависимости от ρ . Таким образом, получается ρ -взвешенное изображение (в котором I_{SE} пропорционально ρ). Чтобы получить T_1 -взвешенное изображение необходимо уменьшить TR (сохраняя $TE \ll T_2$) так, чтобы зависимость от T_1 превалировала над зависимостью от ρ . Получение определенной взвешенности позволяет обеспечить возможность локального исследования динамических свойств образца.

Кроме активно используемой взвешенности на изображении, ЯМР томография позволяет получать карты распределения определенного параметра (карты T_1 , T_2 , коэффициента самодиффузии D и др.). Принципиальным отличием карт от взвешенных по этим же параметрам изображений является отображение абсолютных значений параметра вместо относительной зависимости. Это позволяет количественно измерять динамику процессов и получать дополнительную полезную информацию. Разрешение и отношение сигнал/шум на картах, как правило, значительно хуже, чем на взвешенных изображениях, поэтому их использование ограничено. В данной работе использовались как взвешенные изображения, так и T_1, T_2 -карты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Основными параметрами, определяющими ЯМР томографические свойства образца и условия его визуализации, являются значения времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. На рис. 2 представлены графики временной эволюции T_1 и T_2 для набора образцов с различным содержанием кремнезема. Общий характер релаксационного поведения аналогичен изученному ранее для зольей на основе синтетических силикатов [23]. В первые часы гелеобразования наблюдается максимальное падение T_1 , T_2 , за которым следует продолжительный пологий спад. Естественно предположить, что

наиболее интересным промежутком для томографического исследования является период с самой яркой динамикой.

По мере увеличения доли растворенного кремнезема времена релаксации закономерно падают, что отчетливо видно на графике. Поскольку при этом время золь-гель перехода также сокращается, то нижние кривые заканчиваются раньше, так как в твердом состоянии динамика T_1 , T_2 различна для верхней и нижней частей высыхающего образца и не представлена на графике. При достижении определенной концентрации кремнезема гелеобразование наступает практически сразу. Можно было бы ожидать, что динамика T_1 и T_2 для таких образцов характеризуется наименьшими значениями

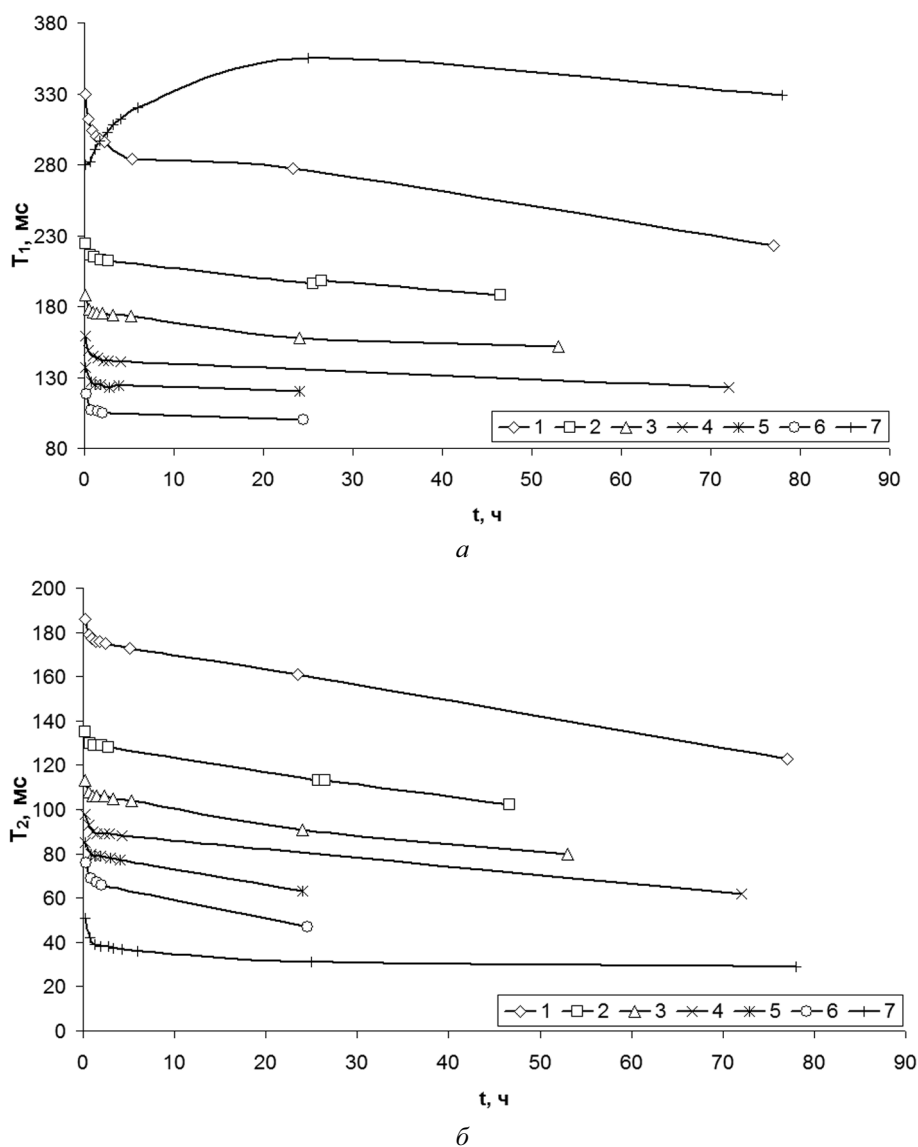


Рис. 2. Зависимость времен спин-решеточной (а) и спин-спиновой (б) релаксации от времени для зольей с различным содержанием растворенного кремнезема: 1 — 2/0,04; 2 — 3/0,04; 3 — 4/0,04; 4 — 5/0,04; 5 — 6/0,04; 6 — 8/0,04; 7 — 9/0,04

среди представленных образцов. Но характер поведения T_1 существенно отличается от всех остальных. Во-первых, значение T_1 велико и находится в области малых концентраций кремнезема. Во-вторых, наблюдается наличие максимума на кривой. Такое необычное поведение было объяснено тем, что быстро сформировавшаяся сетка геля захватила большое количество золя в свои поры. Значение T_2 золя, заключенного в матрицу геля, находится в соответствующем диапазоне (поскольку в значительной мере определяется динамикой протонов в порах). А значение T_1 близко к разбавленным зольям, поскольку из него вышел избыток кремнезема в окружающую сформировавшуюся матрицу геля (при этом влияние размера пор на T_1 менее существенно). При старении в таких образцах наблюдается синерезис.

ТОМОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На основе проведенных релаксационных измерений было принято решение об исследовании самых ранних стадий гелеобразования. На рис. 3 представлены T_2 -взвешенные изображения продольных сечений образцов в течение первого часа после приготовления золя. На изображении отчетливо видны неоднородности в виде более темных областей преимущественно вертикальной ориентации. Как правило, они берут начало от верхней (приповерхностной) части образца золя. Отличительной особенностью данных неоднородностей является отсутствие четких границ. На профилях (одномерных графиках I_{SE} вдоль определенных

линий на томограмме), представленных под изображениями, можно обнаружить уменьшение интенсивности в областях, соответствующих данным неоднородностям (профили, показывающие интенсивность изображения, проведены на небольшом расстоянии ниже поверхности образца параллельно ей). Глубина падения интенсивности сильно варьируется, сохраняя при этом размытый характер границ представленных неоднородностей.

Поскольку данные эффекты наблюдаются исключительно в ранние периоды старения золя, то следует соотносить их с формированием первичных кремнеземных ассоциатов [16—17, 22]. Таким образом, процессы, формирующие более массивные агрегаты частиц кремнезема, приводят к локальному понижению подвижности дисперсионной среды, что отражается на изменении T_2 . При этом ЯМР томография обнаруживает пространственную неоднородность протекания данных процессов. Это хорошо согласуется с современными представлениями фрактальной теории гелеобразования, согласно которой агрегаты, образующиеся в процессе гелеобразования, являются достаточно разветвленными и имеют протяженный характер [17].

Сложный характер пространственного распределения описанных процессов можно наблюдать на поперечных сечениях образца (рис. 4, сечения представлены для приповерхностной области). Видно, что максимальное сосредоточение неоднородностей (а также наилучший контраст) наблюдается в верхних областях, где они имеют разноо-

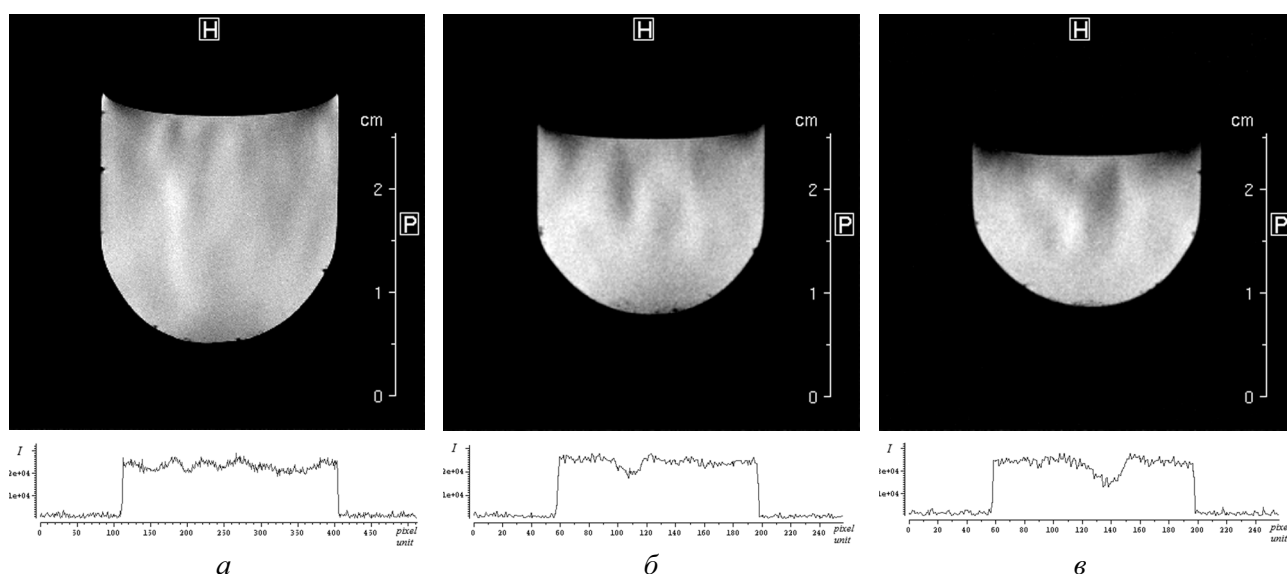


Рис. 3. Изображения центральных продольных сечений образцов золя с горизонтальными профилями с содержанием растворенного кремнезема: *a* — 7/0,04; *b* — 5/0,04; *c* — 3/0,04; поле обзора 40 мм, толщина среза 1 мм, матрица 512×512 (*a*), 256×256 (*b*, *c*)

бразную форму и расположение. При этом сохраняется их вертикальная составляющая вглубь образца.

Необходимо отметить, что T_1 , ρ -взвешенные изображения не содержат описанных неоднородностей, что отражает слабое влияние незначительного изменения подвижности на эти параметры, и как следствие, очень слабый контраст. При протекании процессов гелеобразования происходит формирование фазы «первичного» геля, по своим свойствам чрезвычайно слабо отличающегося от окружающего золя. Незначительность этого различия хорошо видна на томограммах: все неоднородности проявлены с минимальным контрастом и размытыми границами (исключительно благодаря чувствительности T_2 даже к столь малым изменениям). Поэтому, задача визуализации таких фаз в сложных системах актуальна для ЯМР томографии.

Как было отмечено выше, с ростом доли растворенного кремнезема скорость гелеобразования существенно возрастает. Это связано также и с тем, что увеличивается концентрация растворенных солей (фосфатов) и, соответственно, влияние ионов на двойной электрический слой частиц. Это приводит к разрушению поверхностных адсорбционных слоев коллоидных частиц и падению их агрегативной устойчивости. Так, при увеличении концентрации кремнезема до 9/0,04 система гелирует уже через 3—5 мин., проявляя аномальный характер поведения T_1 (график на рис. 2).

В затвердевшем образце (геле) отсутствуют описанные выше неоднородности (что естественно), но через 40—60 мин. наблюдается явление

синерезиса в виде выделения дисперсионной среды из массы геля (рис. 5). Через некоторое время выделившаяся жидкость сама тоже гелирует, поскольку является золем с меньшим содержанием кремнезема, избыток которого ушел в матрицу геля. Данное явление (синерезис) хорошо описано в литературе (например, [27]). Горизонтальные профили (рис. 5) демонстрируют, что две фазы различного по происхождению геля значительно отличаются по своим ЯМР релаксационным свойствам и имеют четкую границу раздела.

Структура и свойства гелей, образующихся при быстром формировании (2—30 мин.), значительно отличаются от таковых для остальных (гелирующих дольше пары часов). Можно искусственно создать в приготовленном золе фазу более плотного геля. В таком случае свойства фаз будут отличаться уже значительно. На рис. 6 представлены изображения золя (5/0,032), в котором на дне находится небольшое количество фазы быстро сформировавшегося геля в виде хлопьевидного осадка. В отличие от первичных гелевых структур в областях с размытыми границами, описанных ранее, в данном случае наблюдается неоднородность с четкими границами раздела фаз. Можно различить даже отдельные крупные частицы, соединенные тонкими нитями геля в один большой агрегат. Внутри него сохраняются T_1 и T_2 , присущие именно фазе геля, и протекает динамика, отличная от динамики окружающего его золя.

Для исследования динамики T_1 и T_2 фаз золя и геля в системе с четкими границами раздела могут быть использованы карты, поскольку обеспечен

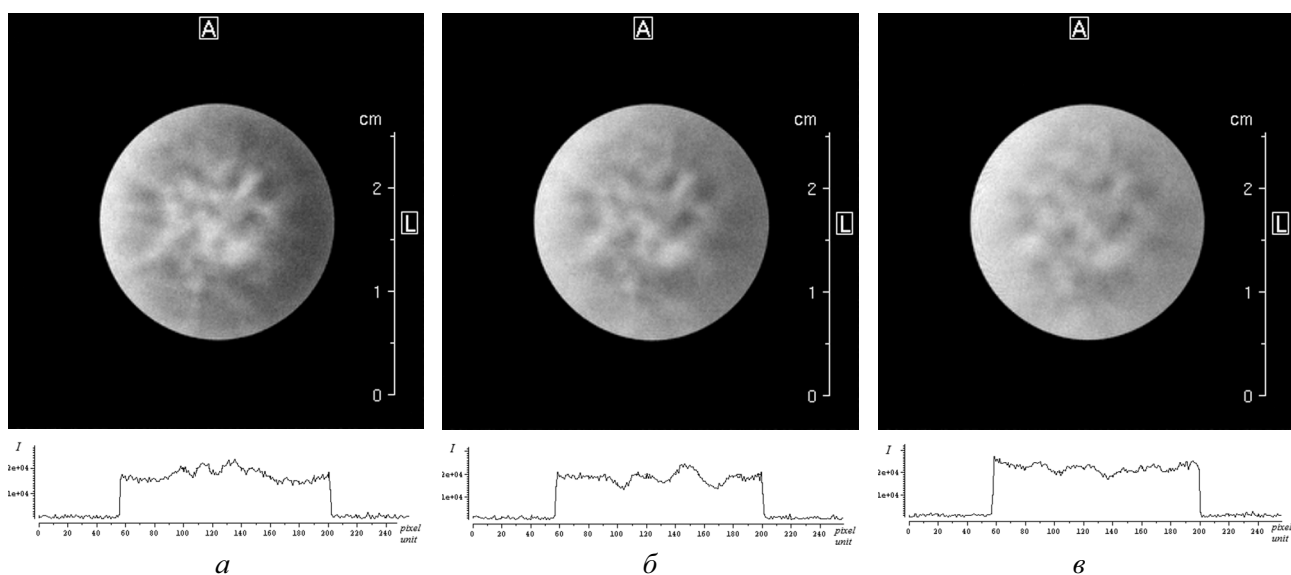


Рис. 4. Последовательность изображений поперечных сечений образца золя (2/0,04) сверху вниз через 1 мм с вертикальными профилями; поле обзора 40 мм, толщина среза 1 мм, 256×256 матрица

необходимый уровень контраста (не достижимый на ранее описанных образцах). На рис. 7 представлены T_1 , T_2 -карты данного образца в процессе старения системы. На картах четко видно, что гель имеет T_1 , T_2 меньше, чем окружающий его золю. Но с течением времени T_1 золя падает, а геля — возрастает (согласно графикам на рис. 2), вследствие чего контраст постепенно исчезает (на T_2 -карте контраст сохраняется, т.к. T_2 геля тоже падает).

Вновь T_1 контраст, но уже обратный, появляется только после гелирования золя и начала процесса его высыхания.

Описанное явление входит в раздел задач ЯМР томографии, которые являются стандартными для данного метода. Легко устанавливается морфология фаз, идентифицируется граница раздела, а также наблюдается динамика процессов, протекающих независимо в каждой фазе системы.

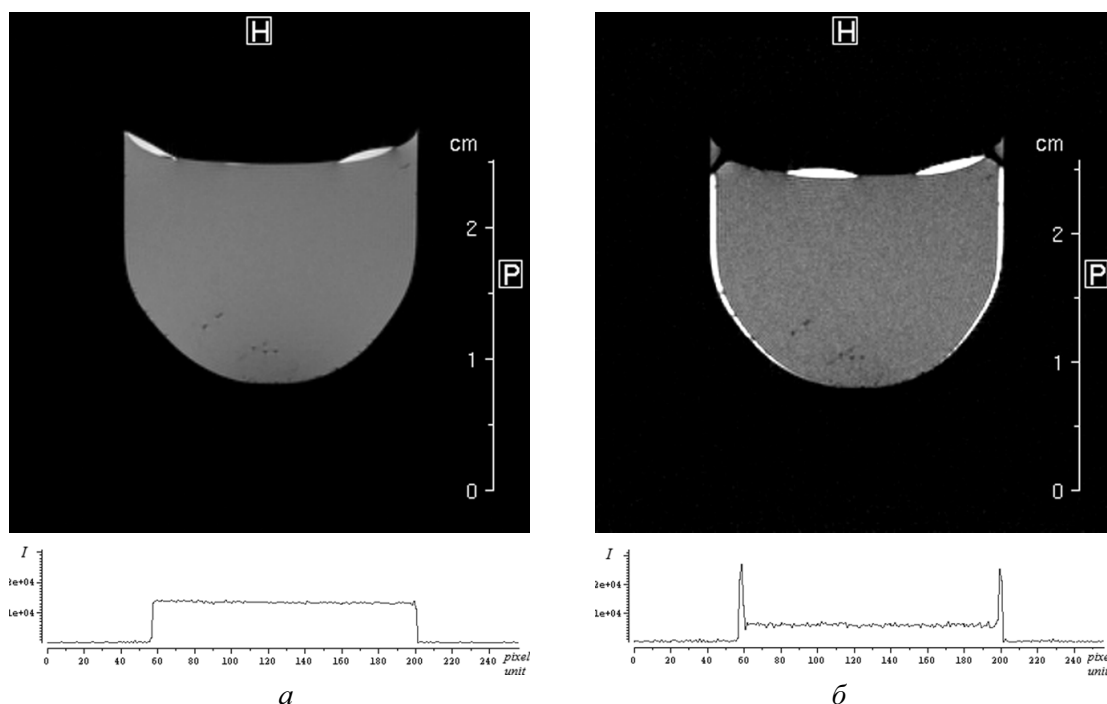


Рис. 5. Изображения центральных продольных сечений геля (с интервалом в 20 ч) в процессе синерезиса, с горизонтальными профилями; поле обзора 40 мм, толщина среза 1 мм, 256×256 матрица

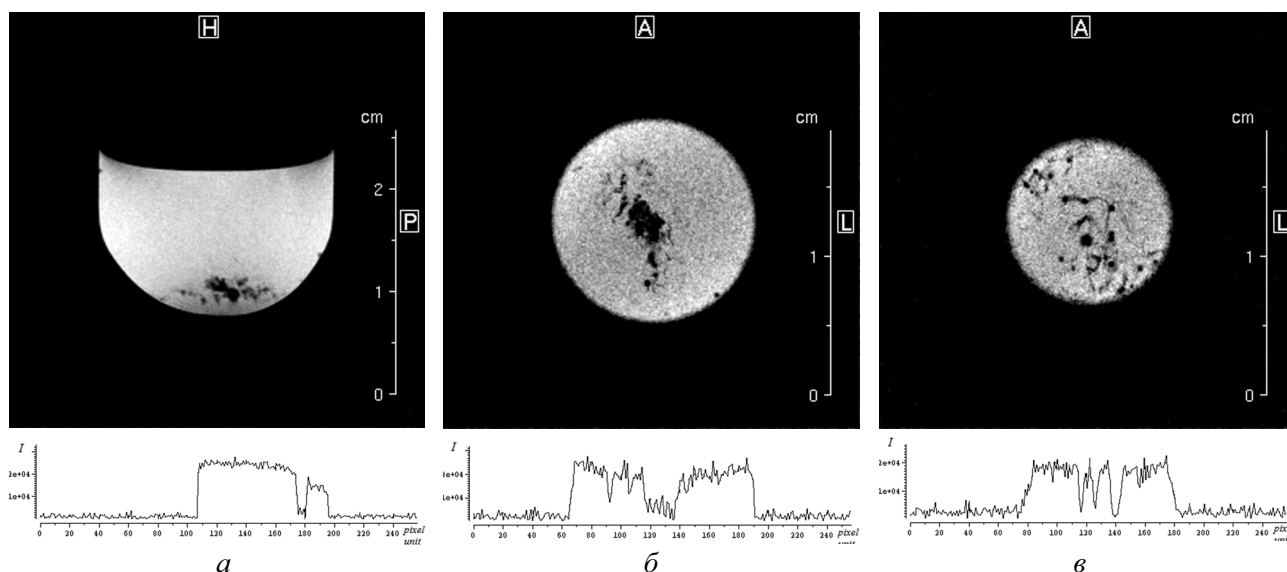


Рис. 6. Изображения продольного сечения (а), поперечных сечений (б, в) через 0,5 мм сверху вниз с вертикальными профилями; 256×256 матрица, а — поле обзора 40 мм, толщина среза 1 мм; б, в — поле обзора 30 мм, толщина среза 0.5 мм

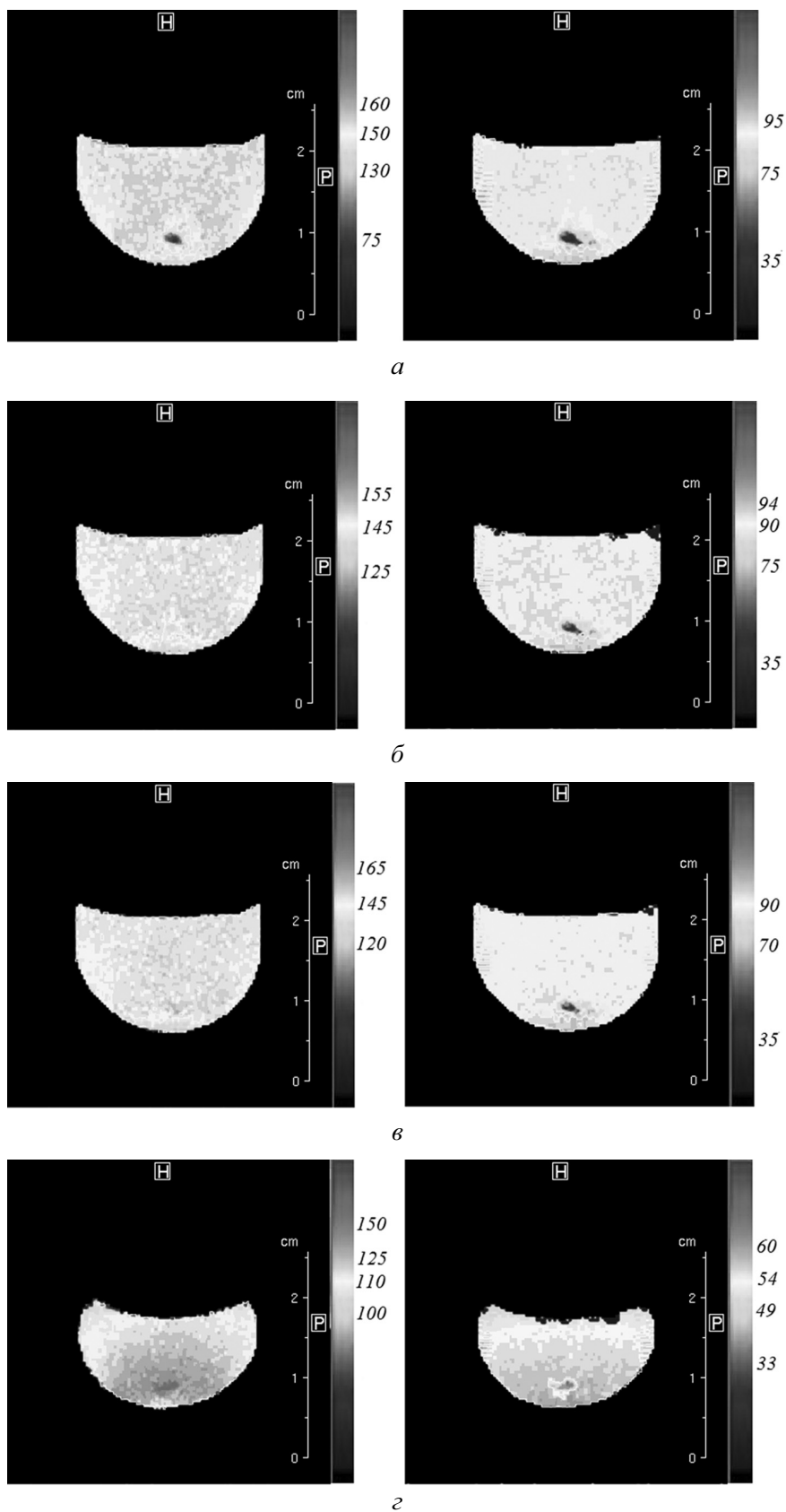


Рис. 7. T_1 , T_2 -карты (слева — T_1 , справа — T_2 , мс) центрального продольного сечения образца в процессе старения; поле обзора 40 мм, толщина среза 1 мм, 128×128 матрица; *a* — 15 мин после приготовления, *б* — 50 мин, *в* — 2,5 ч, *г* — 3 сут.

ВЫВОДЫ

В работе впервые представлены результаты ЯМР томографического исследования гидрозоля кремнезема, полученного из жидкого стекла, на ранних стадиях процесса гелеобразования. Исследована динамика времен ядерной магнитной релаксации в процессе гелеобразования при различных концентрациях растворенного кремнезема. Обнаружена зависимость динамики T_1 от свойств образующегося геля. Результаты томографического исследования демонстрируют сложный пространственный характер протекающих процессов, согласующийся с современной теорией золь-гель перехода. С помощью модельных систем продемонстрирована актуальность задачи визуализации фаз с размытыми границами и процессов, протекающих в сложных коллоидных системах. При этом показана возможность классического применения ЯМР томографии при возникновении задач, связанных с исследованием четких межфазных границ.

В заключение авторы работы выражают благодарность д.х.н., профессору В. Ф. Павлову за активное участие в обсуждении результатов. Работа была выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Du J., Bydder M., Takahashi A. M., et al. // Magn. Reson. Imaging. 2011. V. 29. P. 470—482.
2. Rallabandi V. P. S., Roy P. K. // Magn. Reson. Imaging. 2010. V. 28. P. 1361—1373.
3. Al-Manea A., El-Zaart A. // IFMBE Proceedings. 2007. V. 15. P. 255—258.
4. Jakob P. M., Haase A. // Magn. Reson. in Medicine. 1992. V. 24. № 2. P. 391—396.
5. Мэнсфилд П. // УФН. 2005. Т. 175. Вып. 10. С. 1044—1052.
6. Prasad P. V. Magnetic Resonance Imaging. Methods and Biologic Applications. New Jersey. Totowa, 2006. 447 p.
7. Stapf S., Han H. S.-I. NMR Imaging in Chemical Engineering. Weinheim, 2006. 560 p.
8. Коптюг И. В., Сагдеев Р. З. // Успехи химии. 2002. Т. 71. Вып. 7. С. 673—699.
9. Cody G. D., Botto R. E. // Energy & Fuels. 1993. V. 7. P. 561—562.
10. Cody G. D., Botto R. E. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2607—2614.
11. Balcom B. J., Barrita J. C., Choi C., et al. // Materials and Structures. 2003. V. 36. P. 166—182.
12. Jayasundar R., Ayyar S., Raghunathan P. // Magn. Reson. Imaging. 1997. V. 15. №. 6. P. 709—717.
13. Tashiro M., Ishida N., Shimotakahara S., et al. // Analytical Sciences. 2003. V. 19. P. 933—936.
14. Duce S., Morrison F., Welten M., et al. // Magn. Reson. Imaging. 2011. V. 29. №.1. P. 132—139.
15. Морозов Е. В. // Материалы XLVI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск, 2008. С. 211—212.
16. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 809 с.
17. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Академическая книга, 2007. 309 с.
18. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы. М.: Наука, 1987.
19. Gary L. W., de Jong B. H. W. S., Walter Jr. E. D. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1982. V. 46. №. 7. P. 1317—1320.
20. Kinrade S. D., Swaddle Th. W. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. №. 23. P. 4253—4259.
21. Kinrade S. D., Swaddle Th. W. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. №. 23. P. 4259—4264.
22. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. Академическая книга, 2004. 280 с.
23. Morozov E. V., Shabanova O. V., Pavlov V. F., et al. // Magnetic Resonance in Solids. EJ. 2010. V. 12. №. 1. P. 1—6.
24. Callaghan P. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Oxford, 1991.
25. Bernstein M. A., King K. F., Zhou X. J. Handbook of MRI pulse sequences. Elsevier Academic Press, 2004. 1040 p.
26. Ринк П. А. Магнитный резонанс в медицине. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2003. 248 с.
27. Кругляков П. М., Ексерова Д. Р. Пена и пенные пленки. Химия, 1990. 432 с.

Морозов Евгений Владимирович — инженер, специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» КНЦ СО РАН; аспирант, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН; тел.: (391) 2498561, (908) 2038088, e-mail: morozov_if@mail.ru

Morozov Evgenie V. — engineer, Special Designing and Technological Bureau “Nauka” KSC SB RAS; post-graduate student, Kirensky Institute of Physics SB RAS; tel.: (391) 2498561, (908) 2038088, e-mail: morozov_if@mail.ru

Шабанова Ольга Вильгельмовна — инженер, специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» КНЦ СО РАН; тел.: (913) 5790414, e-mail: ollach@yandex.ru

Фалалеев Олег Владимирович — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Красноярский научный центр СО РАН; тел.: (391) 2498561, e-mail: falaleev_ov@mail.ru

Shabanova Olga V. — engineer, Special Designing and Technological Bureau “Nauka” KSC SB RAS; tel.: (913) 5790414, e-mail: ollach@yandex.ru

Falaleev Oleg V. — PhD (physical and mathematical science), senior scientific employee, Krasnoyarsk Scientific Centre SB RAS; tel.: (391) 2498561, e-mail: falaleev_ov@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ПЕРФТОРПОЛИМЕРОВ И ПРИРОДЫ АМИНОКИСЛОТ НА ВЕЛИЧИНУ ПОТЕНЦИАЛА ДОННАНА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ПОЛИМЕР/РАСТВОР

© 2012 А. В. Паршина, О. В. Бобрешова, К. А. Полуместная, Д. А. Коробова, Т. С. Титова

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

Поступила в редакцию: 12.12.2011 г.

Аннотация. Выявлены некоторые закономерности формирования потенциала Доннана на границе водных растворов, содержащих глицин, α -, β -аланин и лейцин, и перфторполимеров в смешанных формах катионов соответствующей аминокислоты и гидроксония. Для качественной интерпретации влияния ионно-молекулярного состава электродактивного материала и природы аминокислоты на характеристики сенсора, аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана, использовали подход Никольского-Эйзенмана для описания отклика потенциометрического сенсора. Для количественной оценки влияния компонентов мультиионного раствора на отклик сенсора использовали эмпирические методы многомерной градуировки.

Ключевые слова: потенциал Доннана, перфторированные сульфокатионитовые полимеры, аминокислоты, потенциометрический сенсор, многофакторный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1—6] нами обосновано и практически реализовано использование сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на межфазной границе ионообменный полимер/ исследуемый раствор (ПД-сенсоров [7]), для определения органических и неорганических ионов в водных растворах. Потенциал определяющими реакциями ПД-сенсоров являются реакции протолиза и ионного обмена на границе ионообменник/ исследуемый раствор с участием как неорганических ионов, так и различных ионных форм органических электролитов. Поэтому ПД-сенсоры являются перекрестно чувствительными в индивидуальных и смешанных растворах органических электролитов, т.е. чувствительными к нескольким компонентам раствора одновременно. Сложный ионно-молекулярный состав таких растворов, концентрации компонентов в которых являются взаимозависимыми, определяет трудности количественного определения их компонентов и оценки влияния природы раствора и электродактивного материала на величину отклика сенсора. Особенно важной эта проблема является для растворов слабых электролитов, в которых концентрации ионов, цвиттерионов амфолита и ионов гидроксония (или

гидроксила) соизмеримы в широких диапазонах рН.

Целью данной работы является исследование влияния природы аминокислот и ионно-молекулярного состава перфторполимеров, используемых в качестве электродактивного материала ПД-сенсоров, на величину потенциала Доннана на границе полимер/раствор и, соответственно, на характеристики ПД-сенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись индивидуальные и солянокислые водные растворы нейтральных аминокислот глицина (Gly), α -, β -аланина (α -, β -Ala), лейцина (Leu). Аналитические концентрации аминокислот и HCl в растворах варьировались в интервале $1,0 \cdot 10^{-4}$ — $1,0 \cdot 10^{-1}$ М. Ионный состав исследуемых растворов рассчитывали на основании экспериментальных значений рН с учетом уравнений электронейтральности, материального баланса и константы диссоциации аминогруппы исследуемых аминокислот ($pK_{2(\text{Gly, Leu})} = 9,6$; $pK_{2(\alpha-, \beta\text{-Ala})} = 9,69$ [8]). В индивидуальных растворах аминокислоты находятся преимущественно в цвиттерионной форме (рН от $4,25 \pm 0,18$ до $5,55 \pm 0,18$). В солянокислых растворах аминокислоты находятся одно-

временно в цвиттерионной и катионной форме (рН от $0,77 \pm 0,08$ до $5,5 \pm 0,2$).

В качестве электродактивного материала ПД-сенсора использовали перфторированные сульфокатионитовые полимеры (ПСП), предоставленные лабораторией мембранных процессов ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия). Исходные образцы ПСП в водородной форме, подготовленные по стандартной методике, затем обрабатывали в 1 М растворах Gly (образец № 1), α -Ala (образец № 2), β -Ala (образец № 3), Leu (образец № 4) при температуре кипения раствора или последовательно обрабатывали в этиленгликоле при температуре стеклования полимера (110°C) и в 1М растворах Gly (образец № 5), α -Ala (образец № 6), β -Ala (образец № 7), Leu (образец № 8) при температуре кипения раствора.

Электрохимическая ячейка для определения аминокислот в водных растворах, включала ПД-сенсор, стеклянный рН-селективный электрод (ЭЛС-43-07), хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭВС-1М3.1), жидкостный анализатор (Эксперт-001-3 (0.1), ООО «Эконикс-эксперт»). Конструкция ПД-сенсора состоит из двух корпусов, в верхнем (объем 5 см^3) из которых установлен Ag/AgCl электрод, в нижнем (объем $0,5\text{ см}^3$) установлена трубка из ПСП (длина 6—8 см), таким образом, что один ее конец выступает в верхний корпус, а другой выступает в исследуемый раствор [6]. Верхний корпус ПД-сенсора заполнен раствором сравнения. Нижний корпус в рабочем состоянии освобождается от раствора сравнения. Время измерения отклика сенсора составляет 5—7 минут (время установления квазиравновесия [6]). Относительная инструментальная погрешность для измерения рН и ЭДС составляет 2.5% и 1.5%, соответственно.

Для качественной оценки влияния ионно-молекулярного состава электродактивного материала и природы аминокислоты на отклик сенсора использовали подход Никольского-Эйзенмана для описания отклика потенциометрического сенсора [9]. Однако экспериментальные значения отклика ПД-сенсора в растворах электролитов не могут быть использованы для расчета их концентраций по термодинамическим уравнениям Никольского-Эйзенмана (или уравнениям Нернста, Доннана и др.), т.к. величины коэффициентов активности или других параметров связи активности и концентрации ионов вблизи межфазной границы ионообменный полимер/раствор электролита не известны. Поэтому для количественной оценки влияния

ионно-молекулярного состава электродактивного материала и природы аминокислоты на отклик сенсора использовали эмпирические методы многомерного анализа [10, 11]. Выбор вида градуировочной модели для определения концентраций компонентов растворов основывался на результатах исследования ионного состава растворов и типа корреляции отклика сенсора и концентрации определяемых компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВЛИЯНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ПЕРФТОРПОЛИМЕРОВ И ПРИРОДЫ АМИНОКИСЛОТ НА ВЕЛИЧИНУ ПОТЕНЦИАЛА ДОННАНА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ПОЛИМЕР/РАСТВОР

Структуру ПСП формирует система наноразмерных каналов и пор с гидрофобными стенками и гидрофильными сульфокислотными группами, ориентированными в объем каналов [12]. Поэтому при обработке ПСП полярным органическим растворителем ЭГ при температуре стеклования полимера происходит инверсия сульфогрупп на поверхность, расширение межионных каналов полимера, увеличение обводнения ионообменных групп как в фазе, так и на поверхности полимера [13—15]. Это позволяет, во-первых, увеличить доступность ионообменных групп для катионов аминокислот (A^+) и цвиттерионов аминокислот (A^\pm); во-вторых, облегчить переход протона от ионообменных групп к A^\pm ; в-третьих, облегчить процесс реорганизации гидратного окружения вблизи ионообменных групп. Поэтому образцы ПСП № 5—7, предварительно модифицированные в этиленгликоле, должны отличаться от образцов № 1—3 большей обводненностью фиксированных групп и большей концентрацией A^+ как в объеме полимера, так и вблизи межфазной границы. Можно предположить, что в связи с низкой растворимостью Leu увеличение влагоемкости ПСП путем обработки их в этиленгликоле, незначительно влияет на концентрацию Leu^+ в фазе полимера при последующем кипячении в растворе аминокислоты (образец № 8) по сравнению с необработанным образцом № 4.

Квазиравновесия на межфазной границе ПСП с индивидуальными (*a*) и солянокислыми (*b*) растворами аминокислот и раствором сравнения в ПД-сенсоре представлены на рис. 1. Потенциал определяющими реакциями ПД-сенсора в индивидуальных растворах аминокислот являются реакции протолиза с участием A^\pm и реакции обмена

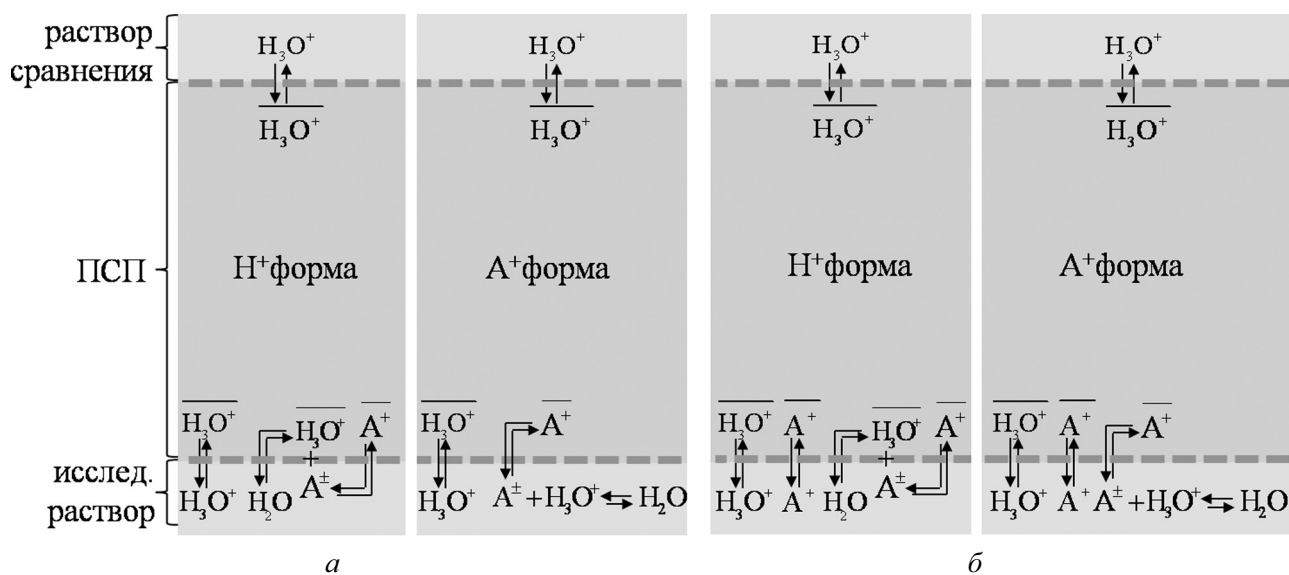


Рис. 1. Ионные равновесия на границе ПСП с индивидуальными (а) и солянокислыми (б) растворами аминокислот и растворами сравнения в ПД-сенсорах: A^+ , A^\pm — катионы, цвиттерионы нейтральных аминокислот

ионов H_3O^+ , тогда как в растворах $A \times HCl$ потенциал определяющими являются реакции протолитиза с участием A^\pm и реакции обмена ионов H_3O^+ и A^+ .

На рис. 2 представлены средние значения откликов (а) и угловые коэффициенты линейных градуировок (б) ПД-сенсоров на основе образцов ПСП №1—8 в индивидуальных растворах Gly, α -Ala, β -Ala, Leu и в эквимольных растворах Gly \times HCl, α -Ala \times HCl, β -Ala \times HCl, Leu \times HCl.

Для качественной интерпретации экспериментальных данных использовали подход Никольского-Эйзенмана [9] для описания отклика потенциометрического сенсора, т. к. в отличие от классического уравнения Никольского он учитывает степень диссоциации ионообменных групп, энергетическую неравноценность связей противоионов с фиксированными группами ионообменника, различающимися по составу, структуре, расположению в окружающей их среде, а также нелинейность связи активности и концентрации ионов в фазе ионообменника. В соответствии с потенциал определяющими реакциями (рис. 1) получены выражения для описания откликов ПД-сенсоров к A^\pm (1), (2) и A^+ (3) в присутствии H_3O^+ . Уравнения (1) и (2) относятся к H^+ -форме и A^+ -форме ПСП соответственно. Уравнение (3) справедливо и для H^+ -формы и для A^+ -формы ПСП.

$$\Delta\varphi_D = E_0 - \frac{4,6nRT}{F} \lg \bar{C}_R + \frac{4,6nRT}{F} \lg \left(C_{A^\pm}^{2n} \bar{C}_{A^+} + K_{A^\pm/H^+}^{2n} C_{H^+} \right), \quad (1)$$

$$\Delta\varphi_D = E_0 - \frac{2,3nRT}{F} \lg \bar{C}_R + \frac{2,3nRT}{F} \lg \left(C_{A^\pm}^n + K_{A^\pm/H^+}^n \right), \quad (2)$$

$$\Delta\varphi_D = E_0 - \frac{2,3nRT}{F} \lg \bar{C}_R + \frac{2,3nRT}{F} \lg \left(C_{A^+}^n + K_{A^+/H^+}^n C_{H^+}^n \right), \quad (3)$$

где $\Delta\varphi_D$ — величина потенциала Доннана на границе ПСП/исследуемый раствор; C_{A^\pm} , C_{A^+} , C_{H^+} — концентрации A^\pm , A^+ , H_3O^+ в исследуемом растворе; \bar{C}_R — концентрации фиксированных групп в ионообменнике; n — эмпирический параметр, описывающий связь активности и концентрации ионов в ионообменнике $\bar{\alpha}_i = (\bar{C}_i)^n$ и учитывающий влияние положения равновесия ионов на межфазной границе на коэффициенты активности ионов в ионообменнике [9]; K_{A^\pm/H^+} , K_{A^+/H^+} — концентрационные константы селективности сенсора по отношению к определяемым компонентам A^\pm , A^+ в присутствии H_3O^+ .

Аналитическим сигналом ПД-сенсора является потенциал Доннана, поэтому в отличие от классических ионоселективных электродов (ИСЭ), аналитическим сигналом которых является мембранный потенциал, в выражении для константы селективности ПД-сенсора отсутствуют подвижности ионов в фазе ионообменника:

$$K_{A^{\pm}/H^+} = \frac{\gamma_{H^+} K_{A^{\pm}/H^+}^{обм}}{\gamma_{A^{\pm}}}, K_{A^{\pm}/H}^{обм} = \frac{(\bar{\alpha}_{H^+})^2 \alpha_{A^{\pm}}}{\alpha_{A^{\pm}} \bar{\alpha}_{A^+}}, \quad (4)$$

$$K_{A^{\pm}/H^+} = \frac{K_{A^{\pm}/H^+}^{обм}}{\gamma_{A^{\pm}}}, K_{A^{\pm}/H}^{обм} = \frac{\bar{\alpha}_{H^+} \alpha_{A^{\pm}}}{\bar{\alpha}_{A^+}}, \quad (5)$$

$$K_{A^+/H^+} = \frac{\gamma_{H^+} K_{A^+/H^+}^{обм}}{\gamma_{A^+}}, K_{A^+/H}^{обм} = \frac{\bar{\alpha}_{H^+} \alpha_{A^+}}{\alpha_{H^+} \bar{\alpha}_{A^+}}. \quad (6)$$

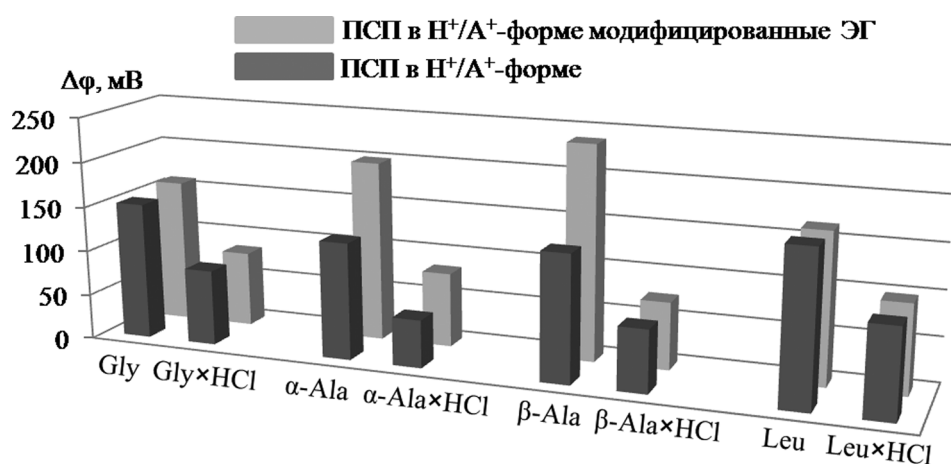
В соответствии с уравнениями (4—6), чем меньше концентрация H_3O^+ в фазе ПСП, тем меньше концентрационная константа селективности сенсора по отношению к определяемым компонентам A^{\pm} , A^+ . Поэтому использование ПСП в A^+ -форме или смешанной H^+/A^+ -форме позволяет ожидать большую селективность отклика ПД-сенсора к A^+ и A^{\pm} в присутствии H_3O^+ по сравнению с ПД-сенсором на основе ПСП в H^+ -форме.

Получено, что ПД-сенсоры на основе ПСП, предварительно модифицированных в этиленгли-

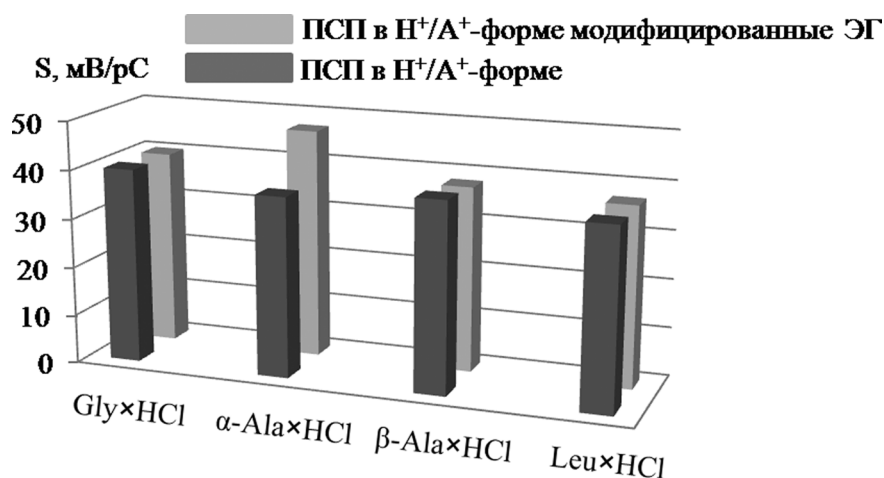
коле, характеризуются на 30—100 мВ большими величинами отклика в растворах α -Ala, α -Ala×HCl и β -Ala (рис. 2а) и в 1,3 раза большей чувствительностью отклика в растворах α -Ala×HCl (рис. 2б). Однако линейные градуировочные зависимости ПД-сенсоров в индивидуальных и солянокислых растворах глицина и лейцина различаются незначительно для образцов ПСП №1 и №5, №4 и №8 соответственно (рис. 2).

Максимальные в ряду исследуемых аминокислот величины отклика ПД-сенсора на основе немодифицированных в этиленгликоле образцов ПСП в H^+/A^+ -форме в растворах лейцина, а также отсутствие значимого влияния модификации ПСП на величину и чувствительность отклика ПД-сенсора в растворах лейцина подтверждает предположение о том, что концентрация Leu^+ в фазе ПСП изменяется незначительно при кипячении образцов ПСП № 4, № 8 в растворе аминокислоты.

Следует отметить, что гидратационная способность аминокислот возрастает в ряду α -Ala < β -Ala



a



b

Рис. 2. Средние значения откликов (а) и угловые коэффициенты линейных градуировок (б) ПД-сенсоров в индивидуальных растворах аминокислот и эквимольных солянокислых растворах аминокислот

<< Gly [16]. При этом малый размер Gly и подвижный атомом водорода в качестве бокового радикала обуславливает величину энергии Гиббса процесса взаимодействия Gly с водой, в 2,4 раза превышающую соответствующие величины для α -Ala, β -Ala [16]. Поэтому отсутствие значимого влияния модификации ПСП на величину и чувствительность отклика ПД-сенсора в растворах глицина (рис. 2) может быть обусловлено тем, что величину потенциала Доннана определяет не концентрация противоионов и диссоциированных фиксированных групп в фазе ПСП, а энергия активации межфазного перехода ионов Gly^+ и H_3O^+ , зависящая от их степени гидратации.

Увеличение концентрации фиксированных групп и A^+ , участвующих в формировании доннановской разности потенциалов, в образцах ПСП № 6 и № 7, предварительно модифицированных в этиленгликоле, по сравнению с образцами № 2 и № 3 приводит к увеличению второго слагаемого уравнений (1)–(3) и соответственно величины отклика ПД-сенсора в растворах α -Ala, α -Ala \times HCl и β -Ala (рис. 2а). Увеличение при этом чувствительности отклика сенсора в растворах α -Ala \times HCl (рис. 2 б) обусловлено возрастанием возможностей ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия в фазе ионообменника вследствие увеличения обводненности и доступности ионообменных групп для A^+ .

Увеличение величин откликов ПД-сенсоров за счет предварительной модификации ПСП в этиленгликоле снижается для ряда растворов α -Ala > β -Ala > α -Ala \times HCl > β -Ala \times HCl (рис. 2а). Это обусловлено тем, что при переходе ПСП в H^+/A^+ -форму изменяется потенциал определяющая реакция с участием A^+ на границе ПСП/раствор (рис. 1) и, соответственно, вид градуировочного уравнения ПД-сенсора. Сравнивая уравнения (1) и (2), можно отметить, что при переходе ПСП в H^+/A^+ -форму увеличивается селективность отклика ПД-сенсора к A^+ , за счет снижения вклада равновесия ионов H_3O^+ на межфазной границе. При этом для A^+ потенциал определяющие реакции и вид градуировочной функции (3) ПД-сенсора при переходе ПСП из H^+ -формы в H^+/A^+ -форму сохраняются. Большое увеличение величины и чувствительности отклика ПД-сенсоров в растворах α -аланина по сравнению с растворами β -аланина при модификации ПСП в этиленгликоле может быть обусловлено большим сродством β -Ala к молекулам воды.

Следует отметить, что количественная оценка чувствительности к индивидуальному компоненту

и селективности потенциометрических сенсоров в растворах сложного ионно-молекулярного состава, концентрации компонентов в которых являются взаимозависимыми, представляет собой сложную задачу. Использование эмпирических методов многомерного анализа позволяет получать градуировки ПД-сенсора, учитывающие влияние на аналитический сигнал нескольких факторов, например, отрицательного логарифма суммарной концентрации A^+ , A^{\pm} (pC) и pH:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 pC + b_2 \text{pH}, \quad (7)$$

где $\Delta\varphi_D$ — аналитический сигнал ПД-сенсора (мВ); C — аналитическая концентрация аминокислоты (М); b_0 — свободный член градуировочного уравнения (мВ); b_1 , b_2 — предлогарифмические коэффициенты (мВ/ pC), характеризующие чувствительность градуировки сенсора к изменению соответствующих факторов.

Следует отметить, что коэффициенты градуировочного уравнения ПД-сенсора (8) в растворе амфолита рассчитываются по неортогональным схемам эксперимента, поэтому не являются объективными оценками чувствительности отклика сенсора к соответствующим индивидуальным компонентам и учитывают совместное влияние A^+ , A^{\pm} и H_3O^+ на отклик ПД-сенсора. Величины коэффициентов многомерного градуировочного уравнения определяются ионно-молекулярным составом исследуемых растворов, природой определяемых компонентов, природой электроактивного материала сенсора и видом градуировочной модели.

В качестве критерия селективности ПД-сенсора к A^+ , A^{\pm} в присутствии ионов H_3O^+ в исследуемых растворах аминокислот использовали отношение b_1/b_2 . Получено, что предварительная модификация ПСП в ЭГ приводит к увеличению величины отношения b_1/b_2 в эквимольных растворах α -Ala \times HCl и β -Ala \times HCl в 2 и 1,5 раза для образцов ПСП №6 и №7 по сравнению с образцами № 2 и № 3 соответственно. Это находится в соответствии с выводами об увеличении селективности ПД-сенсоров к A^+ , A^{\pm} в присутствии ионов H_3O^+ в растворах α -, β -аланина для образцов ПСП, предварительно модифицированных в этиленгликоле.

Определение глицина, α -, β -аланина, лейцина в водных растворах в интервале pH 0,77—5,5 с использованием ПД-сенсоров

Для определения Gly, α -Ala, β -Ala, Leu были выбраны образцы ПСП № 1, № 6, № 7, № 4 соответственно. В качестве градуировочной модели использовали уравнения, учитывающие влияние

Таблица 1. Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров в растворах $A \times HCl$ в интервале pH от $1,52 \pm 0,18$ до $3,59 \pm 0,18$

Исследуемый раствор	Gly×HCl	α-Ala×HCl	β-Ala×HCl	Leu×HCl
№ образца ПСП	№1	№6 (ЭГ)	№7 (ЭГ)	№4
Ионная форма ПСП	H ⁺ / Gly ⁺	H ⁺ / α-Ala ⁺	H ⁺ / β-Ala ⁺	H ⁺ / Leu ⁺
$b_0 \pm \Delta b_0$ ($p=0,95; f=42$), мВ	-46±4	-63±6	-46±8	—
$b_1 \pm \Delta b_1$ ($p=0,95; f=42$), мВ/рС	7,1±1,4	12±2	7±3	-10±5
$b_2 \pm \Delta b_2$ ($p=0,95; f=42$), мВ/рН	-22,7±1,3	-19±2	-14±3	-35±5
$b_3 \pm \Delta b_3$ ($p=0,95; f=42$), мВ/(рС) ²	-5,4±0,6	-6,7±1,0	-7,1±1,3	—

на аналитический сигнал ПД-сенсора отрицательного логарифма суммарной концентрации A^+ , A^\pm (рС), рН и произведения данных факторов:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 pC + b_2 pH + b_3 pH pC. \quad (8)$$

В табл. 1 представлены коэффициенты многомерных градуировочных уравнений (9) ПД-сенсоров в солянокислых растворах глицина, α-, β-аланина и лейцина в интервале рН от $0,77 \pm 0,08$ до $5,5 \pm 0,2$. Значения отрицательного логарифма аналитической концентрации аминокислот в исследуемых растворах варьировали в интервале от 1 до 4 с единичным шагом. Матрица значений откликов ПД-сенсоров в растворах $A \times HCl$ включала 16 средних значений, полученных при дублировании эксперимента 7—8 раз в одних и тех же условиях, при одних и тех же значениях факторов. Полученные градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,01. Отличия между рассчитанными значениями отклика ПД-сенсора с помощью градуировочных уравнений и экспериментальными значениями отклика ПД-сенсора составили 4; 8; 5; 9% в растворах Gly×HCl, α-Ala×HCl, β-Ala×HCl, Leu×HCl соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены некоторые закономерности формирования потенциала Доннана на границе водных растворов, содержащих глицин, α-, β-аланин и лейцин, и ПСП в смешанных формах катионов соответствующей аминокислоты и гидроксония. Выбор ПСП в смешанной H⁺/A⁺-форме для организации ПД-сенсоров был обусловлен необходимостью увеличения селективности сенсоров к ионным формам аминокислот в присутствии H₃O⁺ по сравнению с сенсорами на основе ПСП в H⁺-форме.

Выявлено, что различия гидратационной способности и растворимости исследуемых аминокислот, а также различия потенциал определяющих реакций на межфазной границе полимер/исследуемый раствор для индивидуальных и солянокислых растворов аминокислот обуславливают различное влияние ионно-молекулярного состава ПСП на величину потенциала Доннана на межфазной границе. Сделаны выводы об увеличении селективности и чувствительности отклика ПД-сенсоров к A⁺, A[±] в присутствии ионов H₃O⁺ в растворах α-, β-аланина для образцов ПСП, предварительно модифицированных в этиленгликоле. При этом увеличение величин отклика ПД-сенсоров за счет предварительной модификации ПСП в этиленгликоле снижается для ряда растворов α-Ala > β-Ala > α-Ala×HCl > β-Ala×HCl. Градуировочные зависимости ПД-сенсоров в индивидуальных и солянокислых растворах глицина и лейцина различаются незначимо для модифицированных и немодифицированных образцов ПСП.

Для определения Gly, α-Ala, β-Ala, Leu получены градуировочные уравнения, учитывающие влияние на аналитический сигнал ПД-сенсора отрицательного логарифма концентрации ионных форм аминокислоты, рН и произведения данных факторов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 09-03-97505 p_центр_a) и программой «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты № 8080p/12604 от 30.04.2010; №9591p/14212 от 01.08.2011; № 8960p/14035 от 19.04.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобрешова О. В., Азупова М. В., Паршина А. В. и др. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 8. С. 1338—1349.
2. Бобрешова О. В., Азупова М. В., Паршина А. В. // Журн. аналит. хим. 2009. Т. 64. № 6. С. 660—665.
3. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Рыжкова Е. А. // Журн. аналит. хим. 2010. Т. 65. № 8. С. 885—891.
4. Бобрешова О. В., Азупова М. В., Паршина А. В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 9. С. 19—23.
5. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Полуместная К. А. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 27—36.
6. Bobreshova O. V., Parshina A. V., Polumestnaya K. A., et al. // Petroleum Chemistry. 2011. V. 51. № 7. P. 496—505.
7. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Азупова М. В. и др. // Патент РФ № 2376591; заявление № 2008130748/28 от 24.07.08; опубл. 20.12.09; бюл. № 35. 6 с.
8. Гурская Г. В. Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966. 158 с.
9. Белостин А. А. // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2008. Сер. 4. Вып. 1. С. 130—150.
10. Шараф М. А. Хемометрика. М.: Изд-во «Химия», 1989. 272 с.
11. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 325 с.
12. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 395 с.
13. Вольфович Ю. М. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 5. С. 665—672.
14. Кривандин А. В., Соловьева А. Б., Глаголев Н. Н. и др. // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2003. № 17. С. 16—21.
15. Березина Н. П., Тимофеев С. В., Ролле А.-Л. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1009—1015.
16. Черенкова Ю. А., Котова Д. Л. // Сорбц. и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. В. 2. С. 314—319.

Паршина Анна Валерьевна — к.х.н., н.с. кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: parshina_ann@mail.ru

Бобрешова Ольга Владимировна — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет

Полуместная Ксения Андреевна — аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет

Коробова Дарья Александровна — магистр кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет

Титова Татьяна Сергеевна — студент бакалавриата кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет

Parshina Anna V. — PhD (chemistry science), scientific employee of analytical chemistry chair, Voronezh State University; e-mail: parshina_ann@mail.ru

Bobreshova Olga V. — grand PhD (chemistry science), professor of analytical chemistry chair, Voronezh State University

Polumesrnaya Kseniya A. — post-graduate student of analytical chemistry chair, Voronezh State University

Korobova Daria A. — undergraduate student of analytical chemistry chair, Voronezh State University

Titova Tatiana S. — student of analytical chemistry chair, Voronezh State University

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ Si (100) НА ИХ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

© 2012 С. Н. Салтыков

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

Поступила в редакцию: 28.04.2011 г.

Аннотация. Изучено строение пленок железа в интервале толщин от 20 до 270 нм, полученных магнетронным напылением на монокристаллической кремниевой подложке, и показана их глобулярная структура, в которой глобула представляет собой конгломерат зерен. Определены средние размеры глобул и зерен и показано, что присутствие кислорода в пленке приводит к увеличению их размеров. Измерено электросопротивление пленок и выявлена его зависимость от толщины. Сделано предположение о доминирующей роли общей протяженности межзеренных границ и установлено, что изменение ее величины с толщиной и влияние на электросопротивление могут быть оценены отношением средних диаметров глобул и зерен.

Ключевые слова: пленка железа, структура, электросопротивление, межзеренная граница.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки железа, изучению которых посвящено большое количество работ [1—3], как объект исследования не теряют своей актуальности. Причиной этого является перспективность их применения в устройствах микроэлектроники [1, 2], спин-зависимой наноэлектроники [3], а также эффект гигантского магнетосопротивления [4, 5], проявляющийся в мультислойных тонкопленочных структурах «ферромагнетик — диамагнетик». К важнейшим свойствам пленок следует отнести электродинамические, основным определяющим параметром которых является электросопротивление. Характерная особенность тонкопленочного состояния — зависимость свойств пленки, в том числе проводимости, от ее структуры, которая в свою очередь зависит от метода получения пленок, его технологических режимов и наследственного влияния структуры и состояния поверхности подложки. Так, в [6] изучали структуру тонких пленок железа и зависимость их рельефа от состояния поверхности подложек различной природы. Были оценены такие характеристики пленок железа, как средняя шероховатость поверхности и размер зерен. Авторами [7] предпринята попытка изучения электродинамических свойств аморфных пленок железа и показано, что их проводимость более чем на два порядка отличается от таковой объемных образцов, однако механизм этого явления требует дальнейшего уточнения. Авторы [8] изучали влия-

ние толщины кристаллических пленок железа на электрическую проводимость и показали, что при толщинах, меньших 7 нм, такая зависимость отсутствует, тогда как диапазон роста проводимости лежит в интервале толщин от 7 до 60 нм. Также в [8] показан вклад состояния поверхности подложки в величину проводимости пленки, что в соответствии с выводами [6] связано с наследственным влиянием рельефа поверхности подложки. Таким образом, сказанное обуславливает актуальность изучения взаимосвязи между структурой пленок железа, их толщиной, величиной электропроводности и механизмом ее возникновения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки получали магнетронным распылением железной мишени с содержанием примесей не более 0,01 ат.%. Перед осаждением остаточное давление в камере не превышало $3 \cdot 10^{-3}$ Па, а напряжение и ток разряда составляли 500 В, 0,50 А. Пленки наносили на поверхность (100) монокристаллического кремния без дополнительного нагрева подложки со скоростью осаждения 30 нм/мин. Толщину (h) пленок определяли методом растровой электронной микроскопии (прибор JSM-6380LV), а изучение структуры пленок с определением межплоскостного расстояния (d) осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии (прибор ARL X'TRA, медное излучение) с анализом результатов на основе базы данных ICDD-2007 [9]. Серия со-

Таблица 1. Характеристики экспериментальных пленок железа

№	h , нм	$d(110)_{\text{эксп}}$, А	$d(110)_{\text{табл}}$, А	$d(211)_{\text{эксп}}$, А	$d(211)_{\text{табл}}$, А	$d(220)_{\text{эксп}}$, А	$d(220)_{\text{табл}}$, А	D_z , нм	$D_{\text{гл}}$, нм
1	24	2.0291	2.0268	—	1.1702	—	1.0134	9.76	41.67
2	45	2.0308		—		—		15.34	48.67
3	62	2.0282		—		—		22.61	105,06
4	100	2.0317		—		—		12.63	50,00
5	150	2.0300		2.1715		1.0148		18.68	98.33
6	173	2.0317		1.1700		1.0136		14.81	92.67
7	208	2.0308		1.1715		1.0143		15.91	96.67
8	270	2.0291		1.1705		1.0137		16.52	70,04

стояла из восьми образцов в интервале толщин от 20 до 270 нм (табл. 1). На основе дифрактограмм по величине уширения наиболее интенсивного рефлекса рассчитывали средний размер зерна ($D_{\text{зер}}$) по соотношению Шеррера [10], для чего определяли ширину рефлекса на полувысоте. Топографию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (прибор Solver P47 Pro), по данным которой получали АСМ-сканы в 2D и 3D-формате, а также профилограммы поверхности. По результатам АСМ определяли шероховатости (Ra_y и Ra_x), отвечающие секущим во взаимно перпендикулярных направлениях. Кроме того, на основе профилограмм оценивали среднее значение размера глобул ($D_{\text{гл}}$), представляющее собой усредненную по нескольким секущим ширину пиков на полувысоте относительно средней линии рельефа. Распределение химических элементов по глубине пленки изучали неразрушающим методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) на пучках протонов и однозарядных ионов гелия-4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований. Температурные зависимости электросопротивления (R) синтезируемых пленок измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в вакууме с относительной точностью 10^{-4} при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 7 \cdot 10^{-3}$ Па в режиме термоциклирования «нагрев-охлаждение» с компенсацией паразитных ЭДС. Скорость изменения температуры поддерживали равной $5^\circ/\text{мин}$ с точностью температурного регулирования 1°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгеновской дифрактометрии показали, что все пленки железа кристаллизуются в форме α -модификации, имеющей объемно-центрированную кубическую решетку. Основной рефлекс является отражением от плоскости (110), а с ростом толщины пленки на дифрактограмме появляются рефлексы от других плоскостей. Значения межплоскостных расстояний ($d_{\text{эксп}}$) представлены в таблице вместе со стандартными ($d_{\text{табл}}$) значениями. Расчет среднего диаметра зерна ($D_{\text{зер}}$) осуществляли с использованием наиболее интенсивного рефлекса (110). Зависимость $D_{\text{зер}}$ от h (рис. 1) свидетельствует, что с ростом толщины пленки размер зерна, в целом, проявляет тенденцию к увеличению, хотя зависимость не является вполне однозначной.

Профили рельефа поверхности пленок, полученные на основе АСМ-измерений, приведены на рис. 2 и свидетельствуют о четко выраженном глобулярном строении. Зависимость среднего размера глобул ($D_{\text{гл}}$) от толщины пленки (рис. 3) качественно идентична таковой для $D_{\text{зер}}$ (рис. 1) и состоит в росте $D_{\text{гл}}$ с увеличением h . В абсолютных значениях средний размер глобул больше среднего размера зерна приблизительно в 2—6 раз (табл. 1). Аналогичный результат был получен в [10] и можно полагать, что глобула, наблюдаемая на АСМ-сканах, в действительности представляет собой конгломерат зерен, средний размер которых отвечает значениям $D_{\text{зер}}$, найденным из результатов дифрактометрии.

Типичное распределение химических элементов по глубине пленки, полученное на основе ре-

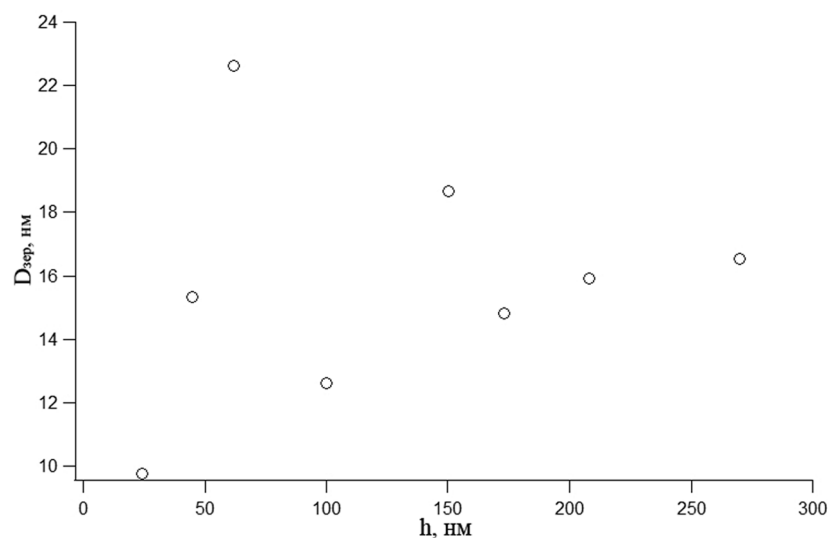


Рис. 1. Зависимость среднего размера зерна, найденного по данным рентгеновской дифрактометрии, от толщины пленок железа

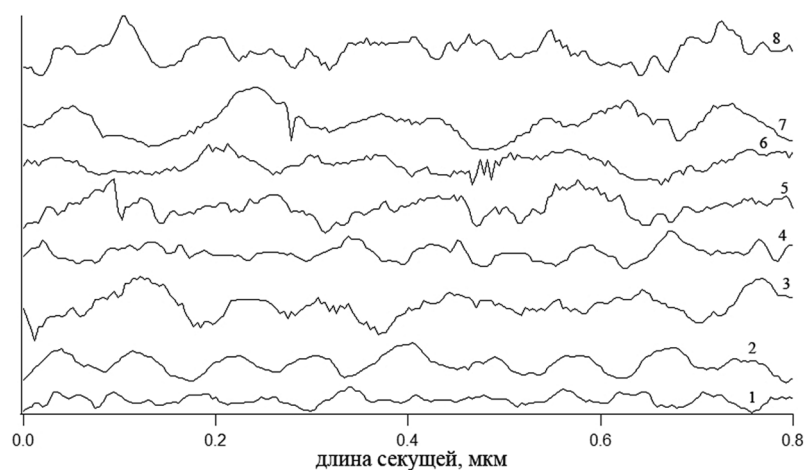


Рис. 2. Профили поверхности пленок железа по данным атомно-силовой микроскопии (цифры на кривых соответствуют номерам образцов)

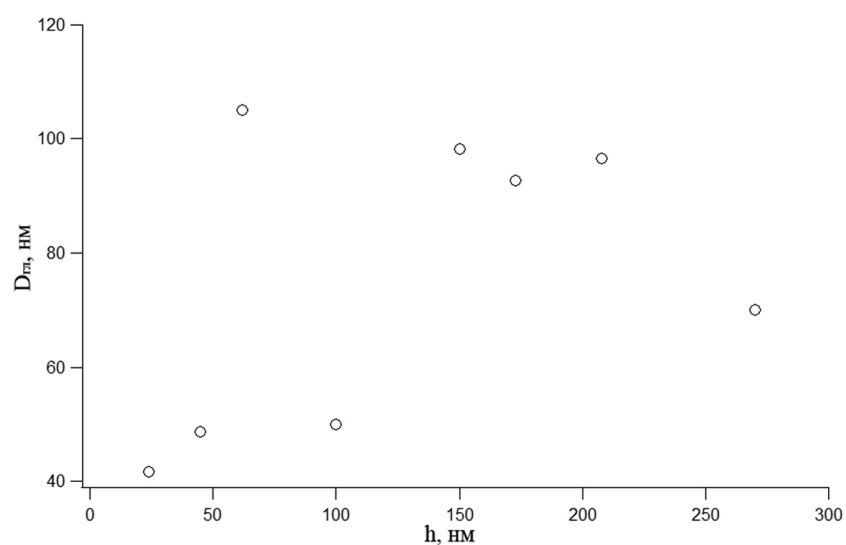


Рис. 3. Зависимость среднего размера глобулы, найденного по данным атомно-силовой микроскопии, от толщины пленок железа

зультатов РОР, представлено на рис. 4 для четырех образцов. Следует отметить, что на поверхности всех пленок присутствует кремний, концентрация которого лежит в пределах от 5 до 10% ат. Ранее такое появления кремния на поверхности пленок различных металлов, полученных методом магнетронного напыления, уже наблюдали в [11, 12] и механизм этого явления в настоящее время не установлен. Результаты РОР также показали, что все пленки содержат кислород, концентрация которого не менее 5% ат, при этом его количество достигает максимального значения на образце №3, выпадающем из зависимостей $D_{гл}$ и $D_{зеп}$ от h (рис. 1 и 3). Вероятно, именно увеличение количества кислорода в объеме пленки приводит к увеличению размера зерен и глобул. Известно [13], что растворимость кислорода в решетке железа при комнатной температуре не превышает 0,1% ат, а в случае увеличения дефектности материала эта величина возрастает не более чем до 1% ат, что существенно меньше, чем значение, наблюдаемое в наших пленках. Из диаграммы состояния Fe — O [13] следует, что при такой концентрации кислорода должны формироваться оксидные фазы, которые по результатам рентгеновской дифрактометрии в наших пленках отсутствуют. Хотя в тонкопленочном состоянии формирование твердых растворов кислорода в α -Fe с сохранением параметров его решетки полностью исключать нельзя, более вероятно предположить, что кислород располагается на границах зерен и иных дефектных участках и не образует ни химических соединений, ни твердых растворов с железом.

Кривые температурной зависимости электропроводности пленок железа представлены на рис. 5, из которого видно, что все кривые имеют традиционный гистерезисный характер с уменьшением сопротивления после завершения цикла «нагрев-охлаждение». Зависимость R от толщины пленки (рис. 6) имеет характер спадающей кривой, что также является вполне закономерным. Учитывая, что

$$R = \rho \frac{l}{xh}, \quad (1)$$

где ρ — удельное электросопротивление тонкопленочного железа, которое по данным [14] выше, чем у объемного материала не менее чем на 55%, l — расстояние между контактами при измерении, x — ширина образца, h — толщина образца, а также, исходя из постоянства величин l и x , следует ожидать линейный характер зависимости в коор-

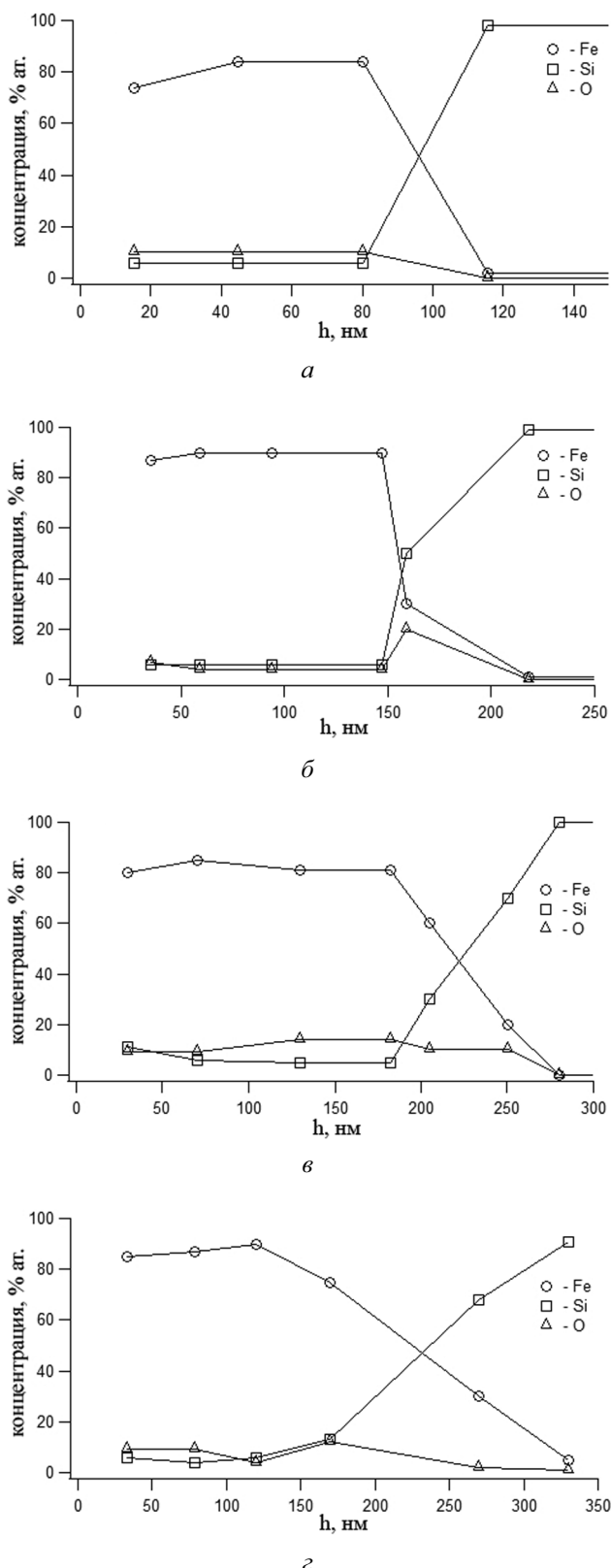


Рис. 4. Распределение концентраций железа, кремния и кислорода по глубине образцов с толщиной 100 (а), 150 (б), 208 (в) и 270 (г) нм по результатам резерфордовского обратного рассеяния

динах ($R \sim 1/h$), представленной на рис. 7а. Видно, что хотя общий характер изменения R с ростом $(1/h)$ действительно является линейным с коэффициентом корреляции, равным 0,86, тем не менее, имеется некоторый разброс точек. В то же время зависимости R от размеров зерен и глобул не выявлены. Для изучения влияния строения пленки на ее электросопротивление, примем во внимание, что эта величина определяется длиной

свободного пробега электрона в металле, зависящей в свою очередь от такого структурного фактора, как общая протяженность межзеренных и межфазных границ [15]. Кроме того, может иметь место скин-эффект [16]. Последний должен являться чувствительным к изменению шероховатости поверхности. Для учета этого необходимо принять, что поверхностные размеры l и x в действительности не являются постоянными, а зависят от про-

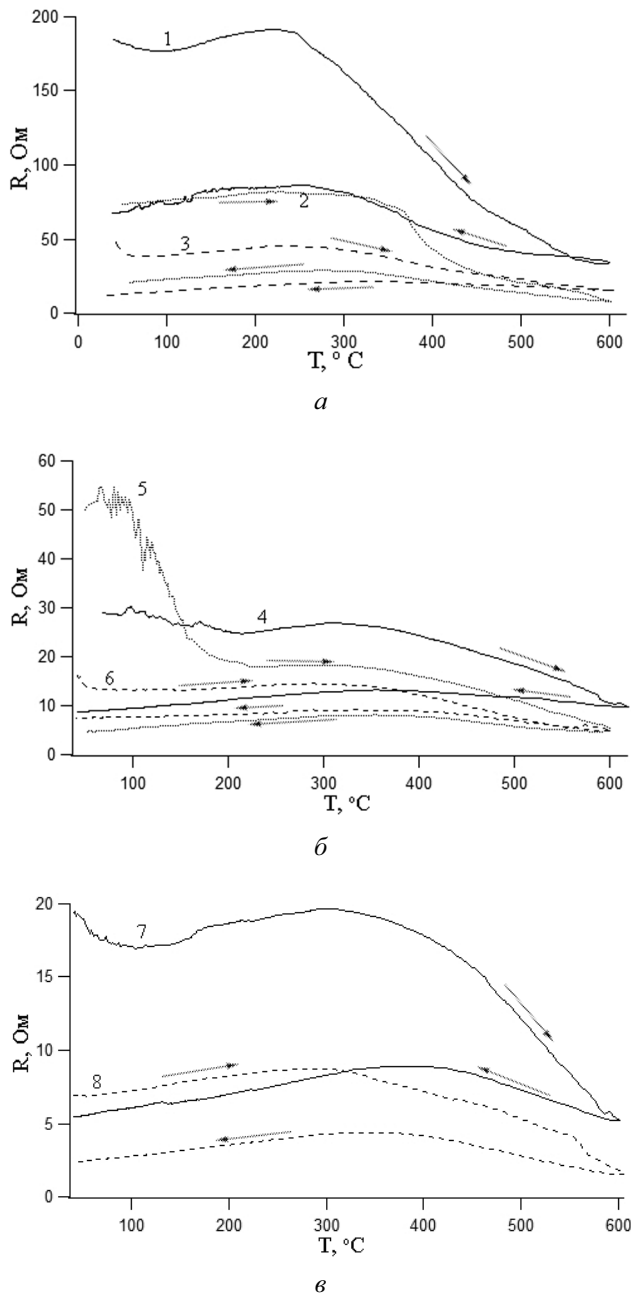


Рис. 5. Температурные зависимости электросопротивления пленок железа: а — образцы №1—3; б — образцы №4—6; в — образцы №7, 8 (цифры на кривых соответствуют номерам образцов)

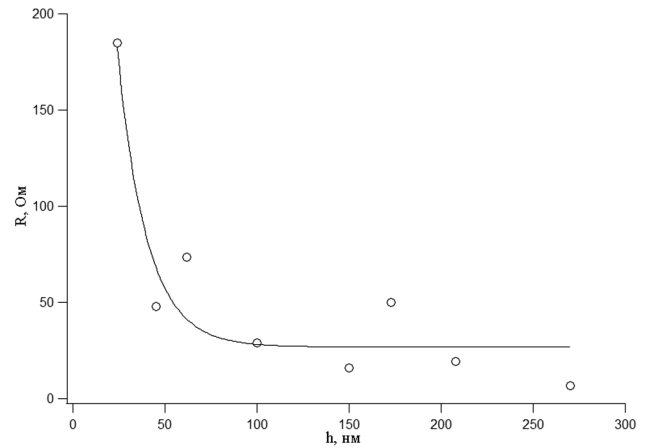


Рис. 6. Зависимость электросопротивления пленок железа от их толщины

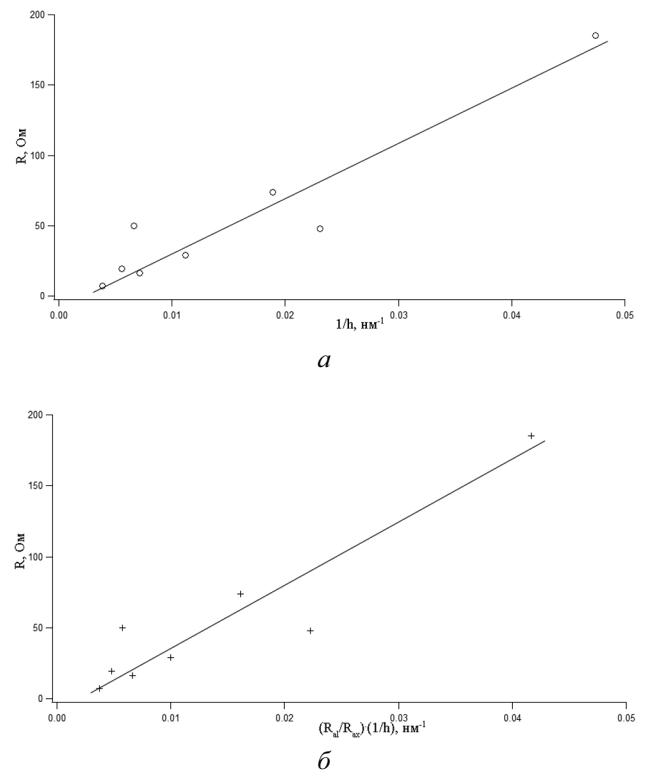


Рис. 7. Зависимость электросопротивления пленок железа от величин: $1/h$ (а) и $\frac{Ra_l}{Ra_x} \cdot \frac{1}{h}$ (б)

филя поверхности. Для учета этого нами были проведены измерения шероховатости поверхности Ra_l и Ra_x в двух взаимно перпендикулярных направлениях, отвечающих параметрам l и x . В этом случае формула (1) примет вид:

$$R = \rho \cdot \frac{lRa_l}{xRa_x} \cdot \frac{1}{h}. \quad (2)$$

Исходя из этого, величина R должна быть связанной с величиной $\frac{Ra_l}{Ra_x} \cdot \frac{1}{h}$ линейной зависимостью. Построенная по экспериментальным значениям зависимость (рис. 7б) сохраняет в указанных координатах линейный характер с коэффициентом корреляции, равным 0,90, но, тем не менее, его изменение по сравнению с исходным значением (рис. 7а) незначительно. Это позволяет заключить, что в наших пленках вклад поверхности пленки в формирование ее электросопротивления можно не принимать во внимание.

Для учета длины свободного пробега электрона в пленке необходима информация об общей протяженности межзеренных границ, оценка абсолютной величины которой затруднительна. Как показано выше, наши пленки имеют глобулярное строение, при котором в состав одной глобулы входят несколько зерен. Иными словами, каждая глобула является «пронизанной» межзеренными границами. Различие в общей протяженности межзеренных границ в пленках разной толщины, таким образом, приближенно может быть оценено отношением $(D_{\text{гл}}/D_{\text{зер}})$, которое изменяется с толщиной. Зависимость электросопротивления от вели-

чины $\frac{D_{\text{гл}}}{D_{\text{зер}}} \cdot \frac{1}{h}$ (рис. 8) тоже является линейной,

имеющей более высокий коэффициент корреляции (0,96), что подтверждает необходимость учета межзеренных границ двух типов: огибающих поверхность глобулы и «пронизывающих» ее по поверхностям входящих в ее состав зерен, что требует детального исследования.

ВЫВОДЫ

Пленки железа в интервале толщин от 20 до 270 нм, полученные магнетронным напылением, имеют четко выраженное глобулярное строение, в котором глобула представляет собой конгломерат зерен, и ее средний размер превышает размер зерна в 2—5 раз. Установлено, что с увеличением толщины пленки размер глобул и зерен увеличивается.

Изучено распределение примесных элементов по глубине пленок железа и показано, что на поверхности присутствует кремний (до 10% ат.) и кислород (до 5% ат.), который не образует с железом химических соединений, располагается на межзеренных границах и дефектных местах решетки железа и приводит к дополнительному увеличению среднего размера глобулы.

Изучена зависимость электросопротивления пленок железа от толщины и показана доминирующая роль отношения средних размеров глобулы и зерна, которое является приближенной оценкой изменения общей протяженности межзеренных границ с толщиной пленки.

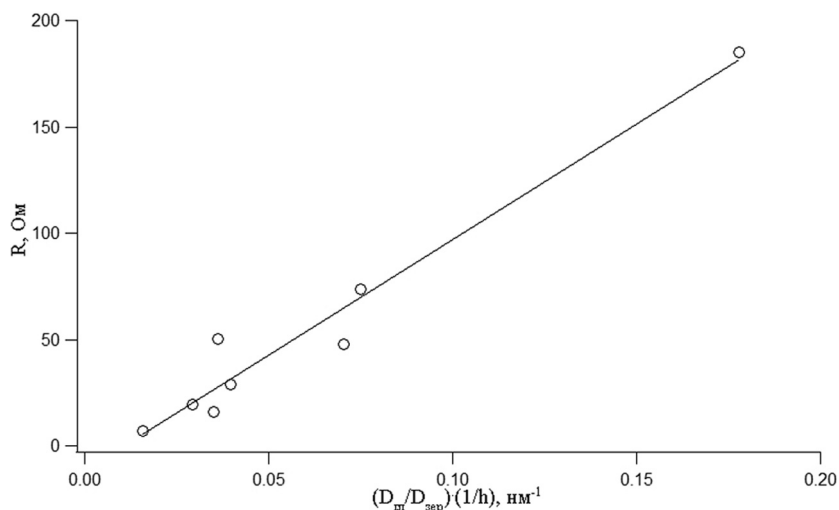


Рис. 8. Зависимость электросопротивления пленок железа от величины $\frac{D_{\text{гл}}}{D_{\text{зер}}} \cdot \frac{1}{h}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schloemann E., Tuistion R., Weissman J., et al.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 63(8). P. 3140—3142.
2. *Chen S. Tsai, Jun Su, Chin. C. Lee* // IEEE Tsans. On Magn. 1999. V. 35. № 5. P. 3178—3180.
3. *Wolf S. A., Treger D.* // IEEE Transaction on Magnet- ics. 2000. V. 36. № 5. P. 2748—2751.
4. *Gubbiotti G., Carlotti G., D’Orazio F., et al.* // Sur- face Science 2000. V. 454—456. P. 891—895.
5. *Xiaofang B., Shengkai G., Huibin X., et al.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2002. V. 241. P. 157—161.
6. *Антонец И. В., Голубев Е. А., Котов Л. Н.* // По- верхность. рентген., синхротрон. и нейтрон. исследова- ния. 2007. № 8. С. 65—71.
7. *Антонец И. В., Котов Л. И., Некипелов С. В. и др.* // Радиотехн. и электрон. 2004. № 10. С. 1243—1250.
8. *Антонец И. В., Котов Л. Н., Некипелов С. В. и др.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 102—106.
9. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.
10. *Sadashivaiah P. J., Sankarappa T., Sujatha T., et al.* // Vacuum. 2010. V. 85. P. 466—473.
11. *Афонин Н. Н., Логачева В. А., Шрамченко Ю. С. и др.* // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 821—825.
12. *Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А.М. и др.* // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 9. С. 1074—1078.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трех томах / под ред. Н.П. Ляки- шева. 1996.
14. *Pekala K., Pekala M.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5—8. P. 819—822.
15. *Xuesong J., Huibin X, Shengkai G.* // SCIENCE IN CHINA (Series E). 2001. V. 44. P. 83—88.

Салтыков Сергей Николаевич — к.х.н, доцент ка- федры химии Липецкого государственного техническо- го университета; тел.: (473) 2208445, e-mail: saltsn@ lipetsk.ru

Saltykov Sergey N. — PhD (chemical sciences), associ- ate professor, Lipetsk State Technical University; tel.: (473) 2208445, e-mail: saltsn@lipetsk.ru

СТРУКТУРА МОС-ГИДРИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$

© 2012 П. В. Середин¹, А. В. Глотов¹, Э. П. Домашевская¹, И. Н. Арсентьев²

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

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул. 26, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 28.08.2011 г.

Аннотация. В работе исследовались МОС-гидридные эпитаксиальные гетероструктуры на основе пятикомпонентных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$, выращенные в области составов изопериодических GaAs. Методом рентгеновской дифракции показано, что в пятикомпонентном твердом растворе может возникать структурная неоднородность. На основании расчетов параметров кристаллической решетки с учетом внутренних напряжений можно предположить, что неоднородность является фазой на основе твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$.

Ключевые слова: твердые растворы, наноразмерные неоднородности, $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие эпитаксиальных методов роста, а в частности метода МОС-гидридной эпитаксии, позволяет создавать уникальные полупроводниковые гетроструктуры на основе твердых растворов A^3B^5 . Комбинации бинарных полупроводниковых анионных соединений, таких как GaAs, AlAs, InAs, GaP, InP, AlP позволяют получить гетеропереходы, чьи электрофизические свойства легко управляемы за счет изменений композиционного состава твердого раствора [1].

Но если прогресс в технологии эпитаксиального роста гетероструктур на основе трех и даже четырехкомпонентных, к примеру, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, твердых растворов уже достаточно велик и в литературе приводится большое количество статей, посвященных уникальным и интересным свойствам этих материалов, то исследования гетероструктур на основе пятикомпонентных твердых растворов — являются крайне редкими. В то же время, пятикомпонентная система обладает дополнительной степенью свободы относительно четырехкомпонентных и трехкомпонентных структур благодаря введению дополнительного компонента. Это, в свою очередь, позволяет получать структуры с более корректными характеристиками. Появляется возможность не только варьировать ширину запрещенной зоны, находясь в области прямозонных составов, но и в достаточно широких пределах составов согласовывать слои по периоду решетки и коэффициенту температурного расширения [2].

Однако наличие пятого компонента в твердом растворе влечет за собой большие сложности, связанные как с изготовлением, так и с моделированием свойств таких гетероструктур, что в свою очередь находит свое отражение в понимании взаимосвязей между технологией роста и структурными, оптическими и морфологическими свойствами гетероструктур на основе многокомпонентных твердых растворов. К тому же, одним из недостатков таких материалов является образование структурных неоднородностей при росте тонких полупроводниковых пленок.

Возникновение в эпитаксиальных слоях квантово-размерных неоднородностей может быть приписано нескольким механизмам: неоднородному объединению атомов во время роста твердого раствора при его спинодальном распаде [7—9], атомной диффузии на поверхности во время роста, вызванной неоднородностью деформации в результате релаксации напряжений с последующим возникновением шероховатости поверхности, а также послеростовой взаимной атомной диффузии. С другой стороны возникновение спонтанного упорядочения в сплавах твердых растворов может возникнуть и за счет вариаций электронных свойств в гетеропереходах во время роста эпитаксиальной пленки.

Полупроводниковые эпитаксиальные гетероструктуры, содержащие квантово-размерные неоднородности, представляют достаточно сложные объекты для исследований. Их структура и свой-

ства находятся в сильной зависимости от технологии получения. Поэтому целью нашей работы стало исследование структуры и морфологии поверхности, а также оптических свойств в ИК-диапазоне МOCVD гетероструктур на основе твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ изопериодических с GaAs.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пятикомпонентные твердые растворы $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ выращивались на установке МОС-гидридной эпитаксии EMCORE GS 3/100 в вертикальном реакторе с высокой скоростью вращения подложкодержателя на подложках GaAs(100). Температура эпитаксии составляла 750 °С, давление в реакторе — 77 Торр, скорость вращения — 1000 об/мин. Толщина эпитаксиального слоя твердого раствора ~1 мкм. Поскольку для данной системы пятикомпонентных твердых растворов не определена энергетическая диаграмма и область несмешиваемости, для исследований выбирались составы твердого раствора вблизи тройного твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$. Ожидалось, что введение в слой $Al_xGa_{1-x}As$ небольших добавок In и P позволит отодвинуть область перехода к непрямозонным составам в сторону больших составов с тем, чтобы достичь улучшения оптических свойств широкозонных материалов, но при этом избежать сложностей с гетеропереходами, которые проявляются в случае использования твердых растворов $(AlGa)_{0.51}In_{0.49}P$ [9]. Состав твердого раствора задавался, исходя из соотношения концентраций элементов в газовой фазе на основе данных по составам и скоростям роста тройных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Ga_{0.51}In_{0.49}P$. Однако коэффициенты сегрегации элементов могут отличаться в зависимости от общего состава газовой фазы, что, соответственно, приводит к погрешности в определении состава твердого раствора. Заданные технологами составы для твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ отображены в табл. 1.

Структурное качество гетероструктур и определение параметров решеток твердых растворов проводили с использованием рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН 4-07 на $Co_{K\alpha 1,2}$ излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки к электронному микроскопу JEOL мы уточнили задаваемые технологами

Таблица 1. Технологический состав пятикомпонентных твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$

Номер образца	Расчетный состав твердого раствора
EM 2160	$Al_{0.38}Ga_{0.57}In_{0.05}As_{0.90}P_{0.10}$
EM 2170	$Al_{0.392}Ga_{0.588}In_{0.02}As_{0.90}P_{0.10}$
EM 2175	$Al_{0.388}Ga_{0.582}In_{0.03}As_{0.90}P_{0.10}$
EM 2176	$Al_{0.243}Ga_{0.727}In_{0.03}As_{0.90}P_{0.10}$

на этапе роста концентрации элементов входящих в состав пятикомпонентных твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$. Стоит отметить, что глубина микроанализа значительно больше толщины эпитаксиальной пленки (~1 мкм), за счет чего в данные о концентрациях может закладываться небольшая ошибка, так как твердый раствор и монокристаллическая подложка содержат атомы галлия и мышьяка. Однако эту ошибку можно исключить для серии однотипных образцов с небольшими изменениями в задаваемых концентрациях. Полагая, что изменения расчетных концентраций того или иного элемента в твердом растворе аналогично скажутся и на данных микроанализа, мы можем определить вклад атомов подложки в данные микроанализа. Уточненные в соответствии с таким допущением данные рентгеновского микроанализа приведены в табл. 2.

Изучение структурного качества исследуемых в работе образцов гетероструктур, мы проводили по профилям дифракционных линий (600) в интервале углов 141—143°. Точность определения межплоскостных расстояний и параметров решетки составляла ~0.0001 Å.

На рис. 1а—d сплошной линией приведены экспериментальные профили рентгеновской дифракции от эпитаксиальных гетероструктур $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}/GaAs(100)$. Как видно из рисунка, общий профиль (600) дифракции образован наложением двух $K_{\alpha 1,2}$ -дублетов. Первый, получаемый от монокристаллической подложки GaAs(100), и второй от твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$. Однако если для образца EM2160 дифракция от эпитаксиальной пленки смещена в сторону меньших углов, что свидетельствует о большем, чем у GaAs параметре решетки, то у остальных образцов (EM2170, EM2175, EM2176) $K_{\alpha 1,2}$ -дублет от твердого раствора сдвинут относительно дублета под-

Таблица 2. Данные рентгеновского микроанализа и рентгеноструктурного анализа твердых растворов (ТР) $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$

Образец	Состав ТР (микроанализ), ат. %	Параметр решетки ТР в соответствии с законом Вегарда, Å	Параметр решетки ТР по данным XRD, Å	Коэфф. деформаци., ϵ_r
EM2160	$x=0.354$	5.6626	5.6617	0,0015
	$y=0.592$			
	$z=0.928$			
EM2170	$x=0.368$	5.6408	5.6408	-0,0022
	$y=0.612$			
	$z=0.890$			
EM2175	$x=0.360$	5.6525	5.6443	-0,0016
	$y=0.598$			
	$z=0.903$			
EM2176	$x=0.234$	5.6501	5.6463	-0,0012
	$y=0.734$			
	$z=0.914$			

ложки в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметра кристаллической решетки по отношению к параметру GaAs.

Разделение дублетов и моделирование профилей дифракции проводили по отлаженной методике [8] с помощью программного пакета SigmaPlot 10, позволившего, используя различные аналитические функции, минимизировать погрешности. Результаты разложения приведены на рис. 1а–д. По результатам разложения были определены углы брегговской дифракции и межплоскостные расстояния для компонент гетероструктур (см. табл. 2).

Постоянная решетки твердых растворов a^v , с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое в соответствии с линейной теорией упругости, может быть рассчитана как [8]:

$$a^v = a^\perp \frac{1-v}{1+v} + a^\parallel \frac{2v}{1+v}, \quad (1)$$

где v — коэффициенты Пуассона для эпитаксиальных слоев, a^\perp и a^\parallel — перпендикулярная и параллельная составляющие параметра решетки. Учитывая, что при росте изопериодических GaAs пяттерных твердых растворов достигается хорошее согласование параметров кристаллической решетки,

то параллельная составляющая параметра решетки твердого раствора a^\parallel в (1) может быть заменена параметром решетки GaAs.

Таким образом, выражения для параметра решетки эпитаксиальных слоев $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ может быть записано в следующем виде:

$$a_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}^\parallel = a_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}^\perp \times \frac{1 - v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}}{1 + v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}} + a_{GaAs}^{1/2} \frac{2v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}}{1 + v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}} \quad (2)$$

Считается, что изменение постоянной решетки в зависимости от содержания атомов в твердых растворах на основе A^3B^5 подчиняется закону Вегарда [10]. Литературные данные дают неоднозначные сведения о характере закона (линейном или нелинейном) для полупроводниковых твердых растворов на основе различных систем бинарных соединений A^3B^5 . Понятно, что различного рода нелинейности могут быть вызваны особенностями роста и целенаправленным внедрением в твердые растворы различного рода дефектов (примеси, образование вакансий и т.д.). Поэтому, к примеру, для определения состава четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ вводят зависимость состава от ши-

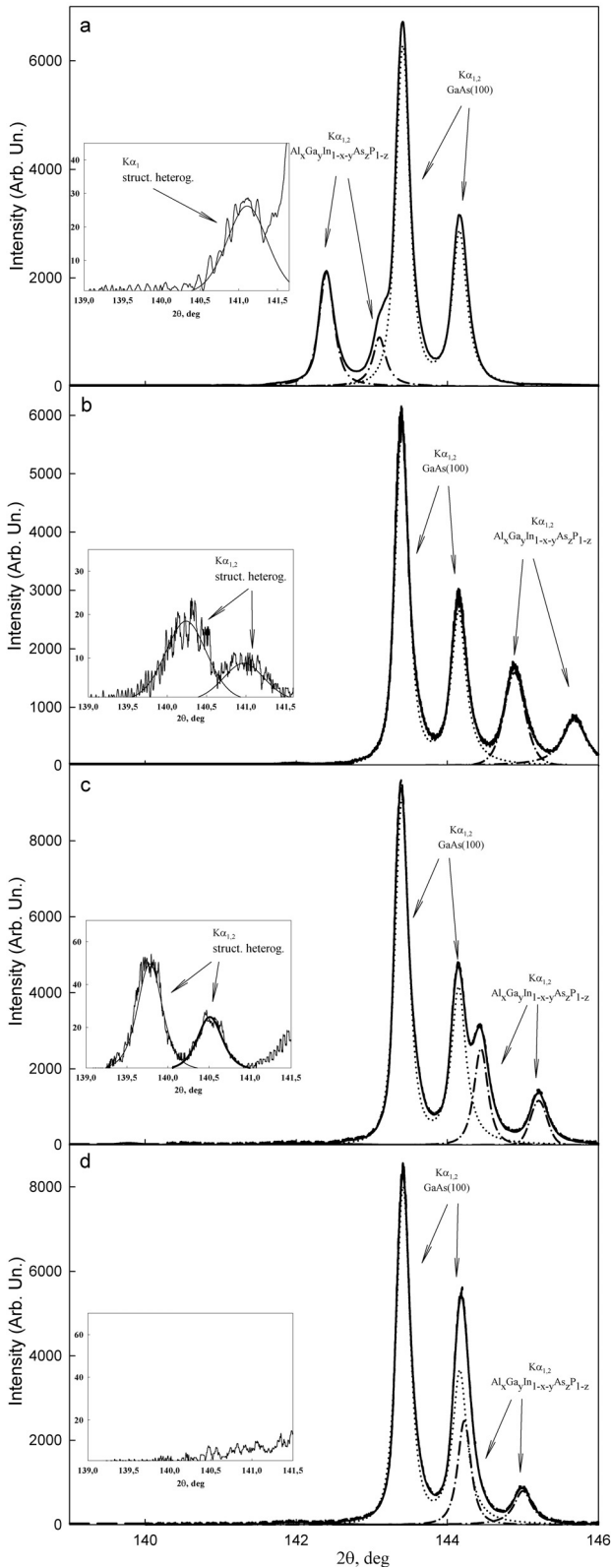


Рис. 1. Профили рентгеновской (600) дифракции от образцов гетероструктур: *a* — EM2160, *b* — EM2170, *c* — EM2175, *d* — EM2176. На вкладках приведена дополнительная (600) дифракция от пятикомпонентного твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$

рины запрещенной зоны, которая очень близка к линейной, но может и существенно отличаться от нее [11], проявляя экстремум или излом при определенном соотношении между компонентами и, тем самым, внося нелинейность в закон Вегарда. Однако в виду того, что исследуемые нами образцы гетероструктур получены в области составов изо-периодических GaAs и с целью упрощения расчетов мы будем полагать, что зависимость различных параметров для пятикомпонентных твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ будет линейной.

Для пятикомпонентного твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ закон Вегарда имеет следующий вид:

$$a_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}} = 5.8687 - 0.4387x - 0.4182y + 0.1896z + 0.0414xz + 0.01315yz \quad (3)$$

Для записи закона Вегарда (3) были использованы значения параметров решетки бинарных соединений, приведенные в [12]: $a_{AlP} = 5.4635 \text{ \AA}$, $a_{AlAs} = 5.6614 \text{ \AA}$, $a_{GaP} = 5.4508 \text{ \AA}$, $a_{GaAs} = 5.65325 \text{ \AA}$, $a_{InP} = 5.8687 \text{ \AA}$, $a_{InAs} = 6.0583 \text{ \AA}$.

Зависимость коэффициентов Пуассона от концентрации атомов в твердом растворе задается следующим соотношением:

$$v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}} = 0.359 - 0.059x - 0.053y - 0.007z + 0.031xz + 0.013yz \quad (4)$$

Значения коэффициентов Пуассона для бинарных соединений были взяты из [12] и составили: $v_{AlP} = 0.300$, $v_{AlAs} = 0.324$, $v_{GaP} = 0.306$, $v_{GaAs} = 0.312$, $v_{InP} = 0.359$, $v_{InAs} = 0.352$.

Использование соотношений (2) и (4), а также результатов разложения профилей (600) дифракции (см. табл. 2) может позволить нам определить параметры кристаллической решетки пятикомпонентных твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ с учетом внутренних напряжений.

В случае эпитаксиального роста кристалла кубической сингонии и ориентацией (100) коэффициент деформации эпитаксиального твердого раствора из-за рассогласования параметров пленки и подложки может быть определен следующим образом [13]:

$$\varepsilon_r = \frac{a^v - a_{sub}}{a_{sub}}, \quad (5)$$

где a^v — параметр решетки с учетом внутренних напряжений, a_{sub} — параметр решетки монокристаллической подложки. Рассчитанные в соответствии с (5) коэффициенты деформации приведены в табл. 2.

Проводя более детальное изучение дифракции от пятикомпонентных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ нами было замечено, что у трех гетероструктур рядом с основной высокоинтенсивной (600) дифракцией (см. рис. 1а—d) присутствует дополнительный $K\alpha_{1,2}$ -дублет, приведенный на вставках к рис. 1а—d. Интенсивность дополнительной дифракции на 3 порядка ниже, чем дифракция от твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$. Кроме того, дополнительная дифракция смещена в сторону меньших брегговских углов, что свидетельствует о большем по отношению к основной дифракции параметре решетки. Параметры кристаллической решетки дополнительной фазы в направлении эпитаксиального роста приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры решетки в направлении роста a_{\perp} наноразмерных неоднородностей на основе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$

Образец	Параметр решетки a_{\perp} , Å
EM2160	5.6919
EM2170	5.7069
EM2175	5.7149
EM2176	—

Так же стоит отметить, что для гетероструктуры EM2160 с твердым раствором, имеющим параметр решетки больший, чем у подложки GaAs, смещение дополнительного $K\alpha_{1,2}$ -дублета в сторону меньших углов не такое сильное, как для гетероструктур EM2170 и EM2175 с твердым раствором, имеющим параметр решетки меньший, чем у GaAs.

В соответствии с (1) и (2) такая разница в угловом смещении дифракции может быть объяснима различием во внутренних напряжениях кристаллической решетки твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ и новой фазы, от которой появляется дополнительный $K\alpha_{1,2}$ -дублет. Т.е. чем больше рассогласование решеток у твердого раствора, который является основой для роста новой фазы, и самим соединением, тем сильнее сдвигается $K\alpha_{1,2}$ -дублет в сторону меньших углов.

Расчет показывает, что новая фаза не может быть материалом на основе твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ без примеси атомов индия, поскольку

исходя из данных рентгеноструктурного анализа, точно известно, что даже с учетом внутренних напряжений параметр решетки соединения на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ будет меньше, чем рассчитанный для неизвестной фазы.

ВЫВОДЫ

Таким образом, как показали наши исследования, выполненные методами рентгеновской дифракции, полученные пятикомпонентные твердые растворы имеют хорошее структурное качество и малые внутренние напряжения, вызываемые рассогласованием решеток, что хорошо прослеживается по форме дифракционных рефлексов. Более детальный анализ результатов рентгеноструктурного анализа показал, что часть твердых растворов не являются однофазными. В них наряду с основной фазой $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ в твердом растворе присутствует дополнительная фаза с параметром решетки большим, чем у основного твердого раствора.

Расчет параметров кристаллической решетки с учетом внутренних напряжений позволяет предположить, что неоднородность появляющаяся в матрице пятикомпонентного твердого раствора является фазой на основе твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-736.2011.2 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Проекты 2010-1.3.2-121-018-016 и 2010-1.3.1-121-018-030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stroppa A., Peressi M.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 205303.
2. *Кузнецов В. В., Лукин Л. С., Ратушный В. И.* Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Ростов н/Д: Изд.-во СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
3. High performance materials and processing technology for uncooled 1.3 μm laser diodes. Roberta Campi Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, (KTH), Stockholm
4. 3-D Projection full color multimedia display WIPO. Patent Application WO/2007/127269.
5. Systems and Methods for CMOS-Compatible Silicon Nano-Wire Sensors with Biochemical and Cellular Interface. US Patent Application 20100297608.
6. *Glas F., Treacy M. M. J., Quillec M., et al.* // J. Physique C5. 1982. V. 43. P. 11—16.
7. *Домашевская Э. П., Гордиенко Н. Н., Румянцева Н. А. и др.* // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 9. С. 1086—1093.

8. *Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Lukin A. N., et al.* // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 38. № 4. P. 828—832.
9. *Домашевская Э. П., Середин П. В., Битюцкая Л. А. и др.* // Поверхность: Рентгеновские и синхротронные спектры. 2008. № 2. С. 62—65.
10. *Герман М. А.* Полупроводниковые сверхрешетки. Пер. с англ. Всесоюзный центр переводов. 1987. 291 с.
11. *Alperovich V. L., Bolkhovityanov Yu. B., Chikichev S. I., et al.* // Semiconductors. 2001. V. 35. № 9. P. 1054—1062.
12. *Adachi S.* Physical properties of III-V semiconductor compounds. Wiley, 1992.
13. *John E. Ayers.* Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth, and characterization. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
14. *Vavilova L. S., Kapitonov V. A., Murashova A. V., Pikhtin N. A., Tarasov I. S., Ipatova I. P., Shchukin V. A., Bert N. A., Sitnikova A. A.* Spontaneously assembling periodic composition-modulated InGaAsP structures, Semiconductors, 33, 9, 1010—1012, (1999).
15. *Mukai S.* Photoluminescent and electrical properties of InGaPAs mixed crystals liquid-phase-epitaxially grown on (100) GaAs. J.Appl.Phys., 54, 5, 2635, (1983).
16. *Lamberti C.* Surface Science Reports, 53, (2004).
17. Vegard's law and superstructural phases in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (100) epitaxial heterostructures / *E. P. Domashevskaya, P. V. Seredin, E. A. Dolgoplova, I. E. Zanin, I. N. Arsent'ev, D. A. Vinokurov, A. L. Stankevich and I. S.* Semiconductors, 39, 3, 336—342, (2005).
18. *Середин П. В.* Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 3. С. 46—52.

Середин Павел Владимирович — к.ф.-м.н., с.н.с. кафедры ФТТ и НС Воронежского государственного университета; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — PhD (physical and mathematical science), senior staff scientist, solid state physic and nanostructures department, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Глотов Антон Валерьевич — аспирант кафедры ФТТ и НС Воронежского государственного университета

Glotov Anton V. — post graduate student, solid state physic and nanostructures department, Voronezh State University

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, заведующая кафедрой ФТТ и НС Воронежского государственного университета; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, chief of solid state physic and nanostructures department, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Арсентьев Иван Никитич — д.т.н., профессор, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Arsentyev Ivan N. — grand PhD (technical sciences), professor, Ioffe Physical and Technical Institute; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

ПАРОФАЗНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ МИКРОВЕСОВ

© 2012 Ю. Е. Силина¹, Т. А. Кучменко², Я. И. Коренман²

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

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

Поступила в редакцию: 11.04.2011 г.

Аннотация. Предложен способ парофазной модификации пьезокварцевых микровесов, позволяющий снизить погрешность на стадии формирования пленки модификатора и повысить чувствительность определения тест-соединений в газовой фазе. Представлены результаты сенсорных и электронно-микроскопических исследований пленок, сформированных из паровой фазы.

Ключевые слова: пьезокварцевые микровесы, модификация, пары сорбентов, легколетучие соединения, метрологические характеристики, сенсоры.

ВВЕДЕНИЕ

Задачами оптимизации условий функционирования пьезокварцевых микровесов в газовой фазе является снижение инструментальных погрешностей измерений и повышение чувствительности определения концентрации паров анализируемой пробы.

Основной вклад в общую погрешность эксперимента (40—50%) вносит стадия модификации электродов пьезорезонатора, что обусловлено растеканием пленки, механическими повреждениями кварцевой пластины, низкой воспроизводимостью поверхности сорбции (неодинаковая толщина пленки модификатора) при нанесении сорбента на тензочувствительную область пьезовесов.

Для модификации электродов резонатора применяются различные способы (термическое, ионно-плазменное и катодное напыление, погружение в раствор, анодирование), широкое практическое применение которых ограничивается сложностью аппаратного оформления и методики нанесения (напыление), неравномерностью формирования пленки сорбента (намазывание), трудностью достижения оптимальной массы пленки (погружение) [1]. Одним из самых распространенных способов нанесения сорбентов на электроды пьезокварцевых резонаторов (ПКР) является «статическое испарение капли», к недостаткам которого относятся формирование неравномерных слоев модификатора, невозможность точного воспроизведения массы покрытия, значительный вклад стадии нанесения пленки в общую погрешность

определений, необходимость применения микрошприца, строгое соблюдение условий испарения растворителя из пленки. В то же время от качества сформированных пленочных покрытий зависят точность и воспроизводимость получаемых результатов [2].

При неоднородности поверхности модификатора первоначально происходит сорбция на центрах с большим адсорбционным потенциалом, а по мере их заполнения проявляется сорбционная способность менее активных. Десорбция, напротив, начинается с менее активных участков поверхности модификатора [3, 4]. При нанесении сорбента микрошприцем на тензочувствительную область ПКР практически невозможно точно воспроизвести морфологию поверхности пленки сорбента или сформировать ее однородной, что априори обуславливает погрешность микровзвешивания.

Цель работы — создание на поверхности ПКР пленок модификаторов упорядоченной структуры и воспроизводимой морфологии. Достижение цели позволит снизить погрешность на стадии формирования пленки и повысить чувствительность микрогравиметрического определения концентрации паров органических веществ в газовой фазе.

Решение поставленной цели возможно при принципиальном изменении способа модификации электродов пьезокварцевых микровесов. В этой связи нами предлагается парофазный способ формирования пленочных покрытий на поверхности электродов ПКР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки сорбентов формировали путем экспонирования обезжиренных ПКР с собственной частотой колебаний 8—10 МГц АТ-среза (напыленные серебряные электроды площадью 0,28 см²) в парах растворов сорбентов, нагретых до температуры кипения в течение 10—30 с. В качестве сорбентов применяли этанольные растворы пчелиного клея (ПК) с массовой долей 20 % и Тритона X-100 (ТХ-100) — 1 % мас. Выбор сорбентов для парофазной модификации электродов ПКР обоснован их высокой летучестью, безопасностью использования и стойкостью при высоких температурах (температура разложения ТХ-100—180 °С, ПК — 90 °С). Выбор этилового спирта в качестве растворителя сорбентов обоснован его низкой токсичностью и высокими концентрационными пределами самовоспламенения [5].

После парофазной модификации излишки сорбентов с периферийных участков кварца удаляли этиловым спиртом. Затем сушили резонаторы с пленками в течение 10—15 мин в горизонтальном положении при 50 °С.

Массу полученных пленок сорбентов рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [6]:

$$m_{\text{пл.}} = \frac{\Delta F_{\text{пл.}} \cdot A}{2,3 \cdot 10^{-6} (F_k)^2},$$

где $m_{\text{пл.}}$ — масса пленочного покрытия, г; $\Delta F_{\text{пл.}}$ — изменение частоты колебания резонатора, вызванное нанесением пленочного покрытия, Гц; A — площадь пленки (приравнивается к площади электродов), см²; $2,3 \cdot 10^{-6}$ — градуировочная константа пьезоэлектрических микровесов; F_k — собственная резонансная частота колебания кварца, МГц.

Относительную сорбционную емкость пленок определяли по выражению:

$$a = \frac{\Delta F_c}{\Delta F_{\text{пл}}},$$

где ΔF_c — аналитический сигнал пьезовесов, полученный при сорбции тест-соединения, Гц; $\Delta F_{\text{пл}}$ — частота ПКР, нагруженного пленкой сорбента, Гц.

Для оценки работы сенсоров, приготовленных по предлагаемому способу, пьезовесы экспонировали в парах тест-соединений, в качестве которых были выбраны ацетон (А) и фенол (Ф). Выбор тест-соединений обусловлен необходимостью контроля за их содержанием в воздухе и существенным различием концентраций в газовой фазе, что позволяет оценить чувствительность детектирования микровесами, сформированных способом парофазной модификации.

Масс-чувствительность пьезовесов (Гц×м³/мг) рассчитывали по выражению [6]:

$$S = \Delta F_c / c,$$

где c — концентрация определяемого соединения в газовой фазе, мг/м³. Концентрацию паров (мг/м³) в предэлектродном слое рассчитывали по уравнению Менделеева — Клапейрона:

$$c = 1,22 \cdot 10^7 \cdot \frac{Mr \cdot P_{\text{нас.}}}{P_{\text{атм.}} \cdot T}.$$

Поверхность сформированных пленок изучали с применением сканирующего электронного микроскопа GSM 63-80 LV.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучена возможность парофазного формирования пленок сорбентов некоторых других полимерных модификаторов (табл. 1). Установлено, что для полиэтиленгликоль-2000 (ПЭГ-2000) и его некоторых эфиров (ПЭГА, ПЭГС) также возможно формирование пленки сорбентов в парах растворов,

Таблица 1. Сравнительные характеристики некоторых полимерных сорбентов, нанесение которых возможно парофазной модификацией электродов ПКР (время экспонирования в парах 10 с); t_1 — предельная температура работы модификатора, °С; t_2 — температура нагревания раствора, °С

Сорбент	Структурная формула	$m_{\text{пл.}}$, МКГ	t_1	t_2
ПЭГ-2000	HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -H	0,7	> 200	78—90
ПЭГА	O-CH ₂ -CH ₂ -O-C=O-(CH ₃) ₄ -C=O) _n	2,8	> 200	78—90
ПЭГС	HO-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O) _n -H	3,1	> 200	78—90
ТХ-100	CH ₃ -C-(CH ₃) ₂ -CH ₂ -C-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₆ -(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OH	4,2	> 160	78—90

однако массы получаемых покрытий невелики и не соответствуют интервалу оптимального диапазона, что неблагоприятно для микрогравиметрических определений. Пленка с минимальной массой сорбента образуется при кипячении раствора ПЭГ-2000, что объясняется меньшей летучестью спиртов по сравнению с эфирами и, как следствие, их незначительной концентрацией в паровой фазе. Оптимальная масса пленочных покрытий полимеров ($m_{пл}$) 5—15 мкг; при $m_{пл} < 3$ мкг резко возрастает погрешность стадии модификации электродов вследствие образования на поверхности пьезорезонатора островков неравномерной пленки. При $m_{пл} > 15$ мкг степень упорядоченности слоев пленки снижается, образуются трещины и другие дефекты поверхности [7].

Важным фактором оптимизации предлагаемого способа нанесения сорбента являются положение кварцевой пластины и расстояние экспонирования (k) относительно источника паров. Установлено, что расстояние k от электродов резонатора до поверхности раствора сорбента, нагретого до температуры кипения, не должно превышать 5—7 см. При $k < 5$ см происходит конденсация паров сорбента и его последующее смывание с поверхности; при $k > 7$ см образующиеся пары не достигают электродов ПКР. В обоих примерах масса полученной пленки сорбента незначительна и не соответствует оптимальному интервалу, что увеличивает погрешность микровзвешивания паров тестсоединений. Масса покрытия зависит также от времени экспонирования резонатора в парах раствора сорбента. Для 20% мас. раствора ПК и 1% мас. раствора ТХ-100 оптимальное время экспонирования 10—15 с (рис. 1). При увеличении вре-

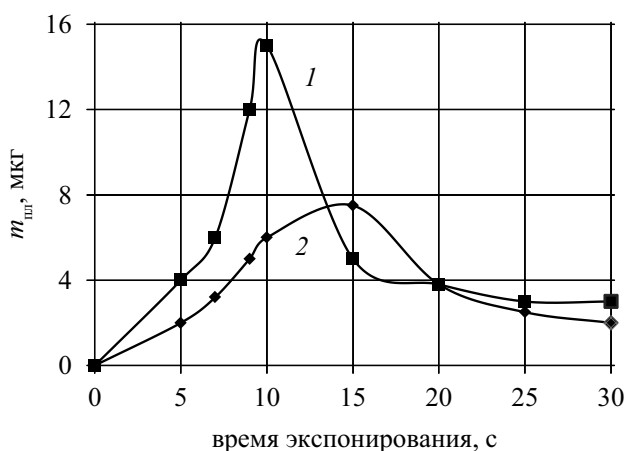


Рис. 1. Зависимость массы пленки от времени выдерживания в парах растворов сорбентов: 1 — ПК, 2 — ТХ-100

мени выдерживания резонатора в парах происходит конденсация капель сорбента на поверхности электродов. Это вызывает смыв пленки сорбента и, как следствие, уменьшение массы сформированного покрытия.

На примере модификатора ПК по результатам газохроматографического анализа показано небольшое снижение концентрации этанола вследствие его испарения после нагревания (табл. 2). Время удерживания основных компонентов ПК изменяется незначительно. Таким образом, можно заключить, что нагревание растворов сорбентов ниже температуры их разложения не влияет на процесс формирования пленок.

Сопоставлены метрологические характеристики способов формирования пленок разными спо-

Таблица 2. Паспорт хроматограмм ПК до и после нагревания

До нагревания			После нагревания		
№	Время, с	Конц.	№	Время, с	Конц.
1	7	13,34	1	6	15,10
2	11	7,23	2	11	7,10
3	20	4,35	3	20	4,44
4	26	2,24	4	26	3,56
5	31	5,89	5	33	9,00
6	44	0,34	6	43	1,20
7	56	5,78	7	56	6,80
8	65	3,67	8	65	4,69
9	80	1,30	9	80	1,28
10	92**	52,16	10	93**	30,25
11	100	1,47	11	100	9,19
12	127	2,23	12	127	7,39
Сумма		100,00	Сумма		100,00

* — условия хроматографирования: неподвижная фаза — Апиэзон-L на хроматоне N-AW-HMDS; длина колонки 3 м, диаметр 5 мм; $V_{пр} = 1$ мкл; температура колонки 100 °С; расход водорода 50 мл/мин; детектор ПИД (10^{10}); давление азота 0,19 МПа; давление водорода 0,09 МПа; расход воздуха 0,16 МПа; метод обработки — внутреннее нормирование: ** — время удерживания этанола.

Таблица 3. Погрешности на стадии нанесения пленок из раствора ПК с массовой долей 20%

Номер Опыта	Испарение капли			Погружение в раствор сорбента			Парофазная модификация		
	V_p^* , мкл	$m_{пл}$, мкг	Δ , %	$\tau_{п}$, с	$m_{пл}$, мкг	Δ , %	τ_s^{**} , с	$m_{пл}$, мкг	Δ , %
1	1,0	9,8	20,6	5	16,3	30,7	10	13,3	17,0
2	1,0	10,8		5	14,2		10	14,2	
3	1,0	11,9		5	18,5		10	14,6	

* — объем сорбента, нанесенный на каждую сторону; ** — время экспонирования пьезокварцевого датчика в парах сорбента с каждой стороны.

собами — испарением капли, погружением в раствор и парофазной модификации (табл. 3). Необходимые условия при формировании пленок сорбентов — соблюдение объема раствора сорбента, наносимого микрошприцем на электроды пьезорезонатора (V_p , мкл), время погружения пьезорезонатора в раствор сорбента ($\tau_{п}$, с) и время экспонирования в парах (τ_s , с).

Парофазная модификация электродов обеспечивает формирование более равномерной поверхности пленки сорбента (рис. 2а), чем модификация способом «статического испарения капли» (рис. 2б) и погружения в раствор сорбента (рис. 2в). Снижение относительной погрешности формирования пленки заданной массы в парах по сравнению с другими способами модификации связано с образованием регулярных структур. Методом «сеток» установлено, что поверхность пленок, сформированных из паровой фазы, является фракталом (для ПК фрактальная размерность $D=1,57$; для ТХ-100 $D=1,41$). За счет регулярной и воспроизводимой структуры пленок происходит равномерная сорбция молекул газа на поверхности модификатора, что объясняется увеличением поверхностной энергии, числа доступных для сорбции активных цен-

тров и, как следствие, возрастанием сорбционной емкости пленки сорбента, табл. 4. Структура пленки, образованной парофазной модификацией, не способствует длительному удерживанию молекул сорбата в порах сорбента и обуславливает способность покрытия к полной регенерации. Поэтому при парофазной модификации электродов ПКР увеличивается число сорбций на пленке без обновления поверхности и сокращается общая продолжительность анализа.

Известно, что свойства тонких пленок в значительной степени определяются качеством подложки, использующейся для осаждения (взаимодействие типа «апельсиновой кожуры»). Микроструктурными исследованиями установлено, что напыленная при производстве ПКР серебряная подложка (электроды ПКР) имеет регулярную шероховатость толщиной 0,9 нм [8]. В виду того, что кристаллическая решетка напыляемого серебра закономерно ориентирована относительно кварцевой подложки, можно констатировать, что пленка электродов ПКР является эпитаксиальной. При осаждении на такую поверхность сорбента из газовой фазы равномерная шероховатость подложки ПКР передается многослойной структуре [9].

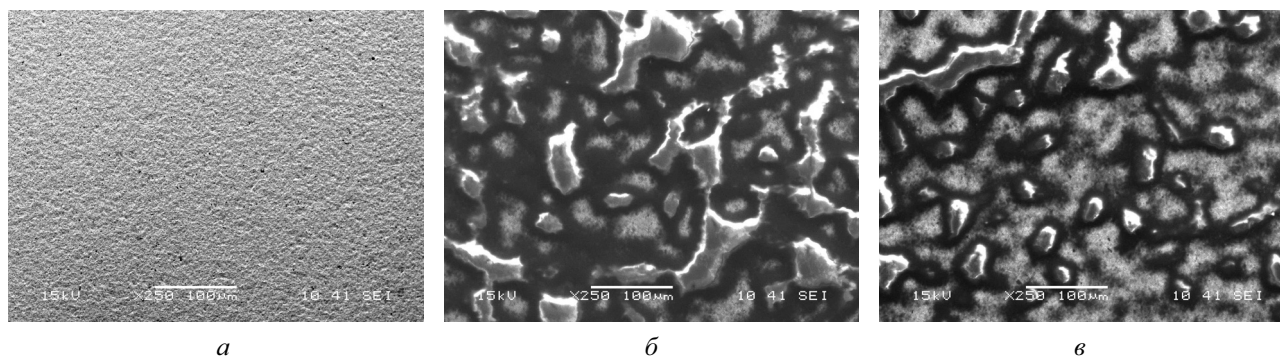


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок ПК, сформированных по способу парофазной модификации (а), «статического испарения капли» (б), погружения в раствор сорбента (в)

Таблица 4. Сравнительная характеристика способов статического испарения капли и парофазной модификации

Способ модификации	$m_{пл}$, МКГ	Δ^* , %		S , Гц \times м ³ /мг		$a \times 10^3$		Число сорбций без обновления пленки	Время сушки, мин
		А	Ф	А	Ф	А	Ф		
испарение капли ПК	18,01	4,5	8,1	7,8	4833	3,3	1,6	10000	45—60
испарение капли ТХ-100	4,06	6,9	6,3	2,6	3500	5,0	5,2	8700	60—120
парофазный (ПК)	14,39	3,4	2,4	10,6	9100	5,5	3,9	12000	10—15
парофазный ТХ-100	4,20	5,4	4,4	3,3	5166	6,1	7,6	9000	20—35

* — погрешность детектирования тест-соединений, %.

Таким образом, морфология поверхности пленки, сформированной парофазной модификацией, имеет выраженную геометрическую направленность, равномерно покрывает всю поверхность электродов ПКР, для ее фрагментов характерна одинаковая форма и ориентация. Образование пленки на поверхности электродов инициируется структурой электродов, а ее морфология обусловлена проявлением анизотропии диффузионных процессов и осаждением сорбента из газовой фазы на поверхность ориентированного материала [10]. Образование подобных пленок на поверхности носителей возможно по механизму Ван-дер-Мерве, иллюстрирующему слоевое зарождение пленки при выполнении соотношения:

$$\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12},$$

где σ_1 — поверхностная энергия подложки; σ_2 — поверхностная энергия пленки; σ_{12} — межфазная энергия границы раздела [11].

Пьезовесы, приготовленные способом парофазной модификации, характеризуются большей стабильностью «нулевого» сигнала по сравнению с пьезовесами, полученными другими способами. Например, при «статическом испарении капли» высока вероятность нанесения на обе стороны электродов пленок разной массы. В результате возникает одноосная нагрузка ПКР [12]. При нанесении сорбента на одну из сторон ПКР (одноосная нагрузка) способом «статического испарения капли» добротность колебательной системы значительно снижается, дрейф нулевого сигнала достигает 30—60 Гц/мин. Это следствие внутреннего трения кристалла, вызванного неравномерным

односторонним гашением волны и нарушением целостности колебательной системы [13]. Однако при одноосной нагрузке пьезовесов пленкой сорбента, сформированной в парах, добротность колебательной системы по сравнению с двусторонней нагрузкой пьезовесов не изменяется (при эквивалентных массах пленки), дрейф «нулевого» сигнала в пределах 2—4 Гц/мин. Высокая стабильность системы при одноосной нагрузке подтверждает предположение о том, что образующаяся при кипячении раствора сорбента пленка имеет тонкую однородную поверхность и встроена в структуру самих электродов, поэтому вследствие равномерного приращения массы кристалла потери энергии в кварце минимальны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, парофазная модификация электродов ПКР, по сравнению со способом «статического испарения капли» позволяет: повысить чувствительность микровзвешивания определяемых компонентов; снизить относительную погрешность стадий формирования пленки и определения тест-соединений; упростить методику нанесения пленок; снизить продолжительность стадии модификации электродов резонатора за счет сокращения времени сушки и увеличить число сорбций сенсора без обновления поверхности (табл. 4).

Предлагаемый способ парофазной модификации электродов ПКР может быть рекомендован для формирования равномерных пленочных покрытий спирто- и водорастворимых, низкомолекулярных сорбентов небиологической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кучменко Т. А.* Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: изд-во. Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.
2. *Холин Ю. В., Никитина Н. А., Пантелеймонов А. В. и др.* Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. Х.: Тимченко, 2008. 128 с.
3. *Киселев А. В., Яншин Я. И.* Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С. 256.
4. *Король А. Н.* Изучение фазового равновесия методом газовой хроматографии. Киев: Наукова думка, 1985. 201 с.
5. *Беспаятов С. М.* Предельно допустимые концентрации веществ. М.: Химия, 1982. 398 с.
6. *Кучменко Т. А., Коренман Я. И., Кочетова Ж. Ю. и др.* // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 8. С. 866—873.
7. *Егоров А. И., Казаченко В. П., Рогачев А. В.* // Журн. физ. химии, 2001. Т. 76. № 11. С. 2085—2089.
8. *Зяблов А. Н., Калач А. В., Максимов М. С. и др.* // Журн. Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 5. С. 869—874.
9. *Брук М. А., Павлов С. А.* Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990. 130 с.
10. *Штерн Ю. И.* // Журнал неорганический синтез и технологии неорганических производств. 2007. С. 546—549.
11. *Тушинский Л. И., Плохов А. В., Токарев А. О. и др.* Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий: уч. пособие для вузов. М.: Мир, 2004. 384 с.
12. *Малов В. В.* Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
13. *Орлов Ю. Г., Малов В. В.* Нелинейная теория пьезокварцевого микровзвешивания. Сборник научн. тр. Воронеж. технич. унив-та, 1986. С. 523—547.

Силина Юлия Евгеньевна — к.х.н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2359168, (906) 6707418, e-mail: mssila@yandex.ru

Silina Yalia E. — PhD (chemical sciences), associate professor of chemistry department, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2359168, (906) 6707418, e-mail: mssila@yandex.ru

Кучменко Татьяна Анатольевна — д.х.н., профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (473) 2550762, e-mail: tak@vgta.vrn.ru

Kuchmenko Tatyana A. — grand PhD (chemical sciences), professor, chief of physic and analytical chemistry chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (473) 2550762, e-mail: tak@vgta.vrn.ru

Коренман Яков Израильевич — д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Korenman Jacov I. — grand PhD (chemical sciences), professor of physic and analytical chemistry, Voronezh State University of Engineering Technologies; e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

ВЛИЯНИЕ 3d-МЕТАЛЛОВ НА КЛАСТЕРИЗАЦИЮ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ CuGaS₂ (Mn, Fe, Co)

© 2012 А. В. Тучин, Н. Н. Ефимов, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

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

Поступила в редакцию: 15.02.2011 г.

Аннотация. Методом теории функционала плотности проведены спин-поляризованные расчеты электронной структуры кластеров, образующихся в CuGaS₂, со структурой халькопирита при легировании Mn, Fe или Co. Установлено, что наиболее энергетически выгодно образование димеров 3d-металлов, связанных через анион халькогена. Энергия связи в кластерах для каждого из типов замещения растет в ряду от Mn к Co. Максимальный эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}} = 5.92 \mu_B$ имеет кластер с одинарным замещением Ga на Co, минимальный $\mu_{\text{эфф}} = 1.94 \mu_B / \text{Fe}$ — с одновременным замещением Ga и Cu на Fe.

Ключевые слова: спин, кластеры, магнитный момент, энергия кластеризации.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием спинтроники активно ведутся теоретические и практические исследования с целью поиска материалов, обеспечивающих эффективную поляризацию носителей заряда по спине [1—2]. Основной концепцией получения разбавленных магнитных полупроводников (РМП) является введение в диамагнитный полупроводниковый материал магнитной примеси, например 3d-металлов: Mn, Fe, Co, Cr и др. Особый интерес вызывают тройные алмазоподобные полупроводники A^IM^{III}X^{VI}₂ со структурой халькопирита, такие как CuGaS₂ и CuGaTe₂ [4—6]. Общим для многих тройных соединений на основе меди является то, что их структура остается стабильной в довольно широком диапазоне изменения состава, которое в некоторых случаях может составлять до нескольких процентов [7]. Известно возникновение суперпарамагнетизма в CuGaTe₂, легированного Fe [4, 5] и Mn [8], с образованием ферромагнитно упорядоченных кластеров из ионов 3d-металлов. Магнитные свойства зависят от того, какое положение займет легирующая примесь: Ga и/или Cu [3, 5]. В тройных алмазоподобных полупроводниках со структурой халькопирита вопрос о путях замещения атомами 3d-металлов катионных позиций до конца не изучен.

Целью работы является численное моделирование электронной структуры кластеров CuGaS₂ со структурой халькопирита, легированного Mn, Fe и

Co, определение энергетически выгодных позиций замещения, расчет эффективного магнитного момента и энергии связи в кластерах.

МЕТОД РАСЧЕТА

Решетку халькопирита можно построить из решетки сфалерита, удваивая элементарную ячейку вдоль одной из осей и размещая оба типа катионов A и M по узлам катионной подрешетки (рис. 1).

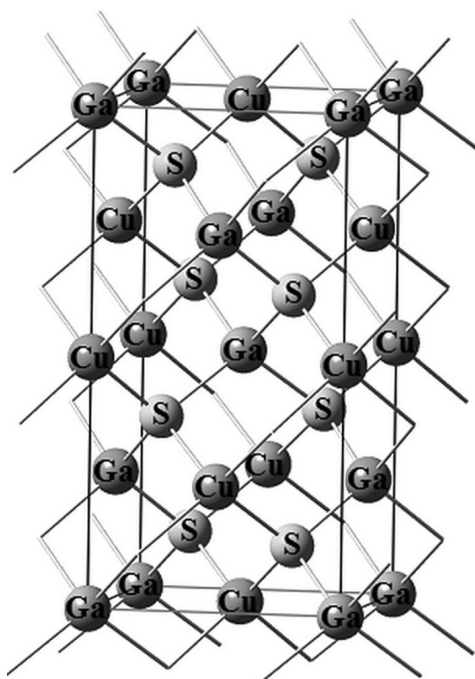


Рис. 1. Соединение CuGaS₂ со структурой халькопирита

Такая элементарная ячейка, содержащая 8 атомов, характеризуется тетраэдрическим искажением вдоль оси *c*. Параметры решетки CuGaS₂: *a* = *b* = 5.35, *c* = 10.48, CuGaTe₂ *a* = *b* = 5.994, *c* = 11.91 [7].

Большое число тяжелых элементов в элементарной ячейке затрудняет компьютерное моделирование электронной структуры соединений со структурой халькопирита. Численные расчеты подобных систем неэмпирическими методами требуют больших затрат памяти и машинного времени. Многие полуэмпирические методы применимы для моделирования структур, состоящих только из легких элементов. В настоящей работе использовано кластерное приближение, согласно которому выбирается фрагмент исследуемой системы, на ненасыщенные связи добавляются атомы водорода. Одним из наиболее широко применяемых методов расчета кластерных структур является метод теории функционала плотности.

В качестве основной исходной структуры выбран кластер Ga₃Cu₂S₈. Рассмотрены кластеры с одинарным и двойным замещением катионных позиций. MeGa₂Cu₂S₈ и Ga₃MeCuS₈ (Me = Mn, Fe, Co) представляют собой кластеры с одинарным замещением Ga или Cu. Существует два типа двойного замещения Ga. В первом атомы легирующей примеси связаны мостиками Me-S-Me, во втором образуют мостик Me-S-Cu-S-Me (Me = Mn, Fe, Co).

Обозначим данные кластеры как Me₂GaCu₂S₈ (I) и Me₂GaCu₂S₈ (II).

Спин-поляризованные расчеты полной энергии E_{tot} , энергии связи кластеров $E_{св}$ Me_{*x+y*}Ga_{*3-x*}Cu_{*2-y*}S₈ (*x* = 0, 1, 2; *y* = 0, 1; Me = Mn, Fe, Co) проводились в программном комплексе Gaussian03 методом DFT [11, 12] в приближении B3LYP с использованием валентно-расщепленного базиса 6-31(dp)G. Энергия кластеризации $E_{кл}$ рассчитывалась по формуле (1):

$$E_{кл} = [E_{tot}(Me_{x+y}Ga_{3-x}Cu_{2-y}S_8) - (x+y)E_{tot}(Me)] - [E_{tot}(Ga_3Cu_2S_8) - xE_{tot}(Ga) - yE_{tot}(Cu)] \quad (1)$$

где $E_{tot}(Me_{x+y}Ga_{3-x}Cu_{2-y}S_8)$ — полная энергия кластера, $E_{tot}(Me)$, $E_{tot}(Ga)$, $E_{tot}(Cu)$ — полная энергия 3d металла, Ga и Cu.

Расчеты проводились в интервале значений спиновой мультиплетности кластеров от 1 до 19 для систем с четным числом электронов и от 2 до 20 с нечетным.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Методом теории функционала плотности проведены численные расчеты полной энергии E_{tot} , энергии связи $E_{св}$ и кластеризации $E_{кл}$ для MeGa₂Cu₂S₈, Me₂GaCu₂S₈ (I), Me₂GaCu₂S₈ (II), Ga₃MeCuS₈, MeGa₂MeCuS₈ (Me = Mn, Fe, Co) (см. табл. 1). Полный электронный спин *S* основного состояния кластеров MnGa₂Cu₂S₈, FeGa₂Cu₂S₈ и

Таблица 1. Основное состояние магнитных кластеров CuGaS₂, с замещением катионных позиций на Mn, Fe или Co. (*S* — полный электронный спин, $E_{св}$ — энергия связи, $E_{кл}$ — энергия кластеризации, $\mu_{эфф}$ — эффективный магнитный момент, Me — легирующая примесь)

Me	Кластер	<i>S</i>	$E_{св}$, эВ	$E_{кл}$, эВ	$\mu_{эфф}$, μ_B/Me
Mn	MnGa ₂ Cu ₂ S ₈ H ₂₈	3/2	1.321	-0.1172	3.87
	Mn ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (I)	7/2	1.420	-0.2167	3.97
	Mn ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (II)	7/2	1.286	-0.0822	3.97
	MnGa ₂ MnCuS ₈ H ₂₈	7/2	1.284	-0.0802	3.97
Fe	FeGa ₂ Cu ₂ S ₈ H ₂₈	2	1.357	-0.1538	4.90
	Fe ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (I)	5/2	1.495	-0.2912	2.96
	Fe ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (II)	5/2	1.351	-0.1473	2.96
	FeGa ₂ FeCuS ₈ H ₂₈	3/2	1.325	-0.1212	1.94
Co	CoGa ₂ Cu ₂ S ₈ H ₂₈	5/2	1.367	-0.1685	5.92
	Co ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (I)	7/2	1.523	-0.3199	3.97
	Co ₂ GaCu ₂ S ₈ H ₂₈ (II)	5/2	1.375	-0.1741	2.96
	CoGa ₂ CoCuS ₈ H ₂₈	7/2	1.363	-0.1598	3.97

$\text{CoGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$ равен $3/2$, 2 и $5/2$. Энергии кластеризации, рассчитанные по формуле (1), принимают значения $E_{\text{кл}} = -0.117, -0.154, -0.169$ эВ, т.о. одинарное замещение Ga является энергетически выгодным при легировании Mn, Fe и Co, соответствующие энергии связи $E_{\text{св.}} = 1.321$ эВ, 1.357 и 1.367 эВ. Полный электронный спин и энергия связи в кластерах с одинарным замещением Ga на атом $3d$ -металла увеличивается в ряду от Mn к Co.

По результатам расчетов кластеры $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I) (Me = Mn, Fe, Co) с двойным замещением Ga имеют энергию кластеризации ниже, чем при одинарном. Энергия связи в кластерах $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II) (Me = Mn, Fe, Co) меньше, чем в $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I) $E_{\text{св.}} = 1.286, 1.351, 1.375$ эВ, а энергия кластеризация больше $E_{\text{кл}} = -0.082, -0.147, -0.174$ эВ. Двойное замещение Ga на Co по второму типу уменьшает спин кластера на единицу, по сравнению с замещением по первому типу. Эффективные магнитные моменты $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I) и $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II) (Me = Mn, Fe) равны $\mu_{\text{эфф}} = 3.97\mu_B / \text{Mn}$ и $2.96\mu_B / \text{Fe}$.

Замещение Cu на Mn, Fe или Co энергетически не выгодно, так как энергия кластеризации положительна и принимает значения $E_{\text{кл}} = 0.046, 0.039$ и 0.017 эВ. Однако одновременное замещение двух катионных позиций является энергетически выгодным. Соответствующие значения $E_{\text{кл}} = -0.080, -0.121$ и -0.160 эВ, энергии связи $E_{\text{св.}} = 1.284, 1.325$ и 1.363 , $S = 7/2, 3/2$ и $7/2$. Таким образом, величины спинов основного состояния кластеров $\text{MeGa}_2\text{MeCuS}_8$ и $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I) (Me = Mn, Co) совпадают. Одновременное замещение Ga и Cu на Fe

уменьшает спин кластера на 1 по сравнению с $\text{Fe}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I), что приводит к уменьшению эффективного магнитного момента до $1.94 \mu_B / \text{Fe}$.

На рис. 2—4 представлены зависимости энергии кластеризации $\text{MeGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$, $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I), $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II), $\text{Ga}_3\text{MeCuS}_8$, $\text{MeGa}_2\text{MeCuS}_8$ (Me = Mn, Fe, Co) от величины спина кластеров. Из представленных данных видно, что разность энергий кластеризации между $\text{MeGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$, $\text{Me}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II) и $\text{MeGa}_2\text{MeCuS}_8$ уменьшается в ряду от Mn к Co. В этой же последовательности происходит уменьшение $E_{\text{кл}}$ для каждого из типов одинарного и двойного замещения, что вызвано увеличением энергии связи по мере роста порядкового номера легирующего элемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом DFT B3LYP в базе 6-31(d,p)G исследованы процессы кластеризации в соединении CuGaS_2 со структурой халькопирита при легировании Mn, Fe и Co. Установлено, что в ряду атомов от Mn к Co происходит рост энергий связи кластеров для каждого из типов замещения и уменьшение разности энергий кластеризации кластеров с одинарным замещением Ga, двойным замещением Ga с образованием мостика Me-S-Cu-S-Me и одновременным замещением Ga и Cu. Конкурирующие процессы образования кластеров с различными значениями магнитного момента и близкими величинами энергий кластеризации могут приводить к немонотонному изменению магнитных свойств разбавленных магнитных полупроводников на основе тройных алмазоподобных полупроводников

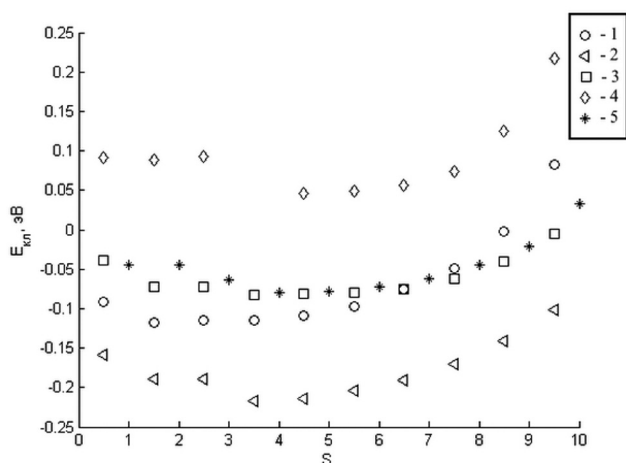


Рис. 2. Энергия кластеризации в CuGaS_2 при замещении катионных позиций на Mn в зависимости от величины полного электронного спина кластера: 1 — $\text{MnGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$; 2 — $\text{Mn}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I); 3 — $\text{Mn}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II); 4 — $\text{Ga}_3\text{MnCuS}_8$; 5 — $\text{MnGa}_2\text{MnCuS}_8$

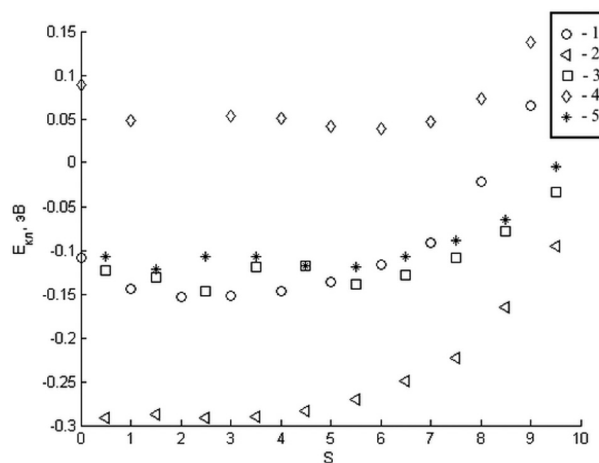


Рис. 3. Энергия кластеризации в CuGaS_2 при замещении катионных позиций на Fe в зависимости от величины полного электронного спина кластера: 1 — $\text{FeGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$; 2 — $\text{Fe}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I); 3 — $\text{Fe}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II); 4 — $\text{Ga}_3\text{FeCuS}_8$; 5 — $\text{FeGa}_2\text{FeCuS}_8$

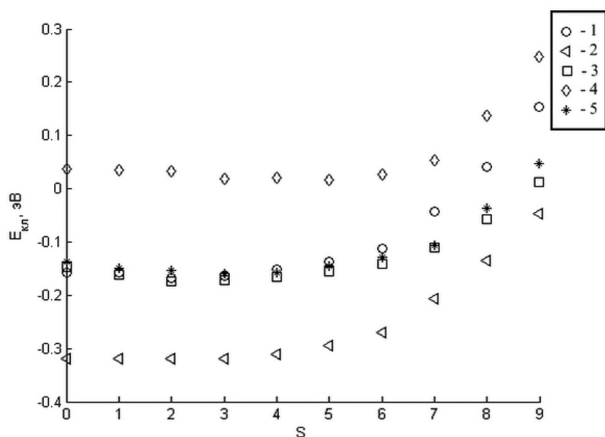


Рис. 4. Энергия кластеризации в CuGaS_2 , при замещении катионных позиций на Co в зависимости от величины полного электронного спина кластера: 1 — $\text{CoGa}_2\text{Cu}_2\text{S}_8$; 2 — $\text{Co}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (I); 3 — $\text{Co}_2\text{GaCu}_2\text{S}_8$ (II); 4 — $\text{Ga}_3\text{CoCuS}_8$; 5 — $\text{CoGa}_2\text{CoCuS}_8$

со структурой халькопирита с изменением концентрации примеси и температуры.

Из расчетов энергий кластеризации следует, что одинарное замещение Cu энергетически не выгодно. Одновременное замещение Cu и Ga понижает $E_{\text{кл}}$ до -0.080 , -0.121 и -0.160 эВ для $\text{Me} = \text{Mn}$, Fe и Co. Минимальную величину энергии кластеризации имеют кластеры с двойным замещением позиций Ga, связанных через анион халькогена. Соответствующие эффективные магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}} = 3.97\mu_B/\text{Mn}$, $2.96\mu_B/\text{Fe}$ и $3.97\mu_B/\text{Co}$. Максимальный и минимальный эффективные магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}} = 5.92\mu_B$ и $\mu_{\text{эфф}} = 1.94\mu_B/\text{Fe}$ имеют, со-

ответственно, кластеры с одинарным замещением Ga на Co и с двойным одновременным замещением катионных позиций на Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-8503.2010.3) и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кусраев Ю. Г. // УФН. 2010. Т. 180. Вып. 7. С. 759—773.
2. Захарченя Б. П., Корнев В. Л. // УФН. 2005. Т. 175. Вып. 6. С. 629—635.
3. Zhao Y.-J. and Zunger A. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 10. P. 104422(8).
4. Шабунина Г. Г., Ефимов Н. Н., Аминов Т. Г. // Хим. и Хим. Тех. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 62—65.
5. Ефимов Н. Н., Шабунина Г. Г., Битюцкая Л. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 47—52.
6. Тучин А. В., Ефимов Н. Н. // Материалы XII Международная конференция «Информатика: проблемы, методология, технологии». Воронеж, 2012. Т1. С. 402—404.
7. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Электронная структура и свойства полупроводников. Т 1./ Пер. с англ. под ред. Э. П. Домашевской. Воронеж: «Водолей», 2004. 982с.
8. Мурашов С. В., Яржемский В. Г., Нефедов В. И. // Журн. Неорг. Химии // 2007. Т. 52. Вып. 8. С. 1327—1331.
9. Кон В. // УФН. 2002. Т.173. Вып. 3. С.336—348.
10. Попл Джон А. // УФН. 2002. Т. 172. Вып. 3. С. 349—356.

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

Ефимов Николай Николаевич — аспирант, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

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

Бормонтов Евгений Николаевич — д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208633, e-mail: plphys@main.vsu.ru

Tuchin Andrew V. — post-graduate student, physic of semiconductor and microelectronics chair, Voronezh State University; tel.: (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Yefimov Nikolay N. — post-graduate student, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Bityutskaya Larisa A. — PhD (chemistry science), associate professor of physic of semiconductor and microelectronics chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru.

Bormontov Evgeniy N. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, head of physic of semiconductor and microelectronics chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208633, e-mail: plphys@main.vsu.ru

ВОДОРОДНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ И ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

© 2012 А. Н. Чуканов, А. А. Яковенко

Тульский государственный университет, пр-т. Ленина 92, 300600 Тула, Россия

Поступила в редакцию: 20.09.2010 г.

Аннотация. На основе комплексного анализа неупругих эффектов внутреннего трения (Снука, водородного максимума Снука-Кестера, деструкционного эффекта) оценили влияние водородсодержащих сред и роль водорода в развитии деградации и накоплении поврежденности малоуглеродистых сталей. Изучение диффузионной подвижности водорода методом внутреннего трения позволило фиксировать процессы диффузии и молекуляции водорода, ведущие к зарождению и росту микротрещин.

Ключевые слова: углеродистые стали, электролитическое насыщение водородом, деградация, коррозионная повреждаемость, внутреннее трение, температурные зависимости.

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные изделия, узлы и агрегаты, элементы конструкций, как правило, работают в агрессивных водородсодержащих средах (коррозионных, эрозионных). Водород, проникая в металл изделия и абсорбируясь в нем, изменяет химический состав, структуру, а также перераспределяет поля внутренних напряжений. Эти процессы, обобщенные термином «деградация», подготавливают и стимулируют развитие микронесплошностей различного масштабного уровня [1—5].

Перспективным методом, измерения диффузионных характеристик водорода, а также параметров суб- и микроструктуры в ходе развития деградации и деструкции является метод *внутреннего трения* (ВТ).

На температурных зависимостях ВТ (ТЗВТ) фиксируют комплекс неупругих эффектов (НЭ), максимумов, отражающих изменение фазового состава, морфологии фаз, процессы перераспределения растворенных и собственных атомов, формирование суб- и микронесплошностей. Принципиальное преимущество ВТ в фиксации перечисленных процессов на самых ранних этапах деградации [6, 7].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В ходе развития деградации и деструкции сталей, подвергнутых наводороживанию, на ТЗВТ в диапазоне $-100...200$ °С фиксируют следующие неупругие эффекты: водородный максимум Сну-

ка — Кестера (СК(Н)), максимум Снука, а также специфический деструкционный максимум (Д), имеющий место в поврежденных образцах. Наблюдаемый водородный максимум Снука-Кестера обусловлен диффузией под напряжением атомов водорода вблизи неподвижных атомов кислорода или азота в сталях с ОЦК решеткой. Эффект Снука — следствие упорядочения под напряжением примесей внедрения (атомов азота и углерода) в α -Fe [1]. Появление деструкционного максимума на ТЗВТ связано с изменением дислокационной динамики у структурных дефектов и дефектов поврежденности (микротрещин) [5].

Цель исследования: изучение влияния коррозионного воздействия (насыщения водородом) на развитие деградации и повреждаемости с помощью метода внутреннего трения.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования: образцы углеродистой стали 20 и стали марки Ст 3 ($l=200$ мм, $d=8$ мм). Коррозионное воздействие имитировали электролитическим насыщением водородом (катодная поляризация в растворе H_2SO_4 [4]). Интенсивность воздействия варьировали длительностью насыщения ($1...30$ часов) при плотности тока $j=150$ А/м². Стимуляторы — тиомочевина и роданистый аммоний [4].

Анализировали комплекс параметров НЭ ВТ, полученных в диапазоне от -100 до 200 °С при

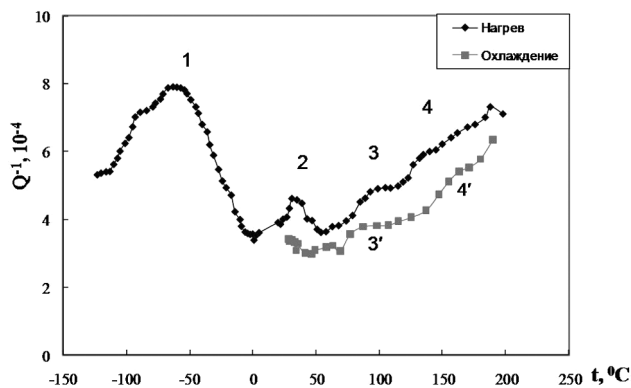


Рис. 1. ТЗВТ наводороженной стали Ст 3 ($j = 150 \text{ А/м}^2$, $\tau = 25 \text{ ч}$)

среднечастотных (резонансные изгибные колебания $f \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) измерениях амплитудных и температурных зависимостей ВТ (АЗВТ и ТЗВТ) (ГОСТ 25156-82). Скорость нагрева 2 град./мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На ТЗВТ фиксировали ряд максимумов ВТ (рис. 1): 1 — водородный максимум Снука — Кестера (С-К), 2, 3 — деструкционные максимумы (Д), 4 — максимум Снука (Сн).

Компьютерный анализ максимума 1 позволил выявить два образующих его пика 1А ($T_m = -89,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_m^{-1} = 1,38 \cdot 10^{-4}$, $H = 11,4 \text{ кДж/моль}$) и 1В ($T_m = -54,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_m^{-1} = 3,58 \cdot 10^{-4}$, $H = 23,4 \text{ кДж/моль}$). Сложный характер максимума 1 объясняется взаимодействием одиночных атомов водорода (максимум СК_н(а)) и их парных комплексов (СК_н(м)) с геометрическими перегибами на невинтовых дислокациях. Деструкционные максимумы 2 и 3 отражают образование перегибов с винтовой ориентацией (s-типа) (максимум 2) и перегибов с винто-

вой и краевой ориентацией (e-типа) (максимум 3) на дислокациях, расположенных в локальных зонах концентраций напряжений вблизи вершин микротрещин. Анализировали зависимости параметров перечисленных максимумов от длительности электролитического наводороживания (рис. 2, 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Развитие деградации и накопление поврежденности оценивали комплексно по параметрам НЭ ВТ. Вместе с процессами накопления поврежденности в материале происходят деградиционные процессы: перераспределение углерода, взаимодействие атомов внедрения с дислокациями; о которых судим по изменению параметров максимумов Снука, водородного максимума Снука-Кестера, а также по изменению фона ВТ и АЗВТ.

При увеличении длительности наводороживания растет высота максимума СК(Н), что объясняли диффузией атомов водорода в область максимальных трехосных напряжений как следствие градиента химического потенциала. Процесс диффузии атомов водорода протекает до выравнивания химического потенциала во всех областях системы, о чем свидетельствует стабилизация процесса при длительности наводороживания более 15 часов (рис. 2).

Рост величины деструкционного максимума ВТ (рис. 3) объясняется как повышением плотности дислокаций, так и повышением количества дефектов поврежденности в процессе увеличения длительности наводороживания. Уменьшение высоты деструкционного максимума обусловлено формированием перегибов s-типа после 15 часов наводороживания можно связать с тем, что

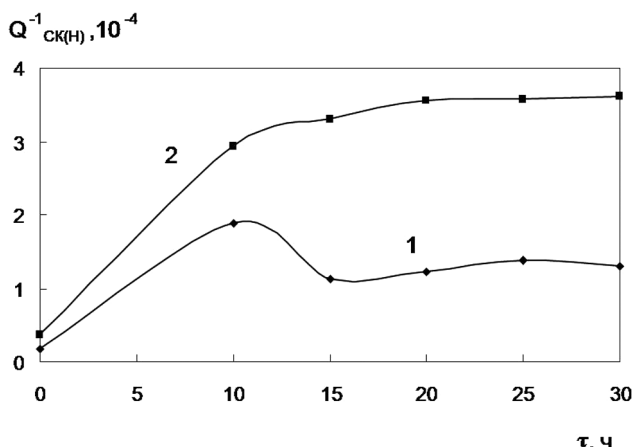


Рис. 2. Зависимость высоты водородного (1 — СК_н(а), 2 — СК_н(м)) максимума Снука-Кестера от времени наводороживания для стали Ст 3 ($j = 150 \text{ А/м}^2$)

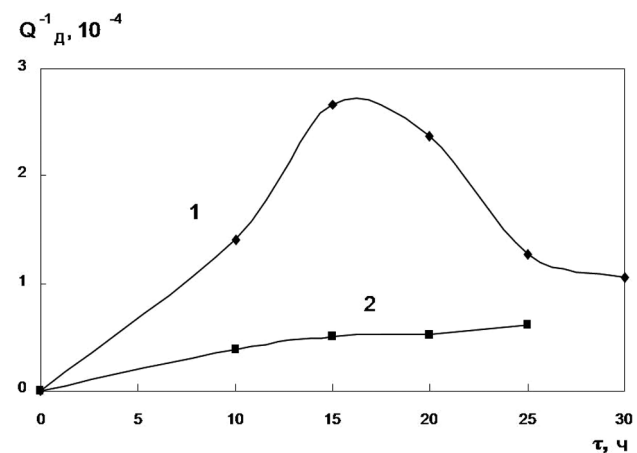


Рис. 3. Зависимость высот деструкционных максимумов (1 — Д(s), 2 — Д(e)) от времени наводороживания для стали Ст 3 ($j = 150 \text{ А/м}^2$)

при насыщении металла водородом возникающие локальные микронапряжения по достижению критического состояния быстро релаксируют за счет образования большого количества субмикротрещин. Максимум $D(s)$ характеризуется более низкой энергией активации и, соответственно, является более вероятным процессом, чем максимум $D(e)$.

Зависимость изменения высоты максимума Снука (рис. 4) подтверждает предположение об образовании углеводородов в результате электролитического наводороживания.

ВЫВОДЫ

Анализ полученных результатов показал, что длительность электролитического наводороживания образцов стали Ст 3 до 15 часов ($j=150 \text{ А/м}^2$) характеризуется интенсивным проникновением водорода в металл (рис. 2), повышением как плотности дислокаций, так и повышением количества дефектов поврежденности, интенсивным ростом плотности микротрещин (рис. 3, 6, 7).

Увеличение фона ВТ (рис. 5) связано с эффектом развития микродеформации при наводороживании, вызванного высоким давлением молекулярного водорода в трещинах.

Микроскопический анализ, выполненный в работе [3] на наводороженных образцах стали Ст 3 (рис. 8), подтверждает последовательность развития процесса накопления поврежденности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты подтвердили предположение о наличии диффузии атомов водорода к постоянно присутствующим технологическим трещинам и последующую молезазию в них. Контроль за параметрами дислокационно-примесного взаимодействия и изменением дислокационной динамики в окрестностях эволюционирующих микротрещин позволил фиксировать диффузию и молезазию водорода, а также структурные последствия этих процессов. Таким образом, анализ спектра ВТ позволяет эффективно изучать развитие деградации и деструкции в сталях, содержащих водород.

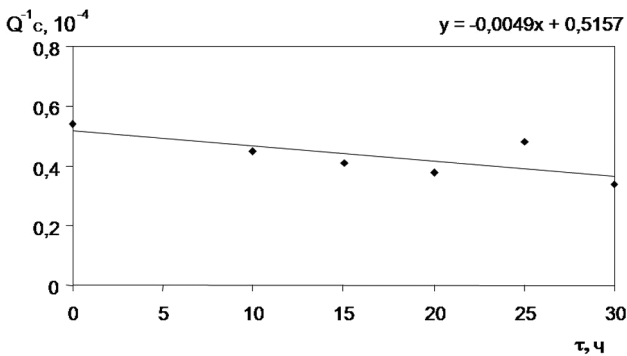


Рис. 4. Зависимость высоты максимума Снука от времени наводороживания для стали Ст 3 ($j=150 \text{ А/м}^2$)

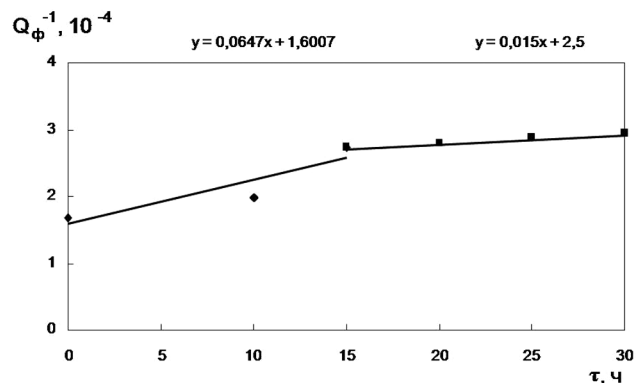


Рис. 5. Зависимость изменения фона внутреннего трения от времени наводороживания для стали Ст3 ($j=150 \text{ А/м}^2$)

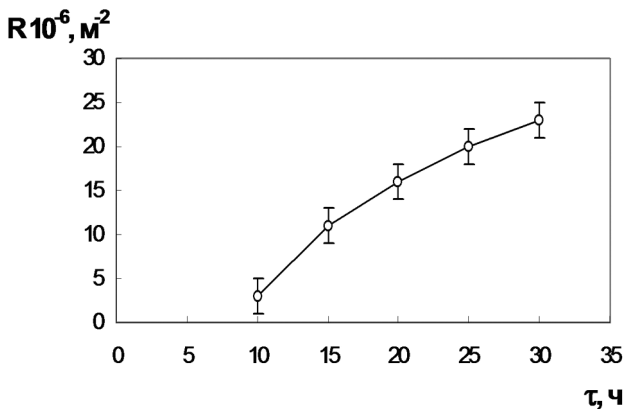


Рис. 6. Зависимость плотности микротрещин от длительности наводороживания для образцов стали марки Ст3 [3]

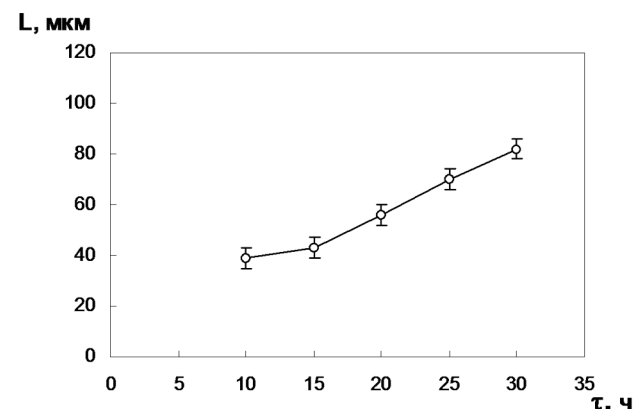


Рис. 7. Зависимость средних длин микротрещин от длительности наводороживания для образцов стали марки Ст3 [3]

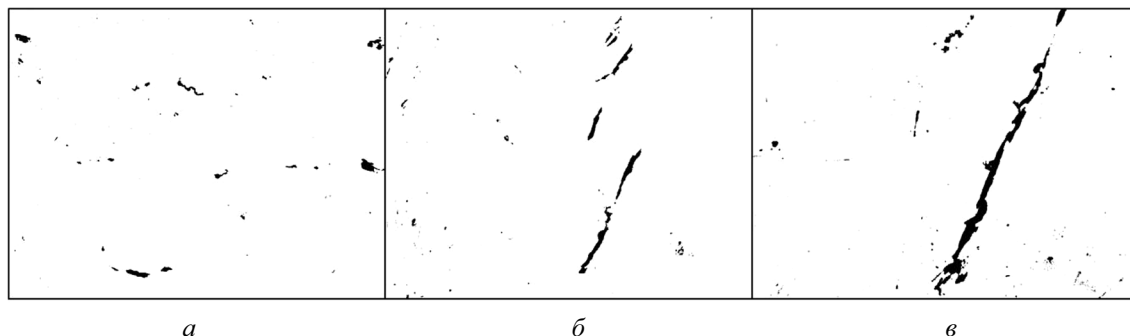


Рис. 8. Развитие дефектов поврежденности в стали Ст 3 при электролитическом наводороживании, $\times 500$ [3]: *a* — $\tau = 10$ час, *б* — $\tau = 20$ ч, *с* — $\tau = 30$ час

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блантер М. С., Головин И. С., Головин С.А. и др. Механическая спектроскопия металлических материалов. М.: МИА, 1994. 256 с.
2. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В. // Вестник Тамбовского университета. Тамбов. 1998. Т. 3. Вып. 3. С. 315—318.
3. Муравлева Л. В. Диссертация... канд. тех. наук. Тула: ТПИ.
4. Извольский В. В., Сергеев Н. Н. Коррозионное растрескивание и водородное охрупчивание арматурных

сталей железобетона повышенной и высокой прочности. Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та, 2001. 163 с.

5. Чуканов А. Н. Физико-механические закономерности формирования предельного состояния и развития локального разрушения в металлических материалах // Автореферат диссертации... докт. техн. наук. Тула: ТулГУ, 2001. 39 с.

6. Чуканов А. Н., Яковенко А. А., Пуханова И. В. // DFM2006/Book of articles. Moscow: Interkontakt Nauka, 2006. P. 82—84.

7. Чуканов А. Н., Яковенко А. А. // Известия ТулГУ. Серия: Естественные науки. 2010. № 1. С. 13—20.

Чуканов Александр Николаевич — д.т.н., профессор, кафедра физики, Тульский государственный университет; тел.: (4782) 332442, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Chukanov Alexander N. — grand PhD (technical science), professor, department of physics, Tula State University; tel.: (4782) 332442, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Яковенко Александра Александровна — аспирант, кафедра физики, Тульский государственный университет; тел.: (4782) 332442, e-mail: AlexYakovenk@gmail.com

Yakovenko Alexandra A. — post-graduate, department of physics, Tula State University; tel.: (4782) 332442, e-mail: AlexYakovenk@gmail.com

ДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2012 В. В. Экилик, К.С. Тихомирова, А. Г. Бережная

Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Поступила в редакцию: 17.03.2012 г.

Аннотация. При помощи поляризационных, потенциостатических и гальваностатических измерений исследовано анодное поведение свинца в 0,1 М и 1 М растворах Na_2SO_4 с добавками 9-аминоакридина, бензотриазола, 8-хинолинола, олеата и пальмитата калия. Установлена природа анодных и катодных пиков на поляризационных кривых, в том числе с органическими добавками. Получена информация о влиянии потенциала, характера растворения, концентрации сульфата и добавок на эффективность ингибирования. Сопоставлены результаты измерений в растворах добавок с сульфатом и без него.

Ключевые слова: анодное растворение, ингибирование, стимулирование, свинец, оксидная и солевая пассивация, депассивация, репассивация.

ВВЕДЕНИЕ

В зависимости от рН, анионного состава раствора и потенциала на поверхности свинца возможно образование пленок различного состава. Анодное растворение исследовано в условиях солевой пассивации в кислых [1—3] и близких к нейтральным [4—6] средах, а также при оксидно-гидроксидной пассивации в щелочных и боратных буферных растворах [7, 8]. В ряде случаев рассматривается совместное или последовательное образование оксидов и труднорастворимых солей [9—16]. Отмечается зависимость скорости от концентрации анионов при отсутствии ее от рН [3,4]. Доказано, что процесс обычно протекает с диффузионным контролем, который с увеличением поляризации может меняться на диффузионно-кинетический [2, 5, 6, 10, 12, 17]. В сульфатных средах рост слоя PbSO_4 происходит на его границе с $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ [17]. Представлялось целесообразным исследовать возможность участия в процессе других основных солей с учетом изменения рН в ходе эксперимента и привлечением диаграммы Пурбе [18]. Поскольку сведения о влиянии на пассивацию [19, 20] и локальную депассивацию [8, 21] свинца неорганических [8, 20, 21] и органических [19] добавок во всех средах весьма ограничены, рассмотрим эффекты некоторых органических соединений в менее и более концентрированном растворе Na_2SO_4 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрод с рабочей поверхностью в виде диска площадью $0,2 \text{ см}^2$, армированный в отвержденную эпоксидную смолу, обрабатывали венской известью, промывали дистиллированной водой, сушили и полировали на фильтровальной бумаге. Непосредственно перед измерениями электрод катодно активировали 15 мин плотностью тока $i_k = 100 \text{ А/м}^2$ в рабочем растворе при одновременном барботировании электролитического водорода.

Поляризационные, гальваностатические и потенциостатические измерения проводили при помощи потенциостата ПИ-50.1 в трехэлектродной термостатированной ($25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) ячейке с разделенным стеклянным фильтром католизом и анолизом. Поляризационные кривые прямого хода в направлении увеличения потенциала E от -1 В до 0 В и обратного хода снимали при ступенчатом изменении E с шагом 20 мВ и выдержкой 1 мин . В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М, относительно которого приводили значения E . В приэлектродном слое рН определяли с помощью микросурьмяного электрода.

В качестве добавок использовали известные ингибиторы коррозии других металлов в нейтральных средах: 1,2,3-бензотриазол (БТА) и олеат калия (ОК); реактив на Pb^{2+} 8-хинолинол (Х) и хорошо зарекомендовавший себя в наших предыдущих

Таблица 1. Зависимость pH_p от природы равновесных пар и $C_{Na_2SO_4}$ (моль/л)

Равновесная пара	$C_{Na_2SO_4}$	pH_p	$C_{Na_2SO_4}$	pH_p
PbO / $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	1	14,6	0,1	14,3
$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ / PbO·PbSO ₄		11,4		11,1
PbO·PbSO ₄ / PbSO ₄		7,4		7,1

исследованиях 9-аминоакридин (АА). Концентрации добавок выбирали с учетом их растворимости и обеспечения наибольшего эффекта. Для выяснения роли двойной связи в олеат-анионе сопоставляли его эффект с пальмитатом калия (ПК). Действие добавок оценивали коэффициентом торможения $\gamma = i/i_d$ и изменением характеристических потенциалов $\Delta E = E_d - E$, где i — плотность тока, а индекс «д» означает наличие в растворе добавки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные кривые в отсутствие добавок (рис. 1) описывают смену процессов пассивации, депассивации и репассивации за счет преобразования пленок. Этому способствует увеличение pH_s приэлектродного слоя до 14 при предварительной катодной активации электрода и снятии катодной кривой, а также уменьшение pH при анодной поляризации. Информация о составе устойчивых фаз получена из диаграммы Пурбе $E - pH$ для свинца в растворе сульфата [18]. В этой же работе состав

фаз подтвержден лазерной спектроскопией Рамана и рентгенодифракционным анализом.

Равновесные pH_p приведены в табл. 1. При $pH > pH_p$ в указанных парах устойчива левая фаза, а при $pH < pH_p$ — правая, что позволяет прогнозировать изменение состава пленки при снятии анодной кривой (рис. 1). Получение PbO или Pb(OH)₂ возможно только при катодной поляризации, когда pH_s достигает 14. После потенциала коррозии $E_{кор}$ (pH_s 13) наиболее вероятно образование $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ до E_1 (pH_s 9), после которого резко снижается наклон кривой. Следующий участок отражает пассивное растворение свинца со скоростью $i_{пп}$ в условиях образования PbO·PbSO₄ до депассивации при $E_{дп}$ (pH_s 6). Затем происходит солевая репассивация с образованием PbSO₄, завершающаяся при $E_{рп}$. Между этими потенциалами реализуется анодный пик с координатами $E_{ап}$ и $i_{ап}$. Значения $i_{пп}$ в пассивном состоянии до $E_{ап}$ и после него почти не различаются, что согласуется с данными [18] о более высокой пассивирующей способности PbSO₄ по сравнению с PbO·PbSO₄. Увеличение $C_{Na_2SO_4}$ сопровождается снижением характеристических потенциалов и ростом характеристических плотностей тока (рис. 1). Это может свидетельствовать о совмещении активирующего и репассивирующего эффектов сульфат-анионов, соотношение между которыми зависит от E и pH_s .

В согласии с трехступенчатой схемой солевой пассивации свинца на поляризационной кривой обратного хода наблюдаются три катодных пика (рис. 1). Соответственно на катодных хронопотенциограммах, полученных после достижения конечных потенциалов $E_{пк}$, больших $E_{ап}$ или находящихся на поляризационных кривых обратного хода, реализуются три задержки потенциала (табл. 2). Поскольку наиболее отрицательный третий катодный пик и соответствующая задержка E наблюдается только при $E_{пк} > E_{ап}$, его можно отнести к восстановлению PbSO₄. Исходя из этого, с учетом диаграммы Пурбе можно полагать, что второй и первый катодный пик и соответствующие задерж-

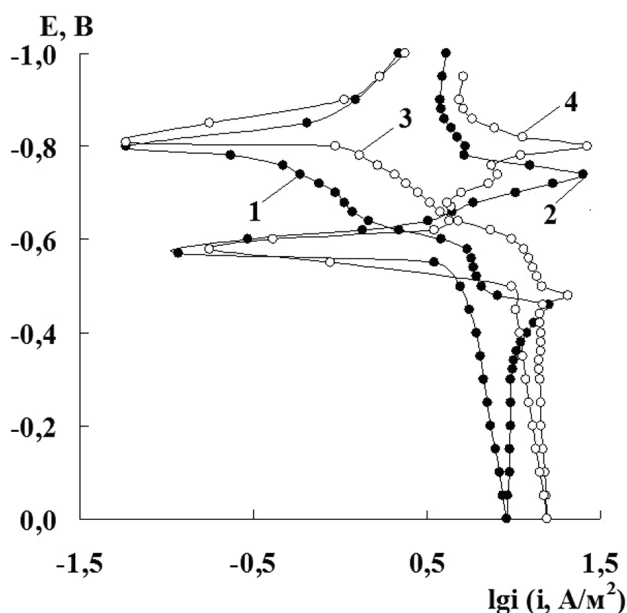


Рис. 1. Поляризационные кривые прямого (1,3) и обратного (2,4) хода в 0,1 М (1, 2) и 1 М (3,4) растворах Na_2SO_4

ки E , скорее всего, отвечают восстановлению $PbO \cdot PbSO_4$ и $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$. При переходе от кривой прямого хода к обратному почти не меняется количество $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$, но несколько увеличивается содержание $PbO \cdot PbSO_4$ и особенно $PbSO_4$ (табл. 2).

Значение бестокового потенциала $E_{i=0}$ на кривой обратного хода, равное $-0,57$ В, близко к равновесному потенциалу сульфатсвинцового электрода, который в 1 М и 0,1 М растворах Na_2SO_4 составляет соответственно $-0,56$ В и $-0,53$ В. Следовательно, в отличие от кривой прямого хода, где $E_{i=0}$ отвечает коррозии свинца, на кривой обратного хода, здесь он преимущественно характеризует равновесие между свинцом и его сульфатом. Это в большей степени относится к 1 М раствору, где сульфат преобладает в пленке (рис. 1).

Уменьшение $C_{Na_2SO_4}$, затрудняя депассивацию и в большей степени репассивацию, изменяет соот-

ношение между содержанием в пленке нормальной к основной соли (рис. 1). Ранее подобное было обнаружено при коррозии с ростом температуры [18].

На анодной поляризационной кривой прямого хода в 1 М растворе сульфата со всеми исследованными добавками пропадает деление на первый и второй участки до $E_{ан}$, но сохраняется основной анодный пик (рис. 2). Добавки уменьшают $E_{ан}$, увеличивают $E_{рп}$ и делают основной анодный пик более четко выраженным. Это указывает, что добавки несколько снижают стойкость пассивного свинца к депассивации и способность к репассивации. Однако они существенно тормозят растворение при всех анодных потенциалах, в том числе при инверсии поляризации (табл. 3).

Действие добавок зависит от их природы. При этом может меняться не только величина эффекта, но и вид поляризационной кривой по сравнению с чистым раствором (рис. 2а). Наименьшее измене-

Таблица 2. Основные характеристики катодных хронопотенциограмм, снятых после анодных поляризационных кривых до $E = E_{пк}$ в 1 М растворе Na_2SO_4

$E_{пк}$	$-E_{s,1}$	$-q_1$	$-E_{s,2}$	$-q_2$	$-E_{s,3}$	$-q_3$
$-0,52$	0,64	0,14	0,90	0,21	—	—
0,0	0,58	1,48	0,92	0,94	1,03	15,7
$-0,3^*$	0,62	1,65	0,92	1,02	1,03	25,0
$E_{кор}^*$	0,62	1,40	0,90	1,10	1,00	34,2

Примечания: q — удельный заряд, отвечающий потенциалу задержки E_s . Здесь и далее значения E даны в В, q — в $кКл/м^2$, со звездочкой приведены E на кривой обратного хода.

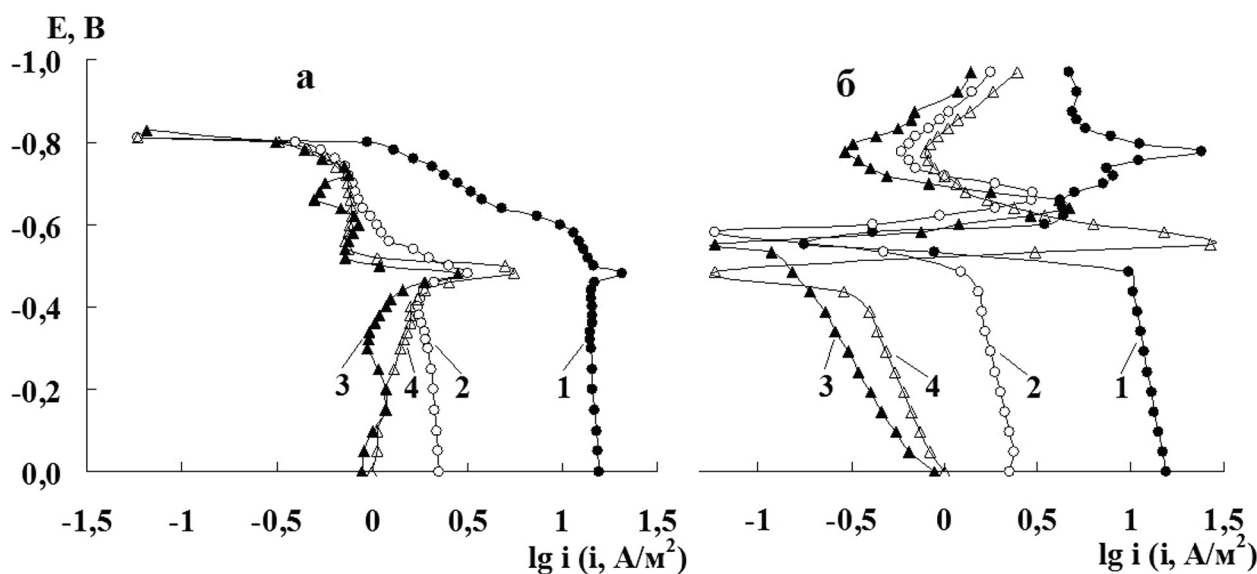


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые прямого (а) и обратного (б) хода. Здесь и на рис. 3, 4 кривые относятся к чистым 1 М растворам Na_2SO_4 (1) и с добавками АА (0,6 ммоль/л) (2), ОК (20 ммоль/л) (3) и БТА (10 ммоль/л) (4)

Таблица 3. Действие добавок на поляризационную кривую в 1 М растворе Na₂SO₄

Добавка	$\gamma (E=-0,7)$	$\gamma (E=-0,56)$	$\Delta E_{\text{дп}}$	$\Delta E_{\text{рп}}$	$\gamma_{\text{ан}}$	$\gamma (E=0)$	$\gamma (E^*=-0,3)$
АА	3,1	9,9	-0,06	0,02	6,0	6,3	6,9
БТА	3,2	17,0	-0,04	0,04	3,4	15,6	24,1
ОК	3,1	16,2	-0,02	0,04	6,8	17,7	38,1

Примечания: здесь и далее индексы у γ и i совпадают. Добавки практически не изменяют $E_{\text{кор}}$ и $E_{\text{ан}}$. Концентрации добавок здесь и табл. 4—7 указаны в подписи к рис. 2.

ние наблюдается в растворе с 9-аминокридином, где γ мало зависит от потенциала, и не возникают дополнительные анодные пики. Введение в раствор бензотриазола приводит к появлению дополнительного размытого пика с $E_{\text{ан}} = -0,63$ В и существенному увеличению γ с ростом E , которое имеет место и при $E > E_{\text{рп}}$. В растворах олеата число пиков увеличивается до четырех. Это может быть связано с изменением состава пленок, тем более что растворимость олеата свинца существенно меньше, чем сульфата. Более детально этот вопрос рассмотрен ниже.

Катодные поляризационные кривые обратного хода (рис. 2б) имеют только один четко выраженный пик вблизи потенциала восстановления $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что может свидетельствовать о существенном уменьшении в пленке содержания PbSO_4 за счет торможения растворения при репассивации. Дополнительные сведения получены при помощи катодных хронопотенциограмм, снятых после анодных поляризационных кривых до $E_{\text{нк}}$. В отличие от поляризационных кривых обратного хода, где третий пик практически не обнаруживается, на хронопотенциограммах при $E_{\text{нк}} > E_{\text{ан}}$ ре-

лизуются две задержки потенциала (рис. 3). При $E_{\text{нк}} < E_{\text{ан}}$ все добавки уменьшают количество $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на поверхности, а при $E_{\text{нк}} > E_{\text{ан}}$ и на кривой обратного хода это действие сохраняет только олеат. Однако при $E_{\text{нк}} > E_{\text{ан}}$ добавки эффективно сокращают третью задержку E , т. е. количество PbSO_4 . Поскольку $\gamma_{\text{q,3}} \gg \gamma_{\text{q,1}}$, соотношение между содержанием $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и PbSO_4 меняется на обратное (табл. 4).

Добавки влияют также на вид хроноамперограмм при $E=0$ (рис. 4). В чистом растворе сульфата согласно модели [22] наряду с токами растворения, описываемыми уравнением (1), которое характерно для нестационарной диффузии и пассивации [22—25], наблюдаются токи фазообразования $i_{\text{ф}}$. Их зависимость от времени τ имеет вид кривой с максимумом [16]. С добавками $i_{\text{ф}}$ не обнаружены, а прямые с коэффициентами корреляции $R=0,998$ — $0,999$ описываются уравнением (2), которое является аналогом (1) со смещенной на индукционный период τ_0 начальной точкой. Значение τ_0 для АА составляет около 5 с, а для БТА и ОК $\tau_0 < 1$ с, т. е. их зависимость $i_{\text{а}}$ от τ практически описывается уравнением (1).

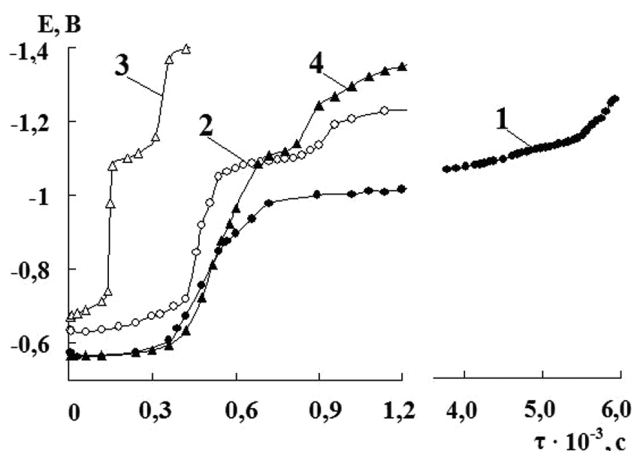


Рис. 3. Катодные хронопотенциограммы, снятые при $i_{\text{к}} = 3,3 \text{ A/m}^2$ после анодных поляризационных кривых до $E_{\text{нк}} = 0 \text{ В}$

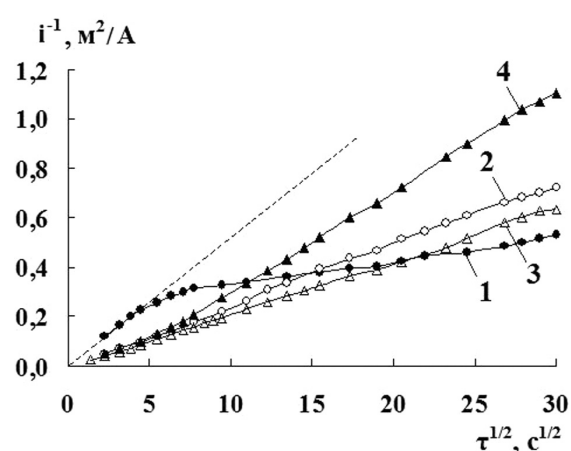


Рис. 4. Анодные хроноамперограммы при $E=0 \text{ В}$

$$i_a^{-1} = \alpha_1^{-1} \tau^{1/2} \quad (1)$$

$$i_a^{-1} = \alpha_2^{-1} (\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2}), \quad (2)$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты, зависящие, в частности, от E и эффективного коэффициента диффузии, не меняющегося во времени.

Катодные хронопотенциограммы, снятые после анодных хроноамперограмм в растворах с добавками, также обнаруживают наличие первого и третьего E_3 (табл. 5).

Сопоставление табл. 3 и рис. 2, 4 свидетельствует о существенном влиянии режима на действие добавок. При поляризационных измерениях, когда процессы пассивации, депассивации и репассивации протекают последовательно во времени, добавки тормозят процесс, хотя и препятствуют формированию солевой пленки. Поэтому значения γ при $E_{ан}$ несколько снижаются. В согласии с этим при потенциостатических измерениях на первом

этапе добавки ускоряют растворение, а затем тормозят. Судя по удельным зарядам $q_{хар}$ за время снятия хроноамперограмм, которые в чистом растворе и с БТА, ОК и АА равны соответственно 2,4; 2,0; 2,7 и 2,4 кКл/м², добавки практически не меняют средней скорости растворения. Поэтому они почти перестают действовать на массу пленок, то есть на Σq , и на долю тока, пошедшего на образование пленки $\Sigma q/q_{хар}$ (табл. 5). Последнее утверждение основано на том, что катодные поляризационные кривые прямого и обратного хода в растворах с добавками при $E < -0,9$ В практически совпадают и, следовательно, пленки при катодной поляризации восстанавливаются полностью.

В чистом 0,1 М растворе сульфата натрия по сравнению с 1 М уменьшаются характеристические токи, но увеличиваются потенциалы (рис. 1), а добавки более существенно влияют на первые, часто не меняя вида анодной кривой (рис. 5, 6). Как и в

Таблица 4. Основные характеристики катодных хронопотенциограмм, снятых после анодных поляризационных кривых до $E = E_{пк}$ в 1 М растворе Na₂SO₄

$-E_{пк}$	Добавка	$-E_{3,1}$	$-q_1$	$\gamma_{q,1}$	$-E_{3,3}$	$-q_3$	$\gamma_{q,3}$
0,52	АА	0,64	0,04	3,5	—	—	—
То же	БТА	0,70	0,01	14	—	—	—
«	ОК	0,66	0,08	1,7	—	—	—
0	АА	0,64	1,44	1,0	1,10	1,00	15,7
То же	БТА	0,57	1,40	1,0	1,10	0,40	39,2
«	ОК	0,65	0,47	3,1	1,10	0,43	36,5
-0,30*	АА	0,60	1,65	1,0	0,85	1,70	14,7
То же	БТА	0,55	1,70	1,0	0,85	0,59	42,4
«	ОК	0,64	0,83	2,0	1,00	0,56	44,6

Примечание: γ_q — аналог коэффициента торможения, который показывает, во сколько раз добавка уменьшает q .

Таблица 5. Основные характеристики катодных хронопотенциограмм, снятых после анодных хроноамперограмм при $E = 0$ В в 1 М растворе Na₂SO₄

Добавка	$-E_{3,1}$	$-q_1$	$-E_{3,2}$	$-q_2$	$-E_{3,3}$	$-q_3$	$-\Sigma q$	$\Sigma q/q_{хар}$
Без добавки	0,58	0,59	0,68	0,46	0,88	0,35	1,40	0,41
АА	0,60	0,67	—	—	0,86	0,50	1,17	0,53
БТА	0,58	0,89	—	—	0,88	0,52	1,41	0,53
ОК	0,64	0,55	—	—	0,88	0,57	1,12	0,48

1 М растворах, наиболее простую концентрационную зависимость защитного эффекта дает 9-аминоакридин, для которого значения γ обычно увеличиваются с концентрацией и практически выходят на предел, что характерно для адсорбционных ингибиторов. Однако на анодных кривых прямого (табл. 6) и обратного (табл. 7) хода происходит скачкообразное изменение γ в интервале C от 0,05 до 0,1 ммоль/л, особенно существенное при $E > E_{ан}$. С учетом решающей роли в пассивации, а точнее в репассивации образующейся соли можно полагать, что действие аминоакридина как поверхностно-активного вещества преимущественно проявляется

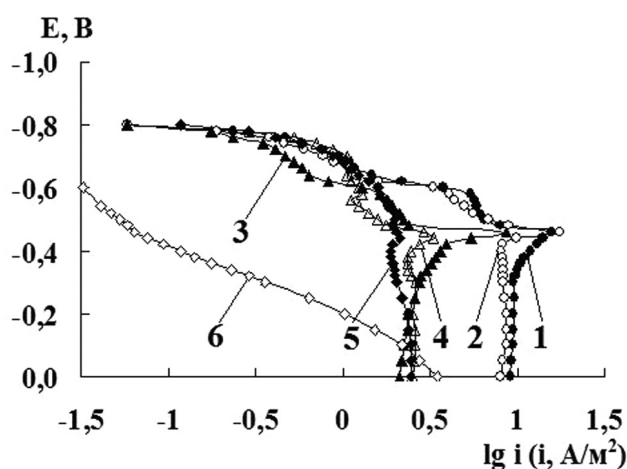


Рис 5. Анодные поляризационные кривые прямого хода в чистых 0,1 М растворах Na_2SO_4 (1) и с добавкой 9-аминоакридина при C_d , ммоль/л: 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,5 (5), а также при $C_d=0,5$ ммоль/л в растворе без Na_2SO_4 (6)

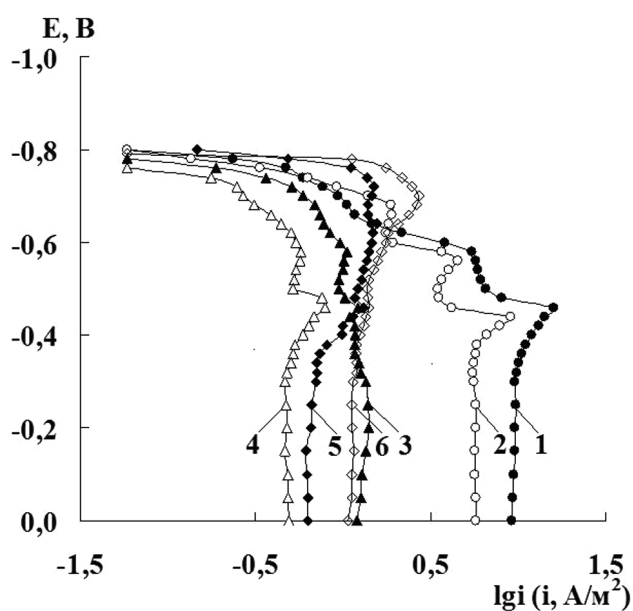


Рис 6. Анодные поляризационные кривые прямого хода в чистых 0,1 М растворах Na_2SO_4 (1) и с добавкой олеата калия при C_d , ммоль/л: 0,3 (2); 1 (3); 3 (4); 10 (5) и 20 (6)

ся в изменении структуры и соответственно защитных свойств пленки. Поскольку 9-аминоакридин является комплексообразователем, он способен при некоторых концентрациях и потенциалах до пассивации несколько стимулировать растворение (рис. 5). Судя по виду анодных кривых, эти же факторы в значительной степени определяют защитное действие бензотриазола и 8-хинолинола. Однако у второго по сравнению с аминоакридином более четко выражены экстремальные зависимости γ от C_d (табл. 6).

Добавки с поверхностно-активным анионом: ОК и ПК — по характеру действия несколько отличаются от N-гетероциклических соединений. Олеат существенно эффективнее пальмитата практически при всех E (табл. 6). Это обусловлено его большей поверхностной активностью за счет наличия двойной связи и существенно меньшей растворимостью соли свинца [26]. Поэтому рассмотрим полученные закономерности на примере олеата калия. При потенциалах до первичной пассивации его защитное действие проходит через максимум при $C \approx 3$ ммоль/л и сменяется стимулированием (рис. 6). Обычно это связывается с тем, что данный анион до некоторой критической концентрации вытесняет анион-активатор сульфат и ингибирует процесс, а затем сам принимает непосредственное участие в растворении по механизму комплексообразования [27]. Аналогичный переход наблюдается и для пальмитата (табл. 6). При высоких концентрациях олеата вслед за участком ускоренного растворения следует анодный пик, связанный, по-видимому, с образованием пленки соли органической кислоты вместо основного сульфата, более четко выраженный у ОК. Олеат по сравнению с пальмитатом более существенно подавляет основной анодный пик, связанный с сульфатной депассивацией-репассивацией. Этот пик, как и следовало ожидать, отсутствует в чистых 0,01 М растворах ОК и ПК, не содержащих сульфата натрия, но реализуются два пика при меньших потенциалах (рис. 7). При этом скорость растворения больше в растворе ОК при $E < -0,55$ В и в растворе ПК при $E > -0,45$ В. Введение сульфата более существенно ускоряет растворение в случае ПК, а по отношению к ОК при $E > -0,40$ В сульфат является слабым ингибитором. В растворах АА без сульфата (рис. 5, кривая 6) анодные пики отсутствуют, а на поверхности после опыта в отличие от ОК и ПК наблюдаются точечные поражения поверхности. Можно полагать, что в этом случае свинец пассивен уже при $E_{кор}$ за счет об-

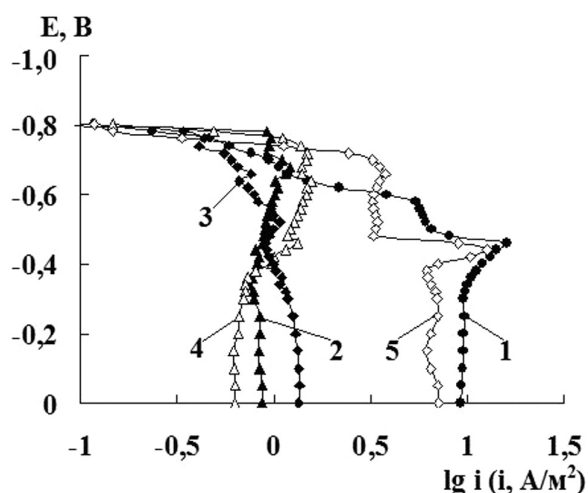


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые прямого хода в растворах при $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=0,1$ моль/л (1), $C_{\text{OK}}=0,01$ моль/л (2), $C_{\text{ПК}}=0,01$ моль/л (3) и при наличии двух солей при тех же C : сульфата и олеата (4), сульфата и пальмитата (5)

разования пленки оксида, а АА является активатором, Поскольку он не образует нерастворимого соединения с катионом свинца, репассивация не имеет места.

Как и в 1 М растворах сульфата, с добавками в ряде случаев наряду с основным анодным пиком вблизи $E=-0,46$ В реализуются дополнительные пики, как правило, менее выраженные по сравнению с основным (рис. 2, 5, 6). Можно полагать, что при благоприятных условиях за счет изменения структуры, состава и, следовательно, защитных свойств наблюдается более четкое выделение анодных пиков, отвечающих трехэтапной схеме пассивации. Первый дополнительный пик, соответствует интервалу потенциалов, где предположительно образуются $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Второй пик отвечает формированию пленки $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, основной третий пик — солевой депассивации-

Таблица 6. Влияние добавок при концентрации C_d на основные характеристики анодной поляризационной кривой прямого хода в 0,1 М растворе Na_2SO_4

Добавка	C_d	$\Delta E_{\text{кор}}$	ΔE_1	γ_1	$\gamma_{\text{пп}}$	$\Delta E_{\text{дп}}$	$\Delta E_{\text{ап}}$	$\gamma_{\text{ап}}$	$\Delta E_{\text{рп}}$	$\gamma (E=0)$
АА	0,05	0	0	1,2	1,0	0	0	1,0	-0,06	1,1
	0,1	0	0	2,5	2,8	0	0	1,8	-0,06	3,6
	0,2	0	0	1,4	3,7	0	0,02	4,7	-0,04	3,7
	0,5	0	0	1,3	3,5	0	0,02	6,6	-0,04	3,7
БТА	10	0	—	—	5,5	0	0	4,5	0,02	8,3
Х	0,1	0,02	0,02	1,0	1,3	0	0	1,1	-0,04	1,8
	1,0	0,06	0,04	5	7,9	-0,02	0	3,4	-0,02	7,1
	2,0	0,04	0,06	3	4,8	-0,02	0	3,2	-0,02	7,1
	3,0	0,04	0,02	2,3	4,5	-0,04	0,02	3,8	-0,04	8,4
	5,0	0	0,02	1,2	4,1	0	-0,02	3,8	-0,02	5,1
ОК	0,3	0	0,04	0,8	1,7	0	0,02	1,7	-0,02	1,6
	1,0	0,01	0	1,9	10	-0,01	0	13	0	7,7
	3,0	0,04	—	—	13	-0,02	-0,02	20	0	18
	10	0	—	—	5,5	—	—	—	—	15
	20	0,01	—	—	4,9	—	—	—	—	8,4
ПК	0,3	0	0,02	1,4	1,3	0	0	1,2	0,02	1,1
	3,0	0,02	0,02	0,5	2,0	0	0	1,3	0,02	1,2
	10	0	0,04	0,4	2,3	0	0	1,3	0,02	1,3

репассивации, а четвертый дополнительный пик по литературным данным [7] можно связать с образованием Pb_3O_4 .

Даже в тех случаях, когда на анодных кривых прямого хода в 0,1 М растворах сульфата регистрируется несколько анодных пиков, на катодных кривых обратного хода пик восстановления основной соли чаще всего маскирует остальные. Для ориентировочной оценки влияния добавок на третий пик восстановления сульфата с учетом того, что они почти не меняют $\Delta E_{кп,3}$ (табл. 7), использовали значения $\gamma_{кп,3}^1$, представляющие собой отношение катодных токов в чистом растворе и с добавкой при $\Delta E_{кп,3}$. Добавки уменьшают количество солей ($\gamma_{кп,2} > 1$ и $\gamma_{кп,3}^1 > 1$) (табл. 7) и делают пленку более защитной ($\gamma_{пп} > 1$ и $\gamma_{ап} > 1$) (табл. 6). Поэтому

значения $\gamma_{ап}$ и $\gamma_{кп,3}$ ($\gamma_{кп,3}^1$), а также $\gamma_{пп}$ и $\gamma_{кп,2}$ в зависимости от природы и концентрации добавок обычно меняются однотипно. По данным корреляционного анализа уравнения прямых, связывающих эти величины, имеют вид (3) и (4). Между ними отсутствует прямая пропорциональная связь, поскольку снижение тока катодного пика начинается раньше торможения анодного растворения.

$$\gamma_{кп,2} = 0,8\gamma_{пп} + 2,3; R = 0,82 \quad (3)$$

$$\gamma_{кп,3} (\gamma_{кп,3}^1) = 0,7\gamma_{ап} + 2,0; R = 0,80. \quad (4)$$

Значения R указывают на качественный характер зависимостей. Уравнения (3) и (4) не применимы к растворам олеата, особенно при больших концентрациях, возможно, за счет некоторого изменения состава пленки.

Таблица 7. Влияние добавок на поляризационные кривые обратного хода в 0,1 М растворе Na_2SO_4

Добавка	C_d	γ ($E = -0,3^*$)	$\Delta E_{кп,2}$	$\gamma_{кп,2}$	$\Delta E_{кп,3}$	$\gamma_{кп,3}$	$\gamma_{кп,3}^1$
АА	0,05	1,2	0,02	2,3	—	—	1,5
	0,1	3,4	0,06	3,6	—	—	4,4
	0,2	3,8	0,08	6,0	—	—	4,7
	0,5	3,6	0,04	6,0	—	—	4,6
БТА	10	10,5	0,12	2,7	—	—	6,7
Х	0,1	1,3	0,06	1,8	—	—	1,6
	1,0	6,7	0,06	6,2	-0,02	5,0	—
	2,0	7,0	0,06	6,2	—	—	5,2
	3,0	8,6	0,06	6,2	-0,02	5,1	—
	5,0	4,4	0,02	6,3	—	—	15
ОК	0,3	1,3	0,04	5,0	—	—	2,3
	1,0	11	0,04	18	0	3,6	—
	3,0	28	0	84	0	4,0	—
	10	17	0,02	72	0	2,9	—
	20	9,5	0,04	18	—	—	2,6
ПК	0,3	1,5	-0,08	3,2	—	—	2,6
	3,0	1,1	-0,10	3,4	—	—	3,0
	10	1,0	-0,08	3,7	—	—	3,0

Примечания: первого катодного пика нет. Прочерки означают, что третий пик не обнаружен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодная пассивация свинца в растворах сульфата натрия протекает в три этапа с промежуточной депассивацией и образованием пленок основных солей и нормальной соли, которые последовательно восстанавливаются при катодной поляризации. Изменение $C_{Na_2SO_4}$ практически не влияя на количество $PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$, меняет соотношение между $PbO \cdot PbSO_4$ и $PbSO_4$ на противоположное. В чистых растворах реализуется только один анодный пик, отвечающий сульфатной депассивации-репассивации в условиях перехода от образования $PbO \cdot PbSO_4$ к $PbSO_4$. В остальных случаях на анодной кривой наблюдаются ступени.

По данным вольтамперометрии органические добавки преимущественно тормозят растворение свинца в пассивном состоянии, но могут понижать его устойчивость к депассивации и способность к репассивации. При благоприятных условиях они способствуют реализации анодных пиков трехэтапной пассивации, хотя препятствуют образованию $PbO \cdot PbSO_4$ в 1 М растворе сульфата и $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ в 0,1 растворах. В условиях потенциостатической поляризации для $E=0$ В стимулирование растворения в начальные промежутки времени сменяется ингибированием, так что средний коэффициент торможения за время измерений оказывается близким к единице. Добавки типа N-гетероциклов и солей органических кислот несколько различаются по закономерностям действия, и в зависимости от концентрации и потенциала могут, как ингибировать, так и стимулировать анодное растворение. Последнее обычно имеет место в области потенциалов до образования $PbO \cdot PbSO_4$. Концентрационная зависимость защитного эффекта органических солей при пассивации и репассивации имеет вид кривой с максимумом. В зависимости от потенциала олеат и сульфат могут способствовать или препятствовать пассивирующему действию друг друга. Введение сульфата в раствор аминокридина ускоряет растворение, однако препятствует точечному поражению поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varela F. E., Vela M. E., Vilche J. R., et al. // *Electrochim. Acta*. 1993. V. 38. № 11. P. 1513.
2. Yongland Guo // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 11. P. 3643.
3. Глянцев, Н. И., Котов В. В., Стекольников Ю. А. // *Изв. вузов. Химия и химтехнология*. 2006. Т. 49. № 9. С. 99.
4. Алтухов В. К., Воронцов Е. С., Клепшина Т. Н. / Сб.: Физико-химические процессы и свойства твердых тел. Воронеж, 1977. С. 6.
5. Алтухов В. К., Фомин Л. Л. // Рукопись деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы, 19 марта 1984 г. № 202 хп. 84. Воронежск. политехн. ин-т. Воронеж, 1984. 13 с.
6. Abd El-Halim, A. M., Fawzy M. H., Saty A. // *J. Electroanal. Chem.* 1991. V. 316. № 1—2. P. 275. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 1992. V. 54. № 3. P. 237.
7. Нгуен Дык Ким, Сухотин А. В. // *Защита металлов*. 1988. Т. 24. № 5. С. 822. *ЖПХ*. 1990. Т. 63. № 8. С. 1821.
8. Рылкина М. В., Кузнецов Ю. И. // *Коррозия: материалы, защита*. 2008. № 5. С. 1.
9. Клепшина Т. Н., Алтухов В.К., Воронцов Е.С. / Сб. трудов кафедры физ. и общей химии Воронежск. политехн. ин-та, 1973. Вып. 1. С. 182.
10. Azim A. A., Abdul. Anwar M. M. // *Corros. Sci.* 1969. V. 9. № 4. P. 245.
11. Azzam A. M., Abd ElRehim S. S., Voctor W. H. // *Acta chim. acad. Sci. hung.* 1977—1978. V. 95. № 4. P. 367.
12. Codaro E. N., Vilche J. R. // *Electrochim. acta*. 1997. V. 42. № 4. P. 549.
13. Laitinen T., Monahov B., Salmi K., et al. // *Electrochim. acta*. 1991. V. 36. № 5—6. P. 953.
14. Yongland G. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 10. P. 3378.
15. Varela F. E., Codaro E. N., Vilche J. R. // *Electrochim. acta*. 1995. V. 40. № 9. P. 1183.
16. Экилик В. В., Тихомирова К.С., Бережная А.Г. // *Физико-химия поверхности и защита металлов*. 2011. Т. 47. № 3. С. 302.
17. Abd El-Rehim S. S., Ali L. I. Amin N. H., Mohamed N. F. // *Monatsh. Chem.* 1997. V. 128. № 3. P. 245.
18. McMahan J. J., Puther W., Melandres C. A. // *J. Electrochem. Soc.* 1988. V. 135. № 3. P. 557.
19. Лукин Е. Г. // *Материалы 2-й научн. конф. молодых ученых АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1970. С. 248.*
20. Branzoi V., Apateany L., Sternberg S. // *Werkst. und Korros.* 1994. V. 45. № 1. P. 19.
21. Abd El-Aal E. E. // *Corrosion*. 1992. V. 48. № 6. P. 482.
22. Грушевская С. Н., Кузнецова Т. А., Введенский А. В. // *Защита металлов*. 2001. Т. 37. № 6. С. 613.
23. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 208 с.
24. Лилин С. А., Балмасов А. В., Шмуклер М. В. и др. // *Защита металлов*. 1996. Т. 32. № 4. С. 432.
25. Экилик В. В., Святая М. Н., Бережная А. Г. // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 2. С. 156.
26. Справочник химика. Л.-М: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.
27. Колотыркин Я. М. // *Успехи химии*. 1962. Т. 31. № 2. С. 322.

Экилик Владимир Викторович — д.х.н., профессор, Южный федеральный университет; тел.: (8632) 975149

Бережная Александра Григорьевна — д.х.н., доцент, зав. кафедрой электрохимии, Южный федеральный университет; тел.: (8632) 975151, e-mail: ber.@sfedu.ru

Тихомирова Карина Сергеевна — аспирант, Южный федеральный университет; тел.: (8632) 368806, e-mail: karinochka_chem@mail.ru

Ekilik Vladimir — grand PhD (chemical science), professor, Southern Federal University; tel.: (8632) 975149975149

Berezhnaia Alexandra G. — grand PhD (chemical science), associate professor, chief of chair of electrochemistry, Southern Federal University; tel.: (8632) 975151, e-mail: ber.@sfedu.ru

Tikhomirova Karina S. — post graduate student, Southern Federal University; tel.: (8632) 368806, e-mail: karinochka_chem@mail.ru

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ КОМНАТНОЙ ДО $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

© 2012 О. Б. Яценко, А. С. Чижов, А. Н. Попов, В. А. Шульгин, И. А. Кателкина,
Т. В. Хрипкова, О. В. Дуванова

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

Поступила в редакцию: 08.11.2011 г.

Аннотация. Исследованы особенности фазовых превращений в водных растворах изопропилового спирта в интервале температур от комнатной до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Они проявляются в формировании в жидкой фазе в процессе ее охлаждения микро- и макроагрегатов правильной геометрической формы, способных к направленному движению в градиенте температуры. Предложена модель, объясняющая полученные экспериментальные результаты на основе представлений о сочетании двух типов фазовых превращений: кристаллизации и расслоения (распада) гомогенной жидкой фазы. Разработана новая методика исследований фазовых превращений в этих растворах, включающая изначальное, заранее заданное формирование границ раздела в системе «вода — изопропиловый спирт», например, «кристалл льда — жидкий спирт» и «монокристалл кремния — раствор спирта».

Ключевые слова: вода, изопропиловый спирт, низкие температуры, кристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в ряде своих работ [1—4] мы привели экспериментальные результаты исследования фазовых превращений в водных растворах изопропилового спирта при температурах ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отметим, что уже при комнатной температуре эти растворы проявляют некоторые свойства — оптические, акустические, которые не позволяют считать их «истинными» [5]. При снижении температуры до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже в очень широком диапазоне концентраций исходных растворов мы наблюдаем еще в жидкой фазе формирование агрегатов определенной формы макроскопического размера ($\sim 1\text{ см}$), которые при создании соответствующих условий (градиентов температуры) направленно двигаются в растворе из области более низких температур в область более высоких. Причем, в процессе снижения температуры охлаждающей системы, созданной на основе термоэлектрических модулей, эти агрегаты быстро размножаются, увеличиваются в размерах, сложным образом взаимодействуют друг с другом и окружающей средой. Их можно механически выделять из раствора, деформировать по отдельности, с последующим восстановлением исходной формы, а также деформируя и восстанавливая структуру всего раствора

в целом. Процесс их движения также очень чувствителен к внешним источникам тепла.

При определенной температуре, зависящей от концентрации исходного раствора, формирование и движение агрегатов прекращается (они обычно к этому времени заполняют визуально весь объем раствора), и начинается кристаллизация жидкой фазы, не входящей в данный момент времени в состав этих агрегатов. Характерная структура поверхности слитков, сформированных в растворах при их охлаждении, представлена на (рис. 1). Обращает на себя внимание сложная, многоуровневая, «иерархическая» система организации структурных элементов, формирующихся в жидкой фазе в процессе ее охлаждения и длительное время сохраняющихся в процессе плавления (рис. 2).

Сложность образующихся в растворе структур проявляется на микроуровне еще при комнатной температуре (в оптических, акустических свойствах — см. выше) и обнаруживается на стадии плавления, когда макроскопические структуры уже в значительной степени разрушены (см. рис. 2). Наряду с гексагональными и тригональными агрегатами в растворе можно наблюдать формирование системы макроплоскостей, ориентированных в объеме очень сложным образом (рис. 3). В ряде



a



б

Рис 1. Фотографии поверхности слитков, сформированных в водных растворах изопропилового спирта (20% об.) при охлаждении до температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масштаб 1:1

случаев формирование этих плоскостей ведет к «самоогранке» всего слитка в целом. В цилиндрическом сосуде он принимает форму правильной треугольной призмы.

В опубликованных ранее работах [1, 4] мы представили также особенности распределения компонентов — воды и изопропилового спирта на разных стадиях формирования и плавления слитков и высказали, пока на уровне предположений, свое обоснование полученных экспериментально результатов.

Мы считаем, что при охлаждении водных растворов изопропилового спирта имеют место два вида фазовых превращений: кристаллизация и расслоение гомогенной жидкой фазы. Кристаллизация

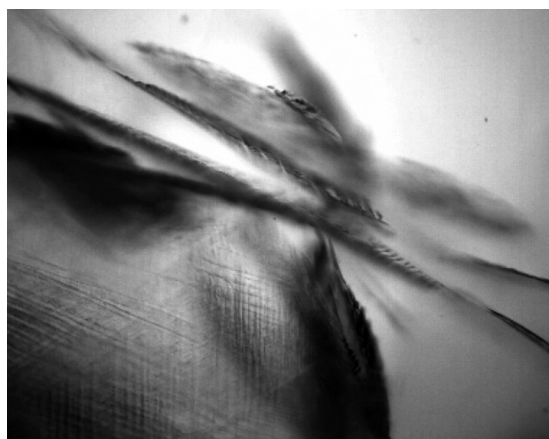
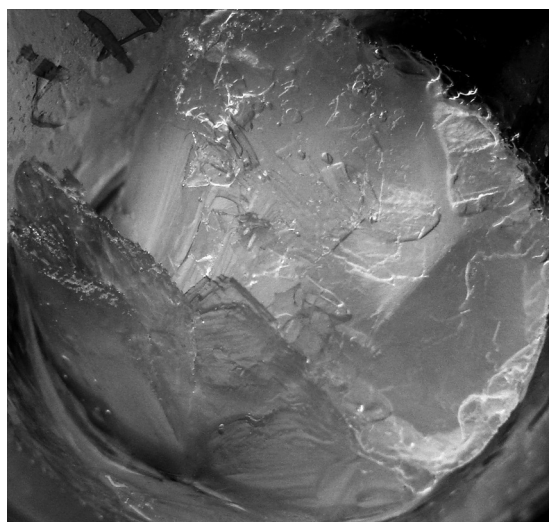


Рис 2. Фотография поверхности слитка (см. рис. 1*a*) в процессе его плавления. Масштаб 1:100 ($\times 100$)



a

Рис 3*a*. Фотография боковой поверхности слитка (см. рис. 1*a*). Масштаб 1:1



б

Рис 3*б*. Фотография внутренней структуры слитка в процессе его плавления. Масштаб 1:1

происходит по классическим механизмам зарождения и роста кристаллов, осуществляется путем формирования в растворе кристаллов льда, которые вытесняют более легкоплавкий компонент — спирт в незакристаллизованную часть жидкой фазы, как это имеет место во многих бинарных водных системах при соответствующих условиях (см. например [6]). Расслоение жидкой фазы (распад), по нашему мнению, происходит по спиновальному механизму [7, 8], не требующему формирования зародышей, происходящему одновременно во всем исходном растворе и часто ведущему к формированию упорядоченных структур, но уже не на атомно-молекулярном уровне, как при кристаллизации, а на уровне упорядочения тех агрегатов, которые образовались в растворе на начальной стадии расслоения исходного раствора — коллоидные кристаллы [9, 10].

Эти два механизма, по нашим представлениям, могут осуществляться в растворе при его охлаждении в различных сочетаниях и на разных стадиях, определяя формирование тех самых микро- и макроагрегатов, о которых сказано выше.

Мы считаем также, что классическим примером таких превращений являются процессы, происходящие на фронте кристаллизации при росте различных кристаллов и широко известные как явление «концентрационного» переохлаждения [11, 12]. Примесь (второй компонент), вытесняемая в жидкую фазу фронтом кристаллизации, накапливается в определенном слое, дестабилизирует условия плоского фронта, приводя к росту дендритов, формированию ячеистых структур и т.д. На наш взгляд, в этой области пересыщения растущий кристалл создает условия перед своим фронтом для распада (по типу спиновального) жидкой фазы, прилегающей к фронту кристаллизации, так как превращения в растворе происходят на определенной стадии сразу во всем объеме пересыщенного (переохлажденного) слоя, а его захват растущим — периодический, ведет к формированию упорядоченных периодических структур [7, 8]. Необходимо еще раз подчеркнуть неразрывность, взаимную обусловленность двух процессов, двух механизмов — классической кристаллизации и спиновального распада. Важной особенностью этих процессов в нашем случае является также поведение самой воды, входящей в раствор, в исследуемом интервале температур. Известно, что при снижении температуры чистой воды от комнатной до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в ней происходит ряд фазовых превращений, в первую очередь, на микроуровне [13, 14]. Например, по-

лучены экспериментальные результаты, которые авторы трактуют, исходя из представлений о гетерогенном состоянии воды с агрегатами размером до $100\text{ }\mu\text{m}$ [14]. Такие изменения в состоянии воды при охлаждении растворов до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже, несомненно, должны сказываться на их структуре и свойствах. В этом плане очень интересна публикация [15], в которой идет речь о превращении водных растворов хлорида натрия в коллоидные при температуре $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По нашему мнению, именно формирование агрегатов воды при снижении температуры создает условие для первоначального разделения компонентов раствора и его распада по спиновальному механизму. Выделение легкоплавкого компонента, в нашем случае изопропилового спирта, в отдельные области раствора, способствует, с одной стороны, началу кристаллизации льда в областях, обогащенных водой — более тугоплавкий компонент, а с другой, способствует спиновальному распаду раствора там, где он обогащен спиртом. Периодическое чередование этих областей в процессе охлаждения раствора и ведет к формированию наблюдаемых нами агрегатов. Можно сказать, что эти агрегаты — результат сложного, периодически повторяющегося на разных уровнях сочетания двух процессов: кристаллизации в тех областях, где больше воды, и спиновального распада там, где концентрируется спирт.

Целью данной работы является выяснение роли каждого из двух указанных выше процессов и границ разделов в условиях, когда превалирует один или другой из них.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выяснения роли границ раздела, зарождающихся в водном растворе, по нашим представлениям, еще на ранних стадиях его превращения, мы разработали новые методы исследования, суть которых состоит в том, что в исходную исследуемую систему вводятся заранее созданные поверхности раздела различного типа. В частности, в одном случае такую роль выполняет поверхность слитка льда, сформированного из чистой воды при температуре, например, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определенный объем чистого изопропилового спирта, охлажденного предварительно при той же температуре, наливается на поверхность льда, и образец выдерживается при этой температуре изотермически достаточно длительное время для осуществления процесса взаимодействия спирта с поверхностью слитка льда. В этом случае мы моделируем со-

стояние полного, предельно возможного разделения компонентов в охлаждаемом водном растворе заранее созданной плоской границы раздела, сводя к минимуму на этом этапе роль процессов кристаллизации.

В другом случае в исходные водные растворы изопропилового спирта вводятся монокристаллические пластинки кремния разных марок. Это позволяет, с одной стороны, моделировать влияние поверхности строго упорядоченного твердого тела, в целом химически достаточно инертного к компонентам раствора, гидрофобного, на процесс упорядочения их частиц, с другой — поверхность кремния может быть предварительно целенаправленно модифицирована, например, участками, покрытыми диоксидом кремния и рядом самых разных материалов, которые используются обычно в твердотельной электронике для создания кремниевых интегральных схем (т.е. искусственно упорядоченных, периодических структур) и могут строго контролироваться методами фотолитографии. Наконец, пластина кремния должна существенно изменять характер распределения температуры, а, следовательно, и компонентов в растворе в процессе его охлаждения в силу особенностей своей теплопроводности, которые отсутствуют в растворе, не содержащем кремниевую пластину.

Ранее мы таким способом существенно и целенаправленно изменяли условия зарождения и роста из водных растворов кристаллов ряда разных веществ, в частности, триглицинсульфата с сегнетоэлектрическими свойствами, что, в свою очередь, вело к существенному изменению этих свойств [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Предварительные результаты, полученные по этим новым методикам, показывают, в целом, правильность наших исходных представлений. Например, в результате взаимодействия чистого жидкого изопропилового спирта с поверхностью слитков льда можно наблюдать формирование системы упорядоченных агрегатов, образующихся на постепенно размывающейся исходно плоской границе раздела «лед — спирт» (рис. 4) Наблюдаемое явление хорошо коррелирует с тем, что происходит при росте кристаллов льда из раствора: формирование плоской границы, вытеснение легкоплавкого компонента, концентрационное переохлаждение, дестабилизация (размытие) плоского фронта, формирование периодически упорядоченных структур. Когда плоская граница вводится в систе-

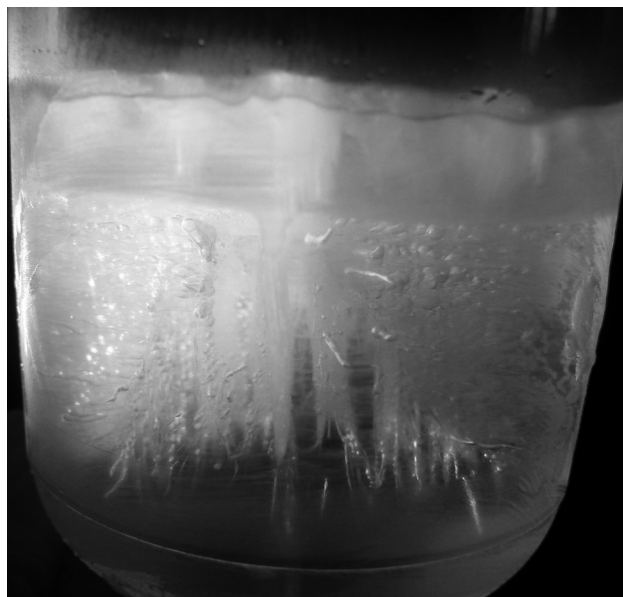


Рис 4. Фотография границы раздела «лед — спирт» при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масштаб 1:1

му изначально, последовательность отдельных этапов фазовых превращений изменяется, но основная их суть — деление на этапы кристаллизации, спиnodального распада и конечный результат, в целом, сохраняются. Обнаружено также аналогичное поведение у растворов *n*-бутилового и амилового спиртов.

При введении в охлаждаемый раствор пластины кремния также наблюдаются агрегаты упорядоченных структур в растворе и, в ряде случаев, их характер (размеры, например) существенно отличаются от тех, которые формируются параллельно в растворе без кремниевой пластины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные нами в данной работе экспериментальные результаты подтверждают основные положения наших представлений о процессах, происходящих в водных растворах изопропилового спирта при охлаждении их до температур ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, изложенные выше.

Целенаправленное формирование границ раздела в исходном растворе: 1) чистый лед — жидкий изопропиловый спирт; 2) поверхность монокристаллического кремния — раствор изопропилового спирта; не исключает образования агрегатов макроскопических размеров правильной геометрической формы и, одновременно, позволяет целенаправленно модифицировать свойства водных систем, в состав которых входит изопропиловый спирт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко О. Б., Шульгин В. А., Дуванова О. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 2. С. 166.
2. Яценко О. Б., Шульгин В. А., Дуванова О. В. и др. // Вестник ВГУ. 2009. № 2. С. 70.
3. Даринский Б. М., Яценко О. Б. // Материалы конференции — школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». Воронеж, 2009. С. 109.
4. Яценко О. Б., Шульгин В. А., Дуванова О. В. и др. // Материалы конференции — школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». Воронеж, 2009. С. 392.
5. Вукс М. Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984. С. 118.
6. Яценко О. Б., Котова Д. Л., Селеменев В. Ф. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 1. С. 87.
7. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М: Наука, 1974. С. 57.
8. Скрипов В. П., Скрипов А. В. // Успехи физических наук. 1979. Т. 128. № 2. С. 194.
9. Ролдугин В. И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123.
10. Ефремов Н. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. С. 10.
11. Процессы реального кристаллообразования / Под ред. Белова Н. В. М.: Наука, 1977. С. 74.
12. Процессы роста и выращивание монокристаллов / Под ред. Шефталля Н. Н. М.: ИЛ, 1963. С. 367.
13. Сыроешкин А. В., Смирнов А. Н., Гончарук В. В. и др. // Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2006. С. 843.
14. Смирнов А. Н., Сыроешкин А. В. // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII. № 2 С. 125.
15. Залкин В. М. // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 379.
16. Стеханова Ж. Д., Яценко О. Б., Яценко Н. Г. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 3. С. 276.

Яценко Олег Борисович — д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2363866, e-mail: yatsenko47@mail.ru

Чижов Артем Сергеевич — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (965) 2269344, e-mail: art358b@gmail.com

Попов Алексей Николаевич — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4015220, e-mail: dzhey7@mail.ru

Шульгин Владимир Алексеевич — д.ф.-м.н., профессор кафедры информационных систем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208542, e-mail: shulgin@cs.vsu.ru

Кателкина Ирина Алексеевна — студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (950) 7507897, e-mail: 9artemidka9@mail.ru

Хрипкина Татьяна Викторовна — студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (950) 7760987, e-mail: iriska-harita@yandex.ru

Дуванова Ольга Васильевна — студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (905) 0510336

Yatsenko Oleg B. — grand PhD (chemistry science), professor of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2363866, e-mail: yatsenko47@mail.ru

Chizov Artem S. — post-graduate student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (965) 2269344, e-mail: art358b@gmail.com

Popov Alexey N. — post-graduate student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (920) 4015220, e-mail: dzhey7@mail.ru

Shulgin Vladimir A. — grand PhD (physical and mathematical science), professor of IT chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208542, e-mail: shulgin@cs.vsu.ru

Katelkina Irina A. — student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (950) 7507897, e-mail: 9artemidka9@mail.ru

Khripkova Tatyana V. — student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (950) 7760987, e-mail: iriska-harita@yandex.ru

Duvanova Olga V. — student of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (905) 0510336

УДК 621.372.8: 661.744.1

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙСЯ В БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЕ, НА ПРОЦЕСС ПРОТОННОГО ОБМЕНА, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРОТОНООБМЕННЫХ ВОЛНОВОДОВ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2012 И. В. Петухов, В. И. Кичигин, С. С. Мушинский, А. М. Минкин, Д. И. Шевцов

Пермский государственный университет, ул. Букирева, 15, 614990 Пермь, Россия

Поступила в редакцию: 02.08.2011 г.

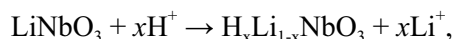
Аннотация. Методами модовой спектроскопии, оптической микроскопии, бесконтактной профилометрии изучено влияние контролируемых добавок воды (до 0,5 мас.%) к бензойной кислоте на ход процесса протонного обмена и свойства получаемых планарных протонообменных волноводов на X-срезе кристалла ниобата лития конгруэнтного состава. Установлено, что добавление 0,5 мас.% H₂O к бензойной кислоте увеличивает интенсивность протонного обмена, изменяет фазовый состав и дефектность протонообменного слоя в LiNbO₃.

Ключевые слова: бензойная кислота, ниобат лития, протонный обмен, сорбция воды.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы ниобата лития (НЛ) являются одним из наиболее используемых материалов при создании оптических волноводов для интегральной оптики [1]. Преимущество НЛ заключается в отличных электрооптических, акустооптических и нелинейно-оптических свойствах. Для изготовления интегрально-оптических устройств используются различные срезы монокристалла ниобата лития с кристаллографическими осями X [21̄10], Y [12̄10], Z [0001].

Одним из самых распространенных способов получения волноводов в кристаллах НЛ является протонный обмен (ПО) [2]. Метод ПО использует реакцию между LiNbO₃ и некоторым источником протонов:



где x — степень протонного обмена ($x < 1$).

В результате протонного обмена на поверхности кристалла LiNbO₃ формируется тонкий (толщиной в несколько микрометров) эпитаксиальный слой твердого раствора H_xLi_{1-x}NbO₃ [3—5]. Показатель преломления получаемого после ПО слоя превышает показатель преломления в объеме кристалла, что приводит к возможности распространения светового сигнала в слое в результате полного внутреннего отражения. Волноводные слои в

кристалле НЛ имеют различный фазовый состав в зависимости от условий ПО (источника протонов, температуры и времени) [4, 5]. Было установлено образование 7 различных фаз в протонообменных слоях — α , κ_1 , κ_2 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , для которых значение x изменяется от 0,1 до 0,85 [6], при этом изменение показателя преломления необыкновенного луча изменяется в пределах от 0,01 до 0,14.

Для ПО в ниобате лития можно использовать различные источники протонов, но наиболее часто используется бензойная кислота (БК). Выбор обусловлен тем, что при температурах, наиболее пригодных для ПО (170—200 °С), БК находится в жидком состоянии, но еще в значительном удалении от точки кипения, БК обеспечивает приемлемую интенсивность ПО и получение волноводов с необходимыми оптическими характеристиками. Непосредственно после протонного обмена в расплаве бензойной кислоты формируются волноводные слои, состоящие из одной β -фазы или нескольких, последовательно залегающих слоев β -фаз твердого раствора H_xLi_{1-x}NbO₃ (в данном случае $x=0,4—0,5$) [7]. Оптические характеристики таких волноводов могут изменяться со временем [8, 9]. Для повышения стабильности оптических характеристик волноводов проводится отжиг при температурах 350—400 °С, в процессе которого происходит диффузия протонов в кристаллической решетке ниоба-

та лития, концентрация протонов снижается до $x \leq 0,12$. Формирующаяся при этом α -фаза твердого раствора обладает достаточно стабильными оптическими характеристиками [3, 10].

Для изготовления интегрально-оптических устройств с требуемыми оптическими характеристиками процесс формирования протонообменных волноводов необходимо проводить в строго контролируемых условиях. В данной работе исследовано влияние воды, содержащейся в качестве примеси в бензойной кислоте, на процессы протонного обмена в кристаллах ниобата лития.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения ПО использовалась бензойная кислота квалификации «чда». Протонный обмен проводился на +X-срезе кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава производства Sipat (КНР). Формирование планарных волноводов ПО проводили при температурах 174 и 190 °С в течение 2 ч в циркониевом реакторе закрытого типа. Отжиг протонообменных слоев проводили при температурах 354 и 370 °С в течение 5 и 4 ч соответственно.

Определение содержания воды в бензойной кислоте проводилось гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 2119.1-75.

Для определения профиля показателя преломления (ПП) необыкновенного луча $n_e(x)$ использовали метод модовой спектроскопии. С помощью метода призмного ввода измеряли эффективные ПП волноводных мод на длине волны $\lambda = 0,633$ мкм. Профиль необыкновенного ПП $n_e(x)$ по глубине волноводного слоя восстанавливали с помощью обратного ВКБ-метода [11].

Изменения, происходящие на поверхности кристаллов НЛ в ходе протонного обмена, выявляли с помощью оптической микроскопии (микроскоп Olympus VX51) и бесконтактной 3D-профилографии (New View 5000, Zygo).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Протолирующие свойства бензойной кислоты несколько изменяются в процессе ее длительного хранения. Результаты измерений изменения показателя преломления на поверхности ($\Delta n_e(0)$) относительно n_e непротолированного НЛ и эффективных толщин волноводных слоев (δ) методом модовой спектроскопии образцов после ПО и отжига представлены в табл. 1. Протонный обмен и отжиг проводился при следующих условиях: ПО — температура 174 °С, время 120 мин.; отжиг — температура 354 °С, время 300 мин.

Таблица 1. Характеристики планарных волноводов, полученных в бензойной кислоте

Характеристики	Длительность хранения БК с момента изготовления	
	5 лет	5 месяцев
$\Delta n_e(0)$	0,0268	0,0242
δ , мкм	4,15	4,42

Получаемые волноводы имели разную глубину и отличающиеся значения $\Delta n_e(0)$. Возможными причинами различий оптических характеристик волноводов может быть содержащаяся в БК или адсорбированная в процессе хранения вода, а также различный состав примесей, присутствующих в образцах бензойной кислоты из различных партий. Было установлено, что в БК, хранившейся в течение 5 лет, присутствует вода, содержание которой составило $(3,5 \pm 0,6) \times 10^{-2}$ %.

Для более однозначного установления влияния воды на процессы протонного обмена бензойная кислота выдерживалась в условиях 100%-ной влажности воздуха в течение 2 суток либо в навеску бензойной кислоты намеренно вводилось небольшое количество воды (0,5 масс.%). После этого данные образцы БК использовались для проведения ПО при температуре 190 °С.

Профили ПП для данных образцов приведены на рис. 1. Неотожженные планарные волноводы имеют ступенчатый профиль Δn_e (рис. 1а), поддерживают распространение двух мод. Отожженные волноводы имеют пологий профиль Δn_e (рис. 1б), поддерживают распространение пяти мод.

В табл. 2 представлены значения $\Delta n_e(0)$ и δ для волноводов, полученных при ПО в различных образцах БК. Как для неотожженных, так и для отоженных волноводов наблюдается следующая закономерность: в ряду исходная БК — БК, выдержанная в условиях 100%-ной влажности, — БК с добавкой воды (0,5 масс.%) величина $\Delta n_e(0)$ увеличивается, а величина δ уменьшается. Изменение оптических характеристик волноводов, полученных с использованием бензойной кислоты, хранившейся в течение длительного времени (табл. 1), возможно, также связано с сорбцией воды в процессе хранения.

В случае неотожженных волноводов наблюдается существенное возрастание ПП у поверхности при проведении ПО в БК с добавкой 0,5 масс.% воды, что, вероятно, свидетельствует об образова-

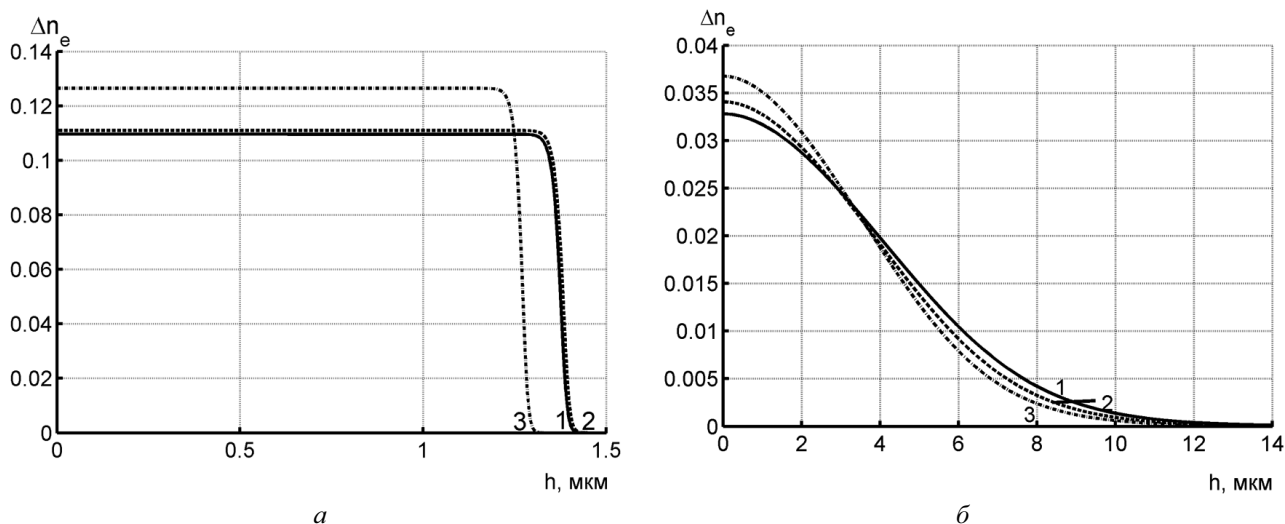


Рис. 1. Профили показателя преломления необыкновенного луча в планарных волноводах, полученных протонным обменом при 190 °С в течение 2 ч с использованием БК с различным содержанием воды (а) и последующим отжигом при 370 °С в течение 4 ч (б): 1 — ПО в исходной БК, 2 — ПО в БК, выдержанной в течение 2 суток при влажности 100%, 3 — ПО в бензойной кислоте с искусственно добавленной водой (0,5%)

нии новой фазы в ПО-слое. Волноводные моды в слое, полученном при ПО в БК с добавкой воды, являются очень слабыми, что, очевидно, связано с высоким уровнем оптических потерь, которые, в свою очередь, обусловлены усилением дефектности протонообменного слоя.

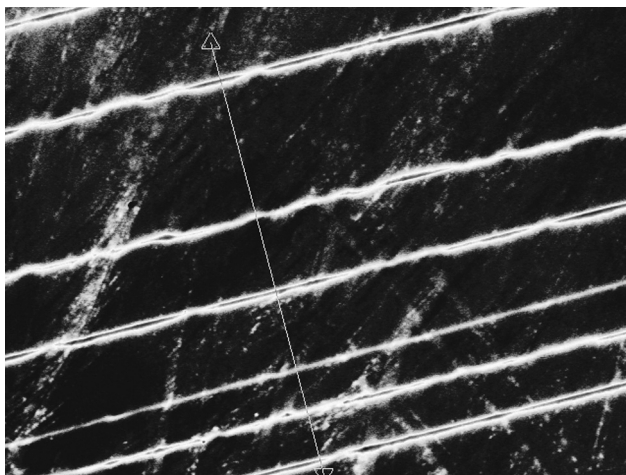
Дефектность ПО-слоя, полученного в БК + 0,5% H₂O, выражается, прежде всего, в образовании системы параллельных полос (рис. 2, 3), расположенных под небольшим углом к Y-оси, вдоль которой распространяется свет в волноводе. Эти полосы по результатам бесконтактной профилометрии представляют собой возвышения над поверхностью образца в среднем на 12—15 нм (рис. 3). Ширина возвышений у их основания составляет около 10 мкм.



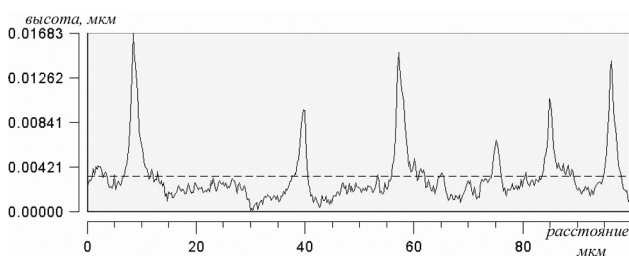
Рис. 2. Поверхность НЛ после ПО в БК + 0,5% H₂O (темнопольное изображение)

Таблица 2. Сравнение характеристик протонообменных слоев, полученных на X-срезе кристалла НЛ (ПО: 190 °С, 2 часа; отжиг: 370 °С, 4 часа)

Характеристика	Отжиг	БК	БК, выдержанная в условиях 100%-ной влажности	БК с добавкой воды (0,5 масс.%)
$\Delta n_e(0)$	—	0,1091	0,1109	0,1265
	+	0,0328	0,0341	0,0369
δ , мкм	—	1,38	1,38	1,27
	+	5,62	5,28	4,97



а



б

Рис. 3. Поверхность НЛ после ПО в БК + 0,5% H₂O (а) и профилограмма вдоль выделенного направления (б)

Аналогичные пластинчатые образования, формирующиеся при достаточно интенсивных условиях ПО в БК без добавления воды, описаны в [12]. Они имеют толщину ~100 нм и распространяются на глубину 1-2 мкм, т.е. на всю толщину волноводного слоя [12]. Эти пластинчатые области выходят на поверхность подложки из глубины волноводного слоя $H_xLi_{1-x}NbO_3$ и, вероятно, представляют собой фазу с повышенным содержанием протонов. Процесс зародышеобразования данной фазы протекает вдоль определенных кристаллографических направлений, поэтому данные образования располагаются параллельно. Гетерогенному зародышеобразованию в твердой фазе способствует наличие дефектов кристаллического строения (дислокаций, точечных и групповых дефектов), а также макродефектов образца в виде царапин. Присутствие пластинчатых выделений вызывает интенсивное рассеяние света, следствием чего являются высокие оптические потери в волноводе и сложность обнаружения волноводных мод.

Образование возвышений над поверхностью образца, вероятно, связано с возникновением высоких внутренних напряжений в обогащенной

водородом фазе, образующей пластинчатые выделения. Аналогичные возвышения (высотой до 8 нм) над плоскостью непротонированного кристалла ниобата лития наблюдались при формировании протонообменных канальных волноводов шириной 5—7 мкм [13]. Эти возвышения исчезали при последующем отжиге.

Таким образом, добавление небольшого количества воды к бензойной кислоте, используемой при ПО, приводит к тому, что выделение пластинчатых образований происходит в менее жестких условиях протонного обмена по сравнению с БК без добавок воды. Ранее проведенные исследования расплавов БК методами измерения электропроводности и ИК-спектроскопии указывают на то, что при температурах, используемых нами для проведения ПО, бензойная кислота (без добавок воды) находится в практически недиссоциированном состоянии. Добавление воды усиливает диссоциацию БК, что вызывает повышение концентрации протонов в расплаве и увеличивает интенсивность реакции ПО в поверхностном слое НЛ. Увеличение интенсивности ПО приводит к повышению концентрации протонов в поверхностном слое НЛ, вследствие чего возрастает дефектность слоя и несколько снижается коэффициент твердофазной диффузии протонов. С этим можно связать наблюдаемое уменьшение толщины ПО-слоя, формируемого в БК с добавкой воды (табл. 2).

При отжиге (370 °С, 4 ч) образца с пластинчатыми выделениями в ПО-слое поверхность образца становится менее дефектной, пластинчатые выделения практически исчезают, вследствие чего оптические потери в ПО-волноводе снижаются.

ВЫВОДЫ

1. Протонирующие свойства бензойной кислоты несколько изменяются в процессе ее длительного хранения, что, вероятно, обусловлено сорбцией воды в процессе хранения.

2. Добавление небольшого количества воды к бензойной кислоте, используемой при протонном обмене, приводит к изменению фазового состава протонообменных слоев, увеличению $\Delta n_e(0)$ и уменьшению эффективной толщины волновода.

Данная работа выполнена в рамках Программы государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства, договор № 13.G25.31.0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Jackel J., Rice C. E., Veselka J. J. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. № 7. P. 607.
3. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., et al. // Advances in Physics. 1996. V. 45. № 5. P. 349—392.
4. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. // IEEE J. Select. Topics Quant. Electronics. 1996. V. 2. № 2. P. 187—196.
5. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. // Crystallography Reports. 1999. V. 44. № 2. P. 237—246.
6. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 2. P. 171—183.
7. Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. // Ж. техн. физики. 1999. Т. 69. Вып. 3. С.47—57.
8. Yi-Yan Y. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. № 8. P. 633.
9. Жундриков А. В., Кичигин В. И., Азанова И. С. и др. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 151—153.
10. Rice C. E., Jackel J. L. // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. № 5. P. 591—597.
11. Колосовский Е. А., Петров Д. В., Царев А. В. // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. Вып. 12. С. 2557—2568.
12. Шевцов Д. И., Азанова И. С., Тайсин И. Ф. и др. // Материаловедение. 2005. Вып. 6. С. 32—37.
13. Azanova I. S., Shevtsov D. I., Zhundrikov A. V., et al. // Ferroelectrics. 2008. V. 374. № 1. P. 110—121.

Петухов Игорь Валентинович — к.х.н., доцент кафедры физической химии Пермского госуниверситета; тел.: (342) 2396671, e-mail: Petukhov-309@yandex.ru

Petukhov Igor V. — PhD (chemistry science), associate professor of physical chemistry department, Perm State University; tel.: (342) 2396671, e-mail: Petukhov-309@yandex.ru

Кичигин Владимир Иванович — ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимии и коррозии ЕНИ Пермского госуниверситета, тел.: (342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

Kichigin Vladimir I. — senior researcher of Natural Science Institute, Perm State University; tel.: (342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

Мушинский Сергей Сергеевич — инженер кафедры физической химии Пермского госуниверситета; тел.: (905) 8610502, e-mail: chem86@mail.ru

Mushinsky Sergey S. — engineer of physical chemistry department, Perm State University; tel.: (905) 8610502, e-mail: chem86@mail.ru

Минкин Александр Михайлович — студент кафедры физической химии Пермского госуниверситета

Minkin Alexander M. — student of physical chemistry department, Perm State University.

Шевцов Денис Игоревич — к.ф.-м.н., преподаватель кафедры физики твердого тела Пермского госуниверситета; тел.: (342) 2396410, e-mail: Shevtsov@psu.ru

Shevtsov Denis I. — PhD (physical and mathematical science), lecturer of department of solid state physics, Perm State University; tel.: (342) 2396410, e-mail: Shevtsov@psu.ru

РЕЦЕНЗИЯ МОНОГРАФИИ

Ю. К. Калинина, А. И. Калинина и Г. А. Скоробогатова «ШУНГИТЫ КАРЕЛИИ — ДЛЯ НОВЫХ СТРОЙМАТЕРИАЛОВ, В ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ, ГАЗООЧИСТКЕ, ВОДОПОДГОТОВКЕ И МЕДИЦИНЕ»

Природный наноматериал под названием «шунгиты» в последние 20 лет является объектом пристального внимания и дискуссий в научных журналах, посвященных проблемам физики и химии конденсированного состояния [1—6]. Шунгит обязан своим названием местечку Шуньга в Карелии, где были открыты залежи этого весьма ценного минерального сырья с необычайно высокой степенью карбонизации углеводородов в шунгитовом углеродистом веществе (содержание С от 98,6 до 99,6 масс. %). Еще совсем недавно (1986 г.) энциклопедический словарь определял шунгиты, как «минеральные вещества, состоящие из аморфного углерода и сильно диспергированного графита, с примесью неорганического вещества». Использование шунгитов как заполнителей для легкого бетона считалось основным направлением практического применения шунгитов. Рецензируемая монография Ю.К. Калинина, А.И. Калинина и Г.А. Скоробогатова (СПб: Изд. УНЦХ СПбГУ, 2008. 219 с.) убедительно демонстрирует, насколько существенно дальше и глубже продвинулись представления этих известных исследователей шунгитов по части строения последних и областей их практического использования [7—9].

Монография геолога Ю.К. Калинина, много сделавшего для организации добычи и промышленного освоения шунгитов, химика А. И. Калинина и химико-физика Г. А. Скоробогатова отличается системным и достаточно фундаментальным подходом при описании структуры и свойств шунгитовых пород. Можно отметить, что более половины книги (120 стр.) посвящено вопросам химико-минералогической классификации шунгитов, структуре шунгитового углерода, физико-химическим свойствам шунгитов, анализу взаимодействия на межфазных границах в композитах, где шунгит выступает в качестве высокодисперсного ($S_{уд.} 20—30 \text{ м}^2/\text{г}$) биполярного наполнителя. В силу необычности структуры исходной породы (равномерного распределения высокодисперсных

кристаллических частиц силикатов и алюмосиликатов в аморфизованной углеродной матрице) даже сверхтонкие частицы состоят из двух фаз — шунгитового углерода и силикатов — и обладают гидрофобно-гидрофильными свойствами. Шунгитовые порошки способны взаимодействовать как с полярными, так и неполярными веществами. Эти порошки легко смешиваются и образуют устойчивые гомогенные смеси со всеми связующими как органической, так и неорганической природы. Шунгитовые порошки, как показывают авторы на многих примерах, выступают в композициях в роли активного наполнителя и сшивающего агента.

Новизна книги (и, прежде всего, научная новизна) состоит в проведенном на современном уровне исследовании и анализе атомно-молекулярной структуры шунгитовых пород, в детальном анализе наноконпонентного состава шунгитов, а также — в доказательстве высокой перспективности применения шунгитов в водоочистке и процессах переработки природного газа. В частности, авторами выявлено, что вопреки мнению авторов работ [2, 5], в шунгитах нет фуллеренов. Это доказано анализом надежных литературных данных и собственными опытами. По мнению авторов книги, корректнее говорить о наличии в структуре шунгитов не соединений вида C_{60} и C_{70} , а глобул сложных многослойных образований типа фуллероидов, содержащих фуллереноподобные фрагменты. Природу углеродной составляющей в шунгите раскрывает полученный в цитируемой работе Чарыкова Н. А. и сотр. [10] электронно-микроскопический снимок, где видны нанотрубки с диаметром около 50 нм, нанобаррели и т.п.

Практическая значимость монографии Ю. К. Калинина и соавторов обусловлена возможностью использования полученных результатов в разработке новых технологий в металлургии, строительстве, получении гетерогенных катализаторов, в области охраны окружающей среды.

РЕЦЕНЗИЯ

Монография написана понятным для практиков языком. При этом авторы не нарушили научную строгость изложения, используя доступные и ясные рассуждения и аргументацию. Рецензируемая книга, безусловно, представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся шунгитами. Для физиков, химиков и материаловедов шунгиты — уникальный природный объект для изучения механизма взаимодействия на границе раздела аморфизованный углерод-неорганическая фаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rozhkova N.N., Emel'yanova G.T., Gorlenko L.I., et al.* // *Smart Nanocomposites*. 2010. V. 1. № 1. P. 71—89.
2. *Heyman D.* // *Carbon*. 1995. V. 33. P. 237—239.
3. *Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J. M.* // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 243—256.
4. *Rozhkova N. N.* // *Composite interfaces*. 2001. V. 8. № 3—4. P. 307—312.
5. *Коньков О. И., Теруков Е. И., Пфаундер Н.* // *ФТТ*. 1994. Т. 36. № 1. С. 3169—3172.
6. *Леманов В. В., Балашова Е. В., Шерман А. Б. и др.* // *ФТТ*. 1993. Т. 35. № 11. С. 3082—3086.
7. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. Петрозаводск: «Карелия», 1975. 240 с.
8. *Скоробогатов Г. А., Калинин Ю. К., Калинин А. И.* // *Записки Горного института*. 2005. Т. 165. С. 172—174.
9. *Скоробогатов Г. А., Бахтияров А. В., Калинин А. И. и др.* // *Экологическая химия*. 2007. Т. 16. Вып. 3. С. 182—185.
10. *Чарыков Н. А., Алексеев Н. И., Аранов О. В. и др.* // *Ж. прикл. химии*. 2005. Т. 78. Вып. 6. С. 887—890.

Сырков Андрей Гордианович — д.т.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (921) 9211004, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Syrkov Andrey G. — grand PhD (technical science), professor, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (921) 9211004, e-mail: syrkovandrey@mail.ru