

СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

© 2012 Н. Н. Афонин, В. А. Логачёва, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 19.04.2012 г.

Аннотация. Послойным магнетронным распылением металлов на монокристаллический кремний с последующим вакуумным отжигом получены тонкие (~ 150 нм) пленки сложных оксидов железа и титана. Методами РФА и РЭМ установлены их состав и структура поверхности. При температуре вакуумного отжига $T = 1073$ К формируются пленки с полупроводниковыми свойствами, содержащие на поверхности нановолокна диаметром до 16 нм. Пленки являются магнитооднофазными и характеризуются ферромагнитным сигналом при комнатной температуре. Методом РОР исследовано перераспределение компонентов в процессе синтеза и установлена глубокая диффузия железа и титана в кремний в условиях эксперимента.

Ключевые слова: пленки, магнетронное распыление, перераспределение компонентов, диффузия, нановолокна.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к пленкам смешанных оксидов металлов обусловлен их специфическими физическими свойствами. Пленки на основе твердых растворов $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ демонстрируют многообразие магнитных и электрических характеристик в зависимости от условий синтеза и являются перспективными материалами для спинтроники [1—3]. Эпитаксиальные пленки твердого раствора ильменита-гематита состава $\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ромбоэдрической симметрии, эпитаксиально выращенные на кубических подложках $\text{SrTiO}_3(001)$, проявляли относительно высокую проводимость (6 Ом см^{-1}) с величиной магнитного момента $0.4 \mu\text{B/Fe}$ и температурой Кюри 415 К. [2]. Полупроводниковый характер температурной зависимости сопротивления и температуру Кюри 450 К показали пленки толщиной 50 нм твердого раствора ильменита-гематита на подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ориентации (001) и (110), полученные распылением в плазме Ag и O_2 мишеней железа и TiO с последующим вакуумным отжигом при $T = 700$ °С [3].

В [4] пленки твердого раствора $0.6\text{FeTiO}_3 \cdot 0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ получали на подложках Al_2O_3 методом импульсного лазерного осаждения. Было установлено, что твердый раствор $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от распределения катионов, существует в двух кристаллических фазах: упорядочен-

ной и неупорядоченной. Ферромагнитные полупроводниковые свойства пленок проявлялись в упорядоченной фазе. Пленки имели n -тип проводимости с температурой Кюри > 400 К.

Слабые ферромагнитные свойства обнаруживали также и неупорядоченные пленки твердых растворов $x(\text{FeTiO}_3) \cdot (1 - x)\text{Fe}_2\text{O}_3$, ($x = 0.6$ и 0.8), выращенные эпитаксиально на подложках сапфира (0001) методом импульсного лазерного осаждения [5].

Исследования легированных титаном пленок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, показали, что их магнитные свойства связаны с неоднородным распределением катионов [6]. Таким образом, на магнитные характеристики пленок твердых растворов $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в основном влияют два процесса: катионное упорядочение в FeTiO_3 и разделение фаз в промежуточных композициях, которые определяются условиями формирования и термической обработки.

Актуальной задачей синтеза современных функциональных пленочных систем, сочетающих в себе свойства полупроводника и магнетика, является разработка их технологии, совместимой с технологией кремниевых полупроводниковых и микроэлектронных приборов. В настоящей работе для синтеза использовался высокотехнологичный способ магнетронного распыления металлов на

кремний с последующим вакуумным отжигом [7, 8]. Термообработка в процессе синтеза приводит к перераспределению компонентов в системе, сопровождающемуся химическим взаимодействием, и определяет кристаллическую структуру и состояние межфазных границ. Однако роль этих процессов при синтезе пленочных систем на основе титанатов железа на кремниевых подложках исследована не была.

Цель работы — получение пленок на основе железа, титана и их оксидов на подложках монокристаллического кремния, исследование их электрических и магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Распыление железа и титана осуществлялось магнетронным способом [9] из двух магнетронов в едином технологическом цикле при силе тока $I = 0.3—0.5$ А и напряжении разряда 380 В. Толщина пленок задавалась временем распыления и составляла ~ 100 нм. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении 13.3×10^{-2} Па. Материалом катода служили мишени металлического титана и железа с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. В качестве подложек использовались полированные пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 ориентации (111). Вакуумный отжиг пленок осуществляли при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 7 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре $T = 1073$ К в течение часа.

Распределение элементов по глубине определялось методом резерфордского обратного рассеивания (РОР) [10, 11] на пучках протонов и однозарядных ионов гелия-4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований. Точность выставления энергии ионов была не хуже 2 кэВ; энергетический разброс составлял не более 0,5 кэВ. Полученные энергетические спектры рассеянных ионов численно анализировались с помощью компьютерных моделей с учетом условий измерений (энергии, заряда, массы ионов, угла падения ионов на поверхность образца, угла рассеяния и др.), а также потерь энергии ионов и их разброса по энергии при прохождении через слои исследуемой системы [12].

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленочных систем проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с (CoK_α -излучение, $\lambda = 1.79021$ Å), сравнивая полученные значения d_{hkl} с табличными данными ASTM.

Микроструктуру, толщину и элементный состав пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6510 LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм, оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа Bruker XFlash 5010.

Температурная зависимость электросопротивления синтезируемых пленок измерялась на постоянном токе в вакууме при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 7 \cdot 10^{-3}$ Па в режиме термоциклирования нагрев-охлаждение. Скорость изменения температуры поддерживалась $5^\circ/\text{мин}$. Для изготовления тестовых гетероструктур использовали молибденовый металлический электрод, который также наносился способом магнетронного распыления через маску с круглыми отверстиями площадью 2 мм^2 .

Исследование магнитных свойств образцов проводили на СКВИД-магнетометре Liquid Helium Free High Field Measurement System (фирмы Cryogenic LTD, London, UK) при комнатной температуре в интервале магнитных полей $0—3$ Тл. Диамагнитные сигналы от держателя образца и подложек вычитались из измерительного сигнала.

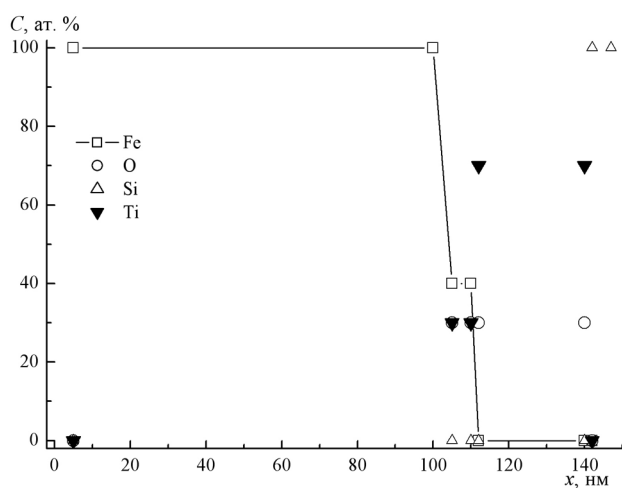
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали данные РОР, при нанесении двухслойной системы железо-титан способом магнетронного распыления на монокристаллический кремний формируется пленка, состоящая из слоя железа толщиной ~ 105 нм, переходной по концентрации области состава $\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{0.3}$ толщиной ~ 5 нм и слоя титана толщиной 30 нм, содержащего до 30 ат. % кислорода, рис. 1 а.

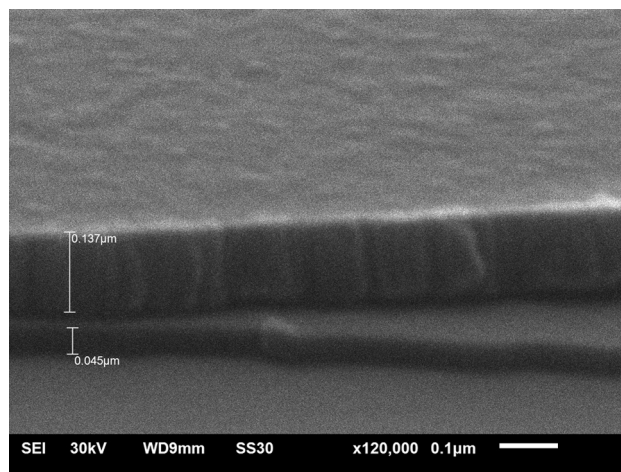
Резкие границы, как между слоями металлов, так и между пленкой и кремниевой подложкой видны на микрофотографии, полученной с помощью РЭМ, рис. 1 б.

Методом РФА в пленке обнаружены ульвешпинель Fe_2TiO_4 орторомбической модификации [101], α -Fe кубической модификации [110] и оксиды титана: металлоподобная фаза Ti_2O гексагональной модификации [005] и оксид TiO моноклинной структуры [120].

Полученная система отжигалась в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} Па в диапазоне температур $673—1073$ К в течение 1 часа. В условиях эксперимента заметное перераспределение компонентов наблюдается при $T = 873$ К, при этом толщина пленки железа уменьшается до 92 нм. На межфазной границе (МФГ) пленка — подложка переходная по концентрации область увеличивается до 30 нм, а содержание кислорода в пленке титана возрастает.



а



б

Рис. 1. Концентрационные распределения (метод POP) железа, кислорода, кремния и титана по глубине двухслойной пленочной системы железо — титан на кремнии после магнетронного распыления (а) и ее микрофотография (б)

тает до 50 %, что свидетельствует о формировании пленки монооксида титана TiO (рис. 2).

При температуре вакуумного отжига 1073 К (рис. 3 а) формируется пленка, состоящая из слоя оксида титана толщиной 30 нм, слоя оксида железа стехиометрии Fe₂O₃ толщиной 20 нм, слоя переменной стехиометрии по железу Fe_{0,27}O_{0,2} толщиной 20 нм, слоя толщиной 70 нм металлов железа и титана в равных атомных соотношениях с большим содержанием кремния — Fe_{0,24}Ti_{0,23}Si_{0,45}. МФГ пленка — подложка Si размыта за счет диффузии и титана и железа в кремний. Методом РФА в составе пленки были обнаружены следующие

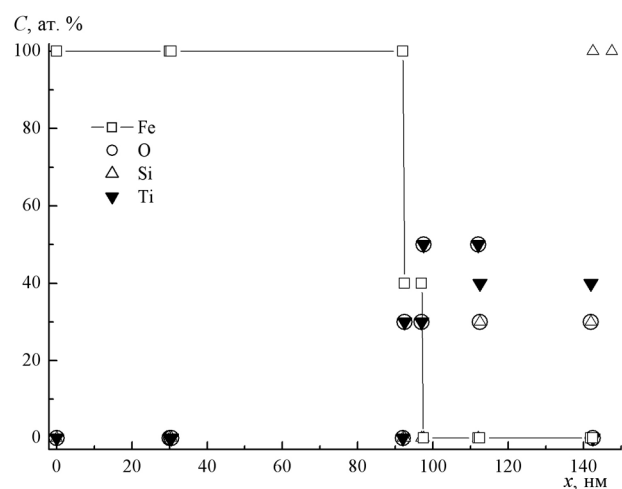


Рис. 2. Концентрационные распределения (метод POP) железа, кислорода, кремния и титана по глубине двухслойной пленочной системы железо — титан на кремнии после вакуумного отжига при $T = 873$ К

фазы: Fe₂TiO₄ орторомбической модификации [101], оксид железа Fe₂O₃ ромбоэдрической модификации, силицид железа Fe₂Si гексагональной структуры и оксиды титана моноклинной сингонии: Ti₃O₅ и TiO, а также Ti₃O гексагональной модификации. На микрофотографии отчетливо видны поверхностные нановолокна диаметром от 14 до 16 нм, рис. 3 б.

Полученную картину распределения компонентов можно объяснить, как результат реакционной диффузии железа в слой монооксида титана. Она приводит к восстановлению связанного в оксид титана до свободного, способного к миграции состояния, с образованием сложного оксида железа и титана. В условиях эксперимента титан и железо глубоко проникают в кремний, формируя протяженную, глубиной до 500 нм, диффузионную область. На внешней границе пленки остается тонкий (~30 нм) слой оксида титана и поверхностные нановолокна, которые предположительно состоят из сложных оксидов железа и титана.

Пленки, полученные отжигом при $T = 1073$ К, имеют малое удельное электросопротивление $\sim 1.0 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, что объясняется формированием в приповерхностной области кремния канала проводимости металлического типа, как результат глубокой диффузии титана и железа.

Исследование электрических свойств путем термоциклирования в вакууме позволило установить, что в ходе цикла нагрев-охлаждение ее удельное сопротивление уменьшается с $1.5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м при комнатной температуре до $2.0 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при

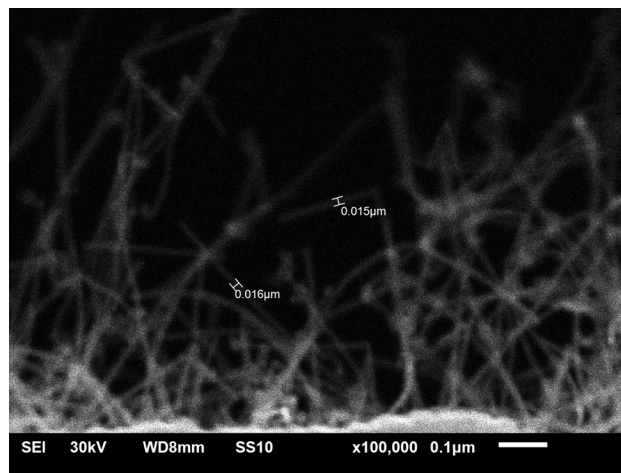
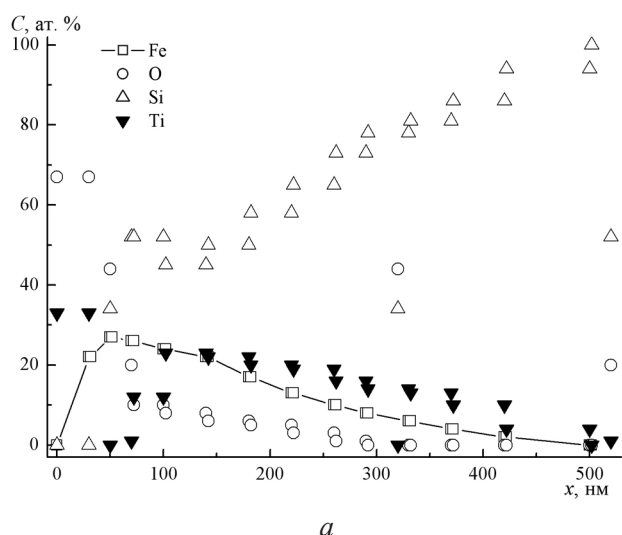


Рис. 3. Концентрационные распределения (метод РОР) железа, кислорода, кремния и титана по глубине двух-слойной системы железо — титан на кремнии после вакуумного отжига при $T = 1073$ К в течение часа (*a*) и ее микрофотография (*б*)

$T = 823$ К и увеличивается до $2.0 \cdot 10^{-6}$ Ом·м при последующем охлаждении, рис. 4. Подобный характер температурной зависимости сопротивления свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости полученных пленок. Изучение температурной зависимости электросопротивления $R(T)$ пленок показало, что в диапазоне температур $T = 373—773$ К она хорошо соответствует закону Аррениуса $R = R_0 \exp(E/kT)$, из которого была определена энергия активации $E = 0,068$ эВ. Это значение близко к полученному для пленок твердых растворов $Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4$, эпитаксиально выращенных методом импульсного лазерного осаждения на подложках MgO и $\alpha-Al_2O_3$ [4, 13].

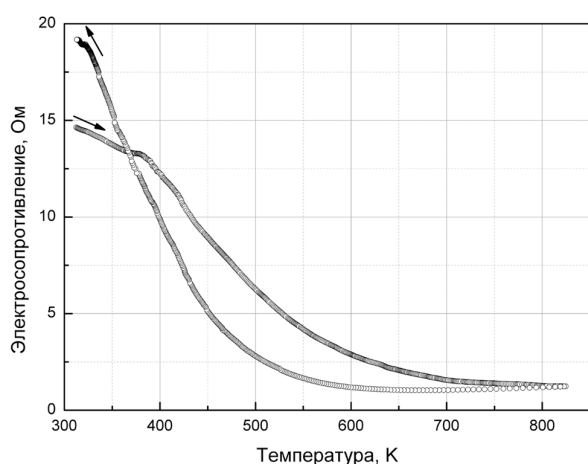


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления в ходе термоцикла нагрев-охлаждение в вакууме пленки, полученной вакуумным отжигом при температуре 1073 К системы Fe — Ti. Стрелки показывают направление изменения температуры

Как видно из рис. 5, на котором представлена полевая зависимость намагниченности этой пленки при температуре 300 К, температура Кюри материала лежит выше комнатной, что следует из петли гистерезиса. Пленка характеризуется ферромагнитным сигналом в области индукции магнитного поля до 1 Тл. Присутствует вклад от диамагнитной подложки (монокристаллического кремния). Пленка является магнитооднофазной. Коэрцитивная сила данного образца составляет ~ 420 Э. Ферромагнетизм исследуемой системы может быть вызван эффектами, возникающими при переходе оксидов в наноразмерное состояние [14]. В частности, он может быть обусловлен

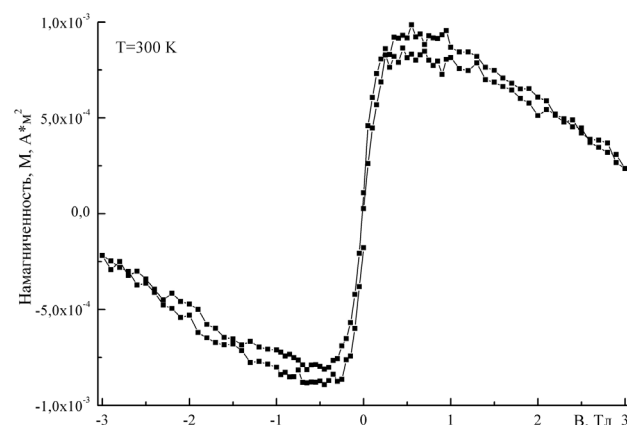


Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности пленки, полученной вакуумным отжигом при $T = 1073$ К системы Fe — Ti

структурными несовершенствами на поверхности пленки — нановолокнами диаметром до 16 нм имеющими высокое соотношение площади их поверхности к объему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способом послойного магнетронного распыления железа и титана на монокристаллический кремний с последующим вакуумным отжигом сформированы магнитооднофазные пленки, проявляющие ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Установлено, что заметное перераспределение компонентов в системе железо-титан происходит при $T = 873$ К. После отжига при $T = 1073$ К пленка содержит титанат железа Fe_2TiO_4 , оксиды железа и титана, силицид железа Fe_2Si . Концентрационные распределения компонентов в исследованной структуре можно объяснить реакционной диффузией железа в слой оксида титана, приводящей к восстановлению титана до свободного, способного к миграции состояния, и диффузией металлов в кремниевую подложку. В результате на поверхности пленки формируются нановолокна диаметром до 16 нм, предположительно состоящие из сложного оксида железа и титана Fe_2TiO_4 . Температурная зависимость электросопротивления свидетельствует о полупроводниковых свойствах пленки. Методы и режимы синтеза пленок совместимы с технологией производства кремниевых приборов микро- и нанoeлектроники.

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. Dou J., Navarrete L., Schad R., et al. Epitaxial growth of the high temperature ferromagnetic semiconductor $\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ on silicon-compatible substrate // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07D117.
2. Hamie A., Popova E., Dumont Y., et al. Epitaxial growth of the high temperature ferromagnetic semiconductor $\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ on silicon-compatible substrate // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 232501.
3. Takada Y., Nakanishi M., Fujii T., et al. Preparation and characterization of (001)- and (110)-oriented $0.6\text{FeTiO}_3 \cdot 0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ films for room temperature magnetic semiconductors // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 252102.
4. Hojo H., Fujita K., Tanaka K., et al. Room-temperature ferrimagnetic semiconductor $0.6\text{FeTiO}_3 \cdot 0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ solid solution thin films // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 142503.
5. Hojo H., Fujita K., Mizoguchi T., et al. Magnetic properties of ilmenite-hematite solid-solution thin films: Direct observation of antiphase boundaries and their correlation with magnetism // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 075414.
6. Droubay T., Rosso K. M., Heald S. M., et al. Structure, magnetism, and conductivity in epitaxial Ti-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite: Experiment and density functional theory calculations // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 104412.
7. Логачева В. А., Григорян Г. С., Солодуха А. М. и др. Особенности пленок вольфраматов индия, полученных методом послойного напыления // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 3. С. 366—371.
8. Афонин Н. Н., Шрамченко Ю. С., Ховив А. М. Гетеродиффузия ниобия, индия и олова при формировании двухслойных систем на монокристаллическом кремнии // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 821—825.
9. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
10. Sounak R., Viswanath B., Hegde M. S., et al. Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 over $\text{Ti}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Cu}$) // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 15. P. 6002—6012.
11. Комаров Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск.: Университетское, 1987. 256 с.
12. Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачёва В. А. и др. Применение метода резерфордского обратного рассеяния к анализу тонкопленочной системы Sn-Nb на кремнии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.
13. Murase H., Fujita K., Murai S., et al. Epitaxial growth of ferrimagnetic semiconductor $0.4\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 0.6\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ solid solution thin films on MgO(100) Substrates // Journal of Physics: Conference Series. 2010. V. 200. P. 062013.
14. Суздалев И. П., Максимов Ю. В., Имшенник В. К. и др. Магнитные наноструктуры на основе нанокластеров оксида железа // Российские нанотехнологии. 2010. № 11—12. С. 104—110.

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

Afonin Nikolay N. — grand PhD (Chem.), senior scientific employee, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.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.-мат. н., д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Logachova Vera A. – PhD (Chem.), 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

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СУБСТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

© 2012 С. М. Баринов¹, Е. К. Белоногов³, В. М. Иевлев^{1,2}, В. С. Комлев¹, С. Б. Кушев³,
Д. А. Синецкая², В. В. Смирнов¹, С. А. Солдатенко³

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Ленинский проспект 49, 119991 Москва, Россия

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

³Воронежский государственный технический университет, Московский проспект 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 02.05.2012 г.

Аннотация. Методами рентгеновской дифрактометрии (РД), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследованы фазовый состав, морфология и субструктура кальцийфосфатных цементов (КФЦ) на основе тетракальцийфосфата (ТетКФ) с добавками цитрата натрия. Установлено, что все КФЦ содержат две кристаллические фазы: гидроксиапатит (ГА), α -трикальцийфосфат (α -ТКФ) и аморфную фазу. При содержании цитрата натрия 4,5 и 6,2 мас. % кроме ГА и α -ТКФ образуется кристаллическая фаза брусит. При концентрации цитрата натрия 6,2 мас. % и более субструктура КФЦ представляла собой аморфную матрицу с пластинчатыми микрокристаллами и нанокристаллическими включениями. Для аморфной матрицы характерна высокая пористость с широким диапазоном распределения пор по размерам: от нанопор (5 нм) до мезопор (50 нм). Показано, что характер разрушения на монолитной матрице — хрупкий, на кристаллических включениях — хрупко-вязкий. В образцах КФЦ с увеличением добавки цитрата натрия последовательно увеличивается плотность микрокристаллических пластинчатых включений, что отражается на их прочности соответственно. При содержании цитрата натрия 4,5 и 6,2 мас. % среднее значение прочности КФЦ уменьшается, а при 11 мас. % — увеличивается по сравнению с КФЦ без добавки.

Ключевые слова: кальцийфосфатные цементы, фосфаты кальция, гидроксиапатит, трикальцийфосфат, аморфный фосфат кальция, композиционные материалы, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, морфология поверхности, субструктура, пористость, фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

Кальцийфосфатные цементы (КФЦ) нашли широкое практическое применение в костной хирургии и предназначены для заполнения дефектов костных тканей [1]. Поэтому КФЦ должны обладать повышенной прочностью и трещиностойкостью; при этом цементная масса до схватывания должна обладать достаточной инъектируемостью, то есть не разделяться на твердую и жидкую фазу при выходе из шприца [2, 3]. Цементную массу получают при перемешивании порошков фосфатов кальция и относительно малого количества раствора. При этом происходит частичное растворение фосфатов кальция и образование наименее растворимого в данных условиях продукта, растущие частицы которого формируют микропористый

композиционный монолит КФЦ, прочностные свойства которого взаимосвязаны с субструктурой и элементами субструктуры композита. Известно, что повышению механической прочности КФЦ способствует выделение частиц неравноосной морфологии (пластинчатых, игольчатых), обеспечивающих механическое зацепление [4, 5]. Одним из подходов улучшения как прочностных свойств КФЦ, так и повышения инъектируемости цементных масс является их модифицирование посредством введения в цементную жидкость различных добавок (молочная кислота, глицерин, хитозан, лимонная кислота или растворимые полимеры), что было показано в работах [3, 6].

Цель настоящей работы — исследовать влияние добавок различного количества цитрата натрия на

фазовый состав, субструктуру и морфологию кальцийфосфатных цементов на основе тетракальцийфосфата (ТеКФ). При выборе в качестве добавки трехнатриевой соли лимонной кислоты, исходили из следующих предпосылок: 1) соль не вызывает существенного снижения рН, в отличие от лимонной кислоты; 2) не должно происходить значительного повышения концентрации Ca^{2+} и PO_4^{3-} в жидкой фазе и 3) соль не должна существенно тормозить кинетику схватывания цемента.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы цементов получали при смешении в течение 40—50 с исходного порошка ТеКФ с цементной жидкостью (на основе водного раствора дигидрофосфата магния ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)) при соотношении 2 : 1 до получения вязкого раствора. Для решения поставленной задачи были подготовлены КФЦ с различным содержанием цитрата натрия в затворной жидкости: 4,5, 6,2 и 11 мас. %. Количество цитрата натрия было выбрано от 4,5 до 11 мас. %, т.к. это позволило повысить время схватывания от 6 до 10 минут. При меньшем количестве схватывание проходило за 2—3 минуты, что недостаточно для манипулирования с цементом в процессе хирургической операции. Полученный цементный раствор помещали в тefлоновую форму или в медицинский шприц диаметром 6 и 9 мм. После схватывания — через 6—10 минут, образцы вынимали из формы. Исследование на прочность и фазовый состав проводили по истечении 12 и более часов.

Исследования фазового состава и субструктуры КФЦ проводили методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4) и ПЭМ (ЭМВ-100БР). Морфологию поверхности исследовали методом РЭМ (JEOL JSM-6380). Идентификацию рентгеновских дифрактограмм и электронограмм проводили по банку JCPDS [7].

Для исследования субструктуры методом ПЭМ образцы готовили следующим образом. КФЦ в виде цилиндров измельчали до порошкообразного состояния. Полученный порошок диспергировали в дистиллированной воде на установке УЗДН-2Т с частотой 44 КГц в течение 20 секунд до образования суспензии. В качестве поддерживающих пленок использовали прозрачные для быстрых электронов углеродные пленки (толщиной до 20 нм). Углеродные пленки препарировали на предметную сетку. Высушенную пленку-подложку погружали в суспензию на 1—2 секунды, а затем извлекали и просушивали на воздухе. Для получения высоко-

качественного изображения морфологии поверхности излома диэлектрических материалов при исследовании методом РЭМ, на их поверхность методом катодного распыления наносили пленку Au (толщина 10—20 нм), которая, с одной стороны, обеспечивает стекание наводимого электростатического заряда, с другой — высокий коэффициент вторичной эмиссии, что существенно повышает яркость и контраст РЭМ-изображения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы, характеризующие фазовый состав образцов КФЦ без и с добавками различного количества цитрата натрия.

Результаты анализа дифрактограмм приведены в таблице 1, из которой следует, что образец без добавки цитрата натрия содержит две кристаллические фазы: ГА с гексагональной решеткой ($a = 0,9432$ нм и $c = 0,6881$ нм [7]) и α -ТКФ с моноклинной решеткой ($a = 1,2887$ нм, $b = 2,728$ нм и $c = 1,5219$ нм; $\beta = 126,2^\circ$ [7]) (рис. 1 а). Малоугловое диффузное рассеяние, а также рассеяние в диапазоне углов $2\theta = 32—40^\circ$, свидетельствует о том, что в КФЦ наряду с кристаллическими фазами содержится аморфная фаза (АФ). Добавка цитрата натрия в количестве 4,5 и 6,2 мас. % приводит к изменению фазового состава образцов: наряду с кристаллическими фазами ГА, α -ТКФ и аморфной фазой образуется кристаллическая фаза брусита с моноклинной решеткой ($a = 0,5812$ нм, $b = 1,518$ нм и $c = 0,6239$ нм; $\beta = 116,46^\circ$ [7]) В образцах с добавкой цитрата натрия в количестве 11 мас. % кристаллической фазы брусита не обнаружено.

Таким образом, методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что все образцы КФЦ являются композитными материалами, состоящими из аморфной и кристаллических фаз. Тот факт, что в составе всех образцов присутствует α -ТКФ свидетельствует о незаконченности реакции гидролиза при связывании цементной массы [1].

МЕТОД ПЭМ

На рис. 2 представлены характерные ПЭМ-изображения и фрагменты ДБЭ (микроэлектронограммы) дисперсных фракций цементной массы на основе фосфатов кальция, полученных в результате диспергирования КФЦ. Анализ электронограмм от выделенного участка, а также темнопольный анализ дисперсных фрагментов цементной массы выявляет аморфно-нанокристаллическую

структуру (рис. 2) для всех исследованных образцов. Все отражения на картинах дифракции соответствуют наиболее интенсивным отражениям, отвечающими решеткам ГА и ТКФ. Структурное подобие ГА и ТКФ, недостаточное число отражений и погрешность картин микродифракции не позволяют однозначно идентифицировать и разделить эти фазы.

Аморфная фаза характеризуется высокой пористостью (рис. 2 з). Размеры пор составляют от 5 до 40 нм. В объеме АФ содержатся пластинчатые

кристаллиты (рис. 2 а, д), в КФЦ с добавкой цитрата натрия 6,2 и 11 мас. % содержатся нанокристаллические включения (рис. 2 ж).

Общая субструктурная и морфологическая характеристика КФЦ дана в таблице 1.

Контраст некогерентного рассеяния, наблюдаемый вокруг кристаллитов, возникает от рассеяния электронов на аморфной оболочке.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ИЗЛОМА

На рис. 3 представлены РЭМ изображения, характеризующие морфологию поверхности скола

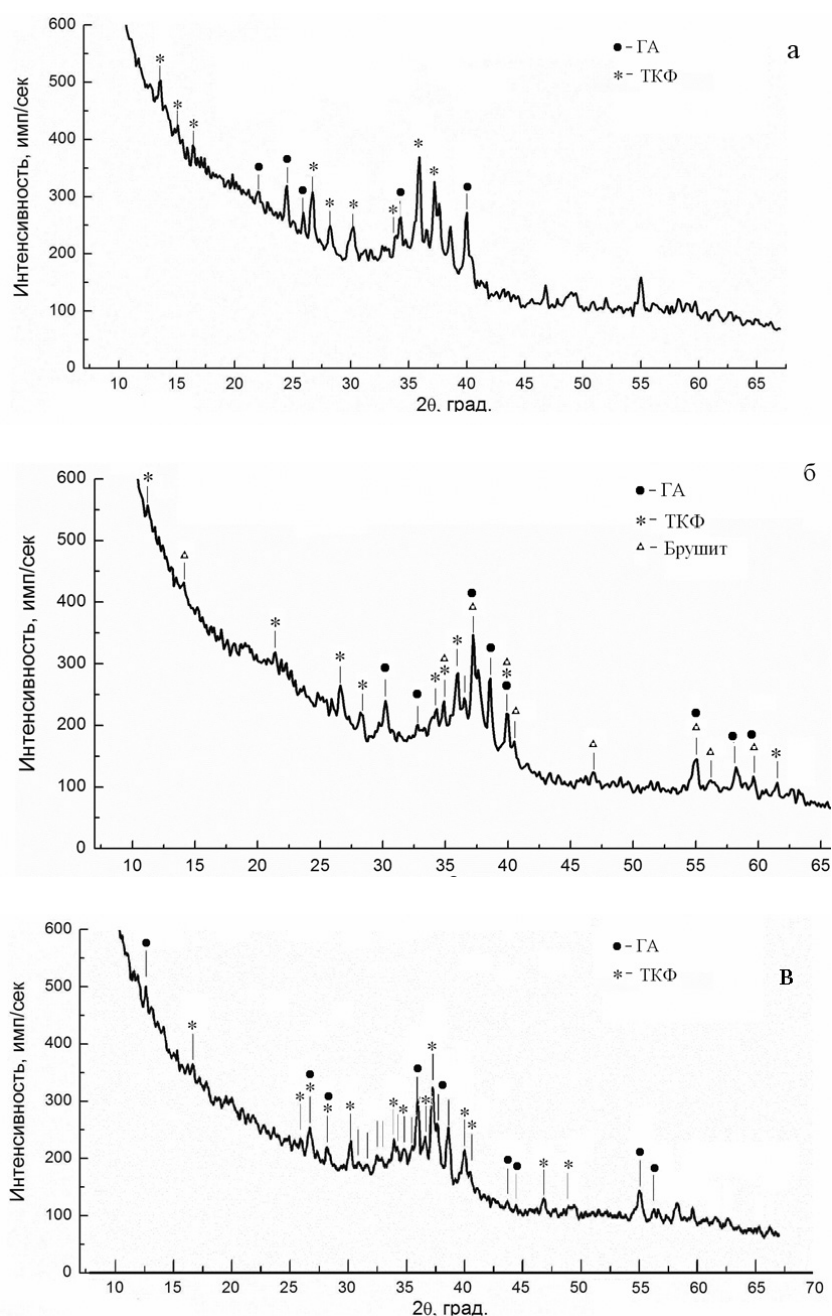


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов КФЦ без добавки (а) и с добавкой цитрата натрия в количестве 4,5 (б) и 11,0 масс. % (в)

КФЦ без добавки и с добавкой цитрата натрия различной концентрации. Для поверхности излома образца без добавки (рис. 3 а) с одной стороны характерна макро- и мезопористость субструктуры цементной массы с размерами пор от 10 до 200 мкм, с другой — микропористая субструктура и

развитый рельеф поверхности излома (рис. 3 б, в). Наблюдаемая морфология излома обусловлена высокодисперсными частицами со слабо выраженным пластинчатым габитусом. Наряду с макро- и мезопорами на поверхности присутствуют макротрещины, образующиеся, по-видимому, вследствие

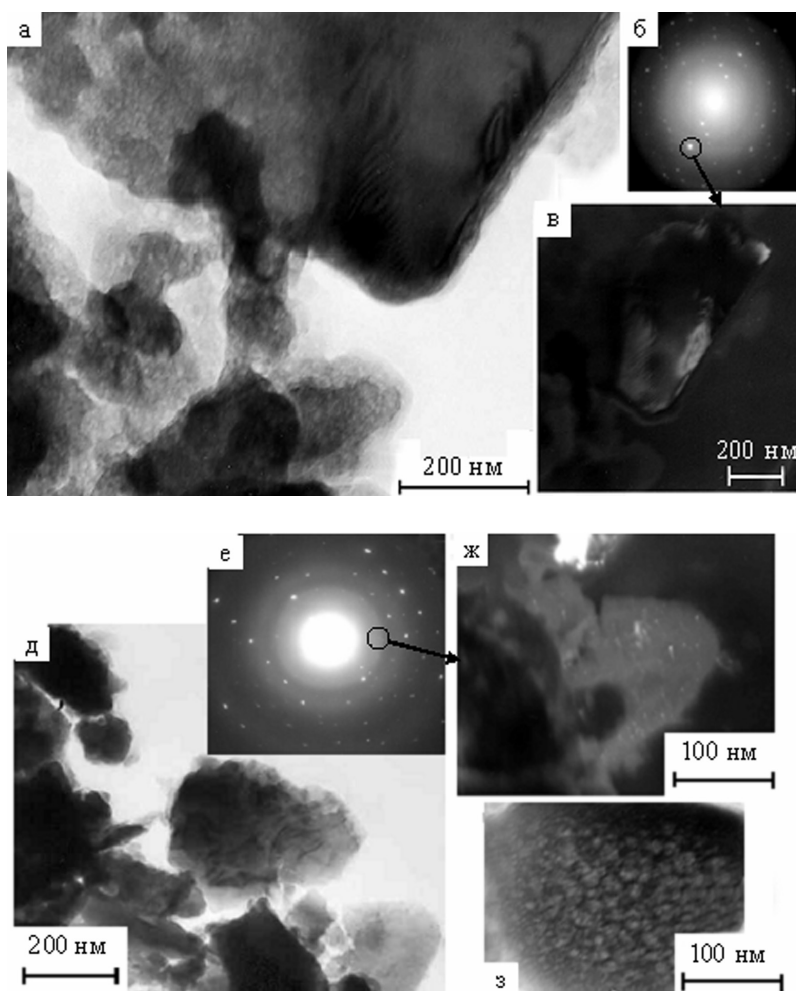


Рис. 2. Светлопольные (а, д, з) и темнопольные (в, ж) изображения и микроэлектронogramмы (б, е) образцов КФЦ без добавки (а, б, в) и с добавкой цитрата натрия 11 мас. % (д, е, ж, з)

Таблица 1. Состав и субструктурные параметры образцов КФЦ

Концентрация цитрата натрия, мас. %	Конечный фазовый состав КФЦ	Размер частиц препарированного порошка КФЦ	Размер кристаллитов	Размер пор
—	ГА + α -ТКФ + АФ	0,1—5мкм	0,05—5мкм	20—30нм
4,5	ГА + брусит + α -ТКФ + АФ	0,1—5мкм	3 мкм	15– 40нм
6,2	ГА + брусит + α -ТКФ + АФ	0,02—4мкм	15—20 нм 2—4 мкм	15—20нм
11	ГА + α -ТКФ + АФ	0,05—5мкм	10—15 нм, 5 мкм	15нм

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СУБСТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

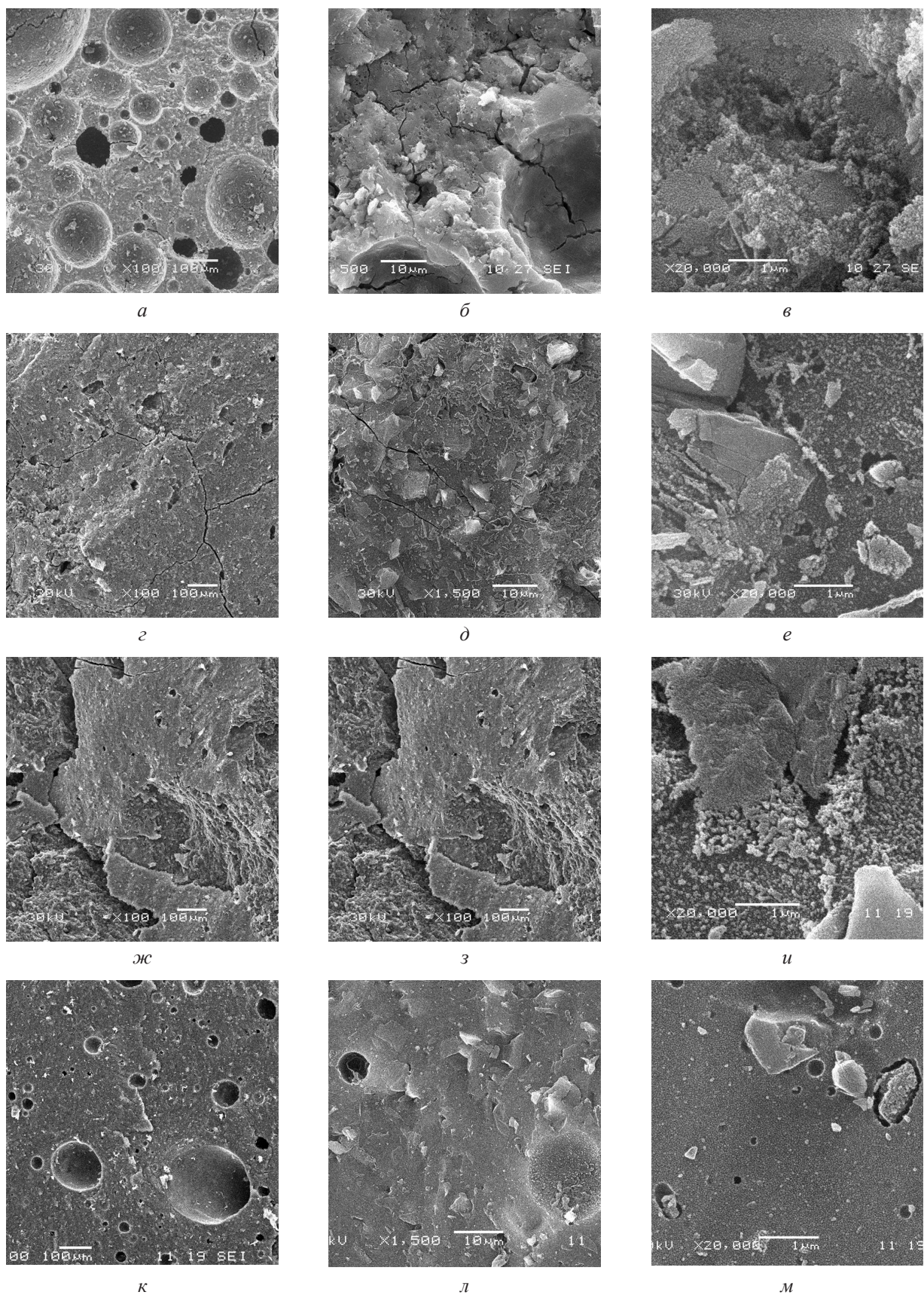


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности излома КФЦ без добавки цитрата натрия (*а, б, в*), с добавкой 4,5 мас. % (*г, д, е*), 6,2 мас. % (*ж, з, и*) и 11 мас. % (*к, л, м*) при различных увеличениях

усадки затвердевшей цементной массы при высушивании. Излом имеет характерные признаки хрупкого разрушения, но вместе с тем есть участки вязкого разрушения, где отдельные элементы морфологии (ямки микропластической деформации, квазифасетки) свидетельствуют о микропластической деформации. Наиболее характерные элементы рельефа вязкого излома — гребнистые квазифасетки, расположенные произвольным образом в виде единичных образований или групп. Следовательно, хрупко-вязкое разрушение претерпевают наиболее дисперсные элементы структуры, а массивный материал разрушается хрупко.

Добавка цитрата натрия в количестве 4,5 мас. % приводит к изменению морфологии поверхности скола. В сравнении с предыдущим образцом отмечается более низкая микропористость и значительно меньше признаков вязкого разрушения (рис. 3 *д, е*). Кроме того, на поверхности разрушения КФЦ кроме макротрещин (рис. 3 *г*) присутствует микротрещины (рис. 3 *д*).

Увеличение концентрации цитрата натрия до 6,2 мас. % (рис. 3 *ж, з, и*) приводит к более развитому рельефу поверхности излома (рис. 3 *ж, з*) с хорошо выраженной слоистой морфологией поверхности и наибольшему из всех образцов размеру пластинчатых кристаллических включений, формирующих слоистую структуру цемента (рис. 3 *и*). Наибольшая компактность цемента достигается при концентрации цитрата натрия 11 мас. % (рис. 3 *к, л, м*), в котором матрица содержит включения сферической и пластинчатой формы. Для данных образцов на поверхности скола отсутствуют макро- и микротрещины, что свидетельствует о значительно меньшей усадке данных КФЦ при их затвердевании.

В табл. 2 сведены морфологические характеристики образцов по данным РЭМ.

Таким образом, морфологические признаки указывают на то, что цементы характеризуются высокой дисперсностью структуры и высокой долей аморфной фазы, о чем свидетельствует отсутствие на поверхности изломов четкой кристаллографической огранки. Характер разрушения на монолитной матрице — хрупкий, на кристаллических включениях — хрупко-вязкий. Относительно невысокая прочность КФЦ, по-видимому, обусловлена системой усадочных микротрещин и низкой плотностью пластинчатых кристаллических включений, присутствие которых в необходимом количестве, как правило, улучшает прочность КФЦ [5]. В образцах КФЦ увеличение добавки цитрата натрия приводит к росту плотности микрокристаллических пластинчатых включений и соответственно прочности.

ВЫВОДЫ

Установлено, что все КФЦ содержат две основные кристаллические фазы (ГА, α -ТКФ) и аморфную фазу. При содержании добавки цитрата натрия 4,5 и 6,2 мас. % кроме ГА и α -ТКФ образуется кристаллическая фаза брусит.

Установлено, что при концентрации цитрата натрия 6,2 и 11 мас. % субструктура КФЦ представляла собой аморфную матрицу с пластинчатыми микрокристаллами и нанокристаллическими включениями. Для аморфной матрицы характерна высокая пористость с широким диапазоном распределения пор по размерам: от нанопор (5 нм) до мезопор (50 нм).

Характер разрушения на монолитной матрице — хрупкий, на кристаллических включениях —

Таблица 2. Морфологические характеристики образцов цементов и их прочность.

Состояние поверхности излома	Форма и размеры пор	Пористость, %	Степень плотности кристаллов и размеры	Габитус	Прочн., МПа
Пористый рельеф; система макротрещин	Сферические макро и микропоры, 2—200 мкм	30	Низкая, 1—10 мкм	Пластинчатый	45—90
Гладкая; система макро- и микротрещин	Микропоры, 0,2—30 нм	5	Низкая, 1—10 мкм	Пластинчатый	30—68
Развитый рельеф	Макро и микропоры, 2—100 мкм	5	Средняя, 3—10 мкм	Пластинчатый	40—80
Гладкая; система пор	Сферические макро и микропоры, 0,2—200 мкм	15	Низкая, 1—5 мкм	Пластинчатый	50—100

хрупко-вязкий. В образцах КФЦ с увеличением добавки цитрата натрия последовательно увеличивается плотность микрокристаллических пластинчатых включений, что отражается на их прочности соответственно. При содержании добавки цитрата натрия 4,5 и 6,2 мас. % прочность КФЦ уменьшается по сравнению с КФЦ без добавки, а при 11 мас. % — увеличивается.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» ГК №16.512.12.2011

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вересов А. Г., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. // Рос. Хим. Ж. 2004. Т. XLVIII. № 4. С. 52—64.
2. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
3. Gbureck U., Barralet J. E., Spatz K., et al. // *Biomaterials*. 2004. V. 25. P. 2187—2195.
4. Liu Ch., Shen W., Gu Y., et al. // *J. Biomed. Mater. Res.* 1997. V. 35. P. 75—80.
5. Kenny S. M., Burggy M. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2003. V. 14. P. 923—938.
6. Leroux L., Hatim Z., Freche M., et al. // *Bone*. 1999. V. 25. № 2. P. 31—34.
7. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pensilvania: ICPDS, 1997.

Баринов Сергей Миронович — д.т.н., профессор, член-корреспондент РАН, зам. директора по научной работе ИМЕТ РАН; тел.: (499) 1352060, e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Barinov Sergey M. — grand PhD (Eng.), professor, Corresponding Member, RAS, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS; tel.: (499) 1352060, e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru.

Белогов Евгений Константинович — к.ф.-мат.н., доцент, профессор Воронежского государственного технического университета; тел.: (473) 2467633, e-mail: belonogov@phis.vorstu.ru

Belonogov Evgeniy K. — PhD (Phys.-Math.), professor of chair of the General Physics of Radio-electronic Profile, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: belonogov@phis.vorstu.ru

Иевлев Валентин Михайлович — д.ф.-мат. н., профессор, академик РАН, заведующий кафедрой материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208735, e-mail: rmlleme@mail.ru

Ievlev Valentin M. — grand PhD (Phys.-Math.), Academician, RAS, professor, head of chair of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: rmlleme@mail.ru.

Комлев Владимир Сергеевич — д.т.н., ведущий научный сотрудник ИМЕТ РАН; тел.: (495) 4379740, e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Komlev Vladimir S. — grand PhD (Eng.), leading scientific employee, Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS; tel.: (495) 4379740, e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

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

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

Синецкая Дарья Алексеевна — студентка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2467633, e-mail: heldis_autumn@mail.ru

Sinetskaya Darya A. — student of chemical department of the Voronezh State University; tel.: (473) 2467633, e-mail: heldis_autumn@mail.ru

Смирнов Валерий Вячеславович — к.т.н., ведущий научный сотрудник ИМЕТ РАН; тел.: (495) 4379740, e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Smirnov Valeriy V. — PhD (Eng.), leading scientific employee, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS

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

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

СТАДИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ФАЗЫ $A_2^{III}C_3^{VI}$ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $A^{III}B^V$

© 2012 Н. Н. Безрядин¹, А. В. Буданов¹, В. Д. Стрыгин¹, Е. В. Руднев², Б. Л. Агапов¹

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

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

Поступила в редакцию 26.04.2012 г.

Аннотация: В работе исследуется кинетика роста и коалесценция зародышей соединения $A_2^{III}C_3^{VI}$ на кристаллах $A^{III}B^V$. Методом экстраполяции из гистограмм распределения зародышей по радиусам определено критическое значение радиуса зародыша ≈ 17 нм, которое хорошо согласуется с радиусом когерентности кристаллических решеток GaAs — Ga₂Se₃ ≈ 14 нм. Оценки размеров неоднородностей поверхности и их концентраций, полученные по микрофотографиям, согласуются с результатами измерений релеевского рассеяния от поверхностей Ga₂Se₃ и данными туннельной микроскопии. Темп генерации вакансий элемента B^V и механические напряжения, вызванные рассогласованием периодов идентичности кристаллических решеток, максимальны в ближайшем окружении зародыша фазы $A_2^{III}C_3^{VI}$. Микроскопический механизм замещения анионов кристаллической решетки $A^{III}B^V$ на элемент C^{VI} определяется термостимулированным образованием вакансий в анионных узлах и их последующим заполнением атомами C^{VI} из адсорбированного слоя халькогена.

Ключевые слова: коалесценция зародышей, кинетика роста, генерации вакансий.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1—7] показано, что твердофазное термостимулированное гетеровалентное замещение анионов в кристаллах $A^{III}B^V$ элементами VI группы таблицы Менделеева ведет к образованию сплошных кристаллических слоев $A_2^{III}C_3^{VI}$. Таким образом, получены гетероструктуры GaAs — Ga₂Se₃ [1], GaAs — Ga₂S₃ [2], InAs — In₂S₃ [3,4], InAs — In₂Se₃ [5] и другие. Актуальность и практическая значимость исследований халькогенидной пассивации поверхности полупроводников класса $A^{III}B^V$ обоснована в работах [1—4] и обзоре [8]. Образование сплошных слоев $A_2^{III}C_3^{VI}$ протекает через стадию зародышеобразования с последующей их коалесценцией [6]. Понятно, что пространственный масштаб топографической неоднородности поверхности гетероструктур определяется количеством зародышей и кинетикой их роста до коалесценции. Поэтому в настоящей работе анализируется кинетика роста уединенных зародышей, приведены некоторые экспериментальные данные о коалесценции и топографии поверхности гетероструктур.

ФИЗИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ

Микроскопический механизм твердофазной реакции замещения анионов кристаллической решетки $A_2^{III}C_3^{VI}$ на элемент C^{VI} сводится к термостимулированному образованию вакансий в анионных узлах с сохранением их координационного окружения катионами и их последующему заполнению атомами C^{VI} из адсорбированного слоя. Состав адсорбированного слоя халькогена сложен. На поверхности $A^{III}B^V$ могут находиться как различные молекулы, так и атомы халькогена. Встреча молекулы C_2^{VI} с вакансией аниона B^V в подложке, по-видимому, стимулирует диссоциацию $C_2^{VI} \rightarrow C^{VI} + C^{VI}$ или $C_3^{VI} \rightarrow C_2^{VI} + C^{VI}$ с образованием атомов C^{VI} и последующее образование элемента структуры $A_2^{III}C_3^{VI}$. Если концентрация атомизированного халькогена достаточно велика, процесс заполнения сгенерированных вакансий можно считать мгновенным. Тогда кинетика роста концентрации элементов структуры $A_2^{III}C_3^{VI}$ определяется только темпом генерации вакансий элемента B^V подложки. Несмотря на то, что периоды идентичности и кристаллические структуры

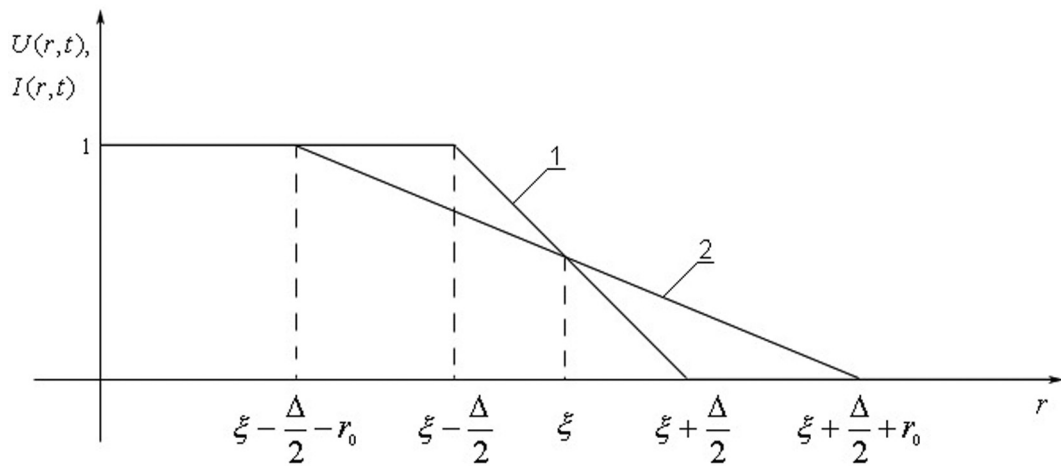


Рис. 1. Кусочно-линейные аппроксимации $U(r, t)$ (кривая 1) и $I(r, t) = \iint_{\sigma} U(r, t) dS$ (кривая 2)

$A_2^{III}C_3^{VI}$ и $A_3^{III}B_3^V$ близки, имеющееся рассогласование периодов идентичности решеток вызывает механические напряжения, стимулирующие процесс генерации вакансий. В мостиках $C^{VI}-A^{III}-B^V$ связи $C^{VI}-A^{III}$ более прочные, чем связи $A^{III}-B^V$. Поэтому после формирования уединенного элемента структуры $A_2^{III}C_3^{VI}$ темп генерации вакансий элемента B^V максимален в его ближайшем окружении с радиусом порядка радиуса релаксации механических напряжений (r_0). Тогда кинетику роста концентрации $A_2^{III}C_3^{VI}$ можно описать уравнением:

$$\frac{\partial U(\vec{r}, t)}{\partial t} = \gamma \left(\frac{1}{\pi r_0^2} \iint_{\sigma} U(\vec{r}, t) ds \right) [1 - U(\vec{r}, t)], \quad (1)$$

где $U(\vec{r}, t)$ — концентрация $A_2^{III}C_3^{VI}$ (за единицу принята концентрация при сплошном покрытии поверхности $A^{III}B^V$); t — время, \vec{r} — двумерный радиус-вектор с началом в точке генерации зародыша; γ — константа, определяющая темп генерации вакансий; σ — круг с радиусом r_0 ; dS — элемент поверхности. Выражение в круглых скобках — мера механических напряжений, выражение в квадратных скобках — концентрация ненарушенного материала $A^{III}B^V$.

Кинетика роста концентрации в центре зародыша описывается дифференциальным уравнением вида:

$$\frac{\partial U_0(t)}{\partial t} = \gamma U_0(t) [1 - U_0(t)], \quad (2)$$

с решением:

$$U_0(t) = (1 + c \exp(-\gamma t))^{-1}, \quad (3)$$

$$U_0(t)|_{t=0} = (1 + c)^{-1} = (\pi r_0^2)^{-1}.$$

После достижения единичной концентрации в центре зародыша ($\gamma \cdot t \gg 1$) для приближенного описания решений уравнения (1) можно использовать кусочно-линейные региональные аппроксимации (см. рис. 1).

В переходной области:

$$U(r, t) \approx U_0(t) \left[\frac{1}{2} - k(t)(r - \xi(t)) \right], \quad (4)$$

$$k(t) = \frac{1}{\Delta(t)},$$

$$I(r, t) \approx U_0(t) \left[\frac{1}{2} - k_I(t)(r - \xi(t)) \right], \quad (5)$$

$$k_I(t) = \frac{1}{\Delta(t) + 2r_0},$$

где $\xi(t)$ — центр зоны реакции, $\Delta(t)$ — ширина зоны реакции.

Подставляя аппроксимации (4), (5) в уравнение (1) и уравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $(r - \xi(t))$, можно получить уравнения:

$$\frac{dk(t)}{dt} = -\frac{\gamma \cdot r_0 \cdot k^2(t)}{1 + 2r_0 k(t)}, \quad k(t) \cdot \frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{\gamma}{4} \quad (6)$$

с начальными условиями $\xi(t)|_{t=0} = r$, $k(t)|_{t=0} = 1/r_0$, описывающие кинетику движения фронта зародыша и рост ширины переходной области.

Типичные зависимости $\xi(t)$ и границ переходного слоя представлены на рис. 2.

Имея кинетику движения фронта уединенного зародыша, можно рассчитать плотность вероятности $f(\xi)$ и функцию распределения $F(\xi)$ зародышей по их радиусам к моменту времени τ . Положим, что зародыши генерируются с постоянной

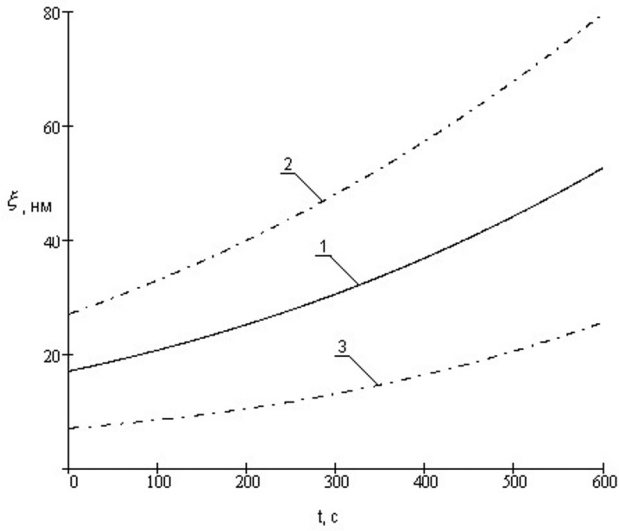


Рис. 2. Зависимости $\xi(t)$ (кривая 1) и границ переходного слоя (кривые 2, 3). $r_0 = 17$ нм, $\gamma = 0,007$ с $^{-1}$, начальная ширина переходного слоя $\Delta = 20$ нм, $\tau = 5$ мин

скоростью на свободной поверхности подложки, а поверхность, занятая зародышами, на начальной стадии мала и коалесценция отсутствует. Тогда:

$$F(r) = \int_0^r f(\xi) d\xi = \frac{t}{\tau}, \quad f(\xi) = -\frac{\alpha S_0}{N(\tau) \cdot \frac{d\xi}{dt} \Big|_{(\tau-t)}}, \quad (7)$$

где α — темп генерации зародышей на единице поверхности, S_0 — площадь, $N(\tau)$ — число зародышей на единице поверхности, $\frac{d\xi}{dt} \Big|_{(\tau-t)}$ — скорость движения фронта зародышей, сгенерированных в момент t , к моменту τ , τ — время процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термостимулированное гетеровалентное замещение анионов в решетке $A^{III}B^V$ на халькоген проводилось в эвакуированном квазизамкнутом объеме [7] с механическим сдвиговым устройством, позволяющим контролировать время процесса с точностью не хуже 20 секунд (время остывания держателя подложки) и заданным парциальным давлением паров халькогена ($P \approx 1,3$ Па, температура подложки $T = 623$ К).

Микрофотографии (рис. 3, 4) поверхности Ga_2Se_3 получены в растровом электронном микроскопе JSM-840 в режиме вторичной электронной эмиссии по топографическому контрасту от поверхности. На рис. 5 приведена гистограмма, рассчитанная по экспериментальной микрофотографии, и функция распределения зародышей по радиусам. Обратная к последней функция отображает кинетику образования и роста зародышей. Со-

ответствующая кривая нанесена сплошной линией. Экстраполяция экспериментальной функции распределения от точки перегиба к значению $F = 0$ дает критическое значение радиуса зародыша равное 17 нм, что хорошо согласуется с радиусом когерентности кристаллических решеток GaAs и Ga_2Se_3 , составляющим 14 нм. Дальнейшая экстраполяция той же зависимости к оси $r = 0$ дает оценку времени образования уединенного зародыша (с единичной концентрацией в круге радиуса r_0) $t_0 \approx 1/\gamma \approx 300$ с. Оценки концентрации зародышей по микрофотографиям позволяют указать темп генерации зародышей $\alpha = (0.3 \div 0.4) \cdot 10^{11}$ м $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$.

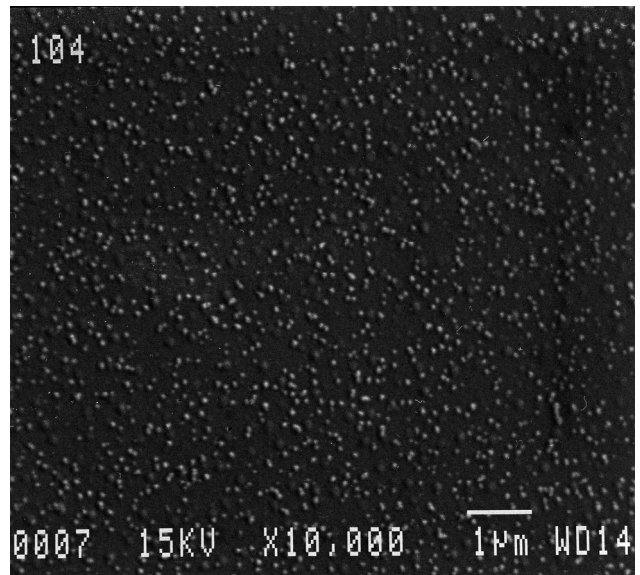


Рис. 3. Микрофотография поверхности пленки Ga_2Se_3 на поверхности GaAs. Парциальное давление паров халькогена 1,3 Па, температура подложки $T = 623$ К, время обработки в квазизамкнутом объеме 300 с

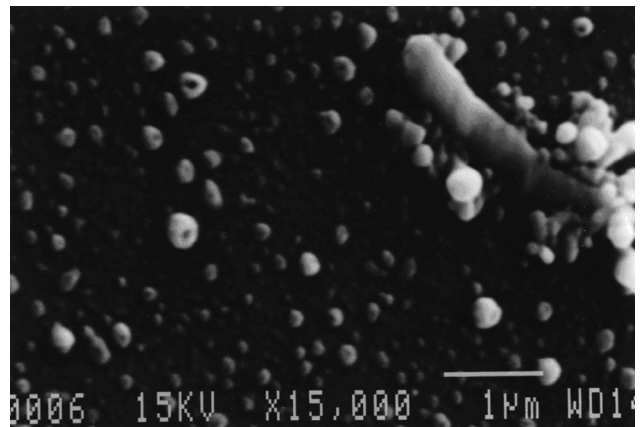


Рис. 4. Микрофотография поверхности пленки Ga_2Se_3 на поверхности GaAs. Парциальное давление паров халькогена 1,3 Па, температура подложки $T = 623$ К, время 2400 с

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 6 приведена гистограмма распределения зародышей по радиусам для больших времен процесса (~2400 с). Явно выражен двумодовый характер распределения, что связано с коалесценцией зародышей. Если по концентрации определить средний размер, соответствующий покрытию контактирующими зародышами $\langle r \rangle = (0.5 \div 0.6) \cdot 10^{-7}$ м, он близок к математическому ожиданию радиуса, рассчитанному по гистограмме $M(r) = 0.46 \cdot 10^{-7}$ м (рис. 6). Оценка темпа генерации зародышей для указанного технологического режима также хорошо согласуется с приведенным выше значением. Оценки масштабов неоднородностей поверхности и их

концентраций согласуются также с результатами измерений релеевского рассеяния от поверхностей пленок Ga_2Se_3 , полученных на подложках GaAs, и данными туннельной микроскопии [6]. Аналогичные экспериментальные результаты, не приведенные в работе, получены и для других гетеросистем $A_2^{III}C_3^{VI} - A^{III}B^V$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, учитывая, что механические напряжения, возникающие в результате незначительного несоответствия параметров кристаллических решеток в гетеросистемах, стимулируют генерацию анионных вакансий на фронте зароды-

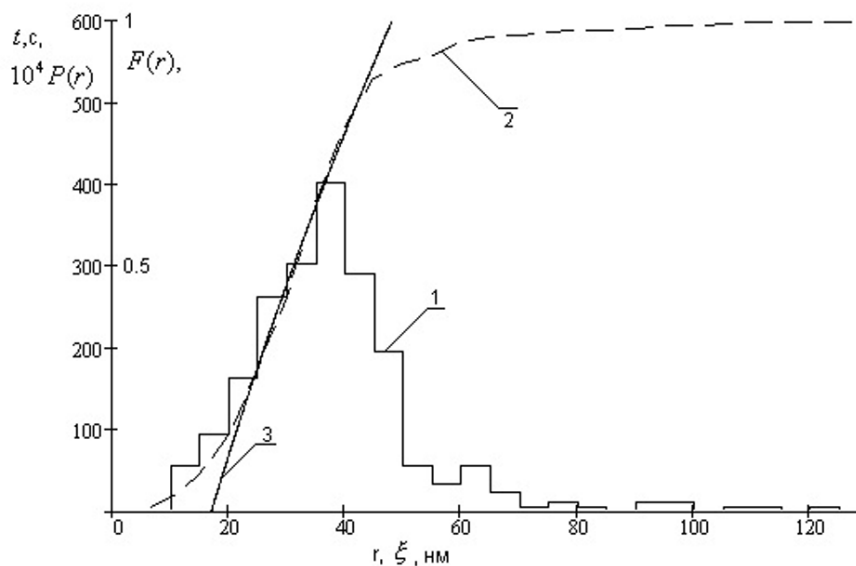


Рис. 5. Гистограмма $P(r)$ — 1, Функция распределения по радиусам $F(r)$ — 2, $\xi^{-1}(t)$ — 3. $r_0 = 17$ нм, $\gamma = 0,007$ с⁻¹, $\tau = 5$ мин.

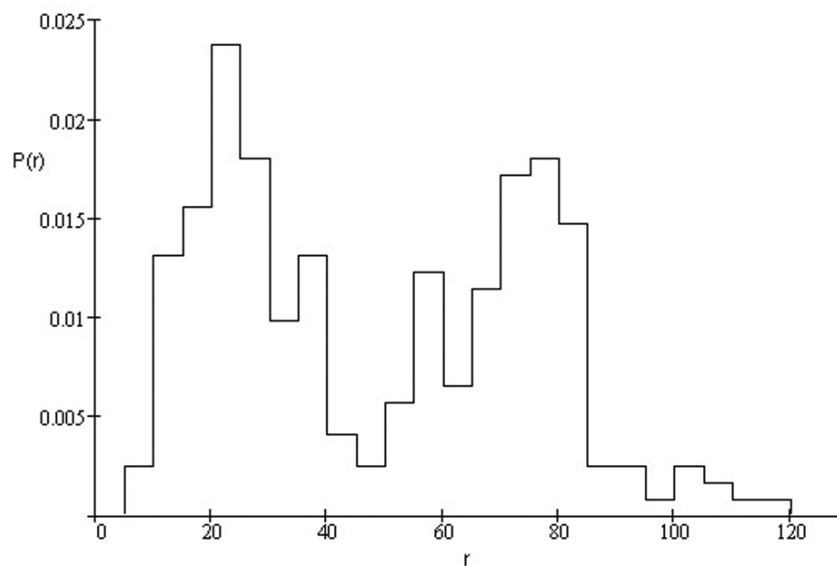


Рис. 6. Гистограмма распределений зародышей по радиусам для больших времен процесса, $\tau \approx 40$ мин.

шей, удастся объяснить основные экспериментальные результаты, полученные в работе.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» по гос. контракту № 16.516.11.6084 от 08.07.2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысоев Б. И., Антюшин В. Ф., Стрыгин В. Д. и др. // Журнал технической физики. 1986. № 5. С. 913—915.
2. Сысоев Б. И., Буданов А. В., Стрыгин В. Д. Формирование гетероперехода Ga_2S_3 — GaAs методом гетеровалентного замещения мышьяка на серу. // В сб.

Полупроводники и гетеропереходы. 1987. Таллин, С. 32—34.

3. Postnikov V. S., Sysoev B. I., Budanov A. V., et al. // Physica Status Solidi (a). 1988. V. 109. P. 463—467.

4. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Буданов А. В. и др. // Микроэлектроника. 1990. Т. 19. Вып. 6. С. 591—594.

5. Безрядин Н. Н., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1037—1041.

6. Антюшин В. Ф., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 7. С. 68—72.

7. Безрядин Н. Н., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1998. № 5. С. 150—152.

8. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. В. 11. С. 1281—1299.

Безрядин Николай Николаевич — д.ф.-мат.н., профессор, заведующий кафедрой физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (960) 1240579, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Буданов Александр Владимирович — к.ф.-мат.н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Стрыгин Владимир Дмитриевич — д.ф.мат.н., профессор кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (909) 2106999, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Руднев Евгений Владимирович — к.ф.-мат.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

Агапов Борис Львович — к.ф.-мат.н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (915) 5866418, e-mail: b.agapov2010@yandex.ru

Bezryadin Nikolay N. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, head of the Physics chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (960) 1240579, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Budanov Aleksandr V. — PhD (Phys.-Math.), associate professor of the Physics chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Strygin Vladimir D. — grand PhD (Phys.-Math.), professor of the Physics chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (909) 2106999, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Rudnev Evgeniy V. — PhD (Phys.-Math.), associate professor, Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

Agapov Boris L. — PhD (Phys.-Math.), associate professor of the Physics chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (915) 5866418, e-mail: b.agapov2010@yandex.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОСТИКОВОГО 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА

© 2012 М. Д. Веденяпина¹, А. П. Симакова¹, Д. А. Борисов¹, А. О. Терентьев¹,
А. М. Скундин², А. А. Веденяпин¹

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т 47, 119991 Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,

Ленинский пр-т 31, 119071 Москва, Россия

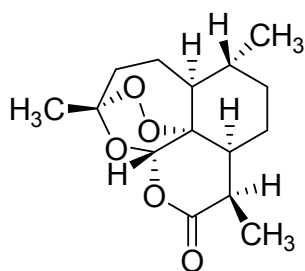
Поступила в редакцию 25.01.2012 г.

Аннотация. В работе методом циклической вольтамперометрии изучено поведение мостикового 1,2,4,5-тетраоксана на Au и Pt электродах. Показано, что тетраоксан восстанавливается на этих электродах, при этом происходит блокирование их поверхности продуктами восстановления. Обнаружено, что продукты восстановления легко удаляются *in situ* путем их анодного окисления. Сделан вывод о двухстадийности процесса распада пероксидной связи через быстрое образование неразделенного анион-радикала с последующим медленным разрывом O—O связи и возникновением разделенного анион-радикала, вступающего в цепную реакцию олигомеризации.

Ключевые слова: пероксиды, тетраоксаны, электроокисление, электровосстановление, циклическая вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие химии органических пероксидов в значительной степени обусловлено их высокой биологической активностью. Основным направлением медицинской химии пероксидов является поиск веществ, обладающих антималярийными и антигельминтными свойствами. По классификации ВОЗ малярия является одним из наиболее социально значимых заболеваний, количество больных оценивается примерно в 300—500 млн. человек, из которых 1—3 млн. ежегодно умирают [1, 2]. Основная проблема лечения малярии заключается в ее высокой резистентности к традиционным препаратам хлорохину и мефлохину. Заменителем этих препаратов стал артемизинин — природный сесквитерпеновый лактон с пероксидным фрагментом [2]:



Препараты на его основе: артеметр, артеэтер, артезунат и дигидроартемизинин, — в настоящее время наиболее эффективны для лечения малярии.

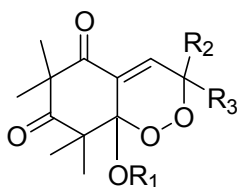
Высокая стоимость и ограниченная биодоступность артемизинина стимулировали поиск его заменителей — синтетических пероксидов; были получены 1,2,4,5-тетраоксаны [3, 4] с активностью, сравнимой или превосходящей артемизинин. Вследствие высокой стабильности 1,2,4,5-тетраоксаны представляются перспективным классом для разработки на их основе лекарственных средств.

Антималярийную активность пероксидов относят к свойствам именно пероксидного фрагмента, например, считается, что артемизинин и его производные проявляют свое биологическое действие следующим образом: интрапаразитарное железо или ионы железа гема при взаимодействии с пероксидом восстанавливают его с образованием анион-радикала с разделенным анионным и радикальным центрами на атомах кислорода. O-центрированный радикал перегруппировывается в C-центрированный радикал, действие которого и определяет антипаразитарные свойства пероксидов [5—7].

Таким образом, биологическая активность пероксидов тесно связана с пониманием их

окислительно-восстановительных свойств, что делает электрохимические методы востребованным инструментом изучения пероксидов [8].

В работах [9—14] исследовали электрохимическое восстановление артемизинина и родственных бициклических пероксидов, относящихся к шестичленным ненасыщенным циклическим эндопероксидам, которые являются природными соединениями, экстрагированными из листьев *Eucalyptus grandis*, их общая структура изображена ниже.



Найдено, что для всех этих пероксидов характерно наличие на циклических вольтамперограммах (ЦВА) пиков необратимого катодного восстановления в широком интервале потенциалов ($E = -0.68$ — -1.76) В относительно насыщенного каломельного электрода).

На Au, Ag, Pt и стеклоуглеродном (СУЭ) электродах были получены сходные характеристики вольтамперограмм для *трет*-бутилпероксибензоата, лаурилпероксида и дибензоилпероксида [15], пероксиуксусной кислоты [16], ди-*трет*-бутилпероксида [17], 9,10-дифенил-9,10-эпидиоксиантрацена и 9,10-диметил-9,10-эпидиоксиантрацена [18], пероксилимонной кислоты [19], катодные пики восстановления которых находились в интервале потенциалов $E = -0.23$ — -2.10 В.

Помимо структуры пероксидов заметное влияние на электрохимические характеристики восстановления оказывает природа электрода, например, пероксид водорода и пероксиуксусная кислота восстанавливаются на СУЭ, пирографите, Au, Ag, Cu, Pt, Pd электродах в ацетатном буферном растворе, а при использовании Fe, W электродов восстановление пероксиуксусной кислоты не наблюдается. Причем потенциалы восстановления пероксиуксусной кислоты на Au, Ag и Pt электродах лежат в более анодной области: $E = 0.25$, -0.18 и 0.28 В соответственно, — по сравнению с СУЭ и пирографитом: $E = -1.30$ В и -1.40 В соответственно (относительно Ag | AgCl | NaCl(нас.)) [16].

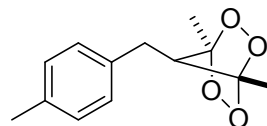
В работе [20] показано, что в результате разрыва O—O связей в 3,3,6,6-тетраарил-1,2-диоксанах при восстановлении на стеклоуглеродном электроде в ацетонитриле образуются разделенные анион-

радикалы, затем происходит фрагментация молекулы с образованием кетонов и олефинов.

В продолжение наших исследований по электрохимии органических пероксидов [21] в настоящей работе методом циклической вольтамперометрии изучено поведение типичного по своим физико-химическим свойствам мостикового 1,2,4,5-тетраоксана (1,4)-1,4-диметил-7-(4-метилбензил)-2,3,5,6-тетраоксибицикло[2.2.1]гептана с целью определения потенциалов окисления и восстановления при различных режимах сканирования и понимания механизма распада.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мостиковый тетраоксан I, структура которого приведена ниже, был синтезирован по методике [22].



Для проведения электрохимических исследований использовали трехэлектродную ячейку с разделением пространств электродов: рабочего, вспомогательного и сравнения. В качестве рабочего использовали стационарные электроды из золотой и платиновой проволоки длиной 10 мм и диаметром 0.5 мм. Электроды перед использованием подвергали катодно-анодной поляризации в растворе 0.5 М H₂SO₄. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока ($D = 0.5$ мм), электродом сравнения — хлорсеребряный электрод (Ag | AgCl | KCl (нас.)). Концентрация I составляла 10 ммоль/л.

Эксперименты проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали при помощи потенциостата IPC-Compact, управляемого компьютером. Фоновым служил 1%-ный раствор LiClO₄ (Acros) в ацетонитриле. Препаративные опыты проводили с использованием дисковых Au и Pt электродов с площадью поверхности 0.785 см² при заданном потенциале. Анализ продуктов электролиза I проводили при помощи ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии (спектрометр “Bruker AM-300”, растворитель — CDCl₃).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При регистрации ЦВА на Au и Pt электродах в интервале потенциалов от $E = 0.0$ В до $E = -2.0$ В были получены катодные пики необратимого вос-

становления, высота которых уже при регистрации второго цикла уменьшалась на порядок, а для 3-го и 4-го циклов падала практически до нуля, по-видимому, в результате блокирования поверхности электрода продуктами восстановления I. Для удаления этих продуктов интервал сканирования потенциала электрода был расширен от $E = -2.0$ В до $E = +2.0$ В с использованием программы изменения потенциала электрода (0.0) — (-2.0В) — (+2.0В) — (-2.0В). Регистрация вольтамперограмм в соответствии с такой программой привела к воспроизводимым ЦВА. ЦВА для I, полученные на Au электроде при разных скоростях сканирования (ν) (ЦВА-1), имеют хорошо выраженные катодные пики, соответствующие восстановлению I, и отчетливые анодные пики, соответствующие окислению продуктов этого восстановления (рис. 1). Та-

ким образом, происходит анодная очистка поверхности Au электрода. Наличие в анодной области пиков окисления продуктов катодного восстановления пероксидов при сканировании потенциала стеклоуглеродного электрода в области потенциалов $E = (-)2 — (+)2$ В отмечено также в работах [10, 23].

Из рис. 1 (вставка А) видно, что значения токов пиков катодных ветвей ($I_{p,c}$) ложатся на прямую в координатах $I_{p,c} — \nu^{0.5}$, где ν — скорость сканирования потенциала рабочего электрода (мВ/сек). Эта прямая проходит через начало координат. Из этого следует, что восстановление пероксида лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода [24].

Величины потенциалов катодных пиков на ЦВА-1 в координатах $E_{p,c} — \ln \nu$ (вставка В на

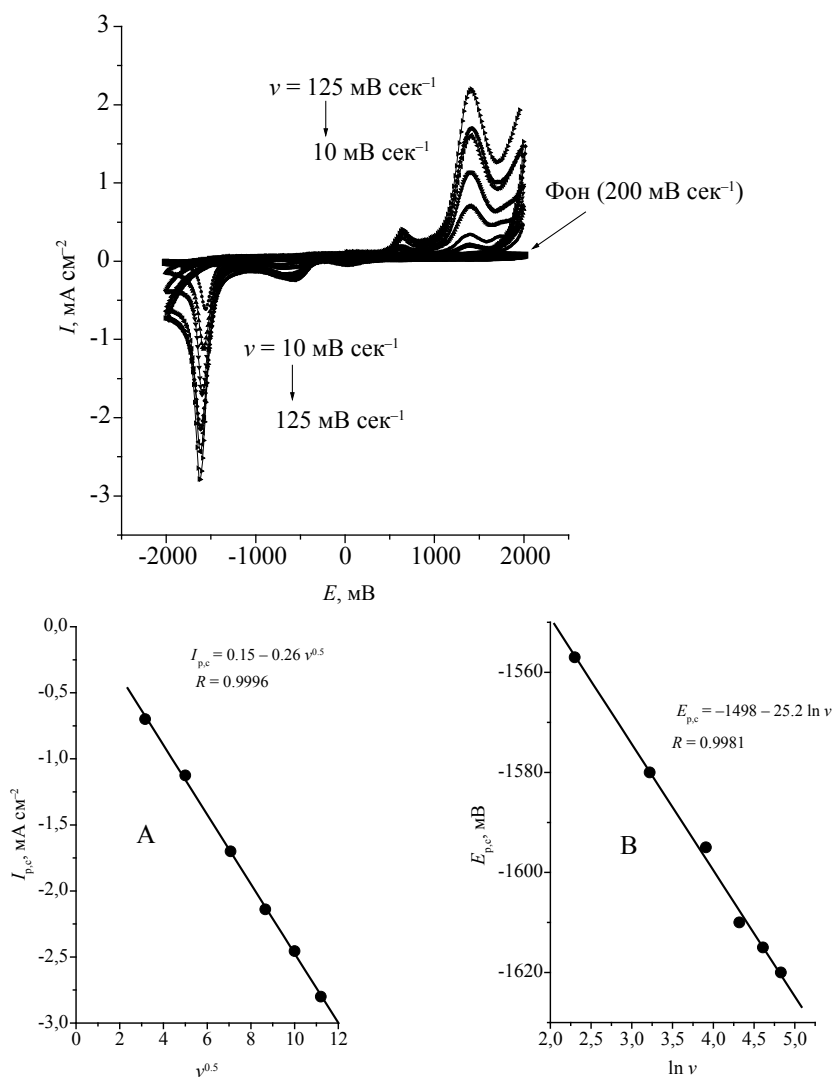


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы тетраоксана I в 1 % растворе LiClO₄ в ацетонитриле на Au электроде в интервале потенциалов $E = -2.0—2.0$ В (ЦВА-1). Скорость сканирования потенциала 10, 25, 50, 75, 100 и 125 мВ/сек. Вставки: зависимости $I_{p,c}$ (А) и $E_{p,c}$ (В) от ν

Таблица 1. Характеристики циклических вольтамперограмм, полученных для **I** на Au и Pt электродах

Электрод	$dE/d \ln v$, В	$I_{p,c}$, А/см ² ($v = 125$ мВ/сек)	$E_{p,c}$, В ($v = 125$ мВ/сек)	α^*	$E_{p,c} - E_{p,c/2}$, В	α^{**}	α среднее	$I_{p,a}/I_{p,c}$ ($v = 125$ мВ/сек)
Au	-0.0252	-2.8	-1.620	0.53	0.0895	0.51	0.52	0.78
Pt	-0.0396	-2.7	-1.260	0.33	0.102	0.46	0.4	0.82

Примечание: * — рассчитано по формуле (1); ** — рассчитано по формуле (2).

рис. 1) ложатся на прямую линию в соответствии с уравнением (1) [24]:

$$E_{p,c} = E^\circ + RT/(2\alpha nF) \{ \ln[(RTk_s)/(\alpha nF)] - \ln v \}, \quad (1)$$

где E° — формальный потенциал, F — число Фарадея, R — газовая постоянная, равная 8.135 Дж/моль·К, T — абсолютная температура опыта (298°К), k_s — константа скорости реакции, α — коэффициент переноса электрона и n — число электронов, участвующих в лимитирующей стадии. Из наклона прямой, приведенной на вставке В (рис. 1), для реакции одноэлектронного переноса было найдено значение α , приведенное в таблице 1.

По формуле (2) [23] на основе значений ширины катодных пиков на рис. 1 было рассчитано еще одно значение α для $n = 1$:

$$\alpha = 1.857 nRT / \Delta E_{p/2} F. \quad (2)$$

В формуле (2) $\Delta E_{p/2}$ — разность между значениями $E_{p,c}$ (потенциала катодного пика) и $E_{p,c/2}$ (потенциала для $I = 1/2 I_{p,c}$). Среднее значение α для Au электрода оказалось равным 0.52.

Для необратимого переноса электронов ток восстановления зависит от v в соответствии с уравнением Рэндлса — Шевчика [25] (3):

$$I_{p,c} = 0.496 \alpha^{0.5} n^{0.5} n_1 F c_0 (FD/RT)^{0.5} v^{0.5}, \quad (3)$$

где c_0 — концентрация **I** в объеме раствора, n — число электронов, участвующих в лимитирующей стадии, в расчете на 1 молекулу (1.0), n_1 — общее число электронов, участвующих в восстановлении вещества (1.0), и D — коэффициент диффузии **I**. Значение D , рассчитанное из экспериментальных данных, оказалось равным 1.5×10^{-5} см² сек⁻¹.

Исследование электрохимического поведения **I** на Pt электроде показало, что в интервале потенциалов $E = (-2,0) - 2,0$ В ЦВА в целом имеют сходный вид (рис. 2, кривые ЦВА-2) с кривыми ЦВА-1, полученными на Au электроде. Однако катодные пики на Pt расположены при более анод-

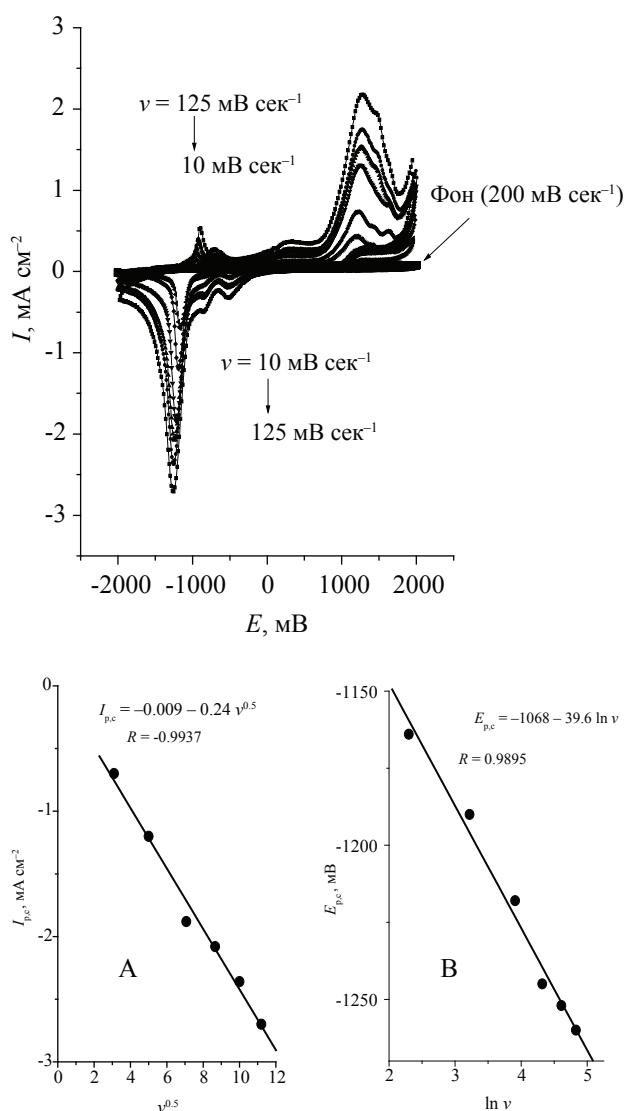


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы тетраоксана **I** в 1 % растворе LiClO₄ в ацетонитриле на Pt электроде в интервале потенциалов $E = -2.0 - 2.0$ В. (ЦВА-2). Скорость сканирования потенциала 25, 50, 75, 100 и 125 мВ/сек. Вставки: зависимости $I_{p,c}$ (А) и $E_{p,c}$ (В) от v

ных потенциалах, чем на Au: разница в значениях $E_{p,c}$ (для $v = 0.125$ В/сек) составляет 0.360 В. Как и для Au электрода, для Pt также наблюдается линейная зависимость токов пиков от скорости развертки потенциала (вставка А рис. 2). По данным вставки В на рис. 2 по уравнению (1) и по полуширине пиков ЦВА на рис. 2 (уравнение (2)) было рассчитано среднее значение α для процесса восстановления I на Pt электроде. Оно оказалось равно 0.4, что заметно меньше по сравнению с Au электродом. Коэффициент D для процесса восстановления I на Pt оказался равным 1.6×10^{-5} см² сек⁻¹, что близко к значению D, найденному для Au электрода.

Смещение потенциала катодного процесса в отрицательную сторону, т. е. увеличение перенапряжения на золоте по сравнению с платиной прямо указывает на то, что скорость катодного процесса на золоте намного больше, чем на платине. Это соответствует различной электрокаталитической активности разных металлов. Различия в величинах коэффициента α для этих металлов также отражает различие в их электрокаталитической активности в процессе катодного восстановления I. Зависимость параметров ЦВА пероксидов от природы электрода наблюдалась также в работе [16].

Сопоставление электрохимического поведения I с описанными в литературе пероксидами позволяет отметить общность их электрохимических свойств: при восстановлении пероксидов наблюдаются катодные пики, характерные для необратимого процесса.

Сравнение катодных и анодных пиков, наблюдаемых на ЦВА-1 и ЦВА-2, показывает, что площади анодных пиков несколько больше, чем площади катодных пиков. Это может свидетельствовать о том, что в анодной области окислению подвергаются не только продукты восстановления I, но и, возможно, молекулы I, адсорбирующиеся на свободных участках поверхности электродов непосредственно из раствора. На возможность анодного окисления I на Au и Pt показывают ЦВА (ЦВА-3 и ЦВА-4), снятые в растворе I на этих электродах в интервале потенциалов $E = 0—2.0$ В (рис. 3, 4). ЦВА-3, характеризующие анодное поведение I на Au электроде, содержат один узкий пик, полностью перекрывающийся анодным пиком на ЦВА-1 (рис. 3). ЦВА-4 относится к Pt электроду и содержит два пика (рис. 4). При этом токи окисления здесь быстро возрастают при увеличении потенциала электрода от $E = 1.5$ до $E = 2.0$ В. Это указывает на то, что окисление I может приводить, по крайней мере в случае Pt электрода, к продуктам,

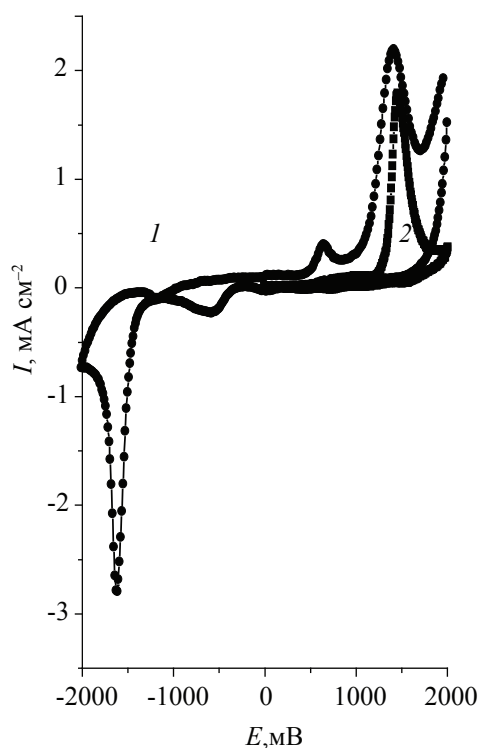


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы тетраоксана I на Au электроде: 1 — ЦВА-1, 2 — ЦВА-3. Скорость сканирования потенциала 125 мВ/сек

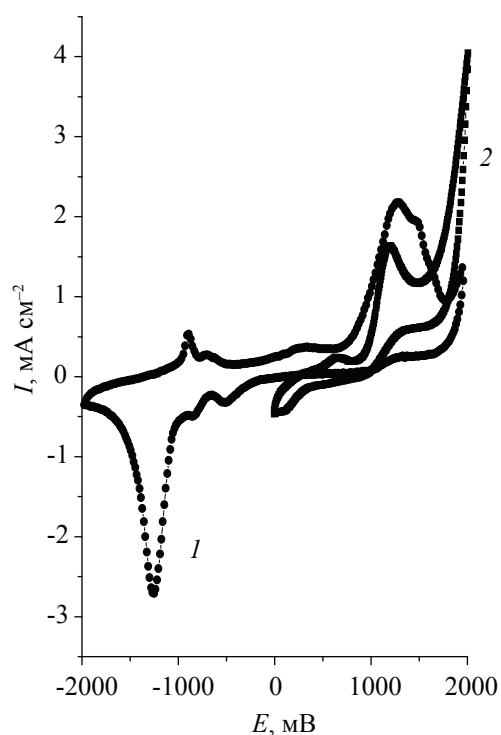


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы тетраоксана I на Pt электроде: 1 — ЦВА-2, 2 — ЦВА-4. Скорость сканирования потенциала 125 мВ/сек

способным к дальнейшему анодному окислению. Сопоставление ЦВА-3 и ЦВА-4 с ЦВА-1 и ЦВА-2 показывает (рис. 3, 4), что их анодные ветви расположены в одних и тех же интервалах потенциалов, а площади пиков на ЦВА-3 и ЦВА-4 меньше площадей анодных пиков ЦВА-1 и ЦВА-2. Из этого можно сделать вывод, что анодные пики на ЦВА-1 и ЦВА-2 действительно отражают одновременное окисление продуктов катодного восстановления **I** и окисление молекул **I**, адсорбирующихся из раствора на свободных участках поверхностей Au и Pt электродов.

Положение пиков на ЦВА-3 и ЦВА-4 смещается в анодную область при увеличении ν (рис. 5 и 6). Из наклона прямых на вставках В рис. 5 и 6 были рассчитаны значения α для анодного окисления **I** на Au и на Pt (для пика при $E = 1.25$ В). Оказалось, что они равны 0.47 и 0.44 соответственно. Из наклона прямых $I_{p,a} \sim \nu^{0.5}$ (вставки А на рис. 5 и 6) были рассчитаны коэффициенты D для Au и Pt, которые оказались равны 0.7×10^{-5} и $0.4 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ соответственно. Различие в значениях коэффициента диффузии можно объяснить тем, что пероксид **I** восстанавливается на свободной от адсорбирован-

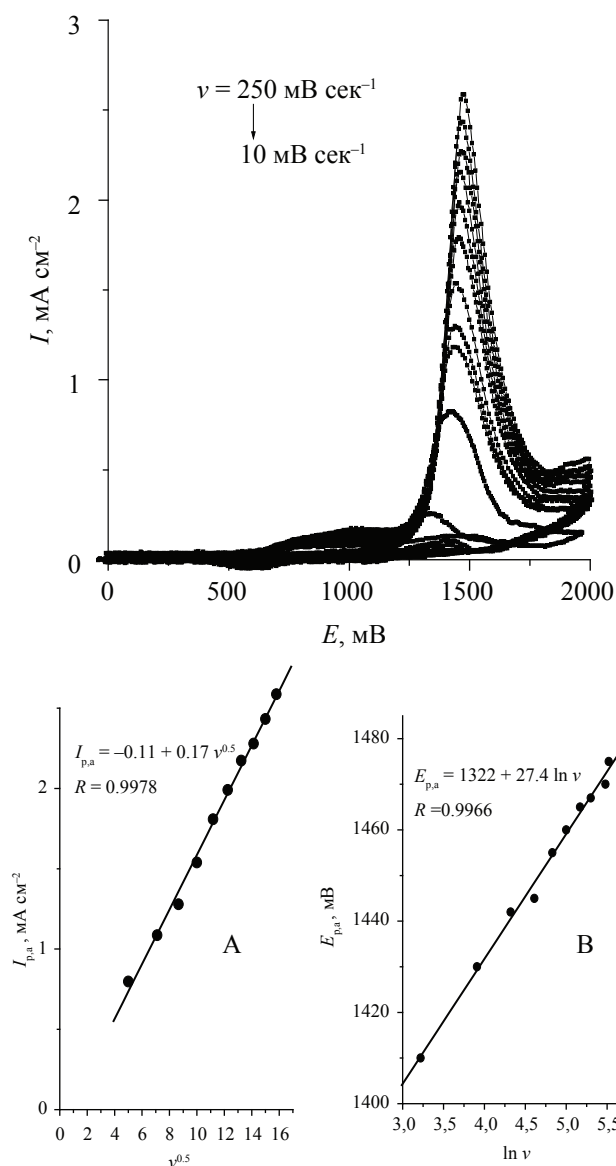


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы тетраоксана **I** в 1 % растворе LiClO_4 в ацетонитриле на Au электроде в интервале потенциалов $E = 0\text{—}2.0$ В (ЦВА-3). Скорость сканирования потенциала 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225 и 250 мВ/сек. Вставки: зависимости $I_{p,a}$ (А) и $E_{p,a}$ (В) от ν

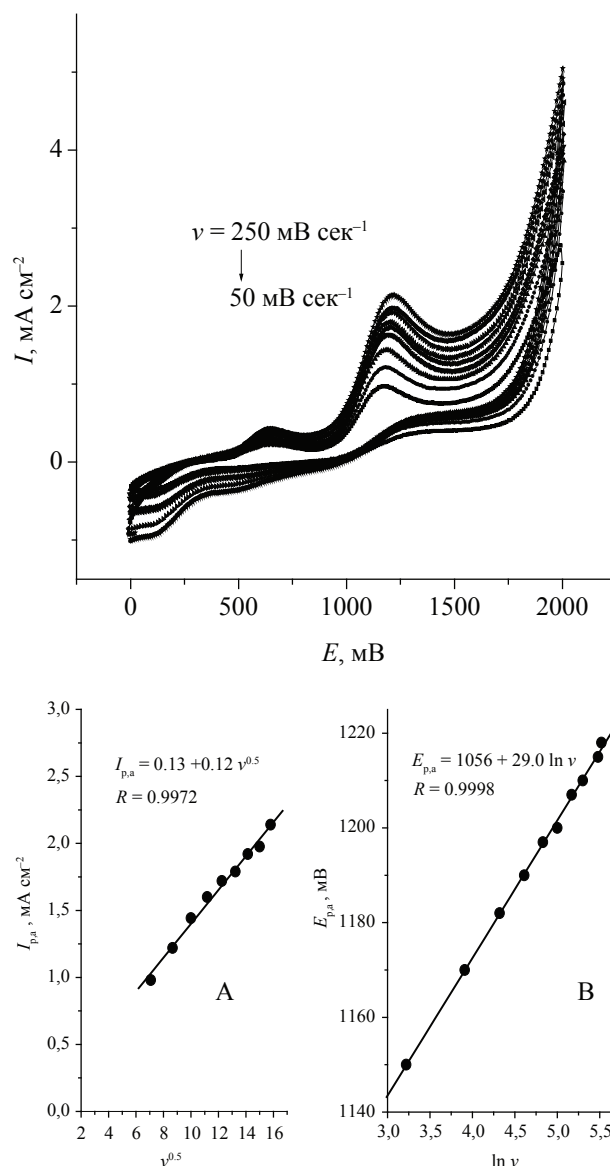


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы тетраоксана **I** в 1 % растворе LiClO_4 в ацетонитриле на Pt электроде в интервале потенциалов $E = 0\text{—}2.0$ В (ЦВА-4). Скорость сканирования потенциала 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225 и 250 мВ/сек. Вставки: зависимости $I_{p,a}$ (А) и $E_{p,a}$ (В) от ν

ных молекул пероксида поверхности электрода, а окисляется на поверхности, частично закрытой адсорбированными продуктами.

Для определения природы продуктов анодного окисления **I** на Pt аноде были проведены препаративные опыты по его анодному окислению при постоянном потенциале $E = 2.0$ В. Данные ЯМР ^1H и ^{13}C свидетельствуют о том, что в результате анодного окисления **I** образуется сложная смесь продуктов. Основным продуктом является 3-(4-метилбензил)пентан-2,4-дион. С учетом этих данных анодное окисление **I** можно представить следующим образом [27—29] (Схема I).

В приведенной схеме начальной стадией анодного окисления является электрохимическая стадия, в которой участвует один электрон.

С целью определения природы продуктов восстановления **I** на исследованных электродах была сделана попытка восстановления его в потенциостатическом режиме при $E = -1.5$ — (-2.0) В. Однако в этих опытах ток электролиза быстро падал до нуля, как это было показано выше, из-за блокирования поверхности катода продуктами реакции. Однако после размыкания цепи даже после кратковременного включения тока на катоде (как Au,

так и Pt) образовывался осадок, плотно покрывающий электрод. Поскольку образование такого осадка не является фарадеевским процессом, то здесь мы, по-видимому, имеем дело с инициированной полимеризацией. Возможность инициирования последующих химических реакций цепного характера при восстановлении пероксидов показана, например, в работе [20].

В литературе обсуждается возможность протекания восстановления пероксидов по двум возможным маршрутам [15, 17, 20, 26] (схема II).

Маршрут I. Двухстадийный распад пероксидной связи через быстрое образование неразделенного анион-радикала (стадия 1) и последующий медленный разрыв O—O связи с возникновением разделенного анион-радикала, у которого радикальный и анионный центры локализованы в разных частях молекулы (стадия 2).

Маршрут II. Одностадийное образование разделенного анион-радикала по концертному механизму (диссоциативный перенос электрона) [17] (стадия 3).

От того, по какому механизму протекает восстановление пероксида, зависит характер последующих химических реакций [15]. В случае кон-

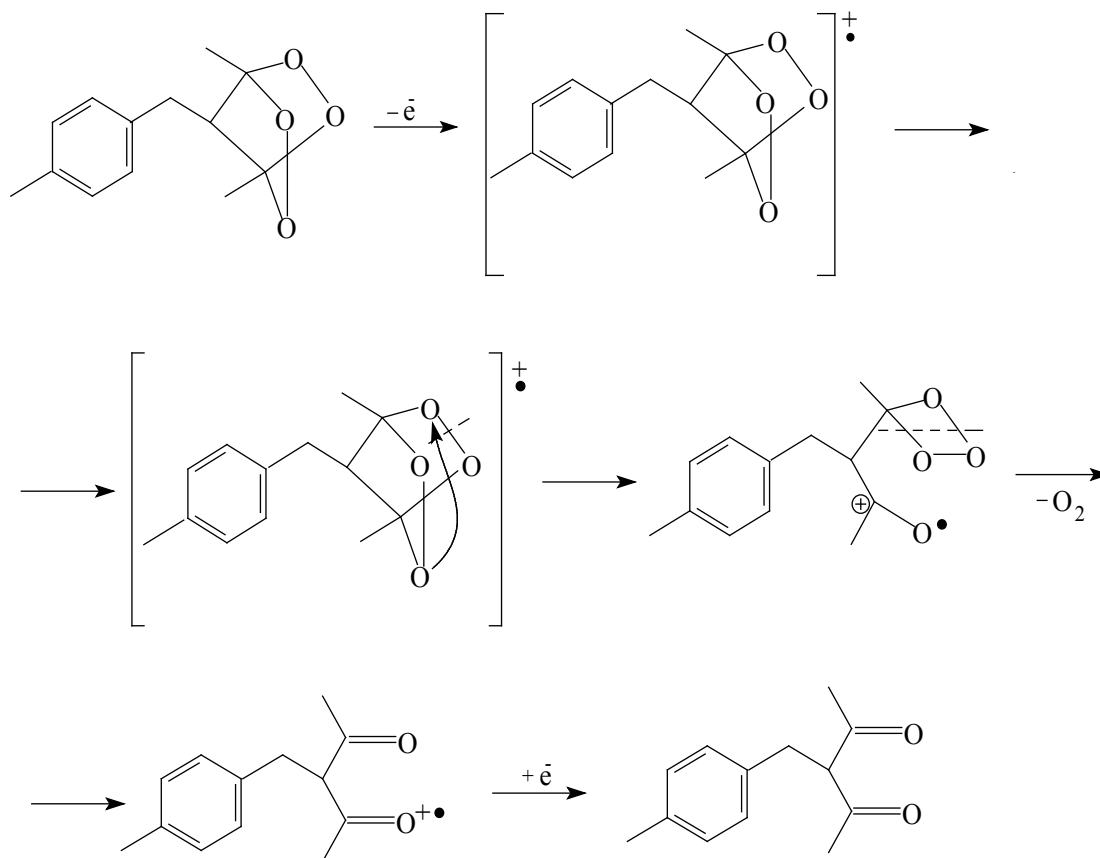


Схема I

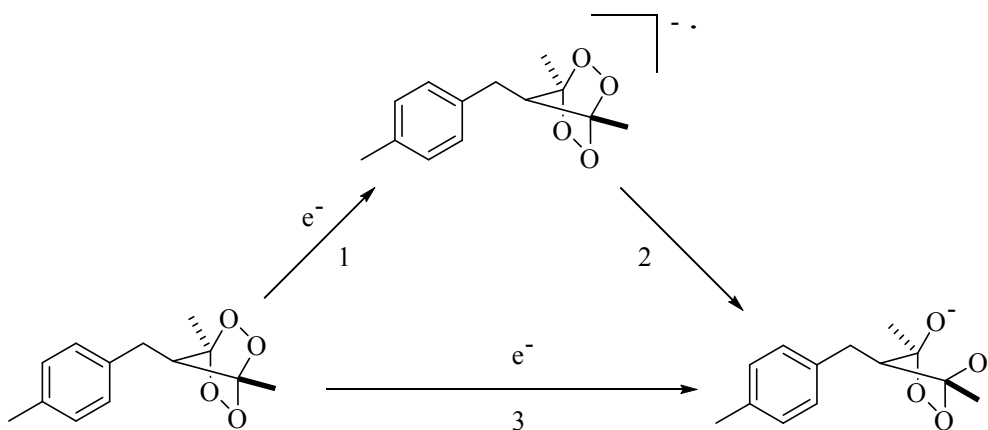


Схема II

цетного механизма в результате переноса электрона на поверхности электрода образуются радикалы, которые немедленно дают анионы, что приводит далее к химическим реакциям с участием анионов. Если восстановление пероксида идет по двухстадийному механизму, то образующиеся радикалы могут диффундировать в объем раствора и подвергаться дальнейшим превращениям. В нашем случае идет двухстадийный процесс образования неразделенного анион-радикала с последующим образованием олигомеров.

На ЦВА, полученных на Au и Pt электродах, имеется только один четко выраженный пик восстановления, поэтому можно считать, что разрывается только одна O-O связь, а другая остается.

Эти данные поясняют факт блокирования поверхности использованных в работе электродов в ходе сканирования потенциала в катодной области при регистрации ЦВА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом циклической вольтамперометрии изучено поведение мостикового 1,2,4,5-тетраоксана на Au и Pt электродах. Показано, что тетраоксан восстанавливается на этих электродах, при этом происходит блокирование их поверхности продуктами восстановления (вероятно, за счет полимеризации). Обнаружено, что продукты восстановления легко удаляются *in situ* путем их анодного окисления. На основании результатов исследования сделан вывод о двухстадийности процесса распада пероксидной связи через быстрое образование неразделенного анион-радикала с последующим медленным разрывом O-O связи и возникновением разделенного анион-радикала, вступающего в цепную реакцию олигомеризации.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (грант № 11.519.11.2038) и РФФИ (грант № 11-03-00857а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiesner J., Ortmann R., Jomaa H., et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2003. V. 42. P. 5274.
2. O'Neill P. M., Posner G. H. // *J. Med. Chem.* 2004. V. 47. P. 2945.
3. Vennerstrom J. L., Fu H.-N., Ellis W.Y., et al. // *J. Med. Chem.* 1992. V. 35. P. 3023.
4. O'Neill P. M., Amewu R. K., Nixon G. L., et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 5693.
5. Kamchonwongpaisan S., Meshnic S. R. // *Gen. Pharmac.* 1996. V. 27. P. 587.
6. Ames J. R., Ryan M. D., Klayman D. L., et al. // *J. Free Radic. Biol. Med.* 1985. V. 1. P. 353.
7. Cai H.-H., Cai J., Yang P.-H. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009. V. 19. P. 863.
8. Abreu F. C., Ferraz P. A. de L., Goulart M. O. F. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2002. V. 13. P. 19.
9. Najjar F., Freville F., Desmoulin F., et al. // *Tetrahedron Letters.* 2004. V. 45. P. 6919.
10. Najjar F., Baltas M., Gorrichon L., et al. // *Eur. J. Org. Chem.* 2003. V. 2003. P. 3335.
11. Zhang F., Gosser Jr. D. K., Meshnick S. R. // *Biochemical Pharmacology.* 1992. V. 43. P. 1805.
12. Wu W.-M., Wu Y.-L. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2000. V. 1. P. 4279.
13. Gavrilan M., Andre-Barres Ch., Baltas M., Tzedakis Th., et al. // *Tetrahedron Letters.* 2001. V. 42. P. 2465.
14. Donkers R. L., Workentin M. S. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 4061.
15. Baron R., Darchen A., Hauchard D. // *Electrochimica Acta.* 2006. V. 51. P. 1336.
16. Denggerile A., Awad M. I., Okajima T., et al. // *Electrochimica Acta.* 2004. V. 49. P. 4135.
17. Workentin M. S., Maran F., Wayner D. D. M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 2120.

18. *Donkers R. L., Workentin M. S.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 1688.
19. *Ferdousi B. N., Islam Md. M., Okajima T., et al.* // Electrochemical Acta. 2007. V. 53. P. 968.
20. *Stringle D. L. B., Magri D. C., Workentin M. S.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. P. 178.
21. *Веденяпина М. Д., Терентьев А. О., Платонов М. М. и др.* // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 2. С. 251.
22. *Terent'ev A. O., Borisov D. A., Chernyshev V. V., et al.* // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 3335.
23. *Workentin M. S., Donkers R. L.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2664.
24. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
25. Электроаналитические методы / Под ред. Ф. Шольца. М.: БИНОМ, 2009. 326 с.
26. *Baron R., Darchen A., Hauchard D.* // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 4841.
27. *Takano S., Sugihara T., Samizu K., et al.* // Chemistry Letters. 1989. V. P. 1781.
28. *Brink G.-J., Arends I. W. C. E., Sheldon R. A.* // Chemical Reviews. 2004. V. 104. P. 4105.
29. *Nyffeler P. T., Boyle N. A., Eltepu L., et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 4656.

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

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

Борисов Дмитрий Александрович — к.х.н., научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Терентьев Александр Олегович — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: alterex@yandex.ru

Скундин Александр Мордухаевич — д.х.н., заведующий отделом, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН; e-mail: askundin@mail.ru

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

Vedenyapina Marina D. — grand PhD (Chem.), leading scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

Simakova Alexandra P. — postgraduate student, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

Borisov Dmitry A. — PhD (Chem.), scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

Terent'ev Alexander O. — grand PhD (Chem.), leading scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; e-mail: alterex@yandex.ru

Skundin Alexander M. — grand PhD (Chem.), head of department, A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS; e-mail: askundin@mail.ru

Vedenyapin Albert A. — grand PhD (Chem.), professor, main scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; e-mail: aav@ioc.ac.ru

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРОВ АМДОР ИК-7 И АМДОР ИК-10 СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

© 2012 В. И. Вигдорович¹, К. О. Стрельникова¹, Т. Н. Назина²

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

² Институт микробиологии им. С. Н. Виноградского РАН, пр-т 60-летия Октября 7/2, 117312 Москва, Россия

Поступила в редакцию 04.03.2012 г.

Аннотация. Исследованы бактерицидные свойства ряда композиций серии «АМДОР» — эффективных ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали, по отношению к сульфатредуцирующим бактериям (СРБ). Оценивали влияние композиций на численность бактериальных клеток и образование сероводорода в питательной среде. Показано, что композиции АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 оказывали бактерицидный эффект на СРБ. В зависимости от концентрации (максимально 100 мг/л) и природы композиций численность жизнеспособных бактериальных клеток снижалась на 80–90 %, что коррелировало со снижением образования сероводорода на 80 %.

Ключевые слова: ингибиторы серии «АМДОР», бактерициды, численность сульфатредуцирующих бактерий, сероводород.

ВВЕДЕНИЕ

Основные способы защиты конструкционных материалов и сооружений от биологической коррозии могут быть реализованы на этапах проектирования и строительства объектов посредством выбора устойчивых материалов, а также в процессе их эксплуатации, при введении в материал или коррозионную среду ингибиторов и бактерицидов, замедляющих или полностью подавляющих рост бактерий [1, 2]. С этой целью используют хлорированные фенолы [3], обладающие широким спектром действия на бактерии и грибы. Однако из-за высокой токсичности их применение ограничено. Успешно используются четвертичные соли аммония, которые рекомендуется вводить в коррозионную среду совместно с солями меди [4, 5]. Кроме того, в качестве биоцидов предложены ацилированные алкандиены, олеаты, бутираты, капроаты, диметилбензолсульфонаты, а также соединения, содержащие бор, мышьяк, олово, ртуть [3].

Ингибиторы микробной коррозии по механизму действия могут быть условно разделены на три группы [6]. К первой группе относятся бензоаты, производные тиомочевины, амины и высокомолекулярные полиэтиленалкиловые эфиры, которые

являются эффективными ингибиторами коррозии в стерильной среде (без бактерий). Они слабо влияют на скорость биокоррозии или даже стимулируют ее. Во вторую группу входят азотсодержащие гетероциклические соединения и их комбинации с солями металлов, образующие комплексные соединения, характеризующиеся высокими защитными свойствами, как в стерильной среде, так и в среде с сульфатредуцирующими бактериями (СРБ, Z до 95 %). К третьей группе относятся катионоактивные азотсодержащие ПАВ или их комбинации с солями тяжелых металлов и галогенид-ионов. Эти вещества почти полностью подавляют коррозию стали, обусловленную активностью сульфатредуцирующих бактерий, и считаются наиболее эффективными ингибиторами анаэробной микробной коррозии. Азотсодержащие ПАВ катионного типа, адсорбируясь на поверхности металла, тормозят реакцию восстановления водорода (РВВ) и таким образом ингибируют действие СРБ как катодных деполяризаторов [7, 8].

Целью настоящей работы явилось изучение бактерицидных свойств АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 — эффективных ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали, по отношению к сульфатредуцирующим бактериям.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бактерицидные свойства композиций АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 по отношению к сульфатредуцирующим бактериям изучали в среде следующего состава, г/л: NH_4Cl — 1,0; K_2HPO_4 — 0,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 2,0; CaSO_4 — 1,0; лактат Са — 2,6. В работе использовали накопительную культуру СРБ, в которой доминировали бактерии рода *Desulfomicrobium*, полученную в Институте микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. Продолжительность экспериментов составляла 168 часов. Бактерии инкубировали при температуре 32 °С в присутствии и в отсутствие ингибиторов и ежедневно определяли численность микроорганизмов и концентрацию биогенного сероводорода в культуральной среде.

Для подсчета СРБ использовали камеру Горяева и микроскоп Motic DM 111. Количество клеток в 1 мл исходной суспензии вычисляли по формуле:

$$M = \frac{a \cdot 1000}{h \cdot s} \times n,$$

где M — число клеток в 1 мл суспензии, a — среднее число клеток в квадрате сетки, h — глубина камеры в мм, S — площадь квадрата сетки в мм^2 , n — разведение исходной суспензии.

Коэффициент подавления числа клеток СРБ исследуемыми композициями, рассчитывали из соотношения:

$$N = \frac{n_0 - n_{\text{инг}}}{n_0} \cdot 100\%,$$

где n_0 и $n_{\text{инг}}$ — численность микроорганизмов соответственно в отсутствие и в присутствии ингибитора при прочих постоянных условиях.

Эффективность действия ингибиторов определяли из величины степени подавления ими жизнедеятельности микроорганизмов:

$$S = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%,$$

где C_0 и C_i — концентрация биогенного сероводорода соответственно в отсутствие и в присутствии ингибитора.

Ингибитор АМДОР ИК-7 представляет собой 10 %-ый раствор высших аминов C_{10} — C_{16} в смеси апротонных растворителей и АМДОР ИК-10 — смесь имидазолинов и амидоаминов, полученных при взаимодействии полиэтиленполиамина и олеиновой кислоты. Ингибиторы вносили в среду в концентрации 25 и 100 мг/л, что соответствует технологическим требованиям. Концентрацию сероводорода определяли методом йодометрического титрования. Исследования проводили при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отсутствие ингибиторов наблюдается активный рост сульфатредуцирующих бактерий в среде с лактатом кальция, выражающийся в увеличении численности бактерий и переходе в экспоненциальную фазу роста уже на первые сутки (рис. 1, кривая 1). Внесение в среду композиции АМДОР ИК-7 в концентрации 25 мг/л в первые сутки приводило к стимуляции роста бактерий, на 3-и сутки наблюдали максимум подавления численности СРБ (порядка 40 %), что отражает систематический нисходящий участок в координатах N , τ на рис. 2 а (кривая 1). Повышение концентрации АМДОР ИК-7 до 100 мг/л сопровождается подавлением жизнедеятельности СРБ, утратой способности к делению, хотя клетки сохраняют жизнеспособность. Величина коэффициента подавления численности бактериальных клеток $N [N = f(\tau)]$ возрастает до 75–80 %, и не

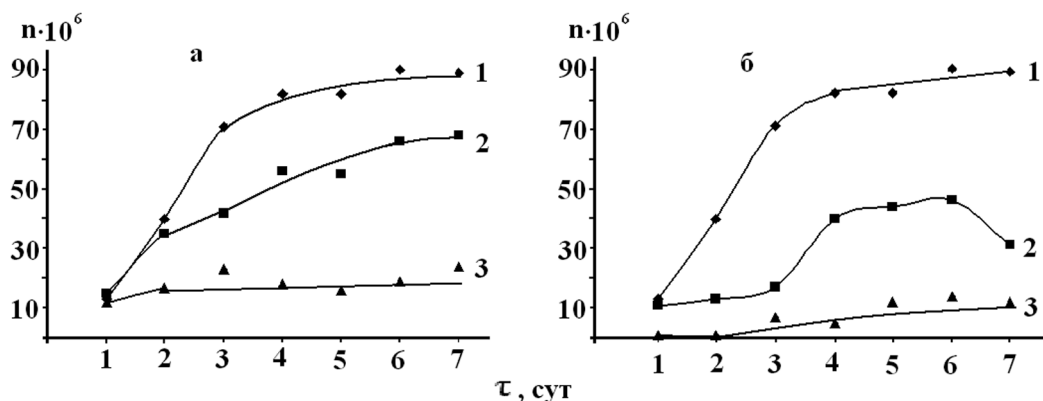


Рис. 1. Численность клеток СРБ ($n \times 10^6$ кл/мл) в питательной среде с лактатом кальция в динамике в отсутствие (1) и в присутствии композиций АМДОР ИК-7 (а) и АМДОР ИК-10 (б) в концентрации 25 мг/л (2) и 100 мг/л (3)

меняется на протяжении всего эксперимента (рис. 2 а, кривая 2).

В случае введения композиции АМДОР ИК-10 в концентрации 25 мг/л наблюдается задержка роста СРБ, но способность клеток к делению сохраняется (рис. 1 б, кривая 2). Функция в координатах N, τ носит более сложный характер, чем при использовании АМДОР ИК-7, ее вид свидетельствовал о том, что указанной концентрации ингибитора недостаточно для стойкого подавления роста бактерий (рис. 1 б и 2 б).

Увеличение концентрации АМДОР ИК-10 до 100 мг/л приводит к подавлению роста бактерий, возрастанию коэффициента подавления N численности бактериальных клеток почти до 100 % (2-е сутки), хотя жизнеспособные клетки при этом сохранялись, что свидетельствует о бактерицидном характере используемой композиции (рис. 2 б, кривая 2).

Сероводород является основным продуктом жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий и обуславливает их участие в процессах кор-

розии. Изменение скорости накопления биогенного сероводорода в среде может быть следствием снижения численности бактериальных клеток, либо снижением их функциональной активности и способности продуцировать H_2S .

Результаты определения образования сероводорода накопительной культурой СРБ в питательной среде с лактатом кальция в отсутствие и в присутствии композиций АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 приведены на рис. 3 а, б. В течение двух суток после внесения в среду исследуемые композиции практически не влияют на образование сероводорода. Однако затем наблюдается снижение прироста сероводорода в среде по сравнению с контролем без композиций, которое было максимальным в присутствии АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10, внесенных в концентрации 100 мг/л.

Полученные результаты (рис. 2 и 3) дают основание полагать, что обе композиции подавляют как деление клеток СРБ, так и образование ими сероводорода.

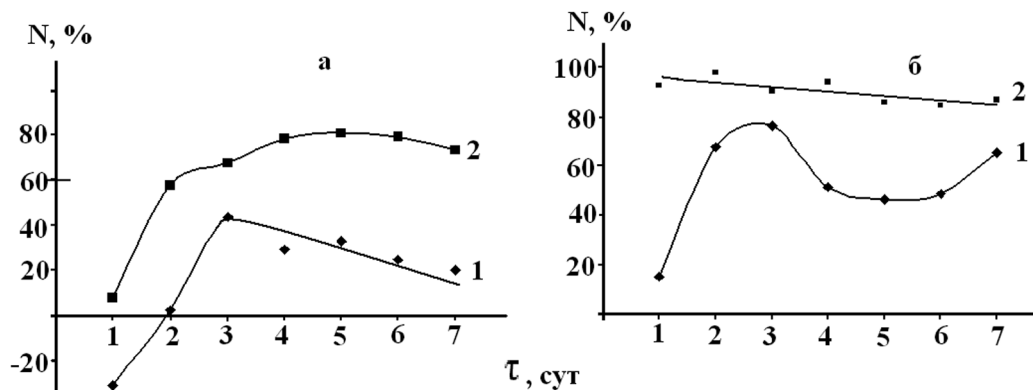


Рис. 2. Величина коэффициента подавления численности N (%) бактериальных клеток в питательной среде с лактатом кальция при внесении АМДОР ИК-7 (а) и АМДОР ИК-10 (б) в концентрации 25 мг/л (1) и 100 мг/л (2)

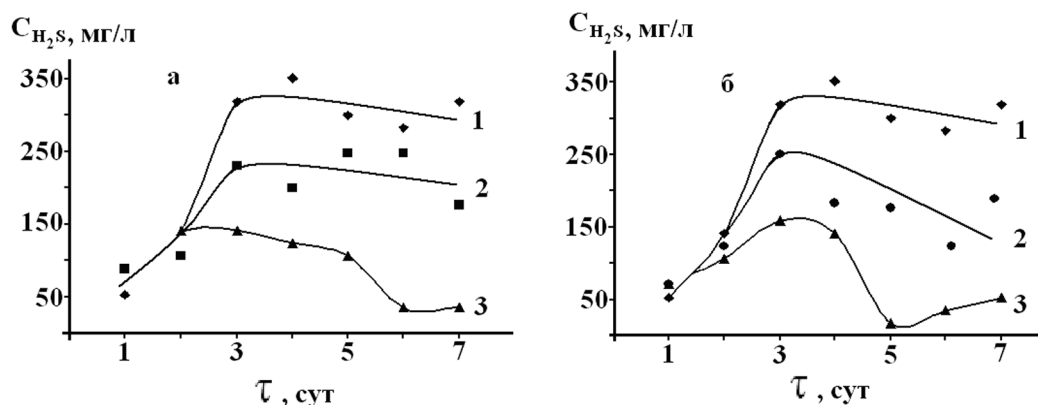


Рис. 3. Образование сероводорода накопительной культурой СРБ в питательной среде с лактатом кальция в отсутствие (1) и в присутствии композиций АМДОР ИК-7 (а) и АМДОР ИК-10 (б) в концентрации 25 мг/л (2) и 100 мг/л (3)

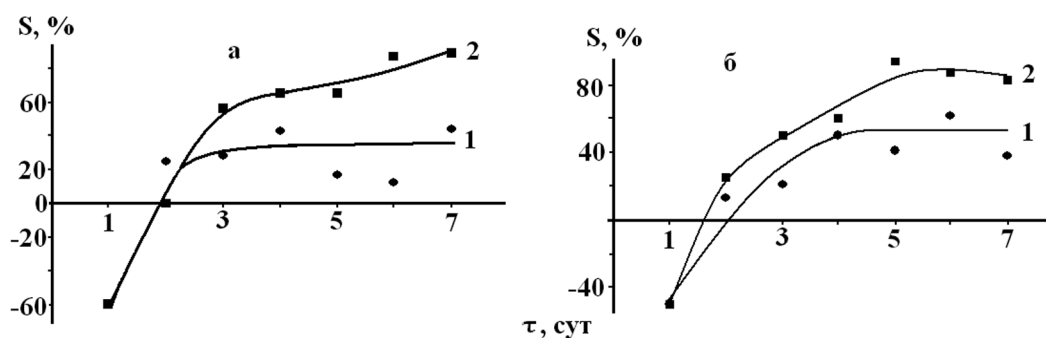


Рис. 4. Степень подавления жизнедеятельности бактерий в среде в присутствии АМДОР ИК-7 (а) и АМДОР ИК-10 (б) в концентрации 25 мг/л (1) и 100 мг/л (2)

Величина степени подавления жизнедеятельности СРБ композициями (по снижению накопления H_2S) нашла отражение на рис. 4. Из рисунка видно, что уже на третьи сутки после внесения композиций увеличивается степень подавления жизнедеятельности СРБ (S , %), которая повышается с возрастанием концентрации композиций с 25 до 100 мг/л среды, достигая максимального значения порядка 80 % в присутствии АМДОР ИК-10.

ВЫВОДЫ

1. Композиции АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 обладают бактерицидным действием по отношению к накопительной культуре, содержащей сульфатредуцирующие бактерии рода *Desulfomicrobium*.

2. Внесение в среду композиций АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 в концентрации 100 мг/л приводит к подавлению роста численности клеток СРБ на 80—90 % и снижению продукции сероводорода на 80 %.

Работа выполнена при поддержке Миннауки РФ (грант НШ-1189.2012.4)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасименко А. А. // Практика противокоррозионной защиты. 2001. № 2 (20). С. 35—36.
2. Камаева С. С. Биокоррозионная активность грунта как фактор стресс-коррозии магистральных трубопроводов. М.: ИРЦ. Газпром, 1996. 72 с.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов М.: КАРТЭК, 2011. 244 с.
4. Литвиненко С. Н. Физиологически-активные вещества. Киев: Наукова думка, 1974. С. 122—224.
5. Литвиненко С. Н. Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспортировке и хранении. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1970. 51 с.
6. Козлова И. А., Контева Ж. П., Пуриш М. И. // Практика противокоррозионной защиты. 1999. № 13. С. 21—27.
7. Вигдорович В. И., Синютин С. Е., Кривенцева Е. Н. и др. // Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. № 3. С. 46—50.
8. Вигдорович В. И., Синютин С. Е., Цыганкова Л. Е. и др. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 3. С. 282—294.

Вигдорович Владимир Ильич — д.х.н., профессор кафедры «Химия наноматериалов», Тамбовский государственный технический университет; e-mail: vits21@mail.ru

Стрельникова Кристина Олеговна — аспирант кафедры «Химия наноматериалов», Тамбовский государственный технический университет; e-mail: vits21@mail.ru

Назина Тамара Николаевна — д.б.н., ведущий научный сотрудник, Институт микробиологии им. С. Н. Виноградского РАН

Vigdorovich Vladimir I. — grand PhD (Chem.), professor of «Chemistry of nanomaterials» chair, Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Strelnikova Kristina O. — postgraduate student of «Chemistry of nanomaterials» chair, Tambov State Technical University

Nazina Tamara N. — grand PhD (Biol.), lead scientist of the Petroleum Microbiology laboratory, Winogradsky Institute of Microbiology, RAS; e-mail: nazina@inmi.host.ru

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ТЕКСТУР ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2012 А. В. Ковалев

*Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова,
188300 Ленинградская обл., Гатчина, Орлова роща, Россия*

Поступила в редакцию 06.04.2012 г.

Аннотация. Рассматриваются возможности рефлектометрии поляризованных нейтронов для изучения механизмов термомагнитного эффекта, процессов перемагничивания и релаксации магнитных текстур анизотропных пленок.

Ключевые слова: анизотропные пленки, магнитные текстуры, нейтронная рефлектометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Рефлектометрия поляризованных нейтронов (РПН) интенсивно используется около 20 лет. Однако известные до наших публикаций представления о механизмах незеркальных отражений при малых внешних магнитных полях H существенно ограничивали возможности этой методики.

Причиной одного типа незеркальных отражений, которые при $H > 4$ кЭ впервые обнаружены при намагничивании кобальтовой пленки вдоль направления нормали к ее поверхности [1], является изменение зеемановской энергии нейтрона при перевороте его спина на границе пленки. При $H < 1$ кЭ и \vec{H} параллельном плоскости пленки такие отражения далее будем называть «зеркальными», а их интенсивности использовать для оценки степени упорядочения доменной структуры на поверхности образца.

Более полную информацию о магнитной текстуре можно получить, если в конкретном опыте выполняются условия для наблюдения незеркальных отражений другого типа, которые впервые наблюдались на анизотропных пленках сплава $\text{Fe}_{89}\text{Co}_{11}$ при $H = 15$ Э, параллельном плоскости пленки [2]. Предложенная авторами схема этого явления сводится к наличию в образце доменов с противоположными направлениями намагниченностей. Особая модель доменной структуры предлагалась для объяснения результатов, полученных на бислое Fe/Gd [3]. Совершенно необходимым условием появления незеркальных отражений рас-

сматриваемого типа считалось наличие на поверхности пленки доменов, размеры которых меньше «латеральной проекции когерентной длины» [4]. В этом смысле даже предлагается термин «диффузное рассеяние» [5].

Но результаты наших исследований, полученных на пленках сплава $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{31}\text{V}_2$, показали: основное условие появления незеркальных отражений (и аналогичных пиков интенсивностей преломленных нейтронов) — переворот спина нейтрона внутри образца [6]. Общая схема разных вариантов изменения зеемановской энергии нейтронов при малоугловом рассеянии [7] позволяет объяснить многие экспериментальные данные, но в некоторых случаях обнаруживаются новые задачи.

Однослойные анизотропные пленки кажутся самыми простыми объектами для метода РПН, но для разных образцов редко наблюдается воспроизводимость результатов рефлектометрических измерений, причиной чего, вероятнее всего, являются отличия кристаллических текстур низкосимметричной магнитной фазы, определение которых оказывается чрезвычайно сложной экспериментальной задачей [8].

Цель настоящей работы — обнаружение возможных следствий взаимосвязи кристаллических и магнитных текстур анизотропных пленок [9] методом РПН. Эта задача имеет прямое отношение к фундаментальной проблеме, содержание которой коротко изложено в следующем разделе.

ДОПУСТИМАЯ СИММЕТРИЯ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Внятное объяснение приводимых далее экспериментальных данных оказывается невозможным без учета специфической особенности кристаллических структур ферромагнетиков, связанной с необходимостью выполнения принципа Неймана, который оказывается частным случаем принципов Кюри. Последней публикацией, в которой удалось найти список допустимых кристаллографических классов ферромагнетиков, оказалась первая глава книги [10]. Примером альтернативного решения этой задачи является статья [11]. Авторы утверждают, что при магнитном фазовом переходе в любом «кубическом» ферромагнетике происходят искажения кристаллической структуры. Однако при «теоретическом» определении симметрии магнитных фаз ими предполагается сохранение симметрии по отношению к обращению времени. Но при выполнении этого условия нарушается принцип Неймана.

Для устранения указанного противоречия, казалось бы, достаточно получить надежные экспериментальные данные о действительной симметрии кристаллов, в которых наблюдается спонтанная намагниченность. Однозначным доказательством выполнения принципа Неймана является обнаружение моноклинных и триклинных магнитных фаз, многочисленные примеры которых можно найти в литературных источниках. При этом, однако, не говорится о нарушении симметрии по отношению к операции T и наличии в соответствующем кристалле аксиальной оси симметрии, причины чего изложены в публикациях [12—15], где приведены многочисленные ссылки на литературные источники.

Известными теоретическими методами решить изложенную проблему невозможно, но наличие аксиальной оси симметрии (необходимое условие выполнения принципа Неймана для магнитных кристаллов) позволяет предположить, что направление вектора спонтанной намагниченности однозначным образом задается ориентацией кристаллита магнитной фазы. Прямое экспериментальное доказательство этой гипотезы оказывается актуальной задачей физики магнитных материалов.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Поликристаллические пленки толщиной 0,15 и 2,5 мкм получены методом магнетронного распыления на стеклянные подложки. Длинная сторона мишени (пластина сплава $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{31}\text{V}_{2}$, размерами

$500 \times 100 \times 1,2$ мм³) устанавливалась вдоль вертикального направления, а каретка с подложкой двигалась в горизонтальном направлении, в котором и наблюдается ось легкого намагничивания пленки. Причиной сильной магнитной анизотропии образцов в нашем случае оказались геометрические параметры распыляемой части мишени [16], в результате чего при циклическом движении подложки в плоскости пленки формируется текстура моноклинной фазы, для обнаружения которой нами разработана специальная методика рентгендифракционных измерений [8, 17].

В разных образцах синтезированных пленок получают одноосные или однонаправленные магнитные текстуры, которые легко идентифицируются методом векторного анализа прошедших через образец поляризованных нейтронов [18]. Теперь для этих целей используется РПН. Сравнение результатов исследований, полученных на образцах с разными типами исходных магнитных текстур, представляет особый интерес.

Нейтронные измерения выполнялись на установке малоуглового рассеяния «Вектор» (реактор ВВР-М, Гатчина) [19]. В настоящей работе вместо сложного узла образца использовался электромагнит с вертикальным полем, вдоль которого устанавливались легкие оси намагничивания пленок. Полученные после изготовления образцов направления остаточной намагниченности \vec{M}_r определялись в полях $H \leq 7$ Э, приложение которых не приводит к заметным изменениям магнитных текстур. Методика измерений изложена в статьях [6, 7]. Поэтому здесь приведем лишь основные моменты.

Высокая степень поляризации первичного нейтронного пучка ($P_0 > 0,99$) позволяет считать, что до взаимодействия с образцом имеются «чистые» квантовые состояния $\vec{S} \uparrow \uparrow \vec{H}$ или $\vec{S} \downarrow \downarrow \vec{H}$, где \vec{S} — спин нейтрона. Измеренное после рассеяния пленкой угловое распределение интенсивности «без переворота спина нейтрона» ($\vec{S} \uparrow \uparrow \vec{H}$) обозначим символом $J(00)$, а «с переворотом спина нейтрона» ($\vec{S} \uparrow \downarrow \vec{H}$) — символом $J(11)$. Для исходного состояния $\vec{S} \downarrow \downarrow \vec{H}$ получим, соответственно, $J(11)$ и $J(10)$. Для отдельных пиков интенсивностей используются символы (mn).

Каждая серия измерений выполнялась при движении детекторной системы и неподвижном образце. Угол скользящего падения нейтронного пучка χ_i выбирался так, чтобы интенсивности зеркальных отражений $J(01)$ и $J(10)$ были сравнимой величины. При определении действительных величин интенсивностей зеркальных отражений

$J(01)$ и $J(10)$ учитывались систематические погрешности детекторной системы [20]. Интенсивности $J(00)$ и $J(11)$ использовались при юстировке образцов, определении направлений остаточных намагниченностей и их относительных величин. Основная же информация о магнитных текстурах пленок содержится в угловых распределениях интенсивностей $J(01)$ и $J(10)$, которые далее приводятся. На всех рисунках угол рассеяния θ отсчитывается от направления прямого пучка в сторону зеркальных отражений, для которых $\theta_{sp} = 2\chi_i$, где χ_i — фиксированный угол между плоскостью образца и направлением нейтронного пучка. Длина волны нейтронов в максимуме спектрального распределения — $\lambda_m \approx 8,2 \text{ \AA}$ ($\langle \lambda \rangle \approx 9,2 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda \approx 0,25$ [21]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ТЕРМОМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ

После обнаружения сильного термомагнитного эффекта [8, 17] на пленках сплава $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{31}\text{V}_2$ первые измерения на установке «Вектор» выполнялись следующим образом. Плоскости образцов, помещенных в заполненный гелием объем вакуумной печи, устанавливались ортогонально направлению нейтронного пучка, вдоль которого имелось магнитное поле $H \approx 3 \text{ Э}$, и при разных режимах термической обработки измерялись изменения поляризации и интенсивностей рассеянных нейтронов. В процессе отжига пленок толщиной $d = 2,5 \text{ мкм}$ на стеклянных подложках толщиной $D_1 = 0,1 \text{ мм}$ и $D_2 = 0,3 \text{ мм}$ наблюдались сложные изменения этих величин, но все конечные результаты соответствовали росту средней величины индукции и размеров областей однородной намагниченности [9, 22]. Метод РПН позволяет получить дополнительную информацию о магнитных текстурах пленок.

Приведенные на рис. 1 интенсивности отраженных нейтронов измерены на пленке размерами $\sim 60 \times 30 \text{ мм}^2$ ($d = 2,5 \text{ мкм}$, $D = 0,3 \text{ мм}$). Сплошные линии — аппроксимация функциями Гаусса, которая используется для определения параметров отдельных пиков. Угловые положения максимумов зеркальных отражений $\theta_{sp} \approx 78'$ определялись после обработки результатов измерений интенсивностей $J(00)$ для образца и прямого пучка. Интегральные интенсивности Q всех пиков (01) и (10) меньше величины $0,1Q(00)$.

Изготовленная пленка имела одноосную текстуру, что неудобно для проверки предложенной модели термомагнитного эффекта [9, 22]. Поэтому

к ней вдоль направления остаточной намагниченности \vec{M}_R прикладывалось поле $H = 800 \text{ Э}$, после чего нейтронные измерения выполнялись при 4 и 700 Э. Затем образец 75 мин отжигался в муфельной печи при $t \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 1 наблюдается простой вариант угловых распределений интенсивностей отраженных нейтронов для однонаправленной магнитной текстуры, когда углы α между направлениями индукции доменов \vec{B}_i и намагниченностью \vec{M} пленки меньше 90° . В этом случае на кривых $J(01)$ и $J(10)$ наблюдается по одному незеркальному отражению, угловое расстояние между которыми $\Delta\theta$ пропорционально величине $\langle B_i \rangle - H$.

Для намагниченной пленки ($H = 700 \text{ Э}$, кривые 2 а и 2 б) $\Delta\theta = 47',3(3)$. При снижении поля до 4 Э происходит релаксация магнитной текстуры и падение намагниченности на 73 % ($\Delta\theta = 27',4(3)$, кривые 1 а и 1 б). После отжига образца наблюдается рост его намагниченности на 27 % ($\Delta\theta = 34',8(3)$, кривые 3 а и 3 б), т. е. при выбранном режиме отжига процесс термомагнитной обработки не закончился, что и следовало ожидать, зная результаты [9, 22].

Кривые 3 а и 3 б представляют собой часть результатов, когда для каждого положения детекторной системы измерения интенсивностей выполнялись при 4 и 700 Э, т. е. релаксация магнитной текстуры наблюдается и после отжига образца.

Интенсивность, отн. ед.

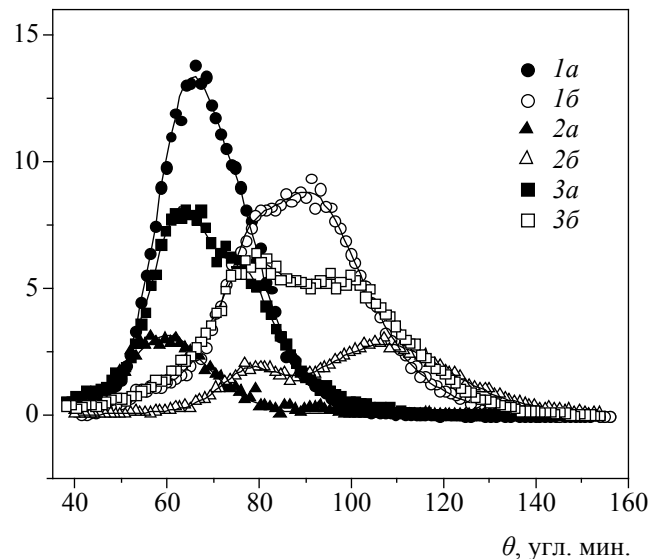


Рис. 1. Угловые распределения интенсивностей $J(01)$ и $J(10)$ (а и б), измеренные до отжига пленки при $H = 4 \text{ Э}$ (1) и $H = 700 \text{ Э}$ (2); 3 а и 3 б — измерения при $H = 4 \text{ Э}$ после отжига образца

Однако полученное при $H = 700$ Э значение $\Delta\theta = 41',5(8)$ заметно меньше величины, измеренной до отжига образца. Отметим, что после аналогичной термической обработки коэрцитивная сила таких образцов растет на 25 % (от 30 до 40 Э).

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о существенном отличии двух механизмов намагничивания, что можно объяснить следующим образом. Приложение внешнего магнитного поля приводит к повороту намагниченностей в кристаллитах пленки, но не изменяет ее кристаллической текстуры, что и приводит к релаксации магнитной текстуры после снижения поля до 4 Э. При отжиге же образца происходит частичное упорядочение направлений осей \vec{b} моноклинной фазы и соответствующий рост намагниченности [9, 22].

РАЗМАГНИЧИВАНИЕ И ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЕ ПЛЕНКИ

Следующие измерения выполнялись на пленках толщиной 2,5 мкм, синтезированных на толстой стеклянной подложке ($D = 5$ мм) больших размеров. После определения направления остаточной намагниченности \vec{M}_r и обнаружения сильной однонаправленной магнитной текстуры заготовка была разрезана на 3 одинаковые части (80×70 мм²). Далее на всех рисунках угол $\vartheta \approx 39'$ — граница между отраженными и преломленными нейтронами, $\vartheta \approx 78'$ — максимумы интенсивностей зеркальных отражений, $\vartheta \approx 0'$ — направление центральной части нейтронного пучка. Для определения направлений \vec{M} и относительных величин M используется параметр:

$$S = (J_{max}(00) - J_{max}(11)) / (J_{max}(00) + J_{max}(11)),$$

или аналогичное выражение для интегральных интенсивностей зеркальных отражений (00) и (11).

После размагничивания первого образца (50 Гц, $H_{max} = 250$ Э) в нем обнаружена небольшая ($S \approx 0.14$) остаточная намагниченность $\vec{M}_r \uparrow \vec{M}_r$, результатом чего является отличия кривых $J(01)$ и $J(10)$ на рис. 2. При $\vec{M}_r \uparrow \vec{M}_r$ (образец поворачивается на 180° вокруг нормали к его поверхности) эти кривые меняются местами. Аналогичный результат получается и для намагниченных образцов, что снимает вопрос о влиянии их рассеянных магнитных полей на результаты измерений. Наличие остаточной намагниченности \vec{M}_r и совпадение направлений \vec{M}_r и \vec{M}_r позволяет предположить, что причиной «магнитной памяти», которая наблюдалась и при перемагничивании пленок толщиной 0,16 мкм [9], может быть их исходная однонаправленная кристаллическая текстура.

Интенсивность, отн. ед.

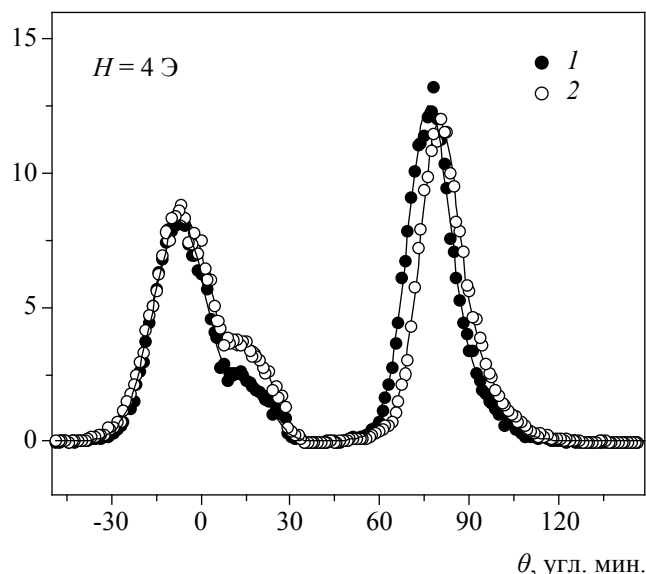


Рис. 2. Интенсивности $J(01)$ (1) и $J(10)$ (2) для размагниченной пленки

Показанные на рис. 3 угловые распределения интенсивностей $J(01)$ и $J(10)$ получены после намагничивания пленки вдоль направления \vec{M}_r ($H = 770$ Э), снижения поля до 4 Э, переворота образца и приложения к нему поля величиной 55 Э. Происхождение слабого пика на кривой $J(01)$ ($H = 55$ Э, $\vartheta \approx -10'$) связано с особенностями детекторной системы установки «Вектор», которые проявляются при прохождении значительной части нейтронного пучка мимо образца [20]. Для однонаправленной магнитной текстуры должен наблюдаться пик (01) при $\vartheta \approx +10'$, но здесь его не видно, причиной чего является большая толщина пленки и ее особый химический состав.

При 55 и 4 Э получают одинаковые величины $\Delta\theta \approx 45'$, а заметные изменения после снижения поля наблюдаются лишь для интенсивностей зеркальных отражений и соответствующих пиков преломленных нейтронов, что связано с разными зависимостями параметров «зеркальных» и незеркальных пиков (01) и (10) от угла α . Интенсивности первых здесь пропорциональны $\sin^2(\langle\alpha\rangle/2)$ $\cos^2(\langle\alpha\rangle/2)$, вторых — $\cos^4(\langle\alpha\rangle/2)$ [7]. Поэтому малые изменения $\langle\alpha\rangle$ и сохранение локальных величин B_i при релаксации магнитной текстуры приводит лишь к росту интенсивностей «зеркальных» пиков. Измеренная при 700 Э величина $\Delta\theta \approx 54'(1)$ соответствует, по-видимому, индукции магнитного насыщения пленки.

Полевые зависимости величины S и интенсивности «зеркального» пика (10) показаны на рис. 4,

Интенсивность, отн. ед.

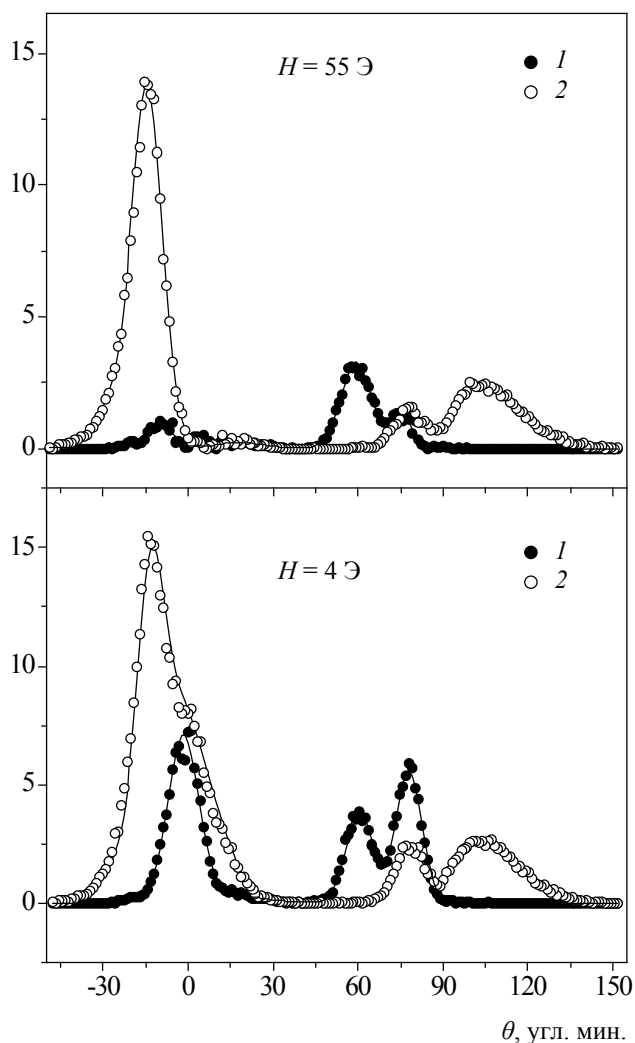


Рис. 3. Интенсивности $J(01)$ (1) и $J(10)$ (2) перемагниченной пленки при $H = 55$ Э и после снижения поля до 4 Э

где приведена и кривая $S(H)$ для второго образца, который 2 часа отжигался при $t \approx 200$ °С. Таких сильных отличий гистерезисных кривых, измеренных индукционным методом при $f = 50$ Гц, не наблюдается. Максимальное значение $J(10, H)$ получилось при $H \approx 30$ Э, когда величина $S \approx 0,16$ практически совпадает с ее значением для размагниченной пленки. Поэтому определенный интерес представляет соответствующая картина угловых распределений интенсивностей при $H = 30$ Э.

Показанные на рис. 5 экспериментальные данные — результат сложных волновых процессов взаимодействия нейтронов с образцом, который сильно зависит от глубины проникновения нейтронных волн в пленку. Поэтому для получения более полной информации о таких процессах из-

$S; J(10)$, отн. ед.

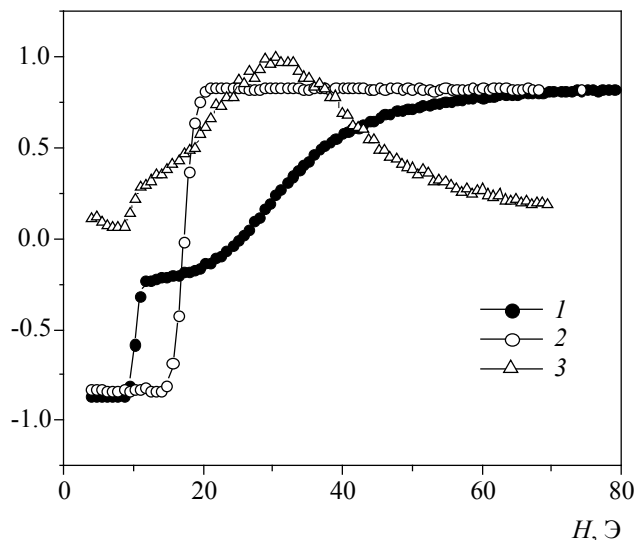


Рис. 4. Полевые зависимости параметра S для исходного (1) и отожженного (2) состояний образцов; 3 — интенсивность зеркального отражения (10)

Интенсивность, отн. ед.

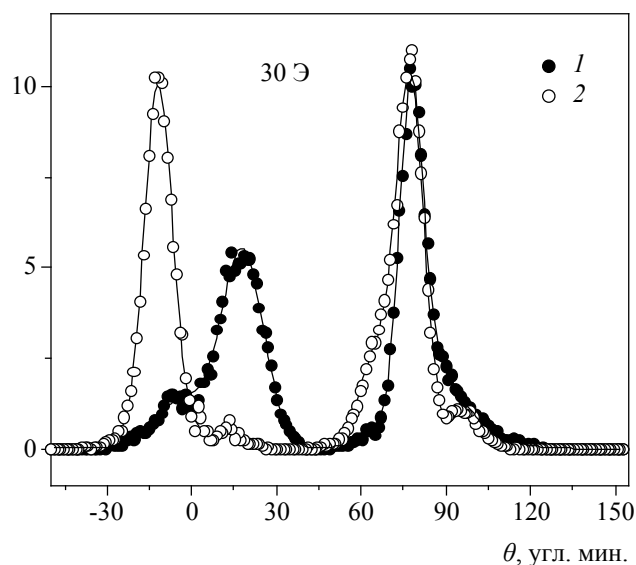


Рис. 5. Частично перемагниченная пленка; интенсивности $J(01)$ (1) и $J(10)$ (2) при $H = 30$ Э

мерения интенсивностей $J(mn)$ необходимо выполнять при разных углах скользящего падения нейтронного пучка. Но и после этого в рассматриваемом случае кажется проблематичным получить корректное решение задачи о магнитной текстуре на внешней поверхности пленки.

Тем не менее, сравнение рис. 2, 3 и 5 позволяет обнаружить отличия соответствующих магнитных текстур. Рис. 5 позволяет, например, предположить, что на внешней поверхности пленки

имеется одноосная магнитная текстура с разными параметрами «противоположно» намагниченных доменов.

После намагничивания пленки (рис. 3) на ее внешней и внутренней поверхностях имеются одинаковые магнитные текстуры. На первый взгляд кажется очевидным, что для размагниченного образца и частично перемагниченного состояния (рис. 2 и 5) получен противоположный результат. Но через внешнюю поверхность пленки нейтронные волны проходят дважды. Поэтому результаты измерений интенсивностей отраженных и преломленных нейтронов могут сильно отличаться при малых размерах магнитных доменов. Теперь понятно, что для проверки такого предположения достаточно при измерениях повернуть образец на 180° вокруг вертикальной оси.

ВРЕМЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МАГНИТНОЙ ТЕКСТУРЫ

При нагреве всех образцов наблюдалось слабое падение их намагниченностей [9, 22], причину чего позволяет понять следующая серия опытов. Через четыре месяца после синтеза пленки ($d = 0,15$ мкм, $D = 5$ мм) в ней при $H = 4$ Э была обнаружена однонаправленная магнитная текстура. После кратковременного приложения поля $H = 740$ Э вдоль \vec{M}_R интегральные интенсивности «зеркальных» отражений $Q(01)$ и $Q(10)$ стали меньше на 15 %, а спустя еще год наблюдались слабые признаки одноосной текстуры.

Затем пленка была намагничена в противоположном направлении и через 8 месяцев выполнена аналогичная серия измерений. В результате получилась одноосная магнитная текстура (рис. 6), наличие которой не вызывает сомнений, так как на кривой $J(10)$ (I) для отраженных и преломленных нейтронов имеется по два «незеркальных» пика сравнимой величины. Вопрос об отличии магнитных текстур на двух поверхностях пленки здесь не возникает. Концентрация магнитных доменов с «обращенными» направлениями намагниченностей $c \approx (0,25 \pm 0,02)$ получилась после вычисления отношения $Q(10)/Q(01)$ для незеркальных отражений (10) и (01), максимумы которых наблюдаются при $\vartheta \approx 69'$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РПН на анизотропных пленках сплава $Co_{67}Fe_{31}V_2$ измерены угловые распределения интенсивностей рассеянных нейтронов, анализ которых позволил получить следующие результаты.

Интенсивность, отн. ед.

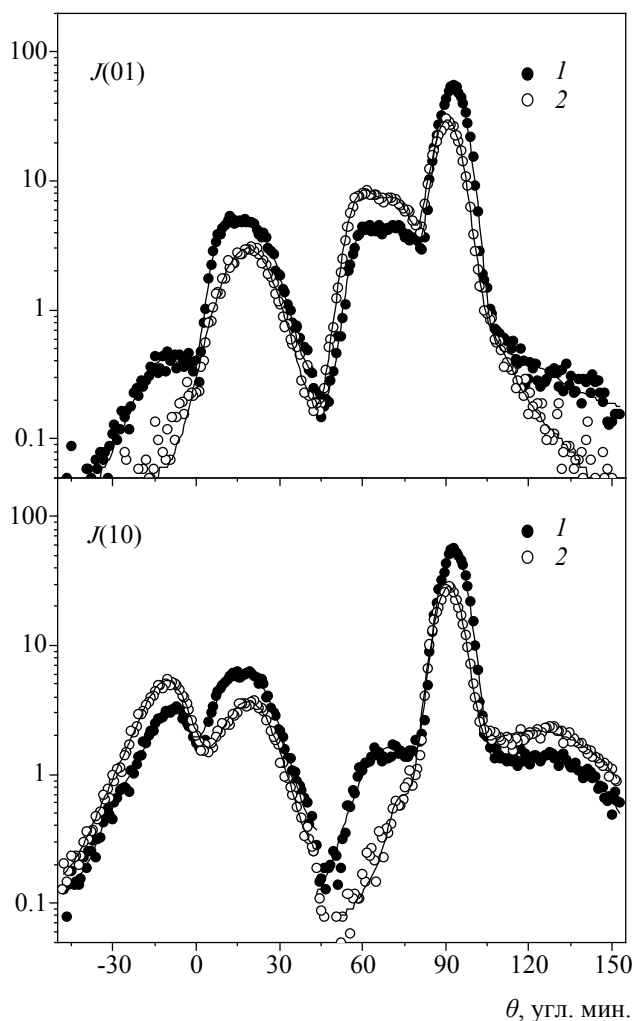


Рис. 6. Интенсивности $J(01)$ и $J(10)$ до (1) и после (2) намагничивания пленки; измерения при $H = 7$ Э, $\vartheta_{зерк} \approx 91'$

После отжига (75 мин, $200^\circ C$) предварительно намагниченной пленки ее намагниченность выросла на 27 %, что соответствует измеренным ранее изменениям поляризации нейтронного пучка, которые наблюдались после термической обработки образцов.

После размагничивания и частичного перемагничивания образцов получены экспериментальные данные, которые можно объяснить наличием разных доменных структур на внешней и внутренней сторонах пленки или отличием условий формирования «незеркальных» пиков на этих границах. Предложен простой метод решения этой задачи. Показана возможность использования РПН для изучения релаксационных процессов, происходящих при снижении приложенного к пленке магнитного поля.

Установлено, что при магнитном «старении» пленок происходит превращение однонаправленной магнитной текстуры в одноосную. В таких опытах наблюдается неэквивалентность противоположно намагниченных (вдоль легкой оси) состояний образца. Значительное отличие концентраций доменов с «противоположными» направлениями намагниченностей наблюдалось лишь для одного направления намагничивания.

Взаимосвязь всех полученных результатов проще всего объяснить наличием в плоскости пленок разных кристаллических текстур моноклинной фазы.

Автор благодарит В. В. Рунова за постоянный интерес к выполняемым исследованиям и обсуждение полученных экспериментальных данных, сотрудников Отдела нейтронной оптики ПИЯФ — за плодотворное сотрудничество и предоставленные образцы, сменный персонал реактора ВВР-М — за возможность выполнения длительных измерений.

Работа выполнялась в рамках Программы ОФН РАН «Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Felcher G. P., Adenwalla S., De Haan V. O., et al. // Nature. 1995. V. 377. P. 409.
2. Krist Th., Müller D. J., Mezei F. // Physica B (Amsterdam). 1999. V. 267—268. P. 194.
3. Aksenov V. L., Kozhevnicov S. V., Nikitenko Yu. V., et al. // Physica B (Amsterdam). 2000. V. 276—278. P. 179.
4. Toperverg B. P. // Physica B (Amsterdam). 2001. V. 297. P. 160.
5. Кожевников С. В., Отт Ф. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 8. С. 1457.
6. Ковалев А. В. // Исследовано в России. Электрон. журн. № 36. С. 343; <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/036.pdf>
7. Ковалев А. В. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 5. С. 883.
8. Ковалев А. В., Шмелев Г. Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. № 4. С. 33.
9. Ковалев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 10. С. 51.
10. Шувалов Л. А. // Современная кристаллография. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. С. 36.
11. Yang S., Ren X. // Phys. Rev. B. V. 77. 2008. P. 014407.
12. Ковалев А. В. // Перспективные материалы. 2004. № 3. С. 5.
13. Ковалев А. В. // Сб. матер. Междунар. научн. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела». Минск, 2005. Т. 1. С. 26.
14. Kovalev A. V. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. e550.
15. Ковалев А. В. // Сб. матер. Междунар. научн. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела». Минск, 2009. Т. 1. С. 37.
16. Kovalev A. V., Peskov B. G., Ul'yanov V. A., et al. // PNPI Res. Rep. 1996—1997. Gatchina, 1998. P. 264.
17. Kovalev A. V. // Proc. Moscow Intern. Symp. Magnet. M.: MSU, Part 2. 1999. P. 383.
18. Kovalev A. V., Akselrod L. A. Cond-mat/0011424.
19. Okorokov A. I., Runov V. V. // Physica B. 2001. V. 297. P. 239.
20. Ковалев А. В. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 4. С. 669.
21. Runov V. V. // Physica B. 2001. V. 297. P. 234.
22. Ковалев А. В. // Перспективные материалы. 2004. № 4. С. 86.

Ковалев Анатолий Васильевич — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник, Петербургский институт ядерной физики; тел.: (81371) 46409, e-mail: kovalev@pnpi.spb.ru

Kovalev Anatoliy V. — PhD (Phys.-Math.), senior researcher, Petersburg Nuclear Physics Institute; tel.: (81371) 46409, e-mail: kovalev@pnpi.spb.ru

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ, МЕДНО-ЦИНКОВОЙ α - И β -ФАЗЫ В ХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2012 В. Ю. Кондрашин

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

Поступила в редакцию 10.05.2012 г.

Аннотация. Анализируется набор парциальных электродных реакций при знакопеременной поляризации трех фаз — Cu^0 , $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$, $\beta\text{-Cu}_{44}\text{Zn}$ — в хлоридных и сульфатных растворах. Влияние продукта катодной реакции (ионов OH^-) на дальнейшее анодное окисление ведет к замене анионного механизма окисления гидроксидным. В сульфатных растворах это влияние более выраженное, чем в хлоридных.

Ключевые слова: медь; медно-цинковые фазы; знакопеременная поляризация; парциальные процессы; взаимовлияние.

ВВЕДЕНИЕ

На начальном этапе взаимодействия медно-цинковых фаз с агрессивными средами (анодное растворение, саморастворение) происходит преимущественное окисление неблагородного компонента (цинка), сопровождаемое образованием в твердом теле приповерхностной диффузионной зоны [1]. Диффузионная зона — это измененный по химическому составу тонкий слой, который характеризуется высокими концентрационными градиентами противоположного знака. Обесцинкование поверхности при одновременном ее обогащении медью ведет к тому, что кинетика дальнейшего анодного растворения фазы оказывается подчиненной кинетике растворения ее благородного компонента (меди) [2].

Это положение справедливо как для α -, так и для β -фазы, хотя и в разной степени. α -Фазы из-за малого содержания цинка и кристаллической решетки, аналогичной решетке меди (ГЦК), отличаются очень высокой устойчивостью к равномерному растворению, при котором отношение парциальных скоростей анодных процессов ($i_{\text{Zn}}/i_{\text{Cu}}$) удовлетворяют условию:

$$\frac{i_{\text{Zn}}}{i_{\text{Cu}}} = \frac{z_{\text{Zn}}x_{\text{Zn}}}{z_{\text{Cu}}x_{\text{Cu}}}, \quad (1)$$

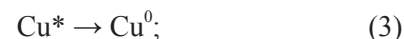
где z_{Zn} и z_{Cu} — заряды образующихся катионов цинка и меди, а x_{Zn} и x_{Cu} — мольные доли компонентов в объеме фазы. Таким образом, на этапе равномерного анодного растворения α -фаз число

парциальных электродных процессов, как правило, исчерпывается двумя: ионизацией цинка (до Zn^{2+}) и ионизацией меди (до Cu^+ или Cu^{2+}) [2—4]. Заметим, что условие равномерного растворения (1) для α -фаз соблюдаются очень долго [2, 5, 6].

Иная ситуация характерна для растворения β -фаз. Большее содержание цинка и кристаллическая решетка (ОЦК), отличная от решетки меди, предопределяет склонность β -фаз не к равномерному, а к селективному растворению [2, 5, 6]. Селективность характеризуется тем, что и после образования диффузионной зоны имеет место неравенство:

$$\frac{i_{\text{Zn}}}{i_{\text{Cu}}} > \frac{z_{\text{Zn}}x_{\text{Zn}}}{z_{\text{Cu}}x_{\text{Cu}}}, \quad (2)$$

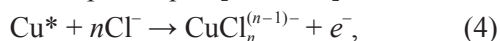
которое, как правило, усиливается в ходе анодного растворения [7—12]. Вместе с условием (2) анодные потенциалы β -фаз приближаются к анодным потенциалам меди (как и анодные потенциалы α -фаз), однако парциальные процессы отличаются большим разнообразием. Они примечательны, в частности, возникновением фазообразования с участием атомов меди:



Cu^* — медь на границе твердой фазы и раствора в состоянии повышенной термодинамической активности [13], Cu^0 — медные кристаллы, образующиеся на поверхности растворяющейся β -фазы. В неэлектрохимическом процессе (3), который

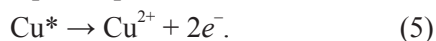
реализуется путем поверхностной диффузии атомов [7, 8, 10—12, 14], участвует лишь часть благородного компонента фазы. Другая его часть ионизируется, образуя растворимые продукты окисления:

в хлоридных растворах [2, 15, 16]:

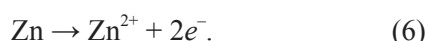


здесь $n = 2, 3$ или 4 , в зависимости от концентрации ионов Cl^- ;

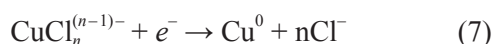
в сульфатных растворах [3,4]:



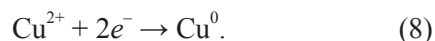
Одновременно с процессами (3), (4) или (3), (5) ионизируется цинк:



По мере накопления в растворе ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} , постепенно включается процесс их обратного осаждения (восстановления) на поверхность сплава:

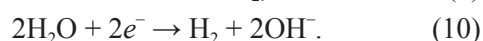
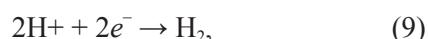


или



Совокупность электрохимических взаимодействий (6), (4), (7) или (6), (5), (8) получила название псевдоселективного растворения [12]. Следовательно, вместе с фазовым превращением (3), число парциальных электродных процессов, возникающих при анодном растворении β -фазы, увеличивается, как минимум, до четырех.

Если же используется переменного-токовая поляризация **Cu,Zn-электродов**, то количество парциальных процессов резко возрастает. Катодные импульсы тока вызывают восстановление ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} (как на α -, так и на β -фазах — см. процессы (7) или (8)); не исключено и восстановление ионов Zn^{2+} с последующим внедрением атомов в поверхностные слои твердой фазы. Важнейший аспект переменного-токовой поляризации состоит в катодном восстановлении ионов H^+ и молекул H_2O , сопровождаемом изменением показателя кислотности приэлектродной зоны раствора (pH_s):



При достаточно высоких токах катодного полупериода (i_k) и малой буферной емкости раствора электролита возможны кратковременные переходы кислотности от значений $\text{pH}_s \leq 7$ в область $\text{pH}_s > 7$. Подобные переходы способны вызывать процессы, совершенно не характерные для окисления метал-

лов и интерметаллических фаз постоянным током [17, 18].

В настоящей работе исследовали и сопоставляли процессы анодного окисления медно-цинковых фаз α -Cu₂₀Zn и β -Cu₄₄Zn в хлоридных и сульфатных средах (числа 20 и 44 — содержание Zn в мольных процентах). Анодному окислению предшествовала непродолжительная катодная поляризация электродов, что позволяло говорить о моделировании окисления под действием переменного тока. Интерес к таким процессам вызван изучением взаимного влияния парциальных электродных реакций на сложных электродах различной природы [19, 20].

МЕТОДИКА

Электроды готовили из поликристаллических сплавов, а также из поликристаллической меди. Медь и цинк, использованные для приготовления сплавов, имели чистоту 99.999 %; такой же чистотой обладали медные электроды. Применяли стационарные электроды (рабочая поверхность 0.57 см²) и вращающиеся дисковые электроды с кольцом [11]. Диски (рабочая поверхность 0.28 см²) изготавливали из исследуемых образцов, а кольца — из меди или из графита. Размеры колец обеспечивали коэффициент конвективного переноса $N = 0.51 \pm 0.01$. Основная скорость вращения электродов составляла 4 об/с, эту величину контролировали электронным тахометром.

Исследуемые электроды перед опытом шлифовали на абразивной бумаге с диаметром зерна абразива от 10 до 14 мкм, затем тщательно промывали 96 %-ным этанолом.

В работе использовали электрохимические ячейки с разделенными пространствами рабочего и вспомогательного электродов. Электрод сравнения (Ag, AgCl || KCl) соединяли с исследуемыми электродами капилляром Лuggина, носик которого располагался примерно в 0.5 мм от рабочей поверхности. Все электродные потенциалы указаны по шкале с.в.э. В опытах со стационарными электродами растворы либо размещивали с постоянной скоростью магнитной мешалкой, либо оставляли неподвижными.

Применяли водные растворы состава 1M NaCl + 0.01M HCl и 0.5M Na₂SO₄ + 0.005M H₂SO₄. Перед опытом их обескислороживали потоком химически чистого аргона при одновременном потенциостатическом ($E = -0.25$ В) восстановлении O₂ и следов других окислителей на специальном медном катоде. Площадь поверхности катода 0.25—0.3 см² на

каждый мл рабочего раствора. Обескислороживание заканчивали, когда остаточный катодный ток снижался до 0.3—0.4 мкА/см².

О скорости образования растворимых продуктов окисления меди ($\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, Cu^{2+}) судили по потенциостатическим хроноамперограммам, зарегистрированным на кольцевых электродах. Продукты окисления либо восстанавливали до Cu^0 при потенциале кольца $E_R = -0.24$ В, либо окисляли до Cu^{2+} при $E_R = +1.00$ В. Окисление вели только в хлоридных растворах на графитовых кольцах. Предельный катодный ток восстановления $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ и Cu^{2+} или предельный анодный ток окисления $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ на кольце (I_R) связан с парциальным током образования растворимых продуктов окисления меди на диске (I_D) соотношением:

$$I_R = NI_D = (0.51 \pm 0.01)I_D. \quad (11)$$

Хронологию парциальных электродных процессов изучали по хронопотенциограммам, используя для их получения катодные и анодные импульсы с гальваностатическим контролем ($i_k = \text{const}$, $i_A = \text{const}$). Длительность импульсов того и другого знака составляла, как правило, по 3 с. Столь низкая частота поляризации (0,167 Гц) позволила исключить из рассмотрения нефарадеевские токи [17]. Для записи хроноамперограмм и хронопотенциограмм использовали самопишущий потенциометр ЛКД4-003. При записи хронопотенциограмм потенциометр снабжали специальным повторителем напряжения, обеспечивающим входной ток менее 1 нА.

Циклические поляризационные i, E -кривые получали на стационарных электродах при линейном возрастании и спаде электродного потенциала со скоростью 2 мВ/с. При этом добавки кислот заменяли на добавки щелочи: 1М NaCl + 0.01М NaOH и 0.5М Na₂SO₄ + 0.01М NaOH. **Все опыты поставлены при 20 °С.**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Устойчивость медно-цинковых α -фаз к равномерному анодному растворению остается в силе и при анодной импульсной поляризации. На рис. 1 изображены потенциостатические хроноамперограммы графитового кольца, записанные при наложении на диск из α -Cu₂₀Zn импульсов анодного тока. Интегрируя I_R^k, t -зависимость по времени t в пределах одного периода колебания тока, получали катодный заряд q_R^{Cu} , пошедший на восстановление растворимых продуктов окисления медной составляющей фазы (на кольце в предельном режиме

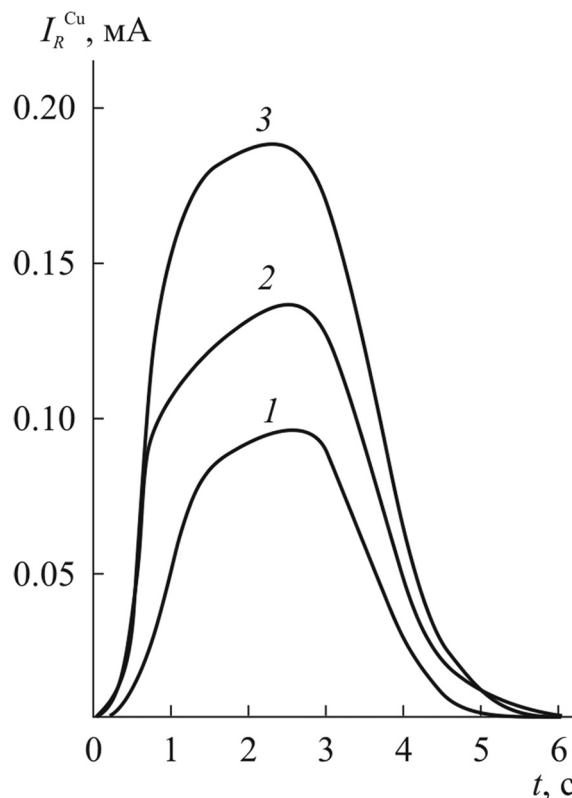


Рис. 1. Потенциостатические хроноамперограммы кольцевого электрода при анодном импульсном растворении диска из α -Cu₂₀Zn ($t_A = 3$ с, пауза 3 с); $i_D^A = 1.0$ (1), 1.5 (2) и 2.0 (3) мА/см²; вращение — 4 об/с

протекал процесс (7)). Если α -Cu₂₀Zn растворяется равномерно, то величины q_R^{Cu} , исправленные на коэффициент конвективного переноса N (см. (11)), и парциальные электрические заряды, затраченные на растворение медного компонента при допущении равномерного растворения фазы (см. условие (1)), будут равны.

Из табл. 1 следует, что рассчитанные q_D^{Cu} (исходя из количественного состава α -фазы) и измеренные в эксперименте значения q_R^{Cu}/N практически совпадают. Со временем ошутимого различия этих величин не наблюдается. Следовательно, импульсное растворение фазы α -Cu₂₀Zn в хлоридной и в сульфатной средах протекает пропорционально ее химическому составу и может считаться равномерным.

Однако β -фаза в хлоридных и сульфатных средах равномерно не растворяется. Уже в первые секунды анодного процесса происходит селективное растворение, при котором выполняется неравенство (2). Последнее со временем усиливается.

Представление о селективности анодного растворения β -Cu₄₄Zn дает табл. 2. Для большей на-

Таблица 1. Заряды анодного импульса тока q_D^{Cu} , пошедшие на образование $CuCl_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} в предположении равномерного растворения диска из α -Cu20Zn, и соответствующие им величины q_R^{Cu}/N , найденные экспериментально (диск с кольцом, 4 об/с; $t_A = 3$ с, пауза — 3 с; p — номер периода колебания тока)

i_D^A , мА/см ²	q_D^{Cu} , мКл	q_R^{Cu} , мКл; $p = 2$	q_R^{Cu} , мКл; $p = 20$
Раствор 1М NaCl + 0.01М HCl			
1.00	0.56	0.55 ± 0.01	0.56 ± 0.02
1.50	0.84	0.83 ± 0.02	0.84 ± 0.02
2.00	1.12	1.10 ± 0.02	1.10 ± 0.02
Раствор 0.5М Na ₂ SO ₄ + 0.005М H ₂ SO ₄			
1.00	0.67	0.66 ± 0.02	0.66 ± 0.02
1.50	1.01	1.00 ± 0.02	1.00 ± 0.02
2.00	1.34	1.32 ± 0.02	1.32 ± 0.03

глядности, помимо q_R^{Cu}/N , в таблице указаны коэффициенты селективности [6], рассчитанные как отношение количеств Zn и Cu, перешедших за один период колебания тока в растворимую форму (Zn^{2+} , $CuCl_n^{(n-1)-}$, Cu^{2+}), поделенное на отношение мольных долей Zn и Cu в самой фазе:

$$Z_{Zn} = \frac{v_{Zn} / v_{Cu}}{x_{Zn} / x_{Cu}} \quad (12)$$

Количества вещества v_{Zn} и v_{Cu} , которые превращаются в растворимую форму, связаны с парциальными анодными зарядами q_D^{Zn} и q_D^{Cu} законом Фарадея:

$$v_{Zn} = q_D^{Zn}/2F, v_{Cu} = q_D^{Cu}/F \text{ или } v_{Cu} = q_D^{Cu}/2F.$$

При равномерном растворении, очевидно, $Z_{Zn} = 1$. Преимущественному переходу благородного компонента в раствор соответствует $Z_{Zn} > 1$. Благородный компонент подвергается при этом превращениям (3), (7) или (8).

Катодная составляющая тока вызывает определенный набор восстановительных процессов. В первую очередь — это частичное восстановление растворимых продуктов предшествующего анодного окисления благородного компонента. Процессы (7) или (8) особенно легко наблюдать на стационарном электроде в неподвижном растворе.

На рис. 2 образованию ионов $CuCl_n^{(n-1)-}$ (хлоридная среда) отвечает участок хронопотенциограммы ab . По форме он идентичен такому же

Таблица 2. Заряды анодного импульса тока q_D^{Cu} , пошедшие на образование $CuCl_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} в предположении равномерного растворения диска из β -Cu44Zn, соответствующие им величины q_R^{Cu}/N , найденные экспериментально, и усредненные в пределах одного периода колебания тока коэффициенты селективности Z_{Zn} при общей скорости анодного растворения $i_D^A = 1$ мА/см² (диск с кольцом, 4 об/с; $t_A = 3$ с, пауза — 3 с; p — номер периода колебания тока)

q_D^{Cu} , мКл	$p = 2$		$p = 10$	
	q_R^{Cu}/N , мКл	Z_{Zn}	q_R^{Cu}/N , мКл	Z_{Zn}
Раствор 1М NaCl + 0.01М HCl				
0.327	0.29±0.02	1.21±0.13	0.23±0.02	1.69±0.22
Раствор 0.5М Na ₂ SO ₄ + 0.005М H ₂ SO ₄				
0.470	0.42±0.02	1.27±0.13	0.37±0.03	1.62±0.25

участку E, t -зависимости, полученной на стационарном медном электроде в первом анодном импульсе тока, но смещен в отрицательную область потенциалов примерно на 15 мВ. Как известно, это является следствием повышенной термодинамической активности благородного компонента на поверхности растворяющегося сплава [13]. Так, если

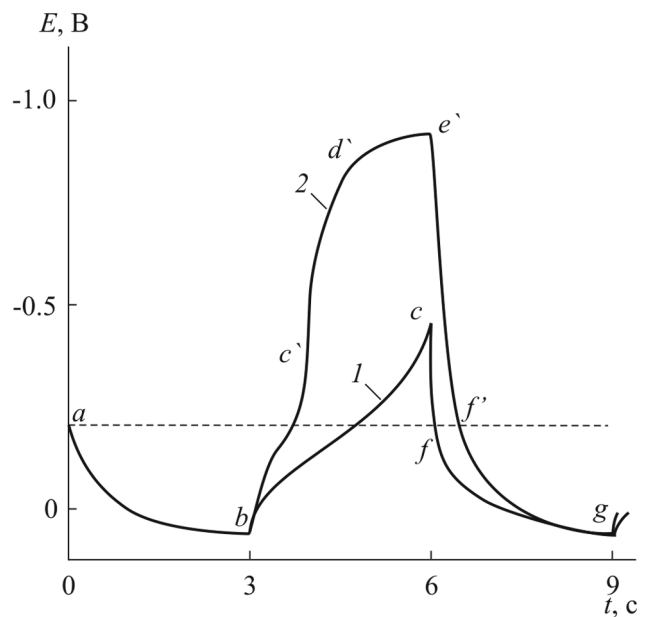


Рис. 2. Хронопотенциограммы знакопеременной поляризации ($t_A = t_K = 3$ с) α -Cu20Zn-электрода в неподвижном растворе 1М NaCl + 0.01М HCl при $i_A = 1.5$, $i_K = 0.75$ (1) и 2.0 (2) мА/см²

принять активность меди в собственной фазе равной единице, то по нашим ранним измерениям [21], на поверхности равномерно растворяющейся α -Cu₂₀Zn она составляет 1.42 ± 0.05 .

Восстановление ионов α -Cu₂₀Zn по схеме (7) регистрируется участками хронопотенциограмм *bc* и *bc'*. По их продолжительности можно оценить долю меди, восстанавливающейся в катодном полупериоде. Например, анодный заряд, пройденный через электрод на участке *ab*, равен 4.5 мКл/см^2 . При условии равномерного растворения α -Cu₂₀Zn парциальный заряд, затраченный на ионизацию меди, составляет 3.0 мКл/см^2 . Катодный заряд, пошедший на восстановление $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, согласно участку *bc* хронопотенциограммы 1, равен 2.25 мКл/см^2 , т.е. доля восстановленной меди по реакции (7), равна $2.25/3.0 = 0.75$. По хронопотенциограмме 2 участку *bc'* отвечает катодный заряд $2.0\text{—}2.2 \text{ мКл/см}^2$, и доля восстановленной меди — $0.7\text{—}0.8$.

С возникновением концентрационных ограничений по ионам меди катодная реакция переходит в восстановление ионов H^+ и молекул H_2O (процессы (9) и (10)), протекающее на участке *d'e'* хронопотенциограммы 2. При потенциалах около -0.8 В и ниже не исключено одновременное восстановление ионов Zn^{2+} , хотя оно, по-видимому, очень малое. Действительно, переход к анодному растворению сплава (участок *e'f'*) не выявляет задержек, которые могли бы указывать на растворение осажденного цинка.

Участка, аналогичного *d'e'*, хронопотенциограмма 1 не содержит: из-за малости i_K переход в область потенциалов выделения водорода за $t_K = 3 \text{ с}$ не достигается. В таком режиме поляризации катодный процесс состоит в восстановлении ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, не успевших продифференцировать в глубь раствора, и участок *bc* занимает весь катодный полупериод. Несмотря на превосходство анодного заряда над катодным ($i_A t_A > i_K t_K$), на поверхности электрода со временем появляются кристаллики меди. Результат процесса выглядит так, будто бы из α -фазы селективно растворяется цинк.

Главная причина возникновения фазы Cu^0 тривиальна — обычный катодный процесс (7). Однако она не единственная. Процесс (7) создает дифференциацию поверхности электрода. Поэтому в анодном полупериоде (см. участок *fg*), из-за повышенной термодинамической активности меди на поверхности растворяющегося сплава, основа (т.е. α -Cu₂₀Zn) растворяется равномерно, но на кри-

сталликах меди одновременно разряжаются ионы $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$. В итоге, при поочередном осуществлении катодного процесса (7) и парциального анодного процесса (4), достигается псевдоселективное растворение, на существование которого указывают выделяющиеся медные кристаллики. Очевидно, что исходя из собственно отношения анодного и катодного зарядов, такой результат знакопеременной поляризации может показаться невозможным. С увеличением заряда катодного полупериода ($i_K t_K$) образование медных кристалликов становится еще более вероятным. Напомним, что в обычных анодных процессах все медно-цинковые α -фазы отличаются очень малой склонностью к псевдоселективному растворению [2, 5, 6, 9].

Использованная методика эксперимента не позволила найти долю ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, которые в анодном полупериоде восстанавливаются на медных кристалликах. Продолжительное переменнотокое растворение α -фазы и явления, связанные с ее псевдоселективным растворением, в сульфатных средах не изучали.

Тот же режим поляризации, заданный на вращающемся дисковом электроде, имеет несколько иное проявление. Конвективная диффузия резко ускоряет массоперенос в приэлектродной зоне раствора. Поэтому катодное восстановление ионов меди практически исчезает, уступая место восстановлению H^+ или H_2O . Уже при скорости вращения электрода 4 об/с участки *bc* и *bc'* едва заметны, а при 8—10 об/с и выше они вообще не регистрируются. Одновременно участок *d'e'*, где выделяется водород, удлиняется и в пределе занимает весь катодный полупериод; участок *bc* тоже преобразуется, принимает Г-образный вид и завершается при $E = -0.65 \dots -0.70 \text{ В}$. На вращающемся α -Cu₂₀Zn-диске образования медных кристалликов не обнаружено, и говорить о псевдоселективном растворении нет оснований.

В плане изучения взаимной связи парциальных электродных реакций представляет особый интерес режим поляризации, когда в катодном полупериоде восстанавливаются ионы H^+ и молекулы H_2O (процессы (9) и (10)). Как сказано выше, в результате этих процессов всегда повышается рН приэлектродной области раствора (pH_s). Кроме того, превращение (10) генерирует гидроксидные ионы: они адсорбируются на поверхности электрода (OH_{ads}^-), которая в условиях эксперимента всегда обогащена гидрофильным медным компонентом [22, 23]. Из-за возрастания pH_s и адсорбции OH^- окисление электрода в следующий анодный по-

лупериод некоторое время протекает в среде измененного химического состава. Процессы (6)—(8), столь характерные для обычного анодного окисления, в анодном полупериоде осуществляются с определенной временной задержкой или же вообще не возникают [17].

Взаимосвязь процессов можно обнаружить на рис. 2. В момент $t = 6$ с направление внешнего тока изменяется, и катодные процессы уступают место анодным. Несовпадение участков fg и $f'g'$ на хронопотенциограммах 1 и 2 в первые 1.5—2 с второго анодного полупериода — результат роста pH_s и адсорбции OH^- . Эти факторы предварительно создаются на участке $d'e'$. У хронопотенциограммы 1 водородного участка нет, и переход к анодному растворению (4), (6) происходит почти мгновенно.

Очевидно, что наиболее благоприятные условия для наблюдения взаимосвязи процессов — стационарный электрод и неподвижный рабочий раствор, когда скорости массопереноса в растворе минимальны. Однако этим исключается применение вращающегося диска с кольцом. Компромиссный вариант — диск с кольцом при малых скоростях вращения (4 об/с).

Влияние продуктов катодных реакций на процессы в следующем анодном полупериоде регистрируется как хронопотенциограммами дискового электрода, так и хроноамперограммами кольца. Рис. 3 представляет хронопотенциограмму медного диска и соответствующую ей хроноамперограмму кольца в сульфатном растворе. Как и на рис. 2, участок ab создан первым анодным импульсом тока, где происходит реакция (5). Переход к катодному восстановлению H^+ и H_2O (участки bd и bd') очень быстрый; участки же bc и bc' , характерные для стационарного электрода в неподвижном растворе, здесь не обнаруживаются. Выделение водорода по (9) и (10) протекает на участках de и $d'e'$.

Началом процесса растворения меди в активном состоянии считается, как и в первом анодном полупериоде, время достижения потенциала точки a (он отмечен пунктиром). На вращающемся электроде влияние процесса на процесс заметно тогда, когда катодный ток значительно превосходит анодный. Закономерно, что пунктирная линия достигается хронопотенциограммами с явной задержкой (участки ef и $e'f'$): при $i_D^K = 2.5$ mA/cm^2 она составляет ~ 0.3 с, а при 15 mA/cm^2 — 1 с. Пока потенциал не достигнет пунктирной линии, на электроде возможны реакции образования нерастворимого соединения адсорбционного типа с участием гидроксидных ионов [17, 18]:

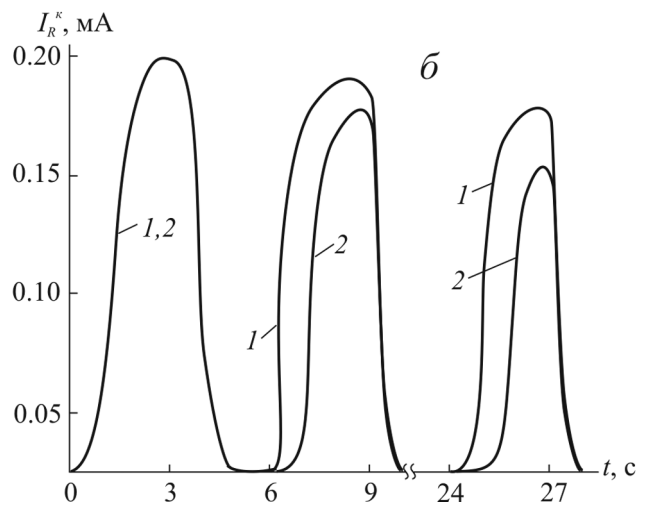
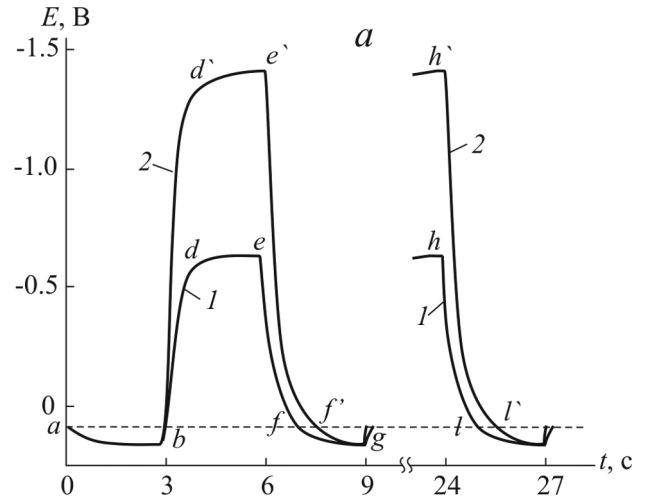


Рис. 3. Хронопотенциограммы знакопеременной поляризации медного диска (*a*) и соответствующие им потенциостатические хроноамперограммы медного кольца (*б*) в растворе $0.5M Na_2SO_4 + 0.005M H_2SO_4$ при 4 об/с: $i_D^A = 1.5$ и $i_D^K = 2.5$ mA/cm^2 (1); $i_D^A = 1.5$ и $i_D^K = 15$ mA/cm^2 (2)



и



символ s обозначает поверхность твердой фазы или приповерхностную область раствора, символ ads — адсорбированное состояние частицы. Реакции (13) и (14) обуславливают более поздний переход к анионному механизму растворения металла [17].

Потенциостатическая хроноамперограмма медного кольца, записанная для предельного режима восстановления ионов Cu^{2+} , указывает на запаздывание в появлении тока, если через дисковый электрод предварительно проходил импульс катодного тока. Вследствие анодных реакций (13)

и (14), не образующих растворимых продуктов окисления меди, закономерно снижается и катодный заряд q_R^K , зарегистрированный кольцевым электродом за период колебания тока.

Аналогичное влияние i_D^K на окисление в анодном полупериоде можно отметить и для сплавов α -Cu20Zn и β -Cu44Zn. Усиление катодного тока всегда вызывает более продолжительное течение реакций (13) и (14), а следовательно, уменьшение количества растворимых продуктов окисления меди и цинка (Cu^{2+} и Zn^{2+}). Та же закономерность известна и для хлоридных сред, описанная ранее [17]. Однако в количественном отношении поведение меди, α - и β -фаз в той и другой среде отличается.

Для оценки эффективности влияния катодного процесса на окисление чистой меди был определен специальный параметр [17]. Он равен отношению анодного заряда, прошедшего за один период колебания тока на образование растворимых продуктов (i_D^A)*, к полному заряду i_D^A , прошедшему через диск за то же время:

$$\xi_{\text{Cu}} = \frac{(q_D^A)^*}{q_D^A} \quad (15)$$

Практически ξ_{Cu} находили делением величин, пропорциональных (i_D^A)* и i_D^A , т.е. заряда, зарегистрированного кольцевым электродом за один период, к аналогичному заряду, но измеренному при

условии, что диск растворялся таким же анодным импульсом тока после катодной паузы.

Параметр (15) может быть найден по такой же методике для процессов растворения Cu,Zn-фаз. Отличие состоит в том, что здесь ξ_{Cu} — это парциальная величина с тем же физическим смыслом, но отнесенная только к благородному компоненту сплава. Восстановление ионов Zn^{2+} на медном или графитовом кольце при потенциале $E_R = -0.24$ В практически исключено.

Влияние величины тока в катодном полупериоде (i_D^K) на параметр ξ_{Cu} для трех исследуемых фаз представлено на рис. 4. Все величины определены для второго периода колебания тока, подаваемого на дисковый электрод. Преимущество измерения ξ_{Cu} в первые секунды знакопеременной поляризации в том, что анодный процесс на β -фазе наиболее близок к равномерному, а потому еще не осложнен образованием на электроде рыхлого слоя меди. Последний нарушает гидродинамические условия эксперимента и искажает работу диска с кольцом.

Из рис. 4 ясно, что с ростом i_D^K снижение ξ_{Cu} характерно для всех трех фаз. Оно отчетливо проявляется в хлоридных, и в сульфатных растворах. Для чистой меди зависимость $\xi_{\text{Cu}} - i_D^K$, сама по себе достаточно представительная, показывает минимальное влияние природы анионов раствора. Действительно, спад ξ_{Cu} на рис. 4 а (хлоридная среда,

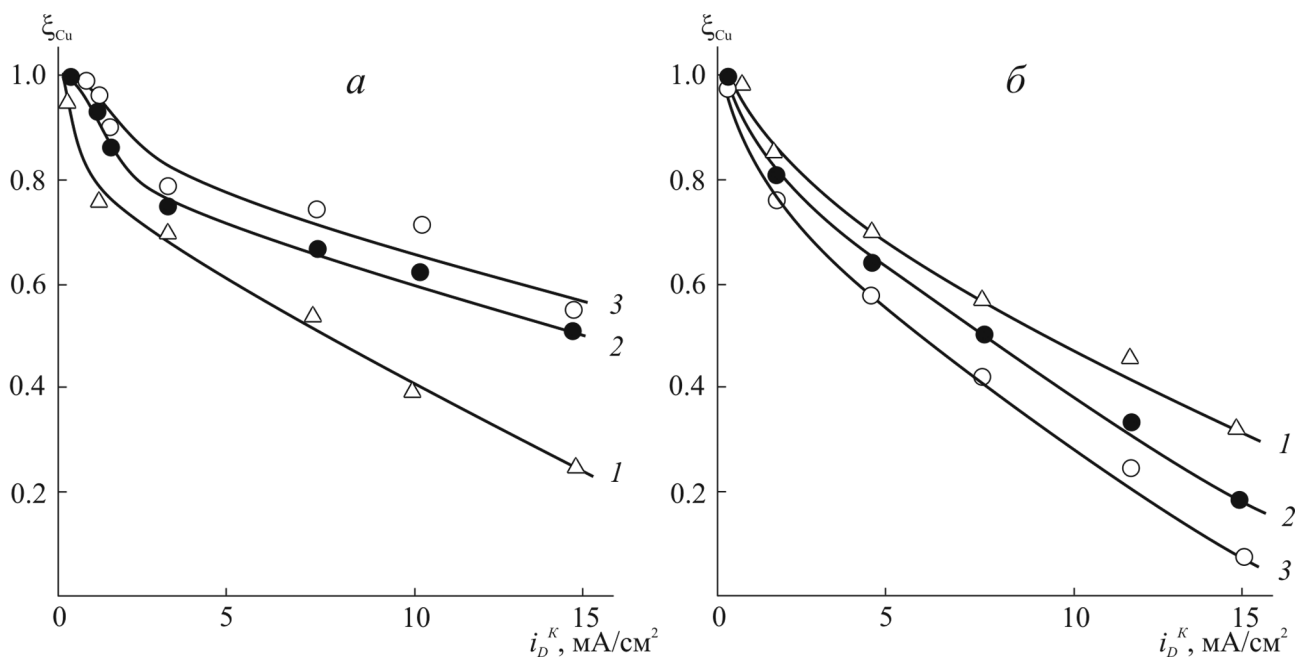


Рис. 4. Зависимость параметра ξ_{Cu} от величины катодного тока на диске в растворе 1M NaCl + 0.01M HCl (а) и в 0.5M Na₂SO₄ + 0.005M H₂SO₄ (б) при $i_D^A = 1.0$ mA/cm² для меди (1), α -Cu20Zn (2) и β -Cu44Zn (3); вращение — 4 об/с

кривая 1) и на рис. 4 б (сульфатная среда, кривая 1) происходит практически одинаково.

Влияние же i_D^K на растворение сплавов в той и другой среде далеко не идентичное. В хлоридном растворе зависимость $\xi_{Cu} — i_D^K$ для обеих медно-цинковых фаз менее выражена, чем на медном электроде. Линии 2 и 3 расположены намного выше линии 1 (рис. 4 а). Однако в сульфатном растворе эта зависимость гораздо круче: спад ξ_{Cu} с ростом i_D^K значительно превосходит снижение, которое получено на меди (линии 2 и 3 на рис. 4 б). Так, в интервале используемых токов катодного полупериода (0—15 мА/см²) параметр ξ_{Cu} , измеренный на β -Cu44Zn-диске в сульфатном растворе, уменьшается в 10 раз, тогда как в хлоридной среде — только в 1.7 раза.

Заслуживает внимание изменение параметра ξ_{Cu} со временем. На рис. 5 изображены его зависимости от номера периода колебания тока p в сульфатном растворе. Для электродов из чистой меди и из α -Cu20Zn характерно медленное уменьшение доли анодного заряда, идущего на образование ионов Cu^{2+} по уравнению (5) (рис. 5). Естественно, бóльшим i_D^K соответствует и более быстрое убывание ξ_{Cu} (ср. пары кривых 1, 3 и 2, 4). Для β -Cu44Zn-электрода снижение параметра ξ_{Cu} со временем более быстрое (рис. 5). Кривая 5 получена в условиях катодной паузы ($i_D^K = 0$), поэтому она имеет формальное значение. Согласно определению (15), параметр ξ_{Cu} характеризует влияние катодной со-

ставляющей тока на анодное растворение медного компонента до ионов Cu^{2+} . Наблюдаемое же монотонное уменьшение зависимости 5 при $i_D^K = 0$ вызвано обычным ростом коэффициента селективности Z_{Zn} , описанным в анодном растворении и электрохимической коррозии интерметаллических фаз [10]. При включении катодной составляющей тока спад ξ_{Cu} на β -Cu44Zn-электроде становится очень быстрым. Он намного выше, чем на электродах из меди и α -Cu20Zn (ср. кривые 7 и 3, 4).

Близкий по сути характер изменения величины ξ_{Cu} наблюдается и в хлоридных растворах. Результаты этих исследований представлены в [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние предшествующего катодного импульса тока на природу электродных реакций в анодный полупериод характерно и для хлоридных, и для сульфатных растворов. Оно особенно представительное, когда катодная составляющая тока в несколько раз превосходит анодную. Замена анионного механизма окисления металлических фаз гидроксидным вызвана увеличением концентрации гидроксидных ионов OH_{ads}^- и OH_s^- (реакции (13) и (14)). В сульфатном растворе она протекает намного легче (параметр ξ_{Cu} с ростом i_D^K уменьшается быстрее), чем в хлоридном (ср. рис. 4 а и 4 б).

Некоторую информацию о причинах этого различия можно получить из сравнения циклических вольтамперограмм, полученных на α - и β -фазах в

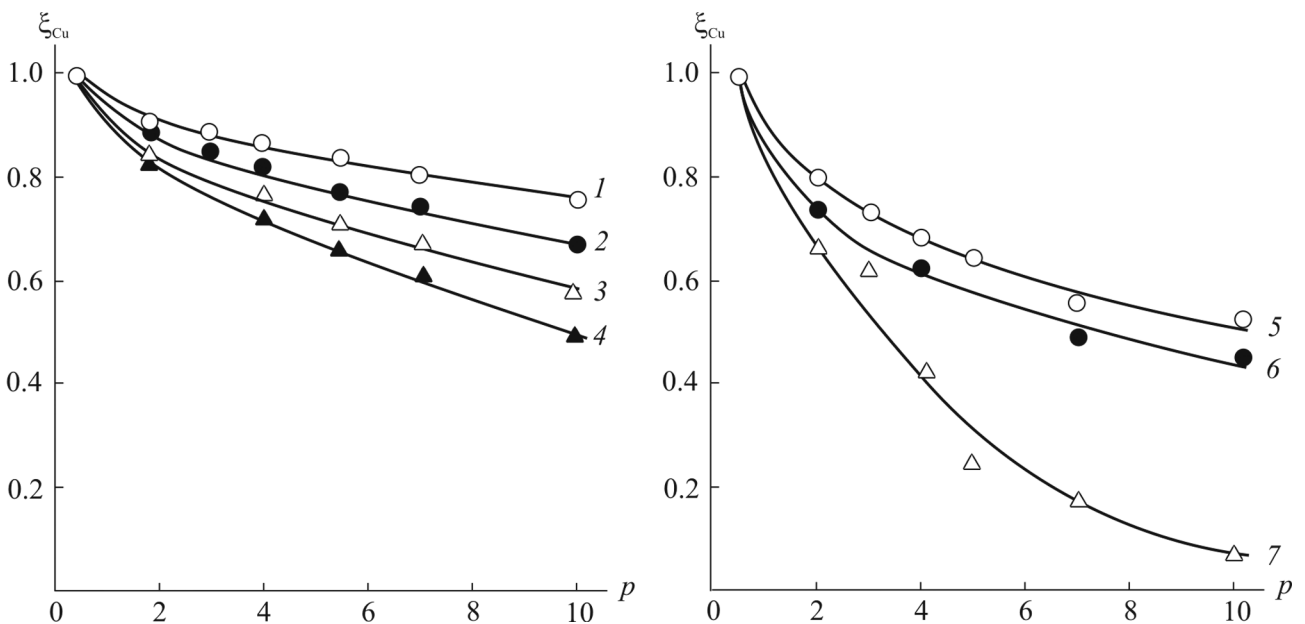


Рис. 5. Зависимость ξ_{Cu} от номера периода колебания тока в растворе 0.5M $Na_2SO_4 + 0.005M H_2SO_4$ на диске из меди (1, 3), α -Cu20Zn (2, 4) и β -Cu44Zn (5—7) при $i_D^K = 1.0$ мА/см² и $i_D^K = 2.5$ мА/см² (1, 2, 6); 0 (5); 15 мА/см² (3, 4, 7); вращение — 4 об/с

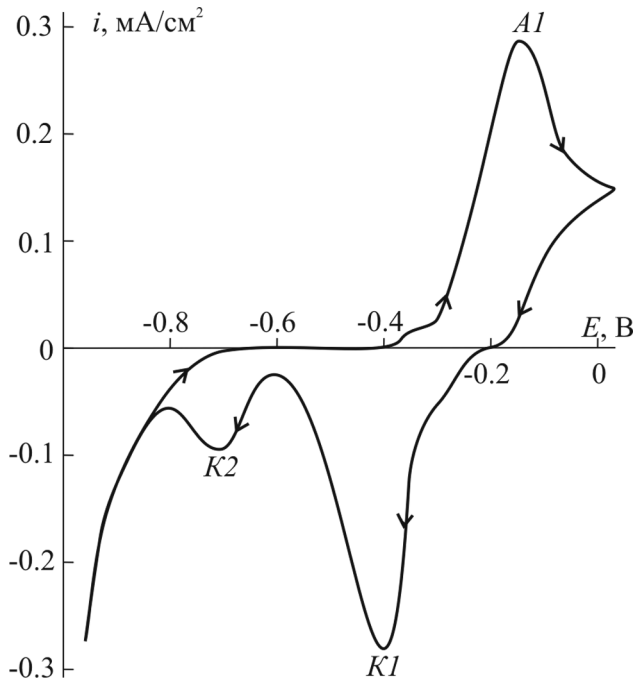


Рис. 6. Циклическая потенциодинамическая (± 2 мВ/с) вольтамперограмма стационарного α -Cu20Zn-электрода в размешиваемом растворе 0.5M Na₂SO₄ + 0.01M NaOH. Начальный потенциал -0.50 В

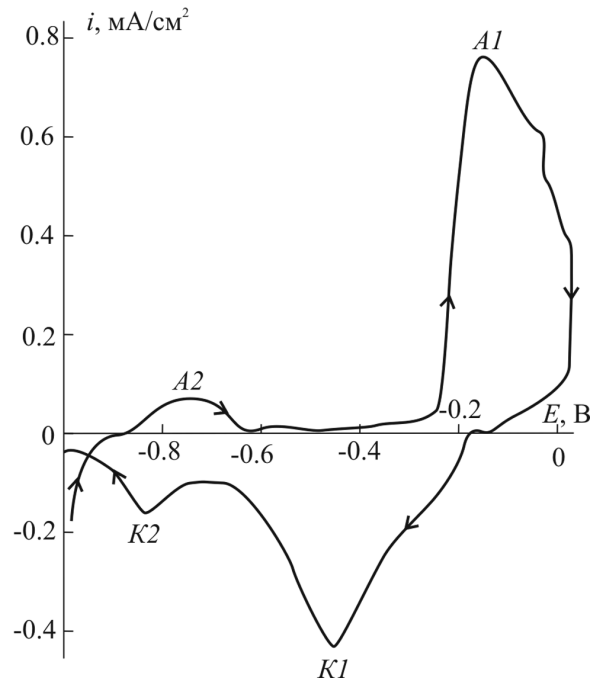
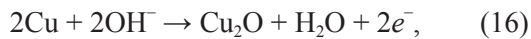


Рис. 7. Циклическая потенциодинамическая (± 2 мВ/с) вольтамперограмма стационарного β -Cu44Zn-электрода в размешиваемом растворе 0.5M Na₂SO₄ + 0.01M NaOH. Начальный потенциал -0.50 В

хлоридных и сульфатных растворах с небольшой добавкой щелочи. Полагали, что состав щелочного раствора приближается к составу приэлектродной среды, которая возникает к концу катодного импульса тока [17].

Анодная ветвь циклограммы для α -Cu20Zn содержит один пик A1 при $E = -0.15$ В (рис. 6). На катодной ветви — два пика, K1 и K2, сильно различающихся по потенциалам: при -0.40 и -0.72 В соответственно. Пик A1, предположительно, отвечает образованию двух малорастворимых продуктов анодного окисления:

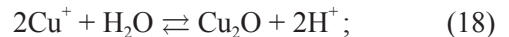


Соединения Cu₂O и Zn(OH)₂ восстанавливаются при потенциалах пиков K1 и K2.

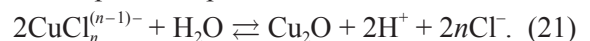
Вольтамперограмма для β -Cu44Zn имеет пик A1 ($E = -0.15$ В), который почти втрое выше, чем в предыдущем случае (рис. 7). При сканировании потенциала в отрицательную сторону также возникают два катодных пика — K1 и K2, связанные с протеканием реакций (16) и (17) в противоположном направлении. Второй анодный пик A2, невыразительный, размытый, судя по потенциалу (около -0.73 В), должен соответствовать окислению

цинка, образовавшемуся на пике K2. Вольтамперограмма β -Cu44Zn-электрода в растворе 1M NaCl + 0.01M NaOH описана в [17]. Главное ее отличие состоит в более четко выраженном пике A2, высота которого достигает 0.18—0.20 мА/см².

Потребление гидроксидных ионов в процессах окисления цинкового компонента позволяет считать, что при определенном режиме знакопеременной поляризации возможно исключение OH⁻ из сферы взаимосвязи парциальных электродных реакций. На рис. 8 показана зависимость концентрации ионов Cu⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺ от pH среды, содержащей «индифферентные» анионы. Линии 1—3 соответствуют гетерогенным равновесиям:



Линия 4 определяет такую же связь для равновесия в хлоридной среде:



При расчете линий 1—4 использовали данные о произведениях растворимости соединений и константе образования комплекса CuCl_n⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ (при n = 3) [24, 25].

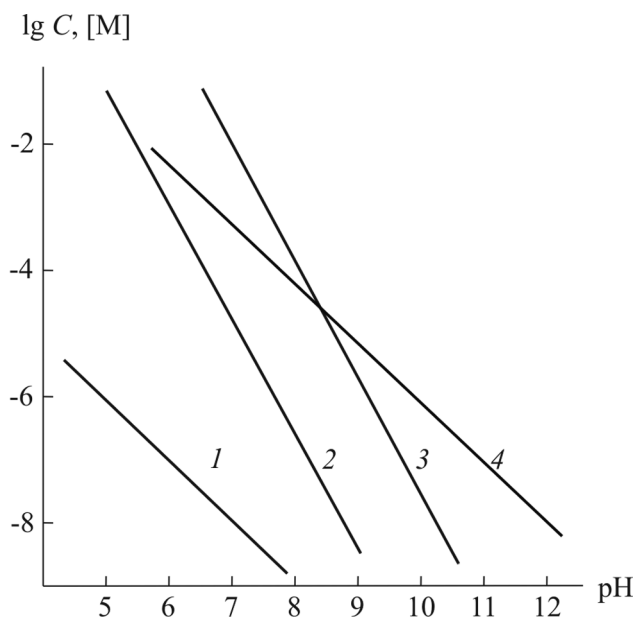


Рис. 8. Зависимость концентраций ионов Cu^+ (1), Cu^{2+} (2), Zn^{2+} (3) и $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ (4) в гетерогенных равновесиях (18) — (21) при 25 °С. Равновесие (21) рассчитано при активности ионов Cl^- , равной единице

Из рисунка следует, что в сульфатных растворах, где устойчивых координационных соединений SO_4^{2-} с ионами Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} нет, образование $\text{Zn}(\text{OH})_2$ требует более высоких pH, чем образование Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Поэтому в растворах с анионами, приближающимися по своим свойствам к «индифферентным», влияние продуктов катодного восстановления H_2O на анодное окисление особенно велико (см. рис. 4 б).

В хлоридных растворах основная часть ионов Cu^+ связана в $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, и pH образования Cu_2O по уравнению (21) значительно выше (линия 4), чем по (18). Так, судя по рис. 8, преобладающей гидроксидной формой при $\text{pH} > 8.5$ становится $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Можно сказать, что образующиеся в анодный полупериод ионы Zn^{2+} выполняют роль буфера, ограничивающего рост pH_s . Ограничение pH_s означает одновременное ограничение концентрации OH_{ads}^- , создаваемой в катодном полупериоде. Результат «буферного действия» ионов цинка состоит в относительно вялой зависимости ξ_{Cu} от i_D^K (см. рис. 4 а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различная склонность фаз α - Cu_{20}Zn и β - Cu_{44}Zn к селективному анодному растворению сохраняется и при знакопеременной поляризации. Если исключить осаждение ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} в катодный полупериод, α -фаза будет растворяться

равномерно, а β -фаза — селективно. Это относится и к хлоридному, и к сульфатному растворам.

Влияние катодного процесса на последующее анодное окисление Cu^0 , α - Cu_{20}Zn и β - Cu_{44}Zn осуществляется при участии ионов OH^- , созданных катодным восстановлением молекул H_2O . Адсорбируясь на поверхности электрода и накапливаясь в приэлектродной зоне раствора, эти ионы способствуют образованию нерастворимых соединений: $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$, Cu_2O , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др. Таким путем катодные реакции изменяют природу анодных реакций, вызывая замену анионного механизма растворения гидроксидным.

Цинковый компонент α - и β -фазы может проявлять «буферное действие», ограничивающее рост pH_s в течение анодного полупериода. В таком случае влияние продуктов катодного полупериода на последующее анодное окисление оказывается менее эффективным. Это действие хорошо заметно в концентрированном хлоридном растворе. В сульфатных средах роль неблагородного компонента не столь велика, и связь парциальных электродных процессов проявляется более четко, чем в хлоридных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pickering H. W., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698—706.
2. Маршаков И. К., Богданов В. П. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 8. С. 1909—1914.
3. Awad S. A., Kamel Kh. M., Abdel-Hadiz // J. Electroanal. Soc. 1986. V. 199. № 2. P. 341—350.
4. Могиленко В. Ф., Лошкарёв Ю. М. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 1. С. 21—26.
5. Маршаков И. К., Богданов В. П. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 2. С. 2767—2769.
6. Маршаков И. К., Богданов В. П., Алейкина С. М. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 7. С. 1764—1769.
7. Feller H. G. // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. № 2. S. 875—885.
8. Feller H. G. // Corrosion Sci. 1968. V. 8. № 2. P. 259—269.
9. Маршаков И. К., Болычев В. С., Потапова О. П. // Защита металлов. 1973. Т. 9. № 1. С. 3—9.
10. Маршаков И. К., Вязовикина Н. В. // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 410—415.
11. Вязовикина Н. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 6. С. 838—842.
12. Маршаков И. К. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 2. С. 139—145.
13. Маршаков И. К., Вязовикина Н. В., Деревенских Л. В. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 3. С. 337—340.
14. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. № 1. P. 8—13.

15. Алтухов В. К., Моргунова Т. А. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 5. С. 557—560.
16. Казанцев А. А., Кузнецов В. А. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 1. С. 92—95.
17. Маршаков И. К., Куксина О. Ю., Кондрашин В. Ю. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 128—134; Т. 43, № 4. С. 360—366.
18. Кондрашин В. Ю. // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. 2011. № 1. С. 37—43.
19. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 3—12.
20. Кондрашин В. Ю. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 4. С. 414—420.
21. Кондрашин В. Ю. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 355—360.
22. Маричев В. А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 9. С. 115—119.
23. Маричев В. А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 4. С. 466—473.
24. Справочник химика: в 5 т. — Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1964. 1006 с.
25. Зинченко А. В. и др. Новый справочник химика и технолога: в 7 т. — Т. 3: Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Проффессионал, 2004. 998 с.

Кондрашин Владимир Юрьевич — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2492995, e-mail: volchovlad@yandex.ru

Kondrashin Vladimir Yu. — PhD (Chem.), docent of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2492995, e-mail: volchovlad@yandex.ru

УДК 537.9

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОЛОВА

© 2012 С. В. Рябцев, О. А. Чувенкова, А. Е. Попов, Ф. М. Чернышов,
Н. С. Рябцева, Э. П. Домашевская

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

Поступила в редакцию 11.05.2012 г.

Аннотация. В процессе термического окисления тонких пленок олова обнаружено немонотонное изменение их электропроводности. Предложены и обоснованы механизмы окисления, объясняющие такое поведение. Вначале на поверхности металлических кристаллитов формируется высокоомная оксидная оболочка. При температуре выше 250—300 °С включается диффузионный механизм окисления. Особенностью этого механизма является преимущественная диффузия ионов олова через оксидную оболочку к поверхности кристаллитов, где олово взаимодействует с кислородом. В результате этого процесса нарушается стехиометрия оксидной оболочки, ее электропроводность растет. Основным типом дефектов в таких пленках оксида олова являются вакансии кислорода. Дальнейшее увеличение температуры приводит к восстановлению стехиометрии пленок.

Ключевые слова: SnO₂, окисление олова, электропроводность, оптическая спектроскопия, дефектообразование, вакансии кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

SnO₂ — полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны для монокристаллических образцов E_g — 3.6 эВ. Тонкие пленки оксида олова прозрачны в видимой и ближней УФ области и при этом могут обладать высокой электропроводностью. Такое удачное сочетание оптических и электрофизических свойств определяет достаточно широкое применение этого материала на практике. Известно, что функциональные свойства оксида обеспечиваются различной степенью его нестехиометричности по кислороду, которая зависит от технологии его получения или последующей обработки. Цель работы — установление закономерностей процесса окисления тонких пленок олова и зависимости свойств оксида от режимов окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовались пленки оксида олова, полученные путем магнетронного напыления на поликорковые (Al₂O₃) подложки слоя олова толщиной 30 нм и последующего его окисления на воздухе. Контроль температуры и времени окисления пленок позволяет воспроизводимо варьировать содержание кислорода в системе Sn—O. Полученные оксидные пленки имели поликристал-

лическое строение с размерами кристаллических блоков ~100 нм (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе окисления регистрировалось электрическое сопротивление пленок. Металлические пленки в ходе процесса окисления приобретают полупроводниковый или диэлектрический харак-

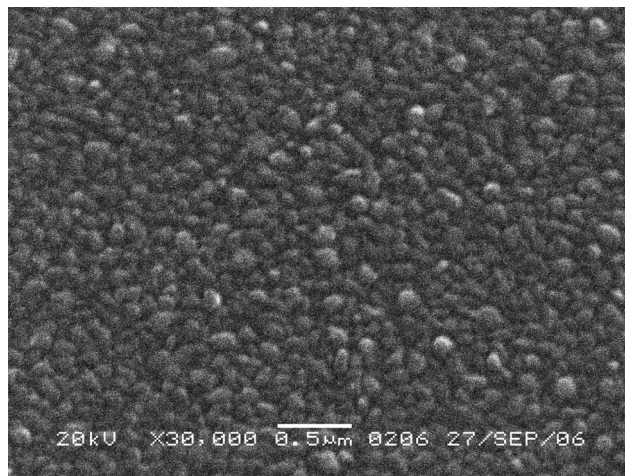


Рис. 1. Микрофотография образца SnO₂, полученного путем окисления металлической пленки олова при 650 °С

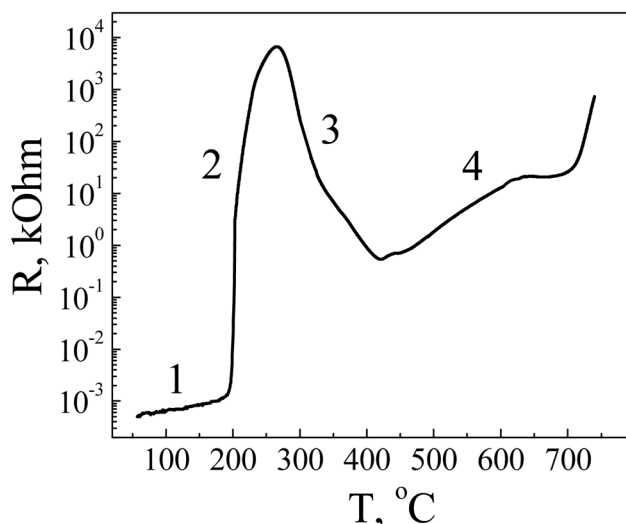


Рис. 2. Зависимость сопротивления окисляемого слоя Sn (30 нм) от температуры термообработки

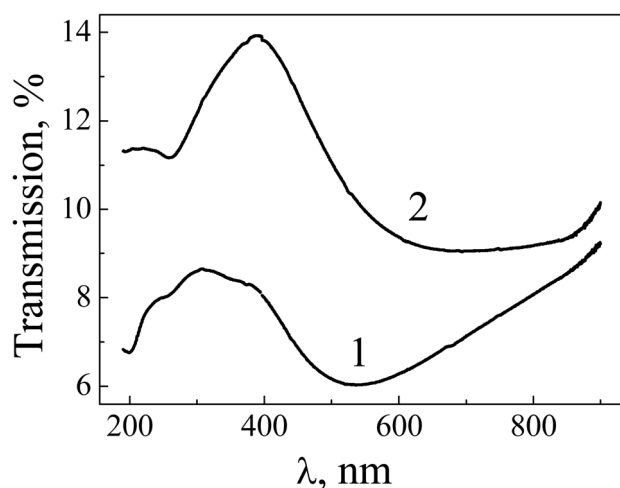


Рис. 3. Спектры пропускания тонких пленок Sn (30 нм): 1 — свежеприготовленная пленка металлического олова; 2 — пленка после 1 года хранения в атмосфере воздуха

тер, поэтому их сопротивление должно закономерно возрастать, однако в настоящей работе наблюдалось немонотонное изменение сопротивления пленок при повышении температуры (рис. 2). Такое необычное поведение пленок вызывает ряд вопросов.

Наблюдаемая закономерность (рис. 2) наиболее ярко проявляется для пленок толщиной ~30 нм. С увеличением толщины пленок немонотонность сопротивления сглаживается. Для пленок толщиной более 150 нм зависимость сопротивления от температуры окислительного отжига имеет обычный монотонный вид. Причиной этого является неоднородный по толщине состав «толстых» пленок, который нивелирует особенности резистивного поведения пленок.

При достаточно больших временах процесс окисления пленок олова происходит уже при комнатной температуре. Пленки олова толщиной 30 нм с начальным сопротивлением ~1 Ом, хранившиеся в атмосфере воздуха в течение года, приобретали сопротивление от сотен МОм до десятков ГОм. Пленки не утрачивали своего металлического блеска, но оптические спектры одной и той же полупрозрачной 30 нм пленки Sn, снятые с разницей в один год, показали различия в величине пропускания (рис. 3). Это связано с образованием на поверхности металлических кристаллитов тонкого, прозрачного слоя SnO₂, доля которого увеличивается при длительной экспозиции на воздухе. Электропроводность такой системы лимитируется возникшими барьерами на границах кристаллитов.

Дальнейшие эксперименты проводились в условиях линейного подъема температуры с различными скоростями ее подъема. При высокой скорости подъема температуры пленок ~10 °С/сек. происходит резкое и необратимое возрастание сопротивления (рис. 5), которое связано с плавлением пленки и образованием капель микронного и субмикронного размера (рис. 4).

Очевидно, что в условиях быстрого подъема температуры образовавшаяся на поверхности металла оксидная оболочка имеет недостаточную толщину и прочность для удержания под ней слоя расплавленного олова, в отличие от случая рассмотренного далее.

Немонотонное изменение сопротивления окисляемых пленок было обнаружено при скоростях

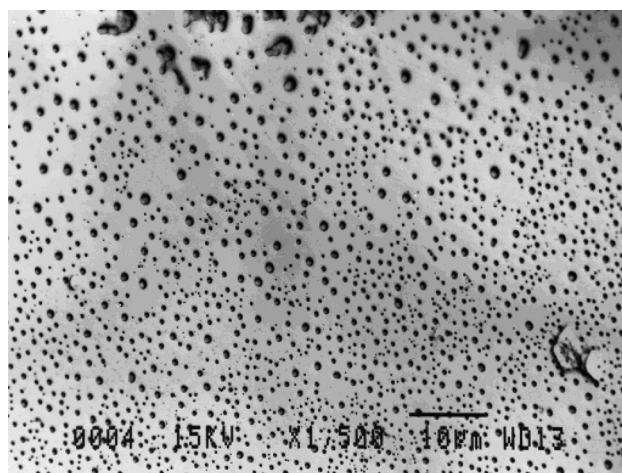


Рис. 4. РЭМ изображение пленки олова после быстрого нагрева в атмосфере воздуха

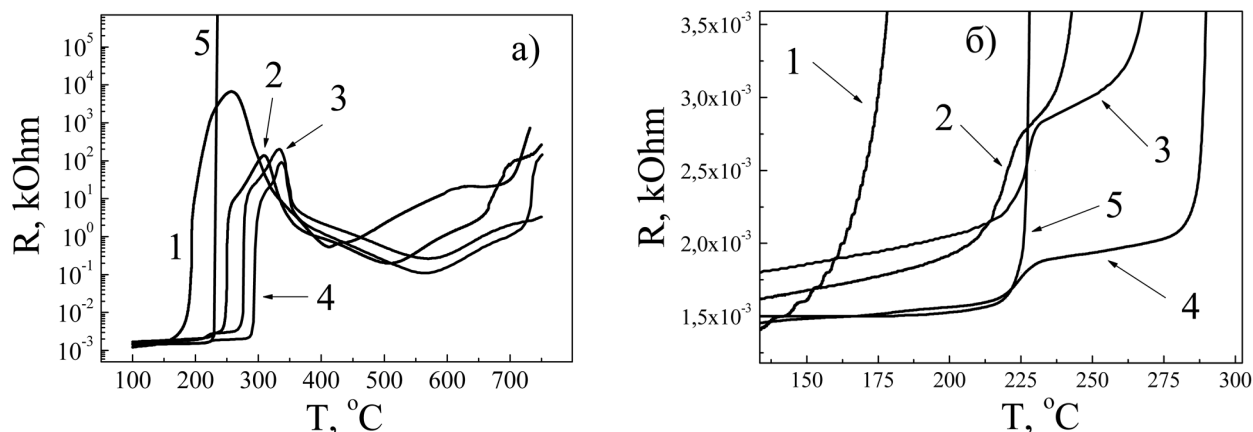


Рис. 5. Сопротивление пленок в зависимости от температурного режима их окисления (а): 1 — 0.004 °C; 2 — 0.1 °C; 3 — 1 °C; 4 — 3 °C; 5 — 10 °C; увеличенное изображение температурной области вблизи точки плавления олова (б) (231.9 °C)

подъема температуры 0.1, 1 и 3 °C/сек. Максимум значения сопротивления лежит в районе 300 °C. Скорость нарастания величины сопротивления пленки резко увеличивается около точки плавления олова (рис. 5а, 5б). Процесс плавления олова наблюдается по электропроводности пленки (рис. 5б) в виде ступеньки. Сдвиг температуры плавления олова в низкотемпературную область (~225 °C) относительно табличных данных ($T_{пл.} = 231.9$ °C) может объясняться как размерным эффектом, описанным в литературе [1], так и систематической ошибкой в определении температуры подложки.

При еще меньших скоростях подъема температуры пленок (0.004 °C/сек.), происходит аналогичное немонокотное изменение сопротивления, но заметный рост сопротивления начинается ранее, чем достигается температура плавления олова (рис. 5а, 5б). Из всех образцов, представленных на графике, этот образец достигает наибольшего сопротивления в точке экстремума. Как было указано выше, еще большее сопротивление имеют пленки, окисленные при комнатной температуре. В этом случае оксидная оболочка, сформированная на металлических кристаллитах, имеет свойства близкие к диэлектрическим.

Данные по изменению сопротивления пленок олова, которые приведены на рис. 5, содержат информацию о нескольких одновременно протекающих процессах. Основными из них являются: изменение фазового состава пленок; изменение степени дефектности пленок и, следовательно, изменение характеристик межкристаллитных контактов; температурное изменение сопротивления

полупроводника в соответствии с выражением $R(T) = 1/en_e(T) \cdot \mu_e(T)$. Как показали специально проведенные исследования, зависимость сопротивления полупроводника от температуры несравнимо меньше, чем наблюдается в эксперименте (рис. 5), особенно это касается области температур 350—550 °C, где полупроводник имеет признаки вырождения. Таким образом, в данном случае этот фактор не имеет существенного значения.

Вернемся к анализу зависимости «сопротивление — температура», представленной на рис. 2. На характерном для этого процесса графике можно выделить 4 участка.

Первый участок определяется положительным термическим ходом сопротивления, обычным для металлической пленки.

Второй участок связан с образованием оксидной оболочки на поверхности металлических кристаллитов. Электропроводность здесь определяется межкристаллитными энергетическими барьерами.

Наибольший интерес представляет третий участок, на котором у отдельных образцов сопротивление падало до 4 порядков величины.

Вопросу окисления металлов посвящено большое количество монографий, обзоров и статей [2—7], однако данные по окислению олова в литературе практически отсутствуют.

Важно, что плотность оксидной пленки отличается от плотности олова не более чем на 10 %, т.е. не происходит ее саморазрушения из-за возникающих механических напряжений, и оксидный слой препятствует дальнейшему окислению металла [8]. Для таких металлов установленным фактом

является разграничение процесса окисления на 2 этапа: 1) начальный этап или низкотемпературное окисление; 2) диффузионный этап или высокотемпературное окисление [4—9].

Теория низкотемпературного окисления была разработана Кабрерой (Cabreza N.) и Моттом (Mott N. F.) [10, 11] и в дальнейшем была уточнена и модифицирована для конкретных систем другими авторами [5, 12, 13].

Определяющую роль на этапе низкотемпературного окисления играет электрическое поле с напряженностью до $\sim 10^7$ В/см, которое возникает в результате хемосорбции кислорода на поверхности металла. Такое поле стимулирует массоперенос в виде катионов и анионов, а также туннелирование электронов, участвующих в процессе окисления. При достижении толщины оксидной пленки ~ 5 нм напряженность поля и вероятность туннелирования электронов снижаются, и рост толщины пленки прекращается.

Дальнейший рост толщины оксидной пленки возможен только по высокотемпературному механизму, который описан Вагнером (Wagner C.) [12, 13]. Контролирующим процессом в этом случае является диффузионный процесс переноса реагентов через слой оксида, зависящий от температуры. В самом простом случае кислород должен двигаться в объем образца постепенно окисляя все более глуболежащие слои. Такой механизм характерен для металлов с большими ионными радиусами, например, висмута, свинца, лантана [5]. При окислении некоторых других металлов, напротив, ионы металлов диффундируют к поверхности и там окисляются [6, 7]. Это объясняется меньшим размером ионов металлов и меньшей энергией активации их диффузии. Сравнивая радиусы ионов кислорода и олова (ионный радиус O^{2-} — 132 пм; Sn^{+4} — 71 пм; Sn^{+2} — 93 пм) можно предположить, что окисление олова происходит за счет диффузии ионов олова из объема к поверхности. Это предположение подтверждается данными работы [14]. В ней, на основании выявленных кинетических закономерностей роста толщины оксидной пленки в процессе окисления олова, был сделан вывод об определяющей роли переноса металла к границе раздела пленки с кислородной средой.

Совместный анализ экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, и литературных данных позволяет сделать вывод о том, что диффузия олова к поверхности кристаллитов является причиной нарушения стехиометрии ранее бездефектной оболочки, сформированной по низ-

котемпературному механизму. Резкое понижение сопротивления окисляемой пленки на участке 3 графика «сопротивление-температура» (рис. 2) определяется процессом дефектообразования. Со временем и/или при повышении температуры источник диффузионного потока металла исчерпывается, и стехиометрия поверхности кристаллитов, а затем и более глубоких областей кристаллитов, восстанавливается. Этому соответствует участок 4 рис. 2, на котором завершается процесс перехода от нестехиометрических составов — SnO_{2-x} к стехиометрическим — SnO_2 с высоким сопротивлением и межкристаллитными барьерами.

Вопрос о форме, в которой реализуется нестехиометрическое состояние в SnO_2 , был поставлен в работе [15]. Для SnO_2 была рассмотрена возможность существования вакансий кислорода или межузельного олова. Термодинамический анализ равновесия собственных точечных дефектов в оксиде олова показал, что преобладающим типом дефектов в пределах области гомогенности SnO_2 , являются дважды ионизированные вакансии кислорода. При этом надо учитывать, что между двухзарядными и однозарядными вакансиями кислорода в SnO_2 имеется определенное равновесие. Однозарядные вакансии кислорода были обнаружены в оксиде олова методом ЭПР [16—18], т.к. они являются парамагнитными.

Еще одним подтверждением дефектного характера недоокисленных пленок оксида олова могут служить данные оптической спектроскопии [19].

На рис. 6 представлены спектры пропускания пленок Sn толщиной 30 нм, окисленных при 450, 550 и 750 °С. В ряду этих образцов наблюдается закономерное уменьшение интенсивности полосы поглощения с центром 340 нм, которую мы связываем с наличием вакансий кислорода в оксиде. В образце, окисленном при 750 °С, вакансии кислорода уже не обнаруживаются оптическими методами. Аналогичные особенности спектров, которые иногда встречаются и для оксидов других металлов, авторы статей [20—22] также связывают с оптически активными центрами-вакансиями кислорода.

Детали механизма дефектообразования в системе SnO_2 — Sn остаются неизученными. Мы предполагаем, что на границе металл-оксид атомы олова достраивают катионную подрешетку, превращаясь в ионы Sn^{+2} и Sn^{+4} . Анионы из приграничной области кристалла переходят на поверхность для завершения внешней кристаллической плоскости, при этом на их прежнем месте образуются вакансии. Ионы Sn^{+2} диффундируют к поверх-

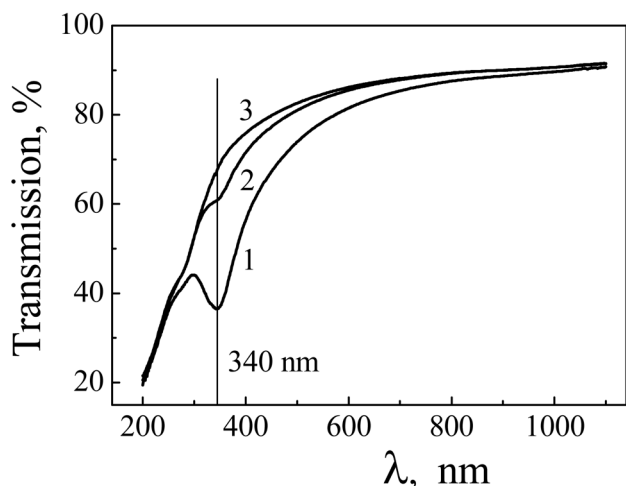


Рис. 6. Оптические спектры пропускания образцов SnO_{2-x} , окисленных при температурах: 1 — 450 °C; 2 — 550 °C; 3 — 750 °C

ности кристаллитов в соответствии с их концентрационным градиентом и там доокисляются. Подобный процесс образования анионных вакансий хорошо известен для кристаллов NaCl, обработанных в парах натрия. Избыток ионов натрия в поверхностном слое кристалла приводит к образованию вакансий хлора, которые захватывают электроны и превращаются в оптически активные F-центры.

В заключении следует упомянуть еще об одном интересном факте: пленки оксида олова, полученные с плавлением и без плавления олова во внутренней области кристаллитов (рис. 3), различаются по плотности электронных состояний в запрещенной зоне, которые обусловлены вакансиями кислорода. Методом спектроскопии электрического импеданса были обнаружены различия в электронной структуре оксида олова [19], полученного при различных режимах окисления (с плавлением олова во внутренних областях кристаллитов с оксидной оболочкой и без плавления). Можно предположить, что определяющую роль здесь также играют диффузионные процессы, скорость которых различается для жидкости и твердого тела вблизи температуры плавления, как минимум, на 3 порядка величины ($D_{\text{жидк.}} \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{тв. тела}} \sim 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$) [23].

ВЫВОДЫ

В ходе термического окисления тонких пленок олова обнаружена немонотонная зависимость «сопротивление-температура». Для ее объяснения предложен и обоснован литературными и собственными экспериментальными данными механизм

окисления тонких пленок олова, включающий 2 стадии: низкотемпературную стадию формирования бездефектной оболочки SnO_2 на металлических кристаллитах, и стадию формирования дефектного по стехиометрии SnO_{2-x} при температурах $\sim 350\text{—}550$ °C за счет диффузии ионов олова из внутренних областей кристаллитов к наружным. Минимальное значение сопротивления пленки при ее окислении в области $\sim 400\text{—}550$ °C определяется именно процессом дефектообразования, причем основным типом дефектов являются вакансии кислорода. Установленные закономерности процесса окисления тонких пленок олова дают возможность управлять дефектностью оксида, что необходимо для создания материала с различными функциональными свойствами.

Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП (ГК 14.740.11.0599 и № 2012-1.1-12-000-2003-120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bachel's T. Güntherodt H-J., Schäfer R. // Phys. Rev. Let. 2000. V. 85. № 6. P. 1250.
2. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара М.: Metallurgia, 1969. 318 с.
3. Кубашевский О., Хопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1965. 428 с.
4. Францевич И. Н., Войтович В. Ф., Лавренко В. А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. К.: Гостехиздат, 1963. 357 с.
5. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов / Под ред. О. П. Колчина. М.: Мир, 1969. 392 с.
6. Ховив А. М. Лазерный метод формирования оксидных покрытий на поверхности проводящих твердых тел. (монография). Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1997. 97 с.
7. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. М.: Гос. изд. Физ.-мат. литературы, 1961. 463 с.
8. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: ИИЛ, ч. 1. 1962. 414 с.
9. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузии и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: ИИЛ, 1975. 396 с.
10. Cabrera N., Mott N. F. // Rep. Progr. Phys. 1948. V. 12. P. 163.
11. Cabrera N. Semiconductor Surface Physics. Penn. Univ Press., 1957. P. 332.
12. Wagner C. // Corrosion and Material Protect. 1948. V.5. №. 5. P. 9.
13. Wagner C. // Science. 1973. V. 13. P. 23.
14. Ховив А. М., Логачева В. А., Новикова О. В. // Вестник ВГУ, Сер. Химия. Биология. Фармация. 2004. № 1. С. 101—106.
15. Богданов К. П., Дмитров Д. П., Луцкая О. Ф. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. № 10. 1158 с.

16. *Liu Y., Zhu W., Tan O.K., et al.* // *Mat. Sci.* 1996. № 7. P. 279.
17. *Das S., Kar S., Chaudhuri S.* // *J. Appl. Phys.* 2006. № 99. P. 114303.
18. *Popescu D. A., Herrmann J.-M., Ensuque A., et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001. № 3. P. 2522.
19. *Рябцев С. В.* Дисс.... д. ф-м.н. Воронеж, 2011. 273 с.
20. *Alves H., Pfisterer D., Romanov N.G., et al.* // *Physica B: Condensed Matter.* 2003. № 340—342. P. 201.
21. *Вайнштейн И. А., Кортов В. С.* // *ФТТ.* 2000. Т. 42. № 7. 1223 с.
22. *Ang C., Yu Z., Cross L. E.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. № 1. P. 228.
23. *Бокштейн Б. С.* Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 250 с.

Рябцев С. В. — к.ф-мат.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Чувенкова О. А. — к.ф-мат.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Попов А. Е. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Чернышов Ф. М. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Рябцева Н. С. — студентка, Воронежский государственный университет; e-mail: RNS77@yandex.ru

Домашевская Э. П. — д.ф.-мат.н., профессор, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Ryabtsev S. V. — PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Chuvenkova O. A. — PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Popov A. E. — postgraduate student, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Chernyshov F. M. — postgraduate student, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Ryabtseva N. S. — student, Voronezh State University; e-mail: RNS77@yandex.ru

Domashevskaya E. P. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

ОПТИЧЕСКОЕ ГАШЕНИЕ ПОЛОС ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА

© 2012 С. В. Скориков, А. Н. Латышев, М. С. Смирнов, Л. Ю. Леонова

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

Поступила в редакцию 26.06.2012 г.

Аннотация. В данной работе был применен метод оптического гашения полос стационарной люминесценции с целью выяснения механизмов свечения на примере кристаллов оксида цинка. Люминесценция возбуждалась ультрафиолетовым светом при температуре жидкого азота. Показана эффективность этого метода для разделения механизмов Шена — Клазенса и Ламбе — Клика, с одной стороны, и механизма Пренера — Эппла — Вильямса, а также других механизмов с участием промежуточных уровней захвата электронов или дырок, с другой. Показано, что полоса при 510 нм осуществляется по механизму акцепторных экситонов, а полосы при 560 нм, 585 нм и 630 нм — по механизму свечения донорно-акцепторных центров.

Ключевые слова: оксид цинка, фотолюминесценция, оптическое гашение, механизмы рекомбинационного свечения.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании глубоких примесных состояний кристаллов люминесцентными методами [1] необходимо знание механизма люминесценции. Это особенно важно, если имеется рекомбинационное свечение, так как в этом случае возможны три трудно различимых механизма — Шена — Клазенса, Ламбе — Клика и Пренера — Эппла — Вильямса [2, 3] (рис. 1). В работе [4] предложены два взаимодополняющих метода, которые позволяют определить механизм в каждом конкретном

случае. Показано, что с помощью наложения электрического поля, которое смещает носители зарядов, возникающих при возбуждении кристалла ультрафиолетовым излучением, можно отличить друг от друга два первых механизма. Однако этим способом нельзя отличить механизм Шена — Клазенса от механизма Пренера — Эппла — Вильямса. Для этого предложен метод, основанный на дополнительном исследовании тушения люминесценции длинноволновым излучением. В этой работе рассмотрен ряд кристаллов галогенидов се-

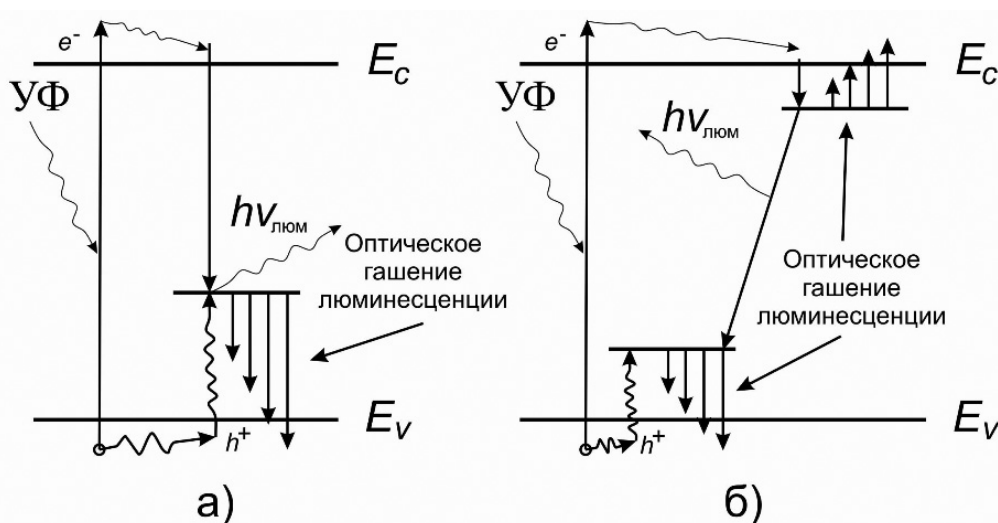


Рис. 1. Зонная схема широкозонного кристалла для пояснения метода оптического гашения люминесценции в случае действия механизмов Шена — Клазенса (а) и Вильямса — Пренера (б)

ребра. Найдены механизмы для всех наблюдаемых полос люминесценции, которые ограничились двумя первыми. Полос с механизмом третьего типа в исследованных кристаллах не обнаружено. Поэтому в данной работе была проведена проверка метода тушения люминесценции длинноволновым излучением на примере кристаллофосфора, свечение которого происходит заведомо не по первым двум механизмам. С этой целью был выбран оксид цинка.

Высокоэффективные люминофоры на основе микро- и наноструктурированного ZnO имеют большие перспективы при создании различных функциональных устройств, таких как поляритонные лазеры, УФ излучатели, газовые сенсоры, приборы на поверхностных акустических волнах и др. [5]. Образцы оксида цинка имеют краевую люминесценцию в ближней ультрафиолетовой области и люминесценцию в видимом диапазоне спектра. Причем положение и наличие максимумов полос зависит от условий приготовления, легирования, а так же от температуры прокаливания. В видимой области имеется множество полос в зеленой (500—530 нм), желто-оранжевой (590—620 нм) и красной (700—780 нм) области спектра. Их появление связывают с присутствием в кристалле различных примесей и дефектов [5—10], в частности, вакансии кислорода, избытка цинка, примеси меди, марганца или кадмия.

Микроструктура и механизмы наблюдаемых полос свечения подробно исследованы [5, 10]. Существует много различных представлений относительно механизмов. Так, согласно одной из моделей, рассмотренных в работе [10], за возникновение зеленой люминесценции (510 нм) ответственны двухвалентные атомы меди Cu^{2+} , замещающих атомы цинка и всегда в небольших количествах присутствующих в ZnO. Из этой модели следует, что при возбуждении кристаллофосфора происходит захват электрона на d- оболочку меди и образование так называемого «акцепторного» экситона $3d^{10}(\text{Cu}^+)h$. В то же время имеются и другие представления о механизме зеленой люминесценции, не связанные с наличием примеси меди [5]. В этом случае центром люминесценции считается вакансия кислорода, а излучение возникает при захвате свободного электрона этой вакансией (механизм Шена — Клазенса). Для желто-оранжевой и красной полос принят донорно-акцепторный механизм свечения [5, 10]. В связи с этим применение метода тушения для люминесценции оксида цинка имеет определенный смысл.

С одной стороны, есть возможность подтвердить один из возможных механизмов свечения в зеленой полосе, а с другой — проверить метод на желто-оранжевой и красных полосах.

Цель работы: Предложение нового способа отделения рекомбинационных механизмов люминесценции (механизмы Шёна — Классенса и Ламбе — Клика) от донорно-акцепторного механизма и внутривольной люминесценции кристаллов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И АППАРАТУРА

В работе изучались люминесцентные свойства порошкообразных микрокристаллов ZnO размером 0.7—1.0 мкм. Для измерения спектров стационарной фотолюминесценции в области 450—650 нм использовался автоматический спектрально-люминесцентный комплекс [12]. Характерной особенностью люминесценции микрокристаллов (МК) оксида цинка является наличие достаточно яркого свечения при возбуждении УФ излучением с $\lambda = 365$ нм при температуре жидкого азота (77 К). Поэтому исследуемые образцы помещались в вакуумный оптический криостат, в котором достигалось давление 10^{-4} Па, и охлаждались до 77 К. В качестве источника УФ излучения применялся стандартный осветитель ОИ-18-М с лампой ДРК-120 в сочетании со светофильтрами УФС-6 и СЗС-21, необходимыми для выделения линии ртути с $\lambda = 365$ нм. Поток света при этом составляет порядка $3 \cdot 10^{15}$ квант \cdot сек $^{-1} \cdot$ см $^{-2}$. Для осуществления разработанной в работе [4] методики оптического гашения стационарной фотолюминесценции длинноволновым излучением в качестве ИК излучающего элемента применяли светоизмерительную лампу накаливания КГМ-36-400 (мощность 400 Вт), включенную через стабилизатор и питаемую постоянным током. Необходимая длина волны выделялась монохроматором УМ-2. Для уменьшения влияния рассеянного света между источником ИК излучения и монохроматором помещались светофильтры КС-10, КС-11. Данная система позволяет получать ИК излучение в диапазоне 620—2480 нм с одинаковым количеством квантов в каждом спектральном интервале. Для измерения слабых световых потоков использовался метод счета импульсов анодного тока ФЭУ (метод счета фотонов). Он заключается в том, что импульс напряжения, возникающий после попадания кванта света на катод ФЭУ, усиливается и после дискриминации по амплитуде регистрируется цифровым счетчиком.

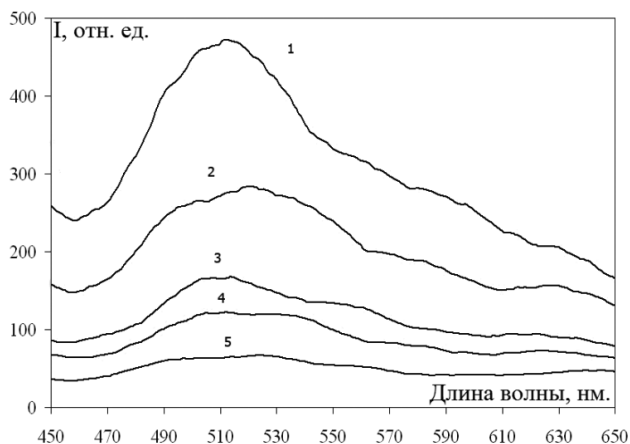


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции микрокристаллов ZnO: до (1) и после оптического гашения путем воздействия квантами ИК излучения на спектр фотолюминесценции одновременно с действием УФ излучением с энергией: 0,6 эВ (2); 0,7 эВ (3); 0,8 эВ (4); 1,15 эВ (5)

Количество импульсов, зарегистрированных счетчиком за единицу времени, пропорционально квантовой интенсивности светового потока, падающего на фотокатод ФЭУ-79 с коэффициентом усиления 10^7 .

Управление экспериментальным комплексом осуществлялось компьютером на базе процессора Intel 80486 через параллельный порт LPT-1 и устройство сопряжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получаемый при азотной температуре спектр МК представляет собой широкую полосу излучения в видимой области с ярко выраженной полосой при $\lambda_{max} = 510$ нм и двух других при 585 нм и 630 нм (рис. 2). При облучении инфракрасным излучением все полосы тушатся. При этом происходит сначала смещение зеленой полосы (рис. 2, кривая 2) к 520 нм, а затем к 560 нм (кривые 3 и 4). При этом полоса при 510 нм остается. Полосы при 585 нм и 630 нм монотонно убывают по интенсивности. Такое поведение зеленой полосы указывает на изначальное существование полосы при 560 нм, которая явно связана с другими центрами свечения по сравнению с полосой при 510 нм. Разное поведение этих полос при облучении длинноволновым излучением указывает на то, что центры, ответственные за них, имеют разную вероятность возбуждения этим излучением. Это и дает возможность их разделить.

Методика оптического гашения стационарной фотолюминесценции длинноволновым излучением основана на сопоставлении значения ширины

запрещенной зоны E_g , энергии квантов люминесценции E_{hv} и энергии красной границы спектра оптического гашения люминесценции $E_{кр.гр.}$ [4].

Для механизма Шена — Класенса будет справедливо равенство:

$$E_g = E_{кр.гр.} + E_{hv}$$

Поскольку ширина запрещенной зоны E_g оксида цинка равна 4,42 эВ [3, 5], энергия красной границы спектра оптического гашения люминесценции для данного механизма в ZnO не должна быть меньше 2 эВ.

Для механизма Вильямса — Эппла — Пренера (донорно-акцепторные центры свечения), а также других механизмов, для которых существенны промежуточные электронные состояния (акцепторные экситоны) из-за того, что гашение люминесценции ИК излучением оказывает воздействие и на электронные и на дырочные уровни, будет действительным выражение:

$$E_g = E_d + E_a + E_{hv}$$

где E_d и E_a — энергия донорных (или дырочных экситонов) и акцепторных уровней. Для величин, непосредственно измеряемых в эксперименте, выражение принимает вид:

$$E_{кр.гр.} + E_{hv} < E_g$$

Глубина донорных уровней обычно составляет всего несколько сотых долей электрон-вольта [3]. Поэтому для механизма Вильямса — Эппла — Пренера энергия красной границы тушения должна быть значительно меньше 2 эВ.

Как видно из рис. 2 оптическое гашение люминесценции исследуемых образцов во всех наблюдаемых полосах наблюдалось уже при воздействии квантов с энергией $E_{min.туш.} = 0.600 \pm 0.025$ эВ. В табл. 1 приведены относительные интенсивности наблюдаемых в нашем эксперименте полос люминесценции при воздействии на образцы длинноволнового излучения с различными значениями энергии квантов. Во всех случаях при воздействии квантов света, меньших 2 эВ, наблюдается заметное тушение.

Следовательно, все наблюдаемые полосы люминесценции (и, в частности, полоса свечения при 510 нм) не объясняются ни механизмом Шена — Класенса, ни механизмом Ламбе — Клика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, можно сделать вывод о достаточной надежности метода тушения для разделения механизмов Шена — Класенса и Ламбе — Клика, с одной

Таблица 1. Относительные интенсивности наблюдаемых в эксперименте полос люминесценции при воздействии на образцы длинноволнового излучения с различными значениями энергии квантов

ИК λ E_{hv} люм	0.6 эВ	0.7 эВ	0.8 эВ	1.15 эВ
	Интенсивность люминесценции в отн. ед.			
$\lambda = 510$ нм $E_{hv} = 2.43$ эВ	0.58	0.34	0.26	0.13
$\lambda = 560$ нм $E_{hv} = 2.21$ эВ	0,68	0,42	0,28	0,17
$\lambda = 585$ нм $E_{hv} = 2.15$ эВ	0.64	0.375	0.27	0.14
$\lambda = 630$ нм $E_{hv} = 1.96$ эВ	0.73	0.39	0.31	0.19

стороны, и механизма Вильямса — Эппла — Пренера, с другой. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют в пользу механизма акцепторных экситонов в случае полосы при 510 нм и механизма свечения донорно-акцепторных центров для остальных полос, наблюдаемых для порошков ZnO.

Авторы выражают свою признательность профессору О. В. Овчинникову за интерес к данной работе.

Скориков Сергей Владимирович — аспирант, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780, e-mail: serg_skorikov@mail.ru

Латышев Анатолий Николаевич — д.ф.-мат.н., профессор, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Смирнов Михаил Сергеевич — к.ф.-мат.н., доцент, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Леонова Лиана Юрьевна — к.ф.-мат.н., доцент, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Работа поддержана Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (ГК №02.740.11.0126).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нгуен Тхи Ким Чунг, Латышев А. Н., Егорушина Е. А. и др. // Вестник Воронежского Государственного Университета. 2011. № 1. С. 51.
2. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М.: Изд. ин. лит, 1961. 200 с.
3. Физика и химия соединений A^{II}B^{VI} / Под ред. С. А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
4. Ovchinnikov O. V., Smirnov V. S., Latyshev A. N., et al. // Luminescence. 2010. V. 25. P. 277.
5. Кузьмина И. П., Никитенко В. А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 168 с.
6. Шейкман М. К. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37. С. 400—404.
7. Швалгин В. В., Строюк А. Л., Кучмий С. Я. // Теорет. и эксперимент. Химия. 2004. Т. 40. С. 363.
8. Швалгин В. В., Строюк А. Л., Кучмий С. Я. // Теорет. и эксперимент. Химия. 2005. Т. 41. С. 12.
9. Quantana M., Edvisson T., Hagfeld A., et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 1035—1041.
10. Никитенко И. П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 57. № 5—6. С. 367.
11. Абдуев А. Х., Ахмедов А. К., Асваров А. Ш., и др. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2007. С. 1—4.
12. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Kosyakova E. A., et al. // Physica B: Cond. Mat. 2009. V. 404. P. 5013—5015.

Skorikov Sergey V. — postgraduate student, Physical faculty, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: serg_skorikov@mail.ru

Latyshev Anatoly N. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Physical faculty, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Smirnov Michael S. — PhD (Phys.-Math.), senior lecturer, Physical faculty, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Leonova Liana Yu. — PhD (Phys.-Math.), senior lecturer, Physical faculty, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕОДНОРОДНЫХ ПО ГЛУБИНЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК

© 2012 В. В. Филиппов¹, С. Е. Лузянин¹, Е. Н. Бормонтов²

¹Липецкий государственный педагогический университет, ул. Ленина 42, 398020 Липецк, Россия

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

Поступила в редакцию 06.06.2012 г.

Аннотация. Предложена методика измерения электропроводности неоднородных по глубине полупроводниковых структур. Рассмотрены практически важные случаи, когда электропроводимость в пленке изменяется с глубиной по экспоненциальному закону, а также описывается функцией распределения Гаусса. Теоретическое обоснование произведено путем решения краевых задач электродинамики с соответствующими граничными условиями.

Ключевые слова: неоднородный полупроводник, пленка, распределение потенциала, поверхностная электропроводность, сопротивление, зонд.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач современной метрики полупроводников является исследование электрофизических свойств неоднородных полупроводниковых структур. Методами диффузии, эпитаксии, ионной имплантации и другими получают полупроводниковые пленки, в которых содержание примесей и, следовательно, проводимость изменяются с глубиной [1, 2]. Как показано в работах [3, 4], практически важными являются случаи, когда электропроводимость σ изменяется с глубиной по одному из следующих законов:

$$\sigma_1(z) = \sigma_0 \exp(-pz), \quad (1)$$

$$\sigma_2(z) = \sigma_0 \exp(-2\lambda z^2), \quad (2)$$

где σ_0 — поверхностная электропроводимость образца, p и λ — постоянные параметры, определяемые технологией получения неоднородного слоя.

Целью данной работы является теоретическое обоснование методики определения поверхностной проводимости и параметров неоднородности распределения примесей в полупроводниковых материалах неоднородных по глубине. Рассмотрены случаи, когда электропроводимость полупроводника изменяется с глубиной по экспоненциальному закону или описывается функцией распределения Гаусса.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ

Рассмотрим распределение потенциала электрического поля в образце прямоугольной формы с геометрическими размерами a , b и d (рис. 1). Через квадратные контакты 1, 2 шириной ε , расположенные симметрично на поверхности образца на расстоянии l_1 друг от друга, протекает постоянный электрический ток I_{12} . Между зондами 3, 4, расположенными симметрично относительно токовых контактов на расстоянии l_2 измеряется разность потенциалов U_{34} .

Для стационарных токов при отсутствии источников и стоков зарядов справедливы соотношения [5]:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{j} = -\sigma \operatorname{grad} \phi. \quad (3)$$

Следовательно, потенциал электрического поля ϕ в образце удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} + \frac{1}{\sigma_i(z)} \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \frac{d\sigma(z)}{dz} = 0, \quad (i = 1, 2), \quad (4)$$

где индекс 1 относится к экспоненциальному, а индекс 2 — к гауссову закону изменения электропроводности по глубине.

Граничные условия получим из требования равенства нулю нормальной составляющей плот-

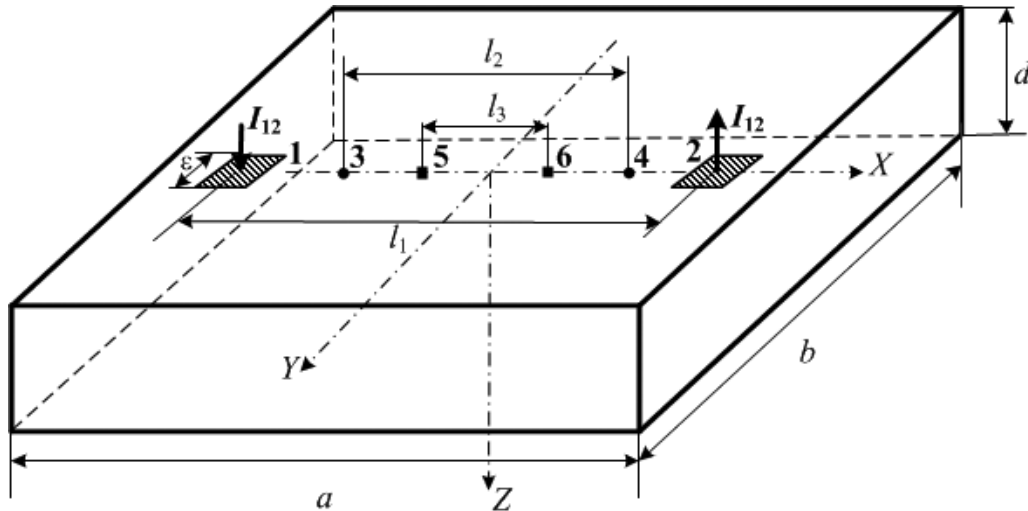


Рис. 1. Схема расположения токовых и измерительных контактов на исследуемом неоднородном полупроводнике

ности тока всюду на поверхности образца, кроме контактных площадок, под которыми плотность тока постоянна:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} = \begin{cases} -\frac{I_{12}}{\sigma_0 \varepsilon^2}, x \in \left[-\frac{l_1}{2} - \frac{\varepsilon}{2}; -\frac{l_1}{2} + \frac{\varepsilon}{2} \right] \cap y \in \left[-\frac{\varepsilon}{2}; \frac{\varepsilon}{2} \right]; \\ \frac{I_{12}}{\sigma_0 \varepsilon^2}, x \in \left[\frac{l_1}{2} - \frac{\varepsilon}{2}; \frac{l_1}{2} + \frac{\varepsilon}{2} \right] \cap y \in \left[-\frac{\varepsilon}{2}; \frac{\varepsilon}{2} \right]; \\ 0, \text{ в остальной области.} \end{cases} \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial \phi_i}{\partial x} \right|_{x=\pm a/2} = 0; \quad \left. \frac{\partial \phi_i}{\partial y} \right|_{y=\pm b/2} = 0; \quad \left. \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \right|_{z=d} = 0. \quad (6)$$

Общее решение задачи (4)–(6) представим в виде ряда Фурье:

$$\phi_i(x, y, z) = \sum_{k, n=0}^{\infty} Z_{kn}^{(i)}(z) \cos(\alpha_k(x + a/2)) \times \cos(\beta_n(y + b/2)), \quad (7)$$

где $\alpha_k = \pi k/a$, $\beta_n = \pi n/b$, $Z_{kn}^{(i)}(z)$ – функция зависимости потенциала от глубины. Согласно (1), (2), (4) функция $Z_{kn}^{(i)}(z)$ удовлетворяет соответственно одному из уравнений:

$$\frac{\partial^2 Z_{kn}^{(1)}}{\partial z^2} - 2p \frac{\partial Z_{kn}^{(1)}}{\partial z} + (\alpha_k^2 + \beta_n^2) Z_{kn}^{(1)} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 Z_{kn}^{(2)}}{\partial z^2} - 4\lambda z \frac{\partial Z_{kn}^{(2)}}{\partial z} + (\alpha_k^2 + \beta_n^2) Z_{kn}^{(2)} = 0, \quad (9)$$

Опуская весьма громоздкие вычисления, запишем окончательное выражение потенциала ϕ_1 для случая экспоненциальной зависимости электропроводности с глубиной (1):

$$\begin{aligned} \phi_1(x, y, z) = & \frac{32I_{12}}{\sigma_0 ab \varepsilon^2} \sum_{\substack{k=1, 3, 5, \dots \\ n=0, 2, 4, \dots}} \Theta_n(-1)^{\frac{k+n-1}{2}} \times \\ & \times \frac{\sin(\beta_n \varepsilon / 2) \sin(\alpha_k \varepsilon / 2) \sin(\alpha_k l_1 / 2) (\beta_{kn} - p)}{\alpha_k \beta_n \eta_{kn}^2} \times \\ & \times \frac{\exp(-2\xi_{kn} d) \exp(z(p + \xi_{kn})) + (\xi_{kn} + p)}{e^{-2\xi_{kn} d} - 1} \times \\ & \times \exp(z(p - \xi_{kn})) \cos(\alpha_k(x + a/2)) \times \\ & \times \cos(\beta_n(y + b/2)), \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\Theta_n = \begin{cases} 1, & \text{при } n \neq 0, \\ 1/2, & \text{при } n = 0, \end{cases} \quad (11)$$

$$\eta_{kn}^2 = \alpha_k^2 + \beta_n^2, \quad \xi_{kn} = \sqrt{p^2 + \eta_{kn}^2}$$

Для случая, когда электропроводность изменяется с глубиной согласно функции распределения Гаусса (2), выражение для потенциала ϕ_2 в образце имеет вид:

$$\begin{aligned} \phi_2(x, y, z) = & \frac{16I_{12}}{\sigma_0 ab \varepsilon^2} \sqrt{\frac{2}{\lambda}} \sum_{\substack{k=1, 3, 5, \dots \\ n=0, 2, 4, \dots}} \Theta_n(-1)^{\frac{k+n-1}{2}} \times \\ & \times \frac{\sin(\beta_n \varepsilon / 2) \sin(\alpha_k \varepsilon / 2)}{\alpha_k \beta_n} \times \\ & \times \left\{ C_{kn}^{(2)} \frac{\Phi(q_{kn}; 1/2; 2\lambda z^2)}{4q_{kn} \sqrt{2\lambda}} - \right. \\ & \left. - \sqrt{2\lambda} z \Phi(q_{kn} + 1/2; 3/2; 2\lambda z^2) \right\} \sin(\alpha_k l_1 / 2) \times \\ & \times \cos(\alpha_k(x + a/2)) \cos(\beta_n(y + b/2)), \end{aligned} \quad (12)$$

$$C_{kn}^{(2)} = \frac{3\Phi(q_{kn} + 1/2; 3/2; 2\lambda d^2) + 8\lambda d^2}{3d\Phi} \times \frac{[q_{kn} + 1/2]\Phi(q_{kn} + 3/2; 5/2; 2\lambda d^2)}{(q_{kn} + 1; 3/2; 2\lambda d^2)}, \quad (13)$$

где $q_{kn} = \eta_{kn}^2 / 8\lambda$, $\Phi(a; c; t)$ — функция Куммера (конфлюэнтная гипергеометрическая функция) [6]. Для расчета функции Куммера весьма удобно воспользоваться математическими пакетами MathCAD [7] или Mathematica [8], последние версии которых обладают встроенными функциями для расчета коэффициентов ряда (12).

Из полученных распределения потенциала (10), (12) находим выражение для разности потенциалов между точками 3, 4 (рис. 1) при соответствующем законе изменения электропроводности по глубине:

$$U_{34}^{(i)} = \frac{64I_{12}}{\sigma_0 ab \varepsilon^2} \sum_{\substack{k=1, 3, 5, \dots \\ n=0, 2, 4, \dots}} \Theta_n C_{kn}^{(i)} \sin(\beta_n \varepsilon / 2) \times \frac{\sin(\alpha_k \varepsilon / 2) \sin(\alpha_k l_1 / 2) \sin(\alpha_k l_2 / 2)}{\beta_n \alpha_k \eta_{kn}^2}, \quad (14)$$

$$C_{kn}^{(1)} = p + \xi_{kn} \operatorname{cth} \xi_{kn} d, \quad (15)$$

величина $C_{kn}^{(2)}$ определяется выражением (13).

При условии контактов малой площади ($\varepsilon \ll (a, b)$) получаем:

$$U_{34}^{(i)} = \frac{16I_{12}}{\sigma_0 ab} \sum_{\substack{k=1, 3, 5, \dots \\ n=0, 2, 4, \dots}} \Theta_n C_{kn}^{(i)} \times \frac{\sin(\alpha_k l_1 / 2) \sin(\alpha_k l_2 / 2)}{\eta_{kn}^2}. \quad (16)$$

Приведенные теоретические расчеты позволяют производить измерения электропроводности неоднородных по глубине полупроводниковых

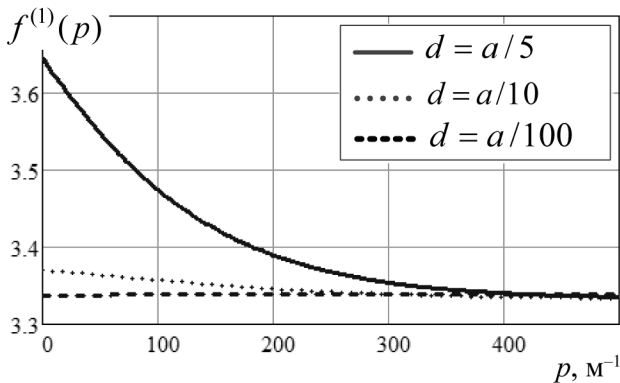


Рис. 2. Зависимость множителя $f^{(1)}(p)$ для экспоненциальной неоднородности при различных толщинах полупроводника

структур для случая экспоненциальной и гауссовой зависимости электропроводности по глубине.

При проведении двух измерений напряжений $U_{34}^{(i)}$ и $U_{56}^{(i)}$ при различных межзондовых расстояниях можно найти их отношение, которое будет полностью определяться размерами образца, положением контактов и параметром неоднородности (p или λ):

$$\frac{U_{34}^{(i)}}{U_{56}^{(i)}} = \frac{\sum_{\substack{k=1, 3, 5, \dots \\ n=0, 2, 4, \dots}} \Theta_n C_{kn}^{(i)}}{\sum_{\substack{k=1, 3, 5, \dots \\ n=0, 2, 4, \dots}} \Theta_n C_{kn}^{(i)} \sin(\alpha_k l_1 / 2)} \times \frac{\sin(\alpha_k l_1 / 2) \sin(\alpha_k l_2 / 2) / \eta_{kn}^2}{\sin(\alpha_k l_3 / 2) / \eta_{kn}^2} = f^{(i)} \quad (17)$$

Величину левой части последнего отношения можно определить экспериментально, а также построить теоретический график зависимости f от параметра неоднородности. Сопоставляя теоретическое и экспериментальное значение, определяем значение p или λ (тип зависимости электропроводности от глубины определяется технологией получения структуры). Зная параметр неоднородности можно вычислить σ_0 согласно (14) или (16). При условии контактов малой площади ($\varepsilon \ll (a, b)$) получаем

$$\sigma_0 = \frac{16I_{12}}{U_{34}^{(i)} ab} \sum_{\substack{k=1, 3, 5, \dots \\ n=0, 2, 4, \dots}} \Theta_n C_{kn}^{(i)} \times \frac{\sin(\alpha_k l_1 / 2) \sin(\alpha_k l_2 / 2)}{\eta_{kn}^2}. \quad (18)$$

Примеры построения графиков согласно выражению (17) для случаев экспоненциальной и гауссовской неоднородностей представлены на рис. 2 и рис. 3 соответственно. Расчеты выполнены

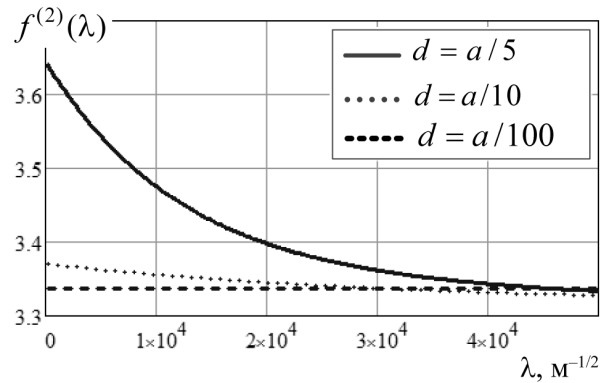


Рис. 3. Зависимость множителя $f^{(2)}(\lambda)$ для гауссовой неоднородности при различных толщинах полупроводника

для случая квадратного образца с эквидистантным положением зондов: $a = b = 0.05$ м, $l_1 = 5l_3$, $l_2 = 3l_3$, $l_3 = 0.1a$.

Согласно построенным зависимостям видно, что с уменьшением толщины неоднородного образца и при значительных параметрах неоднородности значение поправочного множителя менее чувствительно к неоднородности и в пределе стремится к постоянному значению $f = 3.34$, что согласуется с результатами расчетов работы [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании полученных распределений потенциала можно контролировать зависимость проводимости от глубины полупроводникового образца и определять численные значения параметров легирования по результатам простых зондовых измерений.

Преимущество предложенного метода определения поверхностной проводимости и параметров неоднородности (ρ или λ) состоит в том, что для его применения не требуется создания омических контактов к образцу, возможно измерение проводимости пленок кристаллов различных геометрических размеров. Главное условие применимости метода состоит в том, что обязательно наличие плоской поверхности.

Основная составляющая погрешности зависит от качества проведения эксперимента: точности установки контактов зондов, температуры, и др. В целом погрешность предлагаемой методики в

основном определяется погрешностью хорошо известного четырехзондового метода [10]. Погрешность, вносимая рассчитываемыми коэффициентами, может быть на много ниже погрешности приборов, поскольку расчетные формулы получены путем решения краевых задач без приближений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабаи Ж. М., Чандракасан А., Николитч Б. Цифровые интегральные схемы. Методология проектирования. М.: Вильямс, 2007. 912 с.
2. Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. СПб.: Лань, 2002. 424 с.
3. Тилл У., Лаксон Дж. Интегральные схемы: Материалы, приборы, изготовление. М.: Мир, 1985. 501 с.
4. Соколов И. А. Расчеты процессов полупроводниковой технологии. М.: Металлургия, 1994. 176 с.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2003. 656 с.
6. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1968. 344 с.
7. Дьяконов В. П. Mathcad 11/12/13 в математике. М.: Горячая линия-Телеком, 2007. 960 с.
8. Дьяконов В. П. Mathematica 5.1/5.2/6 в математических и научно-технических расчетах. М.: СОЛОН-Пресс, 2008. 744 с.
9. Лузянин С. Е., Поляков Н. Н., Филиппов В. В. // Радиолокация, навигация, связь. Материалы XV международной конференции. Воронеж: ВГУ, 2011. Т. 1. С. 818—823.
10. Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1987. 240 с.

Филиппов Владимир Владимирович — к.ф.-мат.н., доцент, заведующий кафедрой физики, Липецкий государственный педагогический университет; тел.: (4742) 328385, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Filippov Vladimir V. — PhD (Phys.-Math.), associate professor, head of Physics chair, Lipetsk State Pedagogical University; tel.: (4742) 328385, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Лузянин Сергей Евгеньевич — старший преподаватель, кафедра электроники телекоммуникаций и компьютерных технологий, Липецкий государственный педагогический университет; тел.: (4742) 328388, e-mail: luzyanin_se@mail.ru

Lusyanin Sergei E. — senior lecturer, Electronics Telecommunications and Computer Technologies chair, Lipetsk State Pedagogical University; tel.: (4742) 328388, e-mail: luzyanin_se@mail.ru

Бормонтов Евгений Николаевич — д.ф.-мат.н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208633, e-mail: PIPhys@main.vsu.ru

Bormontov Evgeniy N. — grand PhD (Phys.–Math), professor, head of Physic of Semiconductor and Microelectronics chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208633, e-mail: PIPhys@main.vsu.ru

МЕТОД ЛИНЕАРИЗОВАННЫХ ПРИСОЕДИНЕННЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВОЛН ДЛЯ РАСЧЕТА ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОТРУБОК

© 2012 А. В. Чертков¹, Н. С. Переславцева², О. И. Дубровский¹, С. И. Курганский¹

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

² Воронежский государственный технический университет, Московский пр. 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 24.04.2012 г.

Аннотация. В работе предложен новый формализм метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн. Для построения базисных функций электронный потенциал берется сферически симметричным в атомных областях, постоянным в промежуточной области и цилиндрически симметричным в вакуумных областях. Базисные функции метода, получаемые из решения уравнения Шредингера в соответствующих областях, сшиваются на границах МТ-сфер и цилиндрических поверхностях трубки, образуя всюду непрерывные дифференцируемые функции. Для апробации метода были проведены расчеты зонной структуры нехиральной полупроводниковой (10,0) и металлической (6,6) одностенных углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, углеродные нанотрубки, электронная структура, МТ-приближение

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки были обнаружены Ииджимой в 1991 году как побочные продукты синтеза фуллеренов [1]. Нанотрубки демонстрируют целый спектр самых неожиданных физических свойств, открывающих широкие возможности для их применения в технике. Исследование электронного строения (зонной структуры) нанотрубок позволяет определить тип проводимости, оптические свойства, для полупроводниковых трубок — ширину запрещенной зоны, и ряд других электрофизических свойств. Один из первых расчетов зонной структуры углеродных нанотрубок был произведен в 1992 году в работе [2].

В данной работе излагается метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) — метод расчета из первых принципов (*ab initio*) электронной структуры атомных систем, имеющих лишь одну трансляционную ось симметрии (нанотрубки, нанопровода). Предлагаемый нами вариант метода ЛПЦВ отличается от формулировки [3, 4], исторически восходящей от объемного метода ЛППВ [5]. В [3, 4] полагают, что на внутренней и внешней цилиндрических поверхностях трубки существует бесконечный потенциальный барьер, в результате чего волновая функция на этих поверхностях обращается в ноль и не проникает в вакуум-

ные области, т.е. движение электронов там запрещено. Положения внутренней и внешней поверхностей (радиусы a и b на рис. 1) являются в [3, 4] варьируемыми параметрами и выбираются из условия совпадения ширины валентной зоны в полученной зонной структуре нанотрубки с шириной валентной зоны графита 22 эВ. В нашей формулировке метода ЛПЦВ эти нефизические ограничения сняты. По аналогии с пленочным методом ЛППВ [6], мы вводим в рассмотрение вакуумные области — области пространства вне цилиндрических поверхностей трубки.

В работе излагается формализм метода ЛПЦВ, обсуждается оптимальный выбор параметров расчета и приводятся результаты расчета зонной структуры углеродных нанотрубок.

2. ФОРМАЛИЗМ МЕТОДА ЛПЦВ

При построении базисных функций метода ЛПЦВ и решении уравнения Шредингера делается предположение о том, что потенциал имеет так называемую цилиндрическую *muffin-tin* (МТ) форму. В этом приближении атомы трубки окружаются непересекающимися атомными сферами, и пространство разделяется на области трех типов: области Ω_s внутри МТ сфер радиуса r_s , центрированных атомами сорта s ; область Ω_l вне МТ сфер

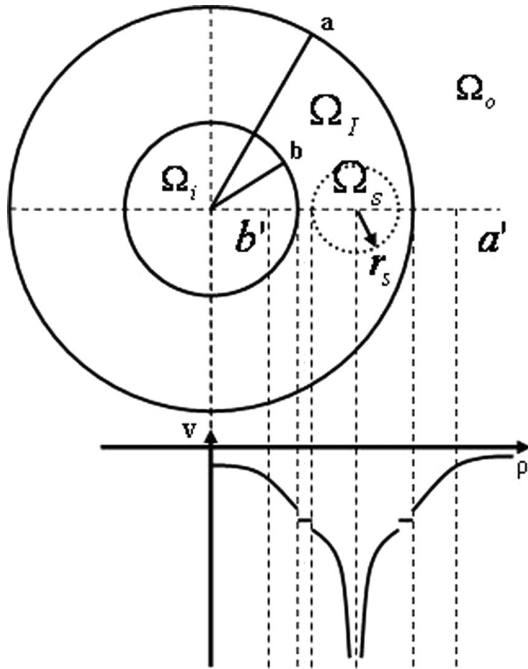


Рис. 1. Поперечное сечение нанотрубки и ход потенциала в цилиндрическом МТ-приближении

между внутренней и внешней цилиндрическими поверхностями трубки — так называемая промежуточная область; две вакуумные области Ω_v вне цилиндрических поверхностей трубки — внутренняя Ω_i и внешняя Ω_o .

Каждая из этих областей характеризуется своим видом одноэлектронного потенциала. Внутри МТ сфер потенциал сферически симметричен; в промежуточной области потенциал постоянен; в вакуумных областях потенциал цилиндрически симметричен. Таким образом, потенциал имеет вид:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r} - \tau_s|), & \mathbf{r} \in \Omega_s \\ V(\rho), & \mathbf{r} \in \Omega_v \\ V_c, & \mathbf{r} \in \Omega_i \end{cases}, \quad (1)$$

где τ_s — базисный вектор, указывающий положение атома сорта s в элементарной ячейке. Рис. 1 поясняет введенные обозначения и иллюстрирует ход кристаллического потенциала.

Отметим, что потенциал в цилиндрической muffin-tin форме используется лишь при построении базисных функций. Определив систему базисных функций, мы можем использовать потенциал общего вида при построении матричных элементов гамильтониана.

Рассмотрим вид базисной функции в каждой из трех указанных выше областей.

2.1. БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ МЕТОДА ЛПЦВ

В промежуточной области базисная функция удовлетворяет уравнению Шредингера для свободной частицы. Внутри МТ-сфер и в вакуумных областях, по аналогии с объемным [5] и пленочным [6] методом ЛППВ, базисная функция берется как линейная комбинация решения уравнения Шредингера и его энергетической производной. Уравнение Шредингера внутри МТ-сфер и в вакуумных областях решается при фиксированных значениях энергии, являющихся параметрами расчета.

Сшивая полученные функции и их нормальные производные на поверхностях МТ-сфер и на цилиндрических поверхностях трубки, получим всюду непрерывную и дифференцируемую базисную функцию.

2.1.1. Промежуточная область

В промежуточной области, где потенциал постоянен и принимается за начало отсчета энергии, базисная функция удовлетворяет уравнению Шредингера для свободного пространства, которое в цилиндрической системе координат имеет вид:

$$-\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho}\right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \times \Psi(\rho, \phi, z) = E \Psi(\rho, \phi, z) \quad (2)$$

Общее решение этого уравнения может быть записано как:

$$\Psi = \Psi_{\mu MN}(\rho, \phi, z) = \varphi_{\mu}(z) \varphi_M(\phi) R_{MN}(\rho), \quad (3)$$

где функции $\varphi_{\mu}(z)$ и $\varphi_M(\phi)$ описывают свободное движение электронов вдоль оси трансляционной симметрии трубки и свободное вращение вокруг оси симметрии системы, соответственно:

$$\varphi_{\mu}(z) = \frac{1}{\sqrt{c}} e^{ik_{\mu}z}, \quad -\frac{\pi}{c} \leq k \leq \frac{\pi}{c}, \quad (4)$$

$$k_{\mu} = k + \frac{2\pi}{c} \mu, \quad \mu = 0, \pm 1, \dots$$

$$\varphi_M(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} \quad M = 0, \pm 1, \dots \quad (5)$$

Здесь e — период решетки вдоль трансляционного направления, k — одномерный волновой вектор электрона, принадлежащий первой зоне Бриллюэна.

Функция $R_{MN}(\rho)$ описывает радиальное движение свободных электронов в промежуточной области, N — радиальное квантовое число. Подставив разложение (3) в (2) с учетом (4) и (5), получим уравнение на функцию $R_{MN}(\rho)$:

$$\left[-\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) + \frac{M^2}{\rho^2} - (E - k_\mu^2) \right) \right] R_{MN}(\rho) = 0. \quad (6)$$

Это уравнение имеет форму уравнения Бесселя [7], общее решение которого имеет вид линейной комбинации функций Бесселя первого и второго рода:

$$R_{MN}(\rho) = c_{MN}^J J_M(k_{MN}\rho) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN}\rho), \quad (7)$$

здесь введено обозначение:

$$k_{MN} = \sqrt{E - k_\mu^2}. \quad (8)$$

Значения k_{MN} (и тем самым значения энергии) и коэффициентов c_{MN}^J и c_{MN}^Y определим, положив $R_{MN}(\rho)$ равной нулю в точках a' и b' ($a' > a$ и $b' < b$, где a и b — внешний и внутренний радиусы нанотрубки соответственно, см. рис. 1):

$$\begin{cases} c_{MN}^J J_M(k_{MN}b') + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN}b') = 0 \\ c_{MN}^J J_M(k_{MN}a') + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN}a') = 0 \end{cases}. \quad (9)$$

Из условия существования нетривиальных решений системы (9) получаем уравнение для нахождения k_{MN} :

$$J_M(k_{MN}b')Y_M(k_{MN}a') - J_M(k_{MN}a')Y_M(k_{MN}b') = 0, \quad (10)$$

которое решается численно.

Из второго уравнения системы (9) выразим:

$$c_{MN}^Y = -\frac{J_M(k_{MN}a')}{Y_M(k_{MN}a')} c_{MN}^J$$

и, используя условие нормировки радиальной части $R_{MN}(\rho)$ на отрезке $[b, a]$:

$$\int_b^a R_{MN}^2(\rho) \rho d\rho = 1,$$

определим коэффициенты c_{MN}^J и c_{MN}^Y .

Окончательно, в промежуточной области базисная функция примет вид:

$$\Psi_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \left[c_{MN}^J J_M(k_{MN}\rho) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN}\rho) \right] e^{i(k_\mu z + M\phi)}. \quad (11)$$

2.1.2. Вакуумные области

Во внутренней и внешней вакуумных областях, где потенциал обладает цилиндрической симметрией, уравнение Шредингера имеет вид:

$$\left[-\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(\rho) \right] \Psi(\rho, \phi, z) = E_v \Psi(\rho, \phi, z) \quad (12)$$

Решение этого уравнения вследствие цилиндрической симметрии потенциала имеет вид:

$$\Psi = \Psi_{\mu M}(\rho, \phi, z) = \phi_\mu(z) \phi_M(\phi) R_{\mu M}(\rho), \quad (13)$$

функции $\phi_\mu(z)$ и $\phi_M(\phi)$ определяются выражениями соответственно (4) и (5), а для функции $R_{\mu M}(\rho)$, описывающей радиальное движение электронов в вакуумной области, подстановкой (13), (4) и (5) в (12) получаем уравнение:

$$\left[-\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) + \frac{M^2}{\rho^2} + k_\mu^2 + V(\rho) \right) \right] \times R_{\mu M}(\rho) = E_v R_{\mu M}(\rho) \quad (14)$$

Уравнение (14) численно интегрируется при фиксированном значении энергии E_v , которое является параметром расчета.

Дифференцируя (14) по энергии, получим уравнение для энергетической производной:

$$\left[-\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) + \frac{M^2}{\rho^2} + k_\mu^2 - E_v + V(\rho) \right) \right] \times \dot{R}_{\mu M}(\rho) = R_{\mu M}(\rho) \quad (15)$$

В вакуумных областях базисную функцию запишем в виде, подобном пленочному методу ЛППВ [6]:

$$\Psi_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \left[A_{\mu MN}^v R_{\mu MN}^v(E_v, \rho) + B_{\mu MN}^v \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho) \right] e^{i(k_\mu z + M\phi)}. \quad (16)$$

2.1.3. Области МТ-сфер

Внутри МТ сферы s -ого атома потенциал сферически симметричен и базисная функция записывается, как и в методе ЛППВ [5], в виде:

$$\Psi_l^s(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[A_{lm}^s R_l^s(E_l, r) + B_{lm}^s \dot{R}_l^s(E_l, r) \right] \times Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (17)$$

Здесь

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

— сферическая гармоника,

$$N_{lm} = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]$$

— нормировочный множитель,

$$P_l^{|m|}(x) = \frac{(1-x^2)^{|m|/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l$$

— присоединенная функция Лежандра.

$R_l^s(E_l, r)$ — решение радиального уравнения Шредингера внутри s -ой МТ-сферы для энергии E_l , а $\dot{R}_l^s(E_l, r)$ — его энергетическая производная.

2.2. СШИВКА БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ

2.2.1. Поверхность МТ-сфер

Приводя базисную функцию в промежуточной области (11) к локальной сферической системе координат и приравнявая ее значение и нормальную производную на поверхности МТ-сферы к соответствующим величинам для базисной функции внутри МТ-сферы (17), получим систему линейных алгебраических уравнений для нахождения коэффициентов A_{lm}^s и B_{lm}^s :

$$\begin{cases} A_{lm}^s R_l^s(E_l, r_s) + B_{lm}^s \dot{R}_l^s(E_l, r_s) = D_{\mu MN, lms} \times I_1(\mu MN, lms) \\ A_{lm}^s \frac{\partial}{\partial r} R_l^s(E_l, r_s) + B_{lm}^s \frac{\partial}{\partial r} \dot{R}_l^s(E_l, r_s) = D_{\mu MN, lms} \times I_2(\mu MN, lms) \end{cases},$$

где введены следующие обозначения:

$$D_{\mu MN, lms} = \frac{1}{\sqrt{2c}} (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[(2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \times \exp(i(k_\mu z_s + M\Phi_s)) (-1)^M \times [c_{MN}^J J_{m-M}(k_{MN} \rho_s) + c_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{MN} \rho_s)]$$

$$I_1(\mu MN, lms) = \int_0^\pi e^{ik_\mu r_s \cos \theta} \times J_m(k_{MN} r_s \sin \theta) P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta$$

$$I_2(\mu MN, lms) = \int_0^\pi e^{ik_\mu r_s \cos \theta} P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta \times \left[\frac{1}{2} k_{MN} \sin \theta (J_{m-1}(k_{MN} r_s \sin \theta) - J_{m+1}(k_{MN} r_s \sin \theta)) + ik_\mu \cos \theta J_m(k_{MN} r_s \sin \theta) \right] d\theta$$

Главный определитель этой системы [6]:

$$\Delta = R_l^s(E_l, r_s) \frac{\partial}{\partial r} \dot{R}_l^s(E_l, r_s) - \dot{R}_l^s(E_l, r_s) \frac{\partial}{\partial r} R_l^s(E_l, r_s) = -\frac{1}{r_s^2}$$

тогда:

$$A_{lm}^s = r_s^2 D_{\mu MN, lms} \left[I_2(\mu MN, lms) \dot{R}_l^s(E_l, r_s) - I_1(\mu MN, lms) \frac{\partial}{\partial r} \dot{R}_l^s(E_l, r_s) \right]$$

$$B_{lm}^s = r_s^2 D_{\mu MN, lms} \left[I_1(\mu MN, lms) \frac{\partial}{\partial r} R_l^s(E_l, r_s) - I_2(\mu MN, lms) R_l^s(E_l, r_s) \right]$$

При расчетах интегралов I_1 и I_2 объем вычислений может быть сокращен в 4 раза при учете

четности подынтегральных выражений относительно замены $\theta \rightarrow \pi - \theta$.

2.2.2. Внутренняя и внешняя цилиндрические поверхности трубки

Коэффициенты $A_{\mu MN}^v$ и $B_{\mu MN}^v$ в выражении (16) для базисной функции во внутренней и внешней вакуумных областях определим, приравняв базисные функции и их радиальные производные в промежуточной области — формула (11) и в соответствующей вакуумной области — формула (16) на поверхности трубки. Получим систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} A_{\mu MN}^v R_{\mu MN}^v(E_v, \rho_i^v) + B_{\mu MN}^v \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho_i^v) = \\ = c_{MN}^J J_M(k_{MN} \rho_i^v) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN} \rho_i^v) \\ A_{\mu MN}^v \frac{\partial}{\partial \rho} R_{\mu MN}^v(E_v, \rho_i^v) + B_{\mu MN}^v \frac{\partial}{\partial \rho} \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho_i^v) = \\ = k_{MN} [c_{MN}^J J'_M(k_{MN} \rho_i^v) + c_{MN}^Y Y'_M(k_{MN} \rho_i^v)] \end{cases}$$

Штрих у функций Бесселя здесь означает дифференцирование по всему аргументу $k_{MN}\rho$. Решая систему, получим:

$$A_{\mu MN}^v = \frac{1}{\Delta^v} \left\{ \frac{\partial}{\partial \rho} \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho_i^v) \times [c_{MN}^J J_M(k_{MN} \rho_i^v) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN} \rho_i^v)] - \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho_i^v) k_{MN} [c_{MN}^J J'_M(k_{MN} \rho_i^v) + c_{MN}^Y Y'_M(k_{MN} \rho_i^v)] \right\}$$

$$B_{\mu MN}^v = \frac{1}{\Delta^v} \left\{ R_{\mu MN}^v(E_v, \rho_i^v) k_{MN} \times [c_{MN}^J J'_M(k_{MN} \rho_i^v) + c_{MN}^Y Y'_M(k_{MN} \rho_i^v)] - \frac{\partial}{\partial \rho} R_{\mu MN}^v(E_v, \rho_i^v) [c_{MN}^J J_M(k_{MN} \rho_i^v) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN} \rho_i^v)] \right\}$$

Здесь Δ^v — главный определитель системы.

На внешней поверхности ($v = o$): $\rho_i^o = a$, $\Delta^o = 1/a$.

На внутренней поверхности ($v = i$): $\rho_i^i = b$, $\Delta^i = -1/b$.

2.3. СЕКУЛЯРНОЕ УРАВНЕНИЕ

Конечные выражения для интегралов перекрытия $\langle \mu_1 M_1 N_1 | \mu_2 M_2 N_2 \rangle$ и матричных элементов гамильтониана $\langle \mu_1 M_1 N_1 | \hat{H} | \mu_2 M_2 N_2 \rangle$ имеют громоздкий вид и здесь не приводятся. Стоит отметить, что интегралы перекрытия и матричные элементы гамильтониана оказываются не зависящими от энергии, что позволяет значительно сократить время расчета собственных значений из секулярного уравнения:

$$\det \left\langle \begin{matrix} \mu_1 M_1 N_1 | \hat{H} | \mu_2 M_2 N_2 \rangle - \\ - E \langle \mu_1 M_1 N_1 | \mu_2 M_2 N_2 \rangle \right\rangle = 0$$

3. РАСЧЕТЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

При расчетах зонной структуры углеродных нанотрубок длину связи мы брали, как и в графене равной 1,42 Å, радиус МТ-сфер атомов углерода — $r_s = 0,71 \text{ Å}$. Область внутри МТ-сфер содержит информацию об атомном потенциале и поэтому естественным является выбор МТ-сфер максимально возможного радиуса, соответствующего касанию МТ-сфер соседних атомов.

Внутренний и внешний радиусы нанотрубки (величины a и b на рис. 1) следует выбирать таким образом, чтобы «межстеночное» пространство было минимальным. Этому соответствует нулевой зазор между поверхностью МТ-сферы и стенками трубки, то есть расстояние от ядра атома до внутренней и внешней поверхностей трубки равно радиусу МТ-сферы. В «межстеночном» пространстве вне МТ-сфер потенциал принимается постоянным, в то время как в вакуумной области он берется зависящим от расстояния до оси трубки (то есть, определяется более строго), поэтому представляется разумным свести к минимуму область постоянного потенциала. Произведенные пробные расчеты (с варьированием параметров a и b) подтверждают данное предположение: наилучший результат (в смысле близости ширины валентной зоны нанотрубки к ширине валентной зоны графита и схожести рассчитанной зонной структуры с результатами, полученными при использовании метода сильной связи [8,9]), получился при $a - b = 2r_s$, то есть при указанном выше выборе внешнего и внутреннего радиусов нанотрубки.

Параметры a' и b' (см. рис.1), фигурирующие в системе (9) мы брали равными:

$$a' = a + r_s, b' = b - r_s, \quad (18)$$

где r_s — радиус МТ-сферы. Результат расчета практически не меняется при малых изменениях параметров a' и b' (при фиксированном количестве базисных функций) вблизи значений (18).

Указанный выбор параметров a' и b' согласуется с пленочным методом ЛППВ. В работе [10] аналогичные точки выбираются на расстоянии одного радиуса МТ-сферы от поверхности пленки. В [11] указывается, что результат расчета зонной структуры мало меняется при изменении расстоя-

ния от данных точек до поверхности пленки в пределах от 0.5 до 1.5 радиуса МТ-сферы.

Энергетические параметры E_l , входящие в (17), выбирались вблизи центра энергетической зоны, соответствующей данному орбитальному квантовому числу l . Энергии вакуумных областей E_v в (16) брались равными 0.75 потенциала на бесконечности (при выборе потенциала в промежуточной области за начало отсчета энергии).

Для апробации метода нами были проведены расчеты зонной структуры нехиральных одностенных углеродных нанотрубок различных типов.

На рис. 2. представлен результат расчета для «кресельной» («armchair») (6,6) нанотрубки. Расчеты, проведенные методом сильной связи [8, 9], предсказывают металлические свойства «кресельных» трубок и пересечение зоны проводимости с валентной зоной в точке $k = \frac{2\pi}{3c}$. Наш расчет приводит к аналогичным результатам.

На рис. 3. представлен результат расчета для «зигзагообразной» («zig-zag») (10,0) нанотрубки. В случае полупроводниковых нанотрубок важнейшим параметром является ширина запрещенной

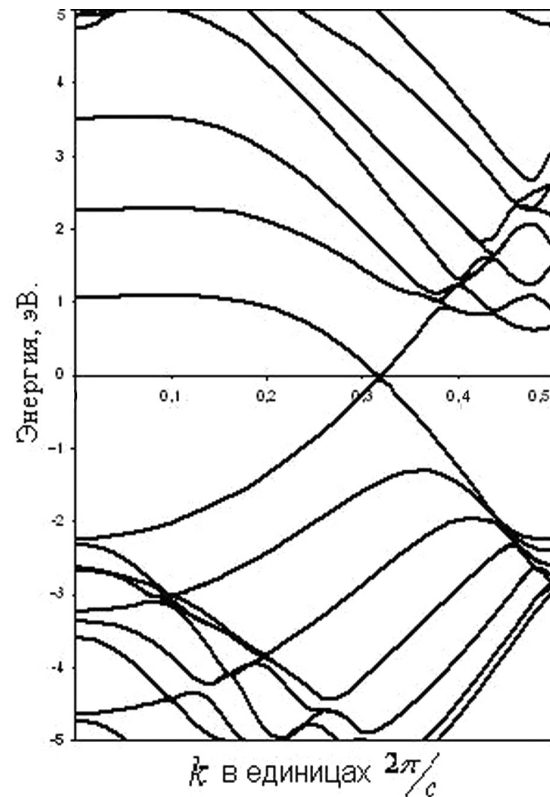


Рис. 2. Зонная структура одностенной углеродной нанотрубки (6,6) (тип «armchair»). По оси абсцисс — волновое число k в единицах $2\pi/c$, по оси ординат — энергия в эВ. Начало отсчета энергии выбрано в уровне Ферми

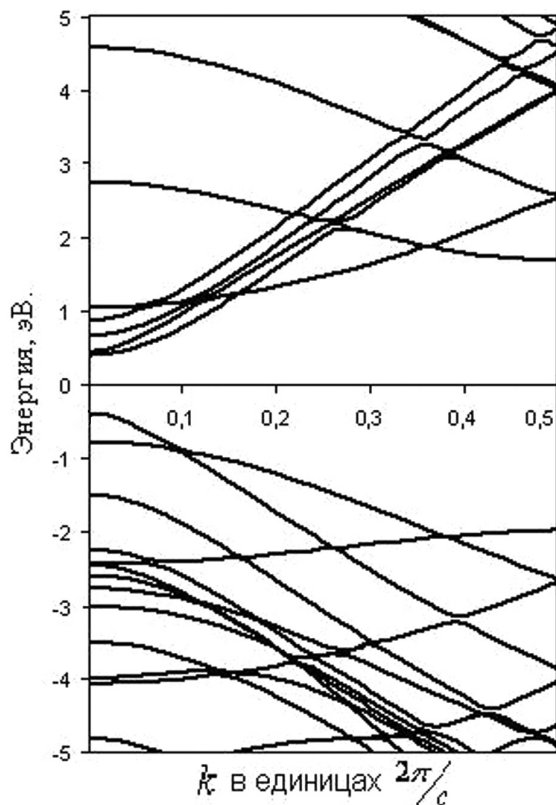


Рис. 3. Зонная структура одностенной углеродной нанотрубки (10,0) (тип «zig-zag»). По оси абсцисс — волновое число k в единицах $2\pi/c$, по оси ординат — энергия в эВ

зоны. Полученное нами значение ширины запрещенной зоны составляет 0.78 эВ и находится в близком соответствии с результатами расчетов в работах [12—15], где для ширины запрещенной зоны получены следующие значения: 0.77 эВ в [12]; 0.75 эВ в [13]; 0.70 эВ в [14] и 0.78 эВ в [15].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн является обобщением метода

линеаризованных присоединенных плоских волн [6] на случай твердых тел, обладающих цилиндрической симметрией.

В данной работе мы описали метод ЛПЦВ применительно к геометрии нанотрубки. Для нанопроводов, у которых внутренняя вакуумная область отсутствует, описанный выше формализм легко модифицируется (упрощается) исключением соответствующих областей и уравнений.

Введение в рассмотрение вакуумных областей позволяет повысить точность расчета и рациональным образом выбрать параметры расчета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima S., et al. // Nature (London) 1991. № 354. P. 56.
2. Mintmire J. M., Dunlap B. I. White C. T. // Phys. Rev. Letters. №. 68. P. 631.
3. D'yachkov P. N., Makaev D. V. // Phys. Rev. B. 2007. № 76. P. 195411.
4. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки. Структура, свойства, применения. М.: Бином, 2006. 293с.
5. Koelling D. D., Arbman G. O. // J. Phys F. 1975. № 5. P. 2041.
6. Krakauer H., Posternak M., Freeman A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 4. P. 1706.
7. Ватсон Г. Н. Теория бесселевых функций. Ч. 1. М.: ИЛ, 1949. 798 с.
8. Hagen A, Hertel T. // Nano Lett. 2003. № 3. P. 383.
9. Popov V., Henrard L. // Phys. Rev. B. 2004. № 70. P. 115407.
10. Posternak M., Krakauer H., Freeman A., et al. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. № 12. P. 5601.
11. Jepsen O., et al. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. № 2. P. 605.
12. Zolyomi V., Kurti J. // Phys. Rev. B. 2004. № 70. P. 85403.
13. Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2002. № 65. P. 153405.
14. Kanamitsu K., Saito S. // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. № 71. P. 483.
15. Pavan K., et al. // Phys. Rev. B. 2008. № 78. P. 235430.

Чертков Андрей Владимирович — студент кафедры Физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (903) 6549394, e-mail: andrey.mipt@mail.ru

Переславцева Наталья Сергеевна — к.ф.-мат.н., доцент кафедры Прикладной и теоретической механики, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2527480

Chertkov Andrei V. — student, Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (903) 6549394, e-mail: andrey.mipt@mail.ru

Pereslavitseva Natalia S. — PhD (Phys.-Math.), assistant professor of Applied and Theoretical Mechanics chair, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2527480.

Дубровский Олег Игоревич — к.ф.-мат.н., доцент кафедры Физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4064191

Dubrovskii Oleg I. — PhD (Phys.-Math.), assistant professor of Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (920) 4064191

Курганский Сергей Иванович — д.ф.-м.н., профессор кафедры Физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363

Kurganskii Sergey I. — grand PhD (Phys.-Math.), professor of Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363

ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА. II. МЕТОДЫ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСА ПОТЕНЦИАЛА И БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДА-МЕМБРАНЫ¹

© 2012 А. И. Маршаков, А. А. Рыбкина, Т. А. Ненашева, М. А. Малеева

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия

Поступила в редакцию 05.03.2012 г.

Аннотация. Обобщены результаты исследования кинетики активного растворения наводороженного железа, полученные методами циклического импульса потенциала и электрода-мембраны. Рассмотрено влияние адсорбированного и абсорбированного водорода на скорость растворения железа в зависимости от электродного потенциала и состава электролита.

Ключевые слова: растворение железа, водород, адсорбция, абсорбция, методы циклического импульса потенциала и электрода — мембраны.

В первой части статьи [1] были описаны способы расчета степени заполнения поверхности железа атомами водорода (θ) и концентрации водорода в поверхностном слое металла (C_s) и показано, что влияние адсорбированных и абсорбированных атомов H на растворение металла целесообразно изучать методами циклического импульса потенциала и биполярного электрода — мембраны. В настоящем сообщении обобщены результаты исследования кинетики растворения наводороженного железа указанными методами.

Исследования проводились в кислых (рН 1.3) сульфатных и хлоридных деаэрированных электролитах, и в ряде случаев в раствор вводились добавки, стимулирующие или ингибирующие наводороживание металла.

РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ИМПУЛЬСЕ ПОТЕНЦИАЛА

Циклирование импульса потенциала ($E_1 \leftrightarrow E_2$) (см. рис. 2 в [1]), позволяет накопить в растворе необходимое количество ионов железа для определения скорости его растворения аналитическими методами, это дает возможность изучать кинетику растворения металла при параллельном протекании на электроде катодного выделения водорода [2].

Зависимость скорости растворения железа от степени заполнения его поверхности атомами водорода

Если импульс потенциала не изменяет степень заполнения поверхности электрода водородом и другими адсорбированными частицами (или такое изменение θ не влияет на процесс ионизации металла), то скорость растворения Fe при циклической поляризации (i_{Fe}) должна быть пропорциональна стационарной скорости растворения металла при анодном потенциале (i_{a1}) и скважности импульса, т.е. отношению продолжительности анодного полупериода τ_1 к периоду $\tau_1 + \tau_2$. Обозначим $i_{Fe,0}$, рассчитанную при выше указанном условии, как:

$$i_{Fe,0} = \frac{i_{a1}\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}. \quad (1)$$

Показано, что значения i_{Fe} заметно меньше величины $i_{Fe,0}$ и снижаются при росте частоты циклирования потенциала [2]. Кроме того, разница в скоростях растворения Fe при стационарной и импульсной поляризации электрода возрастает при смещении потенциала E_1 в отрицательную сторону. При этом происходит увеличение степени заполнения поверхности электрода водородом [2, 3].

Для количественного сопоставления скоростей растворения Fe, полученных при разных характеристиках циклического импульса потенциала, удобно пользоваться отношением $i_{Fe}/i_{Fe,0}$, которое

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 10-03-00234-а.

показывает во сколько раз изменяется мгновенная скорость растворения Fe по сравнению со стационарным значением при E_1 . На рис. 1 приведены данные, полученные при разной амплитуде импульса (точки 2), при изменении его скважности (точки 3) и частоты (точки 4). Как видно, найденные различными способами значения $i_{Fe}/i_{Fe,0}$ удовлетворительно коррелируют между собой. Зависимость на рис. 1 показывает, что при увеличении θ примерно в 2 раза (от 1.85 до 3.5 %) скорость растворения Fe падает в 20 раз [2, 3].

Подобным образом зависимости i_{Fe} от θ были получены в присутствии промотора (анионов CNS⁻) [4] и ингибитора (катионов тетраэтиламмония) [5] наводороживания железа. Как оказалось, начиная с определенной концентрации водорода в металле, скорость растворения железа перестает зависеть от θ (ниже будет показано, что этот эффект связан с действием абсорбированного водорода). Сопоставление зависимостей i_{Fe} от θ , полученных в различных растворах и разными методами наводороживания металла, позволили найти условия, при которых влиянием абсорбированного водорода на скорость растворения железа можно пренебречь. Так, можно выбрать интервал значений θ , в котором точки, полученные в фоновом растворе и в присутствии ингибитора наводороживания, ложатся

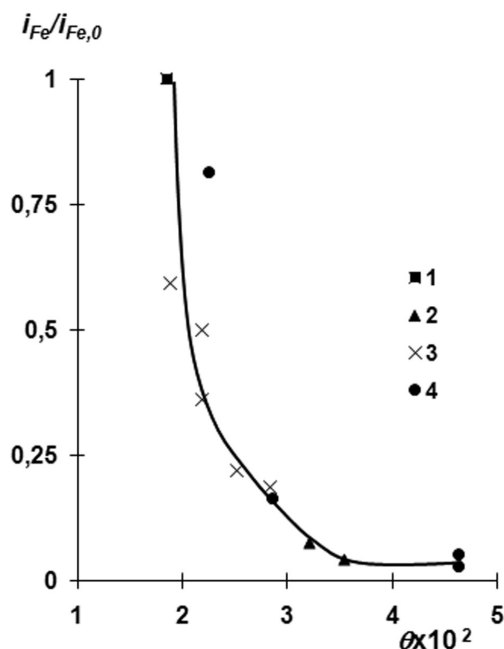


Рис. 1. Зависимость отношения $i_{Fe}/i_{Fe,0}$ от степени заполнения водородом поверхности железа при $E_1 = -0.3$ В, полученная при изменении амплитуды (2), отношения τ_1/τ_2 (3) и частоты (4) циклического импульса потенциала. Точка 1 отвечает растворению железа при стационарной θ_1 в растворе 0.5 М Na₂SO₄+0.125М Н₂SO₄ [2]

на общую кривую зависимости i_{Fe} от θ [6]. Построенная таким образом зависимость $\lg i_{Fe}$ от θ при $E = -0.25$ В описывается уравнением:

$$\lg i_{Fe} = -91.37\theta + 3.05. \quad (2)$$

Надо отметить, что выражения типа:

$$i = i_0(1 - \theta)^r \exp(-A\theta), \quad (3)$$

(r и A — константы) использовались для описания зависимостей скоростей катодного выделения водорода [7] или осаждения металла [8] от степени заполнения поверхности электрода ПАВ. Очевидно, что при малых значениях θ выражение (3) можно упростить и записать зависимость i_{Fe} от θ в виде:

$$i_{Fe} = i_0 \exp(-A\theta). \quad (4)$$

Логично предположить, что постоянная A характеризует энергию адсорбции атомов водорода на электроде. Отмечалось, что выражения типа (3) и (4) — эмпирические [8]. По-видимому, это объясняется зависимостью энергии адсорбции ПАВ от степени заполнения электрода. Так, теплота адсорбции газообразного водорода на железе с ростом θ снижается с 134 до 54.5 кДж · моль⁻¹ [9].

Уравнение (2) приближенно характеризует зависимость i_{Fe} от θ в интервале $0.015 < \theta < 0.036$. Очевидно, что величина A уменьшается с ростом θ . Кроме того, эта величина изменяется с потенциалом [6]. Тем не менее, удовлетворительный коэффициент достоверности аппроксимации ($R = 0.99$) уравнения (2) показывает, что выражения типа (4) с эмпирическими константами i_0 и A могут быть использованы для описания зависимости i_{Fe} от θ при постоянном электродном потенциале.

Надо отметить, что коэффициент i_0 не является скоростью растворения железа при $\theta = 0$. Очевидно, что при $\theta \rightarrow 0$ коэффициент A увеличивается и скорости растворения железа могут быть значительно выше, чем i_0 . Следовательно, путем построения зависимости i_0 от E нельзя исключить влияние атомарного водорода на электрохимическую кинетику растворения железа. Учесть действие абсорбированного водорода можно, получив зависимость i_{Fe} от E при постоянной θ [6].

Зависимость скорости растворения железа от потенциала при постоянной степени заполнения поверхности металла атомарным водородом

Эта зависимость была получена при циклировании ступени потенциала с постоянной частотой (5×10^4 с⁻¹) и такой амплитудой сигнала (ΔE), чтобы θ в анодный полупериод импульса оставалась практически постоянной [6]. Наклон зависимости

$\lg i_{Fe}$ от E при $\theta = 0.023$ равен 0.105 В, то есть значительно отличается от тафелевского наклона (0.04 В) стационарной поляризационной кривой в кислых сульфатных электролитах.

Высокий наклон кривой $\lg i_{Fe}$ от E при $\theta = \text{const}$ противоречит широко известным механизмам растворения железа [10], в соответствии с которыми первая стадия ионизации металла с образованием иона Fe^{2+} является равновесной:



Однако результаты импедансных измерений на растворяющемся железе могут быть интерпретированы только исходя из представлений о том, что реакция (5) неравновесна [11]. Наклон поляризационной кривой, полученной при постоянной θ , подтверждает необратимость реакции (5).

Таким образом, выводы о механизме растворения железа, сделанные на основании зависимостей тока от потенциала и кислотности электролита при неконтролируемом изменении величины θ , нуждаются в значительной корректировке.

РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДИФфуЗИОННОГО ПОТОКА ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ

Диффузионный поток водорода в электрод-мембране создавался путем катодной поляризации ее наводороживающей стороны (см. рис. 4 в [1]); с этой целью использовали модифицированную ячейку Деванатхана — Стахурского [12]. При поляризации наводороживающей стороны мембраны на рабочей стороне наблюдается дополнительное газовыделение, а катодный ток практически не изменяется. Скорость дополнительного газовыделения удовлетворительно совпадает с рассчитанной величиной потока атомов водорода в металле. Это подтверждает, что данную методику можно использовать для увеличения концентрации водорода в металле и, следовательно, степени заполнения водородом рабочей стороны мембраны. Кроме того, это показывает, что значения констант скоростей стадий катодного выделения водорода (см. табл. 1 в [1]) определены достаточно точно и могут быть использованы для расчета C_s (по уравнению (30) из [1]), исходя из измеренных в параллельных опытах величин $i_{p,H}$.

Зависимость анодного тока от концентрации водорода в металле

В процессе опытов [12] фиксировалось изменение анодного тока (i_a) на рабочей стороне мембраны во времени (τ), когда на наводороживающую

сторону мембраны накладывался катодный ток ($i_{c,H}$), отвечающей определенной величине $i_{p,H}$. Затем катодный ток отключался ($i_{c,H} = 0$) и электрод выдерживался до установления стационарного значения $i_{a,0}$, потом процедура повторялась для большего значения катодного тока (рис. 2). Как видно, анодный ток достаточно быстро (за $\tau < 1$ мин) уменьшается при включении и возрастает при выключении поляризации наводороживающей стороны мембраны. Значения $i_{a,0}$ практически одинаковы. Следовательно, изменения i_a связаны, прежде всего, изменением с концентрации решеточного водорода в металле (стационарное значение i_p при данной толщине мембраны устанавливается за время 5—10 с).¹

Используя уравнение (30) из [1] и данные рис. 2, получена зависимость $i_a/i_{a,0}$ от C_s (рис. 3, кривая 1) [12]. Как видно, при увеличении C_s от 1.9×10^{-2} до 3×10^{-2} моль·м⁻³ наблюдается резкое торможение процесса анодного растворения железа (в 2—2.5 раза), а при дальнейшем возрастании концентрации водорода в металле (до 12×10^{-2} моль·м⁻³) скорости растворения железа изменяется незначительно.

В растворе с добавкой промотора абсорбции водорода (ионов CNS⁻) исходная (без поляризации наводороживающей стороны мембраны) концентрация водорода в металле равна 11×10^{-2} моль·м⁻³ и увеличение C_s приводит не к уменьшению, а к росту отношения $i_a/i_{a,0}$ (рис. 3, кривая 2) [4].

Можно полагать, что при $C_s > 3 \times 10^{-2}$ моль·м⁻³ начинается пластическая деформация металла у рабочей стороны мембраны. В результате, повышается число дислокаций в кристаллической решетке и, соответственно, растет число возможных центров растворения железа. С другой стороны,

Таблица. Выход по току растворенного железа (i_{Fe}/i_a) в зависимости от величины $i_{p,H}$ в растворе 0.5 М Na₂SO₄+0.125М H₂SO₄

$i_{p,H}, \text{A} \cdot \text{м}^{-2}$	0	1.12	2.36	20.00
$(i_{Fe}/i_a) \times 100$,	95±10	102±10	112±10	390
$(i_{Fe}/i_a) \times 100$, (магнит)	99	—	102	96

¹ При $i_{p,H} = 20 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ значение i_a устанавливается более медленно и после отключения поляризации наводороживающей стороны наблюдается явная задержка на i_a, τ -кривой (рис. 2). По-видимому, этот эффект связан с накоплением молекулярного водорода в микропустотах металла, которые являются стоками решеточного водорода при увеличении его концентрации, и наоборот, источниками атомов H при $i_{p,H} = 0$.

при увеличении C_s выход атомов Н на поверхность металла ускоряется, следовательно, повышается θ , и большое число потенциально возможных мест растворения железа оказывается занято атомами водородом. Очевидно, слабая зависимость скорости растворения железа от C_s (при $C_s \geq 3 \times 10^{-2}$ моль \cdot м $^{-3}$) связана с взаимной компенсацией этих двух эффектов. Установившаяся при больших C_s плотность анодного тока ($i_{a,C}$) должна зависеть от соотношения количеств адсорбированного и

абсорбированного металлом водорода. Это соотношение может быть выражено константой обмена $k_{ex} = \theta/C_s$. Чем больше k_{ex} (то есть, при одной и той же объемной концентрации водорода его поверхностная концентрация больше), тем $i_{a,C}$ должна быть меньше [12].

Используя соотношение $k_{ex} = \theta/C_s$, изменения плотности анодного тока от C_s (рис. 3, кривая 1) можно представить в виде зависимости $i_a/i_{a,0}$ от θ (рис. 4, кривая 1). Там же дана зависимость $i_{Fe}/i_{Fe,0}$

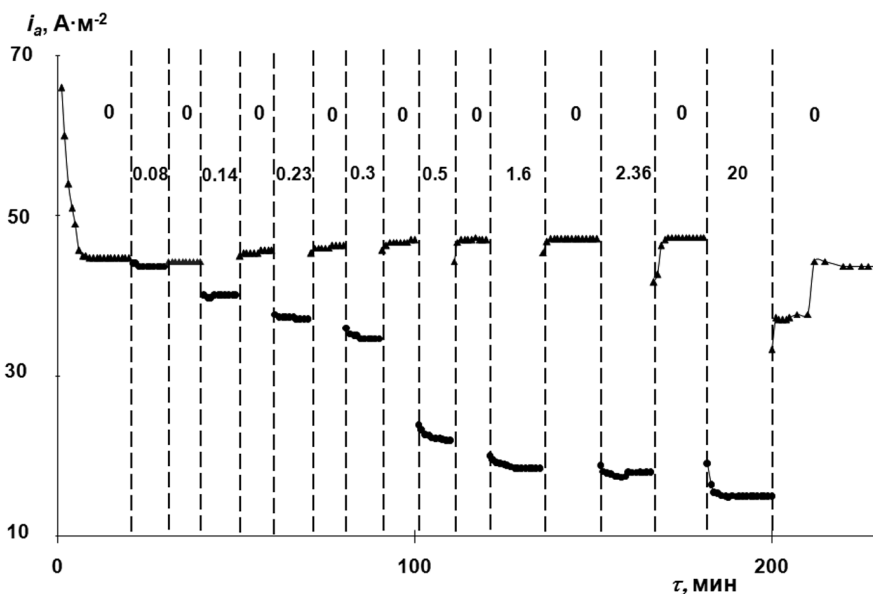


Рис. 2. Зависимость плотности анодного тока во времени при периодическом изменении потока водорода в мембране в растворе 0.5 М Na₂SO₄+0.125М Н₂SO₄. $E = -0.25$ В. Цифрами над кривой даны значения $i_{p,H}$ (А \cdot м $^{-2}$) в промежутках времени, выделенный пунктиром [12]

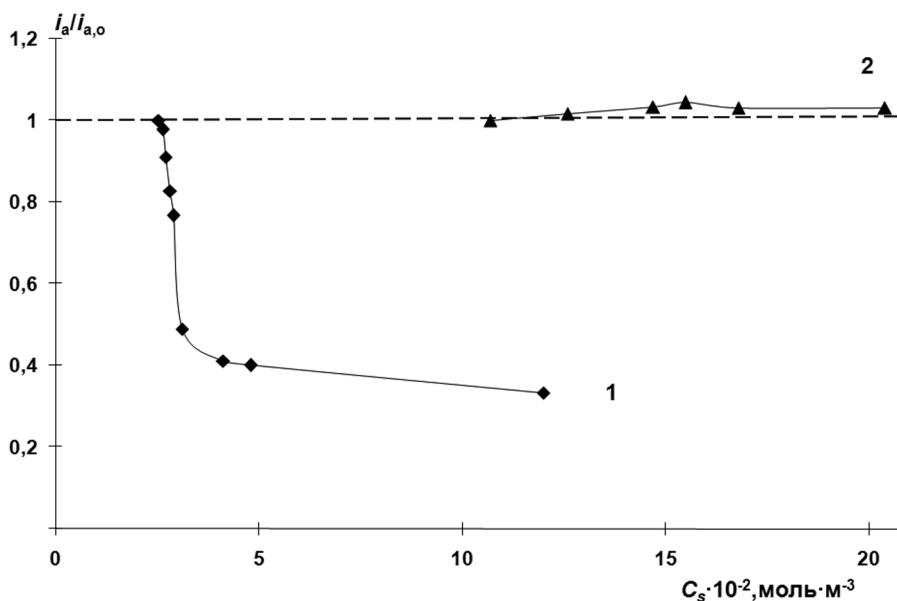


Рис. 3. Зависимость $i_a/i_{a,0}$ при $E = -0.25$ В от концентрации водорода в металле. В растворе 0.5 М Na₂SO₄+0.125М Н₂SO₄ (1), в присутствии 20 мМ NaCNS (2) [4]

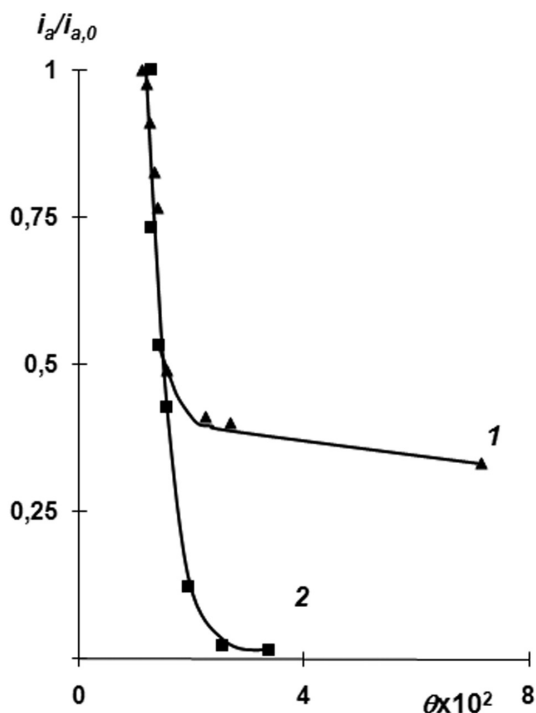


Рис. 4. Зависимость отношения $i_a/i_{a,0}$ от θ при создании дополнительного потока водорода в мембране (1) и при циклировании ступени потенциала (2) в растворе 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.125\text{M H}_2\text{SO}_4$. $E = -0.25\text{ В}$ [3]

от θ , рассчитанная для тех же условий из данных, полученных методом циклического изменения потенциала (кривая 2). Как видно, в области малых заполнений поверхности водородом скорость рас-

творения Fe, определенная разными методами, зависит только от величины θ (кривые 1 и 2 удовлетворительно совпадают). Это подтверждает, что при сравнительно малых количествах сорбированного атомарного водорода, между двумя его формами существует равновесие, и C_s влияет на скорость растворения металла опосредованно, изменяя θ . В этих условиях нельзя разделить влияние двух форм сорбированного водорода на процесс растворения железа [3].

При большом содержании водорода в железе скорость его растворения не зависит от θ , а определяется способом наводороживания металла (рис. 4) или составом раствора [4, 5, 13]. Последнее предположение подтверждает зависимость $i_{a,c}$ от k_{ex} , полученная в сульфатном растворе (рН 1.3) с добавками различных промоторов и ингибиторов абсорбции водорода. На рис. 5 приведены величины $i_{a,c}$ в фоне (точка 3) и с добавкой 3 мМ сульфида (точка 1), 20 мМ тиоцианата (точка 2), 1 мМ тетрабутиламмония (точка 4) и 10 мМ тетраэтиламмония (точка 5). Значения k_{ex} для этих растворов даны в (см. табл. 1 в [1]), кроме раствора сульфида, для которого рассчитано по другим данным [14]. Как видно из рис. 5, $i_{a,c}$ существенно уменьшается при увеличении k_{ex} .

Таким образом, $i_{a,c}$ — это предел, до которого снижается скорость растворения железа при его наводороживании в данной коррозионной среде, которая характеризуется определенным значением $k_{ex} = \theta/C_s$.

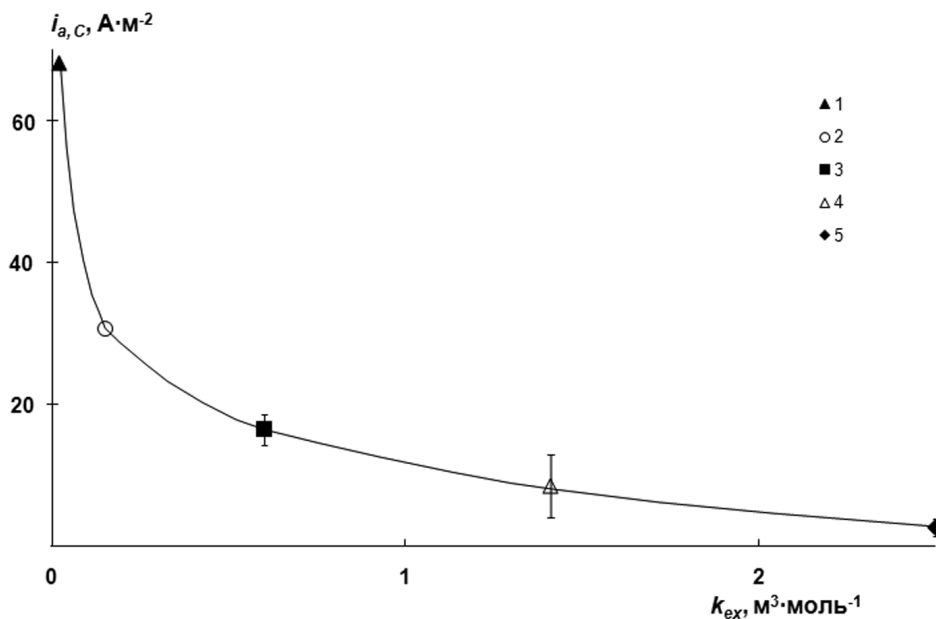


Рис. 5. Изменение $i_{a,c}$ от k_{ex} в растворе 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.125\text{M H}_2\text{SO}_4$ с добавками промоторов и ингибиторов наводороживания железа [13]. Пояснения в тексте

Из вышеизложенного следует, что причинами влияния ПАВ, например, ингибитора кислотной коррозии, на анодный процесс могут быть, во-первых, повышение степени заполнения водородом поверхности железа, во-вторых, увеличение константы обмена атомами H, то есть отношения количеств адсорбированного и абсорбированного металлом водорода.

Зависимость массопотери железа от концентрации водорода в металле

Было сопоставлено влияние концентрации водорода в металле на скорости анодного растворения (i_a) и массопотери (i_{Fe}) железа [12]. Скорость перехода железа в раствор может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от величины потока водорода в мембране (рис. 6, кривая 1). Отношение величин i_{Fe} и i_a показывает, что при возрастании $i_{p,H}$ выход по току растворенного металла становится больше 100% (таблица). Так, при $i_{p,H} = 20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ i_{Fe} больше i_a почти в 4 раза.

При создании относительно небольшого потока водорода в мембране ($i_{p,H} = 2.36 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) i_{Fe} уменьшается (рис. 6, кривая 1), но, несмотря на разброс данных, скорость массопотери железа явно больше плотности анодного тока (в таблице приведена величина $i_{Fe}/i_a \times 100$, определенная по резуль-

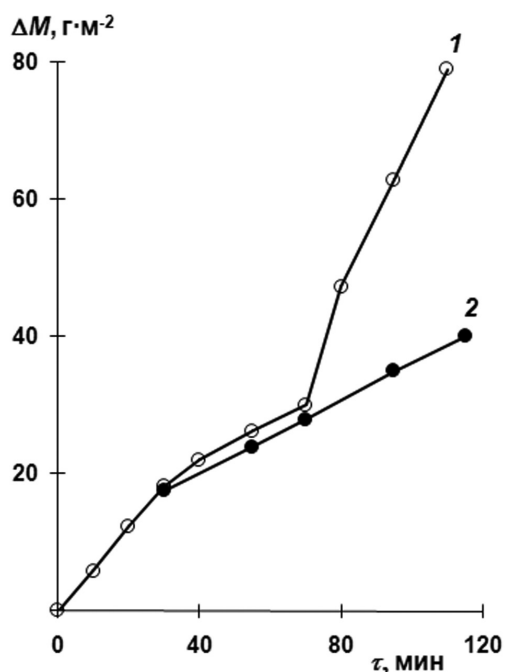


Рис. 6. Зависимость массы растворенного железа от времени при $E = -0.25 \text{ В}$ без (1) и в присутствии магнита (2) при $i_{p,H}, \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$: 0 (до 30 мин), 2.36 (30—70 мин), 20 (после 70 мин) в растворе $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.125 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [3]

татам 10 опытов). Этому $i_{p,H}$ отвечает $C_s = 4.4 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ (рис. 3). Возможно, что и при меньших концентрациях водорода в металле выход по току растворенного железа больше 100%, однако обнаружить этот эффект трудно из-за недостаточной точности определения i_{Fe} .

Одной из причин превышения i_{Fe} над i_a может быть дезинтеграция металла с последующей коррозией частиц железа в объеме раствора. Для проверки этого предположения с наводороживающей стороны мембраны был помещен постоянный магнит, который должен препятствовать потере электрического контакта между частицами металла и рабочей стороной электрода. В этих условиях увеличение потока водорода в металле вплоть до $i_{p,H} = 20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ уменьшает i_{Fe} (рис. 6, кривая 2), а выход по току растворенного металла становится близок к 100 % (табл.).

Таким образом, превышение определенного уровня ($4.4 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, а, возможно, и меньше) концентрации абсорбированного металлом водорода приводит к дезинтеграции железа в условиях его анодного растворения.

Более ярко этот эффект проявляется при рассмотрении влияния C_s на количество железа, которое перешло в раствор в результате дезинтеграции поверхностного, наиболее дефектного слоя электрода. Эта величина растет с увеличением потока водорода в металле и уменьшается со сдвигом потенциала в отрицательную сторону [12].

Следовательно, анодное растворение металла создает предпосылки для его дезинтеграции при увеличении концентрации абсорбированного водорода. Возможно, это связано с преимущественным растворением железа по межзеренным границам, в результате чего механическая прочность поверхностного слоя электрода снижается и происходит его растрескивание под действием напряжений, создаваемых молекулярным водородом в микропустотах металла.

Кинетика растворения наводороженного железа в кислом хлоридном электролите

Специфика анодного растворения железа в хлоридных или хлоридно-сульфатных средах связана с прочной адсорбцией ионов Cl^- на металле и образованием поверхностного активированного комплекса типа $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{OH})]_{\text{ads}}$ [15]. Известно, что при концентрации хлорида ниже критической величины ионы Cl^- ингибируют растворение железа, а выше — активируют этот процесс [16, 17]. В кислых (рН 1.3) электролитах (0.05—1 М ионов

Cl⁻) скорость анодной реакции уменьшалась с ростом концентрации хлорида [18]. Предложенные ранее схемы стадийного растворения железа в хлоридных средах достаточно сложны (и нередко имеют формальный характер) [10], но можно выделить по меньшей мере два пути анодного процесса: с участием OH⁻ ионов (или молекул воды) и с участием Cl⁻ ионов [19—21]. Скорость второй реакции должна быть меньше, чем первой, и этим объясняется торможение растворения железа при повышении концентрации хлорида [10].

Наводороживание железа и, как следствие этого, увеличение θ , должно изменить степени заполнения поверхности металла активированными комплексами с участием OH⁻ (θ_{OH}) и Cl⁻ (θ_{Cl}) ионов. В результате, скорость растворения Fe при постоянном потенциале может измениться. Однако трудно предсказать даже качественный характер этого эффекта, поскольку θ является результатом протекания неравновесных реакций разряда ионов H⁺ и рекомбинации атомов водорода. Следовательно, степени заполнения поверхности компонентами раствора должны зависеть от скоростей стадий выделения водорода и адсорбции OH⁻ и Cl⁻ ионов. Это существенно отличает данный случай от описания равновесной адсорбции частиц в многокомпонентном электролите.

Используя константы катодного выделения и внедрения водорода в металл (см. табл. 1 в [1]), были рассчитаны значения C_s при разных потоках

водорода через электрод-мембрану и получены зависимости i_a от C_s в хлоридных средах (рис. 7) [18]. Заметное увеличение скорости растворения Fe в 1 М хлориде наблюдается до $C_s = (2.6—2.7) \times 10^{-2}$ моль·м⁻³ (кривая 1), а уменьшение i_a в 0.05 М растворе HCl — до таких же значений C_s (кривая 2). Эти значения удовлетворительно совпадают с критической концентрацией водорода в металле ($C_c \approx 3 \times 10^{-2}$ моль·м⁻³), при превышении которой скорость растворения Fe в сульфатных средах перестает снижаться с ростом степени заполнения поверхности водородом (рис. 3). Следовательно, рост i_a от C_s в 1 М хлориде наблюдается при $C_s < C_c$ и поэтому имеет другую природу, чем в растворах промоторов наводороживания железа, например анионов CNS⁻ [4]. При $C_s < C_c$ адсорбированная и абсорбированная формы водорода находятся в равновесии и увеличение C_s приводит к пропорциональному росту θ .

На основе импедансных спектров наводороженного железа, растворяющегося в 1 М хлориде, показано, что адсорбированный водород ускоряет реакцию, протекающие с участием OH⁻ ионов [22]. Этот эффект объяснен следующим образом [18]. Рост θ (при увеличении C_s) должен уменьшить степень заполнения поверхности электрода другими адсорбированными частицами. Однако величина θ есть результат протекания неравновесных реакций разряда ионов H⁺ и с последующим удалением адсорбированных атомов водорода с поверх-

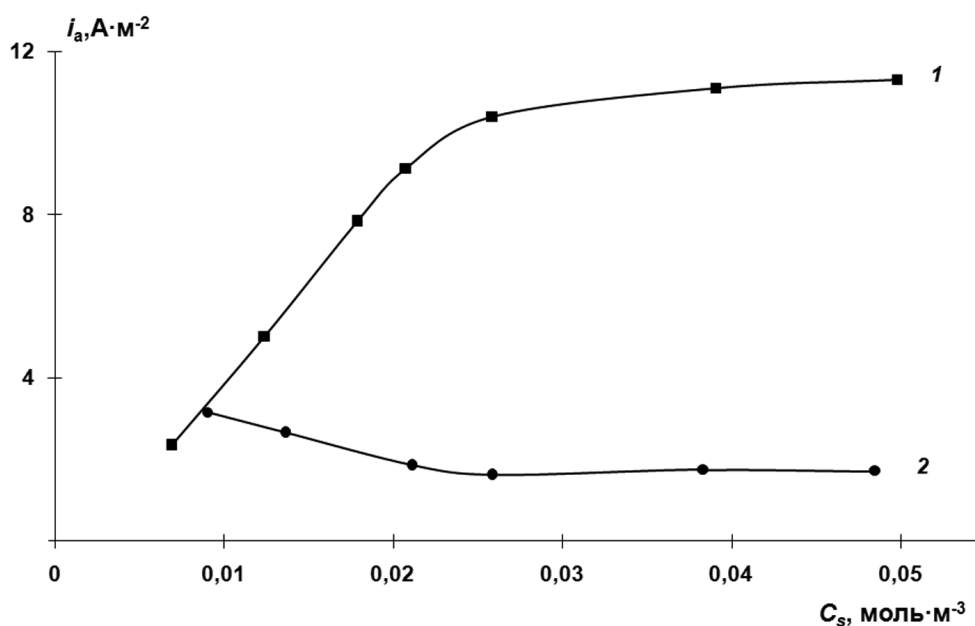


Рис. 7. Зависимость скорости растворения железа от концентрации водорода в металле: 1 М NaCl + 0.05 М HCl (1) и 0.05 М HCl (2). $E = -0.25$ В [18]

ности металла путем их химической рекомбинации (см. реакций (1) и (3) в [1]). Образующиеся при разряде ионов H^+ атомы водорода вытесняют с поверхности металла и ионы OH^- , и ионы Cl^- . В ходе реакции химической рекомбинации (см. реакцию (3) в [1]) атомы H молизируются и десорбируются с электрода; в результате, на части поверхности металла могут снова адсорбироваться компоненты электролита. Если скорость адсорбции OH^- (или их образования при диссоциативной адсорбции молекул воды) выше, чем скорость адсорбции ионов Cl^- , то количество OH^- на поверхности может увеличиться. Это приведет к росту суммарной скорости анодного процесса (рис. 7, кривая 1). Очевидно, что данная схема процесса может реализоваться при определенном соотношении величин θ_{OH^-} и θ_{Cl^-} . Если атомарный водород вытесняет с поверхности металла большее число OH^- ионов, чем Cl^- ионов, то скорость анодного процесса падает при увеличении C_s (рис. 7, кривая 2).

Анодные поляризационные кривые, снятые на наводороженном железе (при $C_s > C_0$) в 1 М растворах хлорида и сульфата, практически совпадают [18]. Это подтверждает, что анодный процесс на наводороженном железе в водных электролитах протекает преимущественно с участием OH^- ионов, и его скорость определяется θ_{OH^-} , величина которой зависит от θ .

ВЫВОДЫ

Применяя методы циклического импульса потенциала и биполярного электрода-мембраны, удалось показать, что противоречивость ранее полученных данных [23] о влиянии атомарного водорода на скорость растворения железа имеет объективные причины. Надежно установлено, что скорость растворения железа в кислых сульфатных электролитах уменьшается с ростом степени заполнения поверхности водородом, если концентрации водорода в металле остается меньше критического значения. В результате найдена связь между количеством адсорбированного водорода и скоростью растворения железа при постоянном потенциале. Определены интервалы величин концентрации водорода в железе, при которых наблюдается активирующее действие адсорбированного водорода на анодный процесс и дезинтеграция металла. Таким образом, разделено влияние адсорбированной и абсорбированной форм водорода на процесс растворения железа. Показаны особенности растворения наводороженного железа в кислых хлоридных электролитах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 10-03-00234-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 208—216
2. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 9. Р. 1061.
3. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А. // Коррозия: материалы, защита. 2006. Т. 5. С. 2.
4. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 603.
5. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 6. С. 624.
6. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 128.
7. Дамаскин Б. Б., Афанасьев Б. Н. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 8. С. 1099.
8. Гамбург Ю. Д. В кн. Электрохимия. Т. 7. (Итоги науки и техники). Изд-во: ВИНТИ. Москва, 1972. С. 114.
9. Bockris J. O'M., Subramanjan P. K. // Electrochimica Acta. 1971. V. 16. № 12. Р. 2169.
10. Флорианович Г. М. В кн. Коррозия и защита от коррозии. Т. 6. (Итоги науки и техники). Изд-во: ВИНТИ. Москва, 1978. С. 136.
11. Keddam M., Mattos O. R., Takenouti H. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 2. Р. 266.
12. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1244.
13. Маршаков А. И., Ненашева Т. А., Рыбкина А. А. и др. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 83.
14. Iyer R. N., Takeuchi I., Zamanzadeh M., et al. // Corrosion. 1990. V. 46. № 6. Р. 460.
15. Решетников С. М. В кн. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Изд-во Л.: Химия. Ленинград, 1986. С. 144.
16. Головина Г. В., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. // Защита металлов. 1966. Т. 2. № 1. С. 41.
17. Florianovich G. M., Lazorenko-Manevich R. M. // Electrochimica Acta. 1997. V. 42. № 5. Р. 879.
18. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2006. Т. 42. № 2. С. 138.
19. Yan L. J., Niu L., Lin H. C., et al. // Corrosion Science. 1999. V. 41. № 12. Р. 2303.
20. Itagaki M., Tagaki M., Watanabe K. // Electrochimica Acta. 1996. V. 41. № 7/8. Р. 1201.
21. Vukovic M. // Hydrometallurgy. 1996. V. 42. № 3. Р. 387.
22. Малеева М. А. Дис.... к-та хим. наук. ИФХЭ РАН. Москва, 2009
23. Флорианович Г. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1175.

Маршаков Андрей Игоревич — д.х.н., профессор, заведующий лабораторией коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

Рыбкина Алевтина Александровна — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: aa_rybkina@mail.ru

Ненашева Татьяна Анатольевна — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

Малеева Марина Алексеевна — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com

Marshakov Andrey I. — grand PhD (Chem.), professor, head of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

Rybkina Alevtina A. — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: aa_rybkina@mail.ru

Nenasheva Tatiana A. — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

Maleeva Marina A. — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ

© 2012 А. В. Матвеев

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, пр. Мира, 55А, 644077 Омск, Россия

Поступила в редакцию 02.05.2012 г.

Аннотация. В рамках метода функционала плотности осуществлено моделирование поверхностной сегрегации бинарных сплавов щелочных металлов на основе натрия и переходных металлов на основе платины и палладия с различными ориентациями приповерхностных граней. Проведен самосогласованный расчет концентрации поверхностно-активных компонентов и смещения приповерхностных ионных плоскостей в бинарных сплавах. Исследовано влияние эффектов поверхностной сегрегации и решеточной релаксации на величину поверхностной энергии и работу выхода электронов с поверхности сплавов различных концентраций. Результаты моделирования сопоставлены с данными эксперимента.

Ключевые слова: функционал плотности, поверхностная сегрегация, поверхностная релаксация, металл, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

В многокомпонентных гетерогенных системах имеет место неравномерное распределение компонентов, т.е. в поверхностном слое между объемными фазами наблюдается преимущественное концентрирование отдельных компонентов [1—3]. Явление изменения состава, структуры и свойств поверхностных слоев атомов вещества в конденсированном состоянии получило название поверхностной сегрегации. Такое же явление известно как адсорбция из раствора или просто адсорбция. Однако, если для количественной характеристики поверхностной сегрегации используется, как правило, атомная концентрация, то для адсорбции — избыток числа частиц на единице поверхности.

Причина поверхностной сегрегации заключается в резком изменении атомной структуры в поверхности гетерогенной системы по сравнению с объемом. Вместе с тем у поверхностных атомов остается стремление к достижению минимума свободной энергии. Поэтому явление поверхностной сегрегации охватывает и ряд других явлений: поверхностные реконструкции, поверхностные релаксации, поверхностные фазы.

Это явление нашло широкое практическое применение в практике. Поверхностная сегрегация является одной из актуальных проблем физики, химии и механики поверхности. Она привлекает внимание специалистов из различных областей

науки и техники. Сегрегация компонентов на границе раздела фаз играет определяющую роль в процессах разрушения материалов в агрессивных средах, при фазовых переходах в многокомпонентных системах, формировании вторично-эмиссионных свойств материалов и т.д. Некоторые гетерогенные металлические сплавы используются в качестве катализаторов в химической промышленности [4].

Гетерогенный катализ с использованием в качестве катализаторов переходных металлов и сплавов на их основе находит широкое применение в химической промышленности [5—7]. Металлические сплавы в некоторых случаях обладают лучшей активностью и селективностью по сравнению с чистыми металлами. Эти свойства во многом определяются строением и химическим составом поверхности катализатора. Физико-химические свойства поверхности катализаторов сильно отличаются от их объемных свойств [1—3, 7—8]. Так, в поверхностном слое бинарных металлических сплавов имеют место следующие глобальные эффекты: сильная неоднородность электронного газа, нарушение трансляционной симметрии кристаллической решетки, решеточная релаксация (смещение приповерхностных ионных плоскостей) и вибрация атомов, поверхностная сегрегация (обогащение поверхности сплава, как правило, компонентом с более низкой поверхностной энергией).

Причем в некоторых случаях сочетание этих эффектов может приводить к чрезвычайно сильным изменениям поверхностных свойств катализаторов. Несмотря на огромное количество работ, посвященных этой проблематике [1—10], полное понимание механизмов перераспределения приповерхностных атомов и их влияния на каталитические свойства бинарных металлических сплавов все еще не достигнуто.

Изучение процессов сегрегации, как правило, проводится с привлечением современных экспериментальных методов [4, 10—11]. Наибольшее число работ по изучению сегрегации в равновесных условиях выполнено с использованием метода ЭОС (электронная оже-спектроскопия). Исследования проводятся как в направлении формирования общих закономерностей этого явления, так и использования уже имеющихся результатов при решении прикладных задач. Наиболее изучено явление поверхностной сегрегации в металлических системах в твердом состоянии, но во многих случаях нет уверенности в достижении равновесия между поверхностью и объемом, и сравнительно мало данных по концентрационной и температурной зависимостям [1]. Кроме того, экспериментальные данные по влиянию фазовых переходов на адсорбционные явления в многокомпонентных системах практически отсутствуют. В связи с этим возрастает роль теоретического исследования и моделирования поверхностной сегрегации в многокомпонентных гетерогенных системах.

В данной работе в рамках метода функционала электронной плотности [12—13] разработана физико-математическая модель поверхностной

сегрегации. На основе данной модели проведен самосогласованный расчет концентрационной и температурной зависимостей поверхностной сегрегации бинарных сплавов с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности, а также определено влияние поверхностной сегрегации на значения поверхностной энергии и работы выхода электронов. Получены и проанализированы концентрационные зависимости поверхностной энергии и работы выхода электронов металлических сплавов с учетом поверхностной сегрегации. Осуществлен учет градиентных поправок на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий [12].

Использованный в работе метод функционала плотности состоял в решении вариационной задачи о нахождении минимума свободной энергии неоднородной системы электронов, рассматриваемой на фоне заданного положительного заряда. В качестве пробных функций электронного распределения были выбраны решения линейаризованного уравнения Томаса — Ферми, а вариационными параметрами являлись обратная длина экранирования β , величины смещения приповерхностных ионных плоскостей δ_1 и δ_2 , изменение концентрации поверхностно-активной компоненты бинарного сплава κ .

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим полубесконечный металлический сплав, граничащий с вакуумом (рис. 1). Неупорядоченный сплав A_xB_{1-x} представляется средним периодическим псевдопотенциалом, формфактор которого имеет вид:

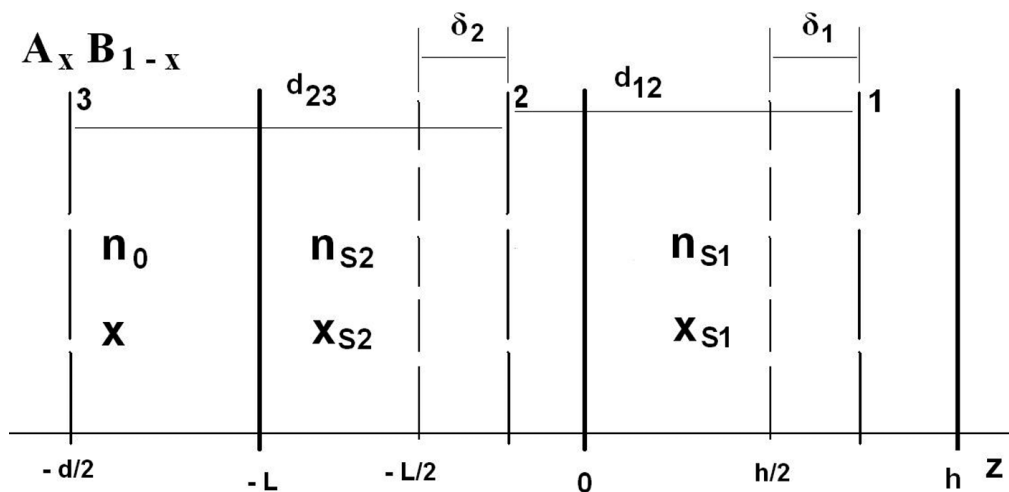


Рис. 1. Геометрическое представление распределения приповерхностных слоев. Металлический сплав A_xB_{1-x} с объемной электронной плотностью n_0 занимает область $z < -L$, адсорбционные слои со средней электронной плотностью n_{s1} — $0 < z < h$, n_{s2} — $-L < z < 0$, соответственно, вакуум — $z > h$

$$w(q) = xw_A(q) + (1 - x)w_B(q),$$

где $w_i(q)$ — формфактор i -го компонента, $i = (A, B)$. Средний объем сферы Вигнера — Зейца псевдопотенциала $\langle \Omega \rangle$ задается в приближении Вегарда [14]:

$$\langle \Omega \rangle = x\Omega_A + (1 - x)\Omega_B,$$

где Ω_i — объем сферы Вигнера — Зейца i -го компонента, $\langle \Omega \rangle^{-1} = n_0$ — средняя объемная электронная плотность сплава.

Распределение положительного заряда ионных остовов в направлении, перпендикулярном границе раздела (ось z , рис. 1), с учетом сегрегации задается трехступенчатой функцией:

$$n_+(z) = n_0\theta(-z - L) + n_{s1}\theta(z)\theta(h - z) + n_{s2}\theta(-z)\theta(L + z), \quad (1)$$

где $\theta(z)$ — ступенчатая функция [12]. Средняя электронная плотность n_{si} в адсорбционных слоях толщиной h ($i = 1$) и L ($i = 2$) определяется выражениями:

$$n_{si} = \langle \Omega_{si} \rangle^{-1} = [x_{si}\Omega_A + (1 - x_{si})\Omega_B]^{-1}, \quad (2)$$

где x_{si} — концентрация компонента А бинарного сплава A_xB_{1-x} в адсорбционном слое.

Решение линеаризованного уравнения Томаса-Ферми с использованием граничных условий, отражающих непрерывность электростатического потенциала $\varphi(z)$ и его первой производной $d\varphi/dz$ при $z = -L$, $z = 0$ и $z = h$, а также конечность потенциала при $z \rightarrow \pm\infty$, позволяет при связи $\varphi(z) = -4\pi n(z) / \beta^2$ (атомная система единиц) получить следующее выражение для плотности электронного распределения $n(z)$ в заданной системе:

$$n(z) = \begin{cases} n_0[1 - 0.5\exp(\beta(z + L))] + 0.5n_{s2}\exp(\beta z) \times [\exp(\beta L) - 1] + 0.5n_{s1}\exp(\beta z) \times [1 - \exp(-\beta h)], & z < -L; \\ 0.5n_0\exp(-\beta(z + L)) + n_{s2}[1 - 0.5\exp(\beta z) - 0.5\exp(-\beta(z + L))] + 0.5n_{s1}\exp(\beta z) \times [1 - \exp(-\beta h)], & -L < z < 0; \\ 0.5n_0\exp(-\beta(z + L)) + 0.5n_{s2}\exp(-\beta z) \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_{s1}\exp(-\beta z) \times [\exp(\beta h) - 1], & z > h. \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_0\exp(-\beta(z + L)) + 0.5n_{s2}\exp(-\beta z) \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_{s1}\exp(-\beta z) \times [\exp(\beta h) - 1], & 0 < z < h; \\ \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_0\exp(-\beta(z + L)) + 0.5n_{s2}\exp(-\beta z) \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_{s1}\exp(-\beta z) \times [\exp(\beta h) - 1], & z > h. \end{cases}$$

В дальнейшем параметр β в выражении (3) считался вариационным. С физической точки зрения величина β^{-1} представляет собой характерную толщину поверхностного слоя, на котором резко меняется электронная плотность [12].

Определим полную поверхностную энергию бинарного сплава [9, 14] в следующем виде:

$$\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) = \sigma_0(\beta, \kappa) + \sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) + \sigma_{ii}(\delta_1, \delta_2, \kappa), \quad (4)$$

где σ_0 — вклад от электронной системы в рамках модели «желе», σ_{ii} — возникает от электростатического взаимодействия ионов между собой, σ_{ei} — связан с разностью в электростатическом взаимодействии электронов с дискретными ионами и с однородным фоном «желе». Вариационные параметры δ_1 и δ_2 задают смещения первой и второй приповерхностных ионных плоскостей подложки соответственно. Вариационный параметр κ определяет равновесное изменение поверхностной концентрации компонента А бинарного сплава A_xB_{1-x} в первом адсорбционном слое $x_{s1} = x + \kappa$ и во втором адсорбционном слое $x_{s2} = x - \kappa$ (рис. 1). С химической точки зрения величина κ представляет собой долю атомов поверхностно-активного компонента бинарного сплава, которые обеспечивают поверхностную сегрегацию в нем. При этом перераспределение атомов в двух приповерхностных слоях бинарного сплава мы рассматриваем как частный случай заместительной адсорбции (см. наши работы по моделированию заместительной адсорбции [15—21]). Таким образом, уравнение баланса атомов поверхностно-активного компонента бинарного сплава в двух адсорбционных слоях имеет вид: $2x = x_{s1} + x_{s2}$.

Составляющая σ_0 поверхностной энергии бинарного сплава в выражении (4) представляет собой разность между свободной энергией системы, когда электроны распределены в соответствии с функцией $n(z)$ (3) и положительным фоном $n_+(z)$ (1):

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \{f[n(z)] - f[n_+(z)]\} dz, \quad (5)$$

где плотность свободной энергии электронного газа $f[n(z)] = w[n(z)] - Ts[T, n(z)]$ включает электростатическую, кинетическую, обменную и корреляционную энергии, плотность энтропии, а также градиентные поправки второго и четвертого порядков на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий. Как следует из наших работ [12, 22—24], чтобы достичь лучшего согласия расчетных значений поверхностной энергии с экспериментальными величинами, для переходных и благородных металлов необходимо использовать градиентные поправки на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий вплоть до четвертого порядка включительно. В работах [12—13, 16] приведены выражения для составляющих градиентного разложения плотности энергии и выявлено их влияние на значения поверхностной энергии различных металлов и сплавов в зависимости от вида приближений. В данной работе для обменно-корреляционных поправок на неоднородность мы использовали приближения VS и SSTL (выражения для них и ссылки на оригинальные работы приведены, напр., в [12—13]). Лишь учет данных поправок (приближение VS использовалось нами для всех металлов, приближение SSTL — дополнительно для щелочных металлов) позволил получить в работах [9, 12] значения поверхностной энергии для различных металлов, хорошо согласующиеся с экспериментом.

При вычислении вклада от электрон-ионного взаимодействия был использован псевдопотенциал Ашкрофта [12]. В соответствии с работой [25] поправка σ_{ei} вычисляется следующим образом:

$$\sigma_{ei} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta V(z) \{n(z) - n_+(z)\} dz, \quad (6)$$

где $\delta V(z)$ — величина, имеющая смысл среднего по плоскостям от суммы ионных псевдопотенциалов за вычетом потенциала однородного фона положительного заряда. С использованием методики, развитой в работах [12, 15—24], для σ_{ei} мы получили следующее выражение:

$$\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) = \sigma_{ei}(\beta, \kappa) + \Delta\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa), \quad (7)$$

где

$$\sigma_{ei}(\beta, \kappa) = \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta d_0 \exp(-\beta d_0 / 2)}{1 - \exp(-\beta d_0)} \operatorname{ch}(\beta r_0) \right\} \times$$

$$\begin{aligned} & \times (n_0^2 - n_0 n_{s1} \exp(-\beta L)(1 - \exp(-\beta h)) - \\ & - n_0 n_{s2}(1 - \exp(-\beta L)) + \frac{2\pi}{\beta^3} \times \\ & \times \left\{ 1 - \frac{\beta h \exp(-\beta h / 2)}{1 - \exp(-\beta h)} \operatorname{ch}(\beta r_{s1}) \right\} (1 - \exp(-\beta h)) \times \\ & \times (2n_{s1}^2 - n_0 n_{s1} \exp(-\beta L) - n_0 n_{s2}(1 - \exp(-\beta L)) + \\ & + \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta L \exp(-\beta L / 2)}{1 - \exp(-\beta L)} \operatorname{ch}(\beta r_{s2}) \right\} \times \\ & \times (1 - \exp(-\beta L))(2n_{s2}^2 - n_{s1} n_{s2} \times \\ & \times (1 - \exp(-\beta h)) - n_0 n_{s2}) \\ \Delta\sigma_{ei} = & \frac{2\pi h}{\beta^2} \exp(-\beta h / 2) \operatorname{ch}(\beta r_{s1})(1 - \exp(\beta \delta_1)) \times \\ & \times \left\{ 2n_{s1}^2 - n_0 n_{s1} \exp(-\beta L) - n_{s1} n_{s2}(1 - \exp(-\beta L)) \right\} + \\ & + \frac{2\pi L}{\beta^2} \exp(-\beta L / 2) \operatorname{ch}(\beta r_{s2})(1 - \exp(\beta \delta_2)) \times \\ & \times \left\{ 2n_{s2}^2 - n_0 n_{s2} - n_{s1} n_{s2}(1 - \exp(-\beta h)) \right\} + \\ & + 2\pi (n_{s1}^2 h \delta_1^2 + n_{s2}^2 L \delta_2^2 \exp(-\beta h)) \end{aligned}$$

В выражении (7) параметры, относящиеся к бинарному сплаву, обозначены индексом «0», к приповерхностным слоям — « S_i » ($i = 1, 2$). Для сплава $A_x B_{1-x}$ межплоскостные расстояния:

$$d_0 = x d_A + (1-x) d_B, \quad d_{Si} = x_{Si} d_A + (1-x_{Si}) d_B,$$

радиусы обрезания псевдопотенциала:

$$r_0 = \left(\frac{x Z_A r_A^3 + (1-x) Z_B r_B^3}{x Z_A + (1-x) Z_B} \right)^{1/3},$$

$$r_{Si} = \left(\frac{x_{Si} Z_A r_A^3 + (1-x_{Si}) Z_B r_B^3}{x_{Si} Z_A + (1-x_{Si}) Z_B} \right)^{1/3},$$

где Z_A и Z_B — заряды ионов компонентов А и В бинарного сплава, соответственно.

С использованием метода, изложенного в работе [26], и методики, развитой в наших работах [12, 15—24], для σ_{ii} нами было получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} = & \sqrt{3} \frac{Z_0^2}{c_0^3} \exp\left(-\frac{4\pi d_0}{\sqrt{3} c_0}\right) + 2\sqrt{3} \frac{Z_{S2}^2}{c_{S2}^3} \times \\ & \times \exp\left(-\frac{4\pi(L - 2\delta_2)}{\sqrt{3} c_{S2}}\right) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3} c_{S2}}\right)) + \quad (8) \\ & + 2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{S2}}{(c_0 c_{S2})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0}{c_0} + \frac{L - 2\delta_2}{c_{S2}}\right)\right) \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{S2}}{(c_0 c_{S2})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0}{c_0} + \frac{L-2\delta_2}{c_{S2}}\right)\right) \times \\
 &\times (1 - \exp(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{S2}})) - 2\sqrt{3} \frac{Z_{S1} Z_{S2}}{(c_{S1} c_{S2})^{3/2}} \times \\
 &\times \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{h-2\delta_1}{c_{S1}} + \frac{L-2\delta_2}{c_{S2}}\right)\right) \times \\
 &\times (1 - \exp(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{S2}}))(1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{S1}})) - \\
 &\quad - 2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{S1}}{(c_0 c_{S1})^{3/2}} \times \\
 &\times \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0 + L/2}{c_0} + \frac{h-2\delta_1 + L/2}{c_{S1}}\right)\right) \times \\
 &\quad \times (1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{S1}}))
 \end{aligned}$$

где c — расстояние между ближайшими атомами в плоскости, параллельной поверхности бинарного сплава: $c_0 = x c_A + (1-x) c_B$, $c_{S1} = x_{S1} c_A + (1-x_{S1}) c_B$.

В результате влияния тепловых эффектов в кристаллической решетке бинарных сплавов металлов происходят структурные изменения. Прежде всего, это касается параметров n , c , d , r , температурные изменения которых моделируются следующими соотношениями [27]:

$$\begin{aligned}
 n(T) &= n_{T=0} / (1 + \alpha(T)T)^3, \\
 c(T) &= c_{T=0} (1 + \alpha(T)T), \\
 d(T) &= d_{T=0} (1 + \alpha(T)T),
 \end{aligned} \tag{9}$$

где $\alpha(T)$ — тепловой коэффициент линейного расширения, задаваемый выражением:

$$\alpha(T) = \frac{2\sqrt{2}T^{0.25}}{(3\pi)^2 T_{пл}^{1.25}}, \tag{10}$$

$T_{пл}$ — температура плавления металла. Радиус обреза псевдопотенциала Ашкрофта $r(T)$ рассчитывается по нашей методике (см. напр. [12, 22]) с учетом выражений (9) и (10).

В результате полная поверхностная энергия бинарного сплава $\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa)$ как функция вариационных параметров определяется суммой вкладов, задаваемых выражениями (5)–(8), с плотностью электронного распределения $n(z)$ из (3) и с учетом соотношений из (9). В соответствии с методом функционала электронной плотности значения вариационных параметров β_{min} , $\delta_{min}^{1,2}$, κ_{min} , используемых при определении величины поверхностной энергии, находятся из условия ее

минимальности [12]. В итоге величины β_{min} , $\delta_{min}^{1,2}$, κ_{min} приобретают явную функциональную зависимость от параметров n , r , Z , d , c , характеризующих электронные свойства металлического сплава и его компонентов, симметрию поверхностной грани и адсорбционных слоев, а также неявную зависимость друг от друга.

Другой важной энергетической характеристикой бинарного сплава является работа выхода электронов с его поверхности. Работа выхода определяется как минимальная энергия необходимая для удаления электрона из объема твердого тела. Ее природа связана с существованием потенциального барьера вблизи поверхности металла. Величина работы выхода определяется разностью высоты потенциального барьера Φ_D и химического потенциала μ :

$$W(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) = \Phi_D - \mu. \tag{11}$$

Дипольный потенциальный барьер включает в себя следующие составляющие:

$$\Phi_D = \Phi_0(\beta) + \Phi_{ei}(\beta, \kappa) + \Phi_{ei}^\delta(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa),$$

где $\Phi_0(\beta)$ — дипольный потенциальный барьер на поверхности бинарного сплава в рамках модели «желе», $\Phi_{ei}(\beta, \kappa)$ — поправка на электрон-ионное взаимодействие при учете дискретного распределения заряда ионов в узлах кристаллической решетки бинарного сплава переходных металлов. При вычислении поправки к дипольному потенциальному барьеру на электрон-ионное взаимодействие Φ_{ei} использовался псевдопотенциал Ашкрофта [12]. Методика расчета работы выхода электронов подробно изложена в наших работах [12, 18, 22, 23]. Выражения для составляющих дипольного потенциального барьера Φ_0 , Φ_{ei} и химического потенциала μ без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta = 0$) приведены в работах [12, 18].

Учет эффектов поверхностной релаксации атомов бинарного сплава приводит к дополнительной поправке к дипольному потенциальному барьеру $\Phi_{ei}^\delta(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa)$. Опуская громоздкие математические формулы для промежуточных расчетов, приведем лишь окончательное выражение:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{ei}^\delta &= 4\pi n_{S1} h \delta_1 \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_1 - h/2))}{2 - \exp(-\beta(d_0 + L + h))} - 1 \right\} - \\
 &\quad - \frac{4\pi n_{S1} \exp(\beta(\delta_1 - h/2))}{\beta^2 (2 - \exp(-\beta(d_0 + L + h)))} \times \\
 &\times \{ \beta h c h (\beta r_{S1}) - 2 \exp(-\beta \delta_1) s h (\beta h / 2) \} + 4\pi n_{S2} L \delta_2 \times
 \end{aligned}$$

$$\times \exp(-\beta h) \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_2 - L/2))}{2 - \exp(-\beta(d_0 + L + h))} - 1 \right\} - \frac{4\pi n_{s2} \exp(-\beta h) \exp(\beta(\delta_2 - L/2))}{\beta^2 (2 - \exp(-\beta(d_0 + L + h)))} \times \{ \beta L c h (\beta r_{s2}) - 2 \exp(-\beta \delta_2) s h (\beta L / 2) \}$$

Значения параметров β , δ_1 , δ_2 и κ , от которых в соответствии с приведенными выше выражениями также зависит величина работы выхода (11), определялись из условия минимума полной поверхностной энергии бинарного сплава (4).

СЕГРЕГАЦИЯ В СПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Щелочные металлы и их бинарные сплавы обладают простой электронной структурой по сравнению с другими металлическими системами, и физико-математическое моделирование поверхностных явлений в этих системах обычно не вызывает значительных затруднений. Таким образом, сплавы из щелочных металлов выступают базисом для изучения основных механизмов поверхностной сегрегации [1, 9]. Кроме того, щелочные металлы и их сплавы (в основном на основе натрия) находят разнообразное применение в промышленности и технике [1]. Они используются в термо- и фотокатодах, в гетерогенном катализе, при создании химических источников тока, в качестве модификаторов при конструировании новых металлических сплавов и композиционных материалов, теплоносителей в атомных реакторах и т.д.

Однако щелочные металлы и сплавы на их основе являются химически активными, что осложняет экспериментальное исследование их поверхностных свойств. Поэтому существуют расхождения экспериментально найденных изотерм поверхностной энергии, энергии сегрегации и данных о работе выхода электронов как между собой, так и с теоретическими результатами моделирования [28]. По этой же причине в современной литературе пока еще недостаточно экспериментальных данных об энергетических характеристиках этих систем [3]. Поэтому моделирование и теоретическое описание бинарных сплавов из щелочных металлов имеет первостепенное значение в понимании сущности и механизмов их поверхностных явлений.

Расчеты концентрационной зависимости поверхностной сегрегации $x_s(x)$, параметров релаксации поверхности δ_1 , δ_2 , величин поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности

были проведены на ПЭВМ по изложенной выше методике для бинарных сплавов щелочных металлов вида $A_x B_{1-x}$ на основе Na и представлены в табл. 1. В данных расчетах для обменно-корреляционной поправки на неоднородность электронной плотности в приповерхностной области использовалось приближение VS [12]. В табл. 1 мы также привели расчеты авторов других доступных нам теоретических работ [1, 14, 28—29] с целью сопоставления результатов. Вместо параметра β , используемого в нашей модели, приведено аналогичное ему среднеарифметическое значение $(\alpha + \beta)/2$ от параметров, используемых в работах [1, 14, 28—29]. Однако в отличие от этих работ в нашей модели осуществлен учет эффектов решеточной релаксации в приповерхностной области (параметры δ_1 , δ_2).

Сопоставление расчетных значений параметров x_{s1} и x показывает, что для всех исследованных нами бинарных сплавов щелочных металлов имеют место эффекты поверхностной сегрегации с накоплением в поверхностном слое атомов сплава большего радиуса ($1 - x_{s1} > x$). Таким образом, поверхностно-активными компонентами в бинарных сплавах щелочных металлов на основе Na всегда являются атомы сплава большего радиуса. Результаты расчетов параметра поверхностной сегрегации $x_{s1}(1 - x_{s1})$ и параметра падения электронной плотности β для всех приведенных в табл. 1 бинарных сплавов прекрасно согласуются с соответствующими расчетными значениями авторов работы [29].

Учет эффектов решеточной релаксации поверхности сплава показывает, что во всех рассмотренных нами бинарных сплавах наблюдается расширение приповерхностных межплоскостных расстояний ($\delta_1 > 0$, $\delta_2 > 0$) по сравнению с объемным значением d_0 . Учет этих эффектов одновременно обуславливает изменение значений параметра поверхностной сегрегации x_s в сторону увеличения концентрации поверхностно-активного компонента на поверхности сплава. Например, для сплава $Li_{0.5}Na_{0.5}(110)$ значения $1 - x_{s1} = 0.62$ (без учета поверхностной релаксации) и 0.67 (с учетом поверхностной релаксации). Кроме того, с увеличением радиуса поверхностно-активного компонента сплава наблюдается тенденция усиления эффекта поверхностной релаксации (увеличиваются значения параметров релаксации δ_1 и δ_2).

Анализ результатов расчета энергетических характеристик — поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности — показывает,

что с увеличением радиуса поверхностно-активного компонента сплава значения этих величин монотонно уменьшаются. Результаты расчета поверхностной энергии σ отлично согласуются со значениями, полученными в работе [29], для всех бинарных сплавов. Вычисленные нами значения работы выхода электронов оказались заметно ниже, чем в работе [29] (исключение составляет монокристал-

лическая поверхность (100) сплава $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$). Однако они лучше совпадают с экспериментальными значениями работы выхода электронов с поверхности бинарных сплавов щелочных металлов [30]. Например, для сплава $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ (110) экспериментальное значение $W_{\text{эксп}} \approx 2.3$ эВ [30], вычисленное нами значение $W = 2.28$ эВ, в то время как в работе [29] было получено значение $W = 2.79$ эВ. Учет

Таблица 1. Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик бинарных сплавов щелочных металлов эквиатомного состава на основе натрия

$X = 0.5$	$\beta, \text{Å}$	$\delta_1, \text{Å}$	$\delta_2, \text{Å}$	$1 - X_s$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\Phi, \text{эВ}$
Li-Na (110)	0.43 [29]			0.62 [29]	312 [29]	3.13 [29]
	0.43			0.62	302	3.11
	0.42	0.05	0.02	0.67	299	2.73
Li-Na (100)	0.37 [29]			0.77 [29]	536 [29]	2.96 [29]
	0.39			0.68	318	3.20
	0.37	0.03	0.03	0.70	316	3.18
Na-K (110)	0.38 [29]			0.63 [29]	179 [29]	2.79 [29]
	0.36			0.63	181	2.28
	0.36	0.06	0.03	0.68	180	1.91
Na-K (100)	0.34 [29]			0.65 [29]	234 [29]	2.62 [29]
	0.33			0.67	189	2.37
	0.32	0.03	0.03	0.69	188	2.34
Na-Rb (110)	0.34 [29]			0.64 [29]	150 [29]	2.66 [29]
	0.36			0.64	168	2.25
	0.35	0.07	0.03	0.68	167	1.90
Na-Rb (100)	0.32 [29]			0.65 [29]	182 [29]	2.45 [29]
	0.32			0.64	172	2.26
	0.31	0.04	0.04	0.65	170	2.20
Na-Cs (110)	0.34 [29]			0.65 [29]	137 [29]	2.64 [29]
	0.34			0.65	140	2.04
	0.34	0.08	0.04	0.69	139	1.68
Na-Cs (100)	0.29 [29]			0.65 [29]	159 [29]	2.40 [29]
	0.30			0.64	153	2.14
	0.29	0.04	0.04	0.65	152	2.06

эффектов решеточной релаксации поверхности не приводит к заметным изменениям в значениях поверхностной энергии, но существенно понижает значения работы выхода электронов.

Концентрационные зависимости поверхностной сегрегации, поверхностной энергии и работы выхода электронов рассмотрим подробно для сплава $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$, поскольку в литературе имеется достаточно экспериментальных данных по данному сплаву.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости поверхностной сегрегации для сплавов состава $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности ($\delta_1 = 0, \delta_2 = 0$, сплошная линия), так и с учетом этих эффектов (штриховая линия). Вогнутый характер графиков концентрационной зависимости свидетельствует о наличии эффекта поверхностной сегрегации в сплаве, причем поверхностно-активным компонентом являются атомы сплава большего радиуса (атомы К). Учет эффектов решеточной релаксации поверхности сплава приводит к усилению поверхностной сегрегации (штриховая линия имеет более вогнутый характер). Результаты наших расчетов подтверждаются экспериментальными данными о наличии эффекта поверхностной сегрегации в сплавах щелочных металлов на основе натрия [31].

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости поверхностной энергии для сплавов состава $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности ($\delta_1 = 0, \delta_2 = 0$, сплошная линия), так и с учетом этих эффектов (штриховая

линия). Эти значения были получены с использованием приближения VS для обменно-корреляционной поправки к плотности неоднородного электронного газа [12]. Пунктирная линия соответствует расчетным значениям поверхностной энергии авторов работ [14, 29]. Как видно из рис. 3, получено прекрасное согласие наших расчетных значений с результатами расчетов поверхностной энергии другой теоретической работы [14]. Причем учет эффектов решеточной релаксации поверхности не приводит к заметным изменениям в значениях поверхностной энергии сплава. Нами также установлено незначительное отличие в значениях поверхностной энергии, полученных с учетом и без учета поверхностной сегрегации атомов в сплавах $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$. Так при $x = 0.5$ (эквимолярный состав) с учетом поверхностной сегрегации ($x_{s1} = 0.37$) $\sigma = 181$ мДж/м² и без учета поверхностной сегрегации ($x_{s1} = x$) $\sigma = 183$ мДж/м².

На рис. 3 также приведены экспериментальные значения поверхностной энергии. Все наши расчетные значения в приближении VS, также как и значения, полученные в теоретических работах [14, 29], оказываются несколько завышенными по сравнению с экспериментальными. В связи с этим обстоятельством для достижения лучшего согласия расчетных значений с экспериментальными данными нами был проведен расчет концентрационной зависимости поверхностной энергии с использованием другого известного в литературе приближения SSTL для обменно-корреляционной поправ-

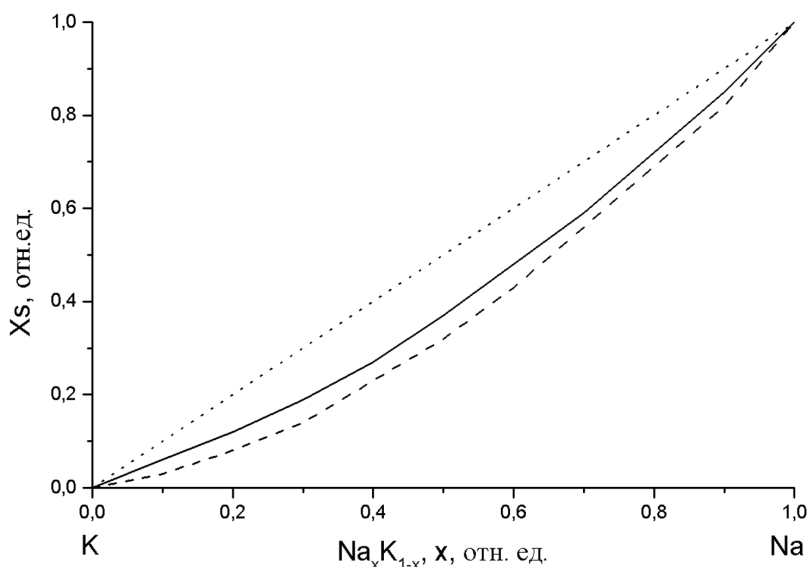


Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностной сегрегации x_{s1} натрия на грани (110) в сплавах $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$. Пунктирная прямая иллюстрирует отсутствие эффекта поверхностной сегрегации, сплошная линия — эффект поверхностной сегрегации без учета решеточной релаксации, штриховая линия — с учетом решеточной релаксации поверхности

ки к неоднородному электронному газу [12] (штрих-пунктирная линия). Как можно видеть из рис. 3, с использованием приближения SSTL расчетные значения поверхностной энергии хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Например, при $x = 0.5$ наше расчетное значение $\sigma = 140$ мДж/м² и экспериментальное значение $\sigma \approx 130$ мДж/м².

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости работы выхода электронов с поверхности бинарного сплава $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$. Получено хорошее со-

гласие наших расчетных значений работы выхода электронов с использованием приближения VS для поправки к обменно-корреляционной энергии неоднородного электронного газа без учета решеточной релаксации ($\delta_1 = 0, \delta_2 = 0$) с экспериментальными значениями [30]. Расчеты с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности как с использованием приближения VS, так и SSTL, дают заниженные значения работы выхода электронов. Нами также установлено, что расчеты работы выхода электронов без учета эффекта поверхностной

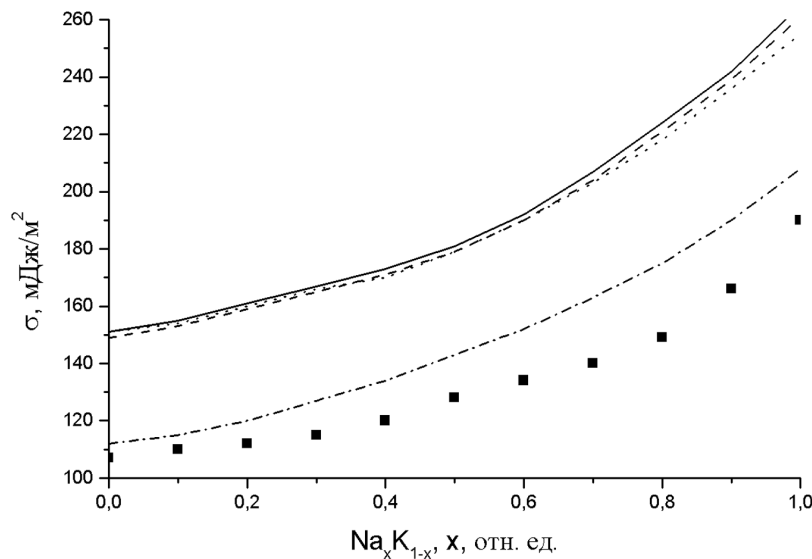


Рис. 3. Концентрационная зависимость поверхностной энергии σ в сплавах $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ для грани (110). Квадратики соответствуют экспериментальным значениям [31], линии — расчетным значениям (пояснения даны в тексте)

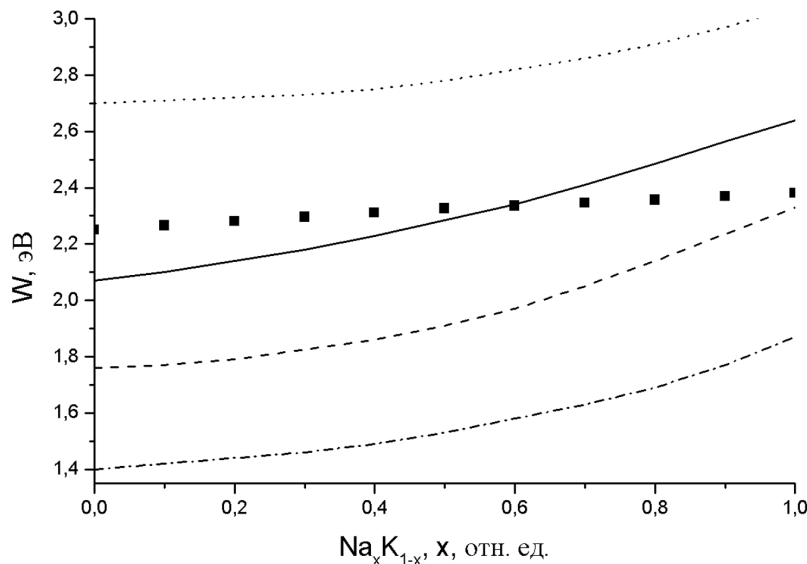


Рис. 4. Концентрационная зависимость работы выхода электронов W в сплавах $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ для грани (110). Квадратики соответствуют экспериментальным значениям [30]; сплошная и штриховая линии — расчетным значениям в приближении VS без учета и с учетом решеточной релаксации, соответственно; штрих-пунктирная линия — расчетным значениям в приближении SSTL с учетом решеточной релаксации; пунктирная линия — результаты расчета авторов работ [14, 29]

сегрегации ($x_{s1} = x$) дают еще более низкие значения работы выхода, например для $x = 0.5$ с использованием приближения VS мы получили $W = 1.67$ эВ (с учетом поверхностной сегрегации вычисленное значение $W = 1.91$ эВ). Аналогичная ситуация наблюдается и в приближении SSTL. Напротив, в теоретических работах [14, 29] получены завышенные значения работы выхода электронов по сравнению с экспериментальными результатами.

Сопоставляя результаты расчетов значений поверхностной энергии и работы выхода электронов (рис. 3 и 4) с экспериментальными данными [30—31], можно видеть, что наилучшее согласие теоретических кривых с экспериментальными значениями достигается: для поверхностной энергии — с использованием приближения SSTL, для работы выхода электронов — с использованием приближения VS.

СЕГРЕГАЦИЯ В СПЛАВАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Палладий, платина и их сплавы с переходными металлами в настоящее время находят широкое и разнообразное применение, и совершенно ясно, что их потенциал пока раскрыт не до конца. Даже поверхностный обзор современных исследований, связанных с платиновыми и палладиевыми сплавами [4—7, 32], выявил совершенно неожиданные области, в которых их можно использовать. Они применяются практически везде: в приборо- и машиностроении; в электро-, радио- и гальванотехнике; в медицинской технике, био- и фармацевтической технологиях; в химической, стекольной, автомобильной, электронной, пищевой промышленности. Кроме того, их используют в ювелирных сплавах и для протезирования зубов. Однако важнейшими областями применения платины, палладия и их сплавов с переходными металлами стали химическая и нефтеперерабатывающая промышленность, где они применяются преимущественно в качестве катализаторов различных практически важных реакций [4, 7]. Стабильность и служебные свойства этих катализаторов оказались высокими (улучшенная активность, ярко выраженная селективность, коррозионностойкость, пластичность, прочность и жаропрочность). В то же время, каталитическая активность и селективность гетерогенных катализаторов во многом зависит от состояния и физико-химических свойств их поверхности. В настоящее время единой теории катализа, позволяющей предсказывать каталитическое поведение сплавов, пока не создано

[3, 5, 12, 32—33]. Использование зонной теории для объяснения каталитической активности металлов, а тем более сплавов, представляет значительные трудности. Таким образом, возрастает роль физико-математического моделирования процессов, происходящих на поверхности бинарных металлических сплавов, с целью понимания механизмов перераспределения атомов у поверхности и получения катализаторов с заданными свойствами.

Целью данной части работы стало физико-математическое моделирование структуры и состава поверхности бинарных сплавов переходных металлов, применяемых в химической промышленности в качестве катализаторов в реакциях окисления, изомеризации, циклизации, риформинга, гидрогенизации и дегидрогенизации углеводородов и их производных. Объект исследования: платиновые и палладиевые сплавы Pt_xNi_{1-x} , Pt_xFe_{1-x} , Pd_xCu_{1-x} , Pd_xAu_{1-x} .

Расчеты концентрационной и температурной зависимостей поверхностной сегрегации x_s , параметров релаксации δ_1 , δ_2 и структурных параметров поверхности d_{12} , d_{23} , величин поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности были проведены на ПЭВМ по изложенной выше методике для бинарных сплавов переходных металлов вида A_xB_{1-x} на основе Pt и Pd. Значения исходных параметров n , r , Z , d , c , характеризующих электронные свойства переходных металлов, симметрию и ориентацию поверхностных граней, были вычислены нами с использованием справочных данных [34]. Некоторые из них приведены в наших работах [12, 22]. Так как платиновые сплавы (Pt_xNi_{1-x} , Pt_xFe_{1-x}) обладают схожими свойствами, результаты моделирования мы рассмотрим на примере сплава Pt_xNi_{1-x} . Аналогично для сплавов на основе палладия (Pd_xCu_{1-x} , Pd_xAu_{1-x}) результаты моделирования будем рассматривать на примере сплава Pd_xCu_{1-x} .

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости поверхностной энергии для сплавов состава Pt_xNi_{1-x} (111), рассчитанные нами при $T = 1200$ К для четырех модельных случаев (пояснения даны в подписи к рис. 5). Большинство каталитических реакций с этими сплавами в качестве катализатора протекает при температурах от 300 до 1500 К. Аналогично авторам работы [5] результаты моделирования мы приводим для $T = 1200$ К, с целью сопоставления наших расчетных данных с результатами других работ.

Как видно из рис. 5, в первом случае, без учета эффектов поверхностной релаксации и сегрегации,

поверхностная энергия имеет наибольшие значения (график лежит выше остальных). Из физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем хорошо известно [35], что материал с высоко-развитой поверхностью всегда стремится понизить свою поверхностную энергию различными способами, например, изменяя форму поверхности или с помощью адсорбции. Поверхность твердого тела, в том числе бинарного сплава металлов, может действовать несколько процессов: сжатие или расширение межплоскостных расстояний в кристаллической решетке либо образование разнообразных дефектов на поверхности (поверхностная релаксация), изменение химического состава сплава на поверхности по сравнению с его объемным составом (поверхностная сегрегация), разрушение поверхностных химических связей и т.д. Как показывают наши модельные расчеты, учет эффектов поверхностной релаксации и сегрегации (см. рис. 5) действительно приводит к понижению значений поверхностной энергии бинарного сплава Pt_xNi_{1-x} (111), что свидетельствует об энергетической выгодности этих процессов, и в действительности они могут происходить самопроизвольно.

Следует обратить внимание также и на следующее обстоятельство. Значения поверхностной энергии, вычисленные нами в третьем (с учетом только поверхностной релаксации) и четвертом (с учетом поверхностной релаксации и сегрегации) случаях, остаются близкими друг к другу (на рис. 5

штриховая и штрихпунктирная линии). В то же время, из эксперимента хорошо известно [5, 36], что в большинстве случаев самопроизвольная поверхностная сегрегация в бинарном сплаве приводит к обогащению поверхности компонентом сплава с меньшим значением поверхностной энергии (этот компонент получил название поверхностно-активный). Однако если поверхностная релаксация в данном сплаве также имеет место и параметр $|\delta_i| \gg 0$ ($i = 1$ и/или 2), то в силу близких значений поверхностной энергии в третьем и четвертом случаях определяющим процессом в понижении поверхностной энергии бинарного сплава может стать именно релаксация приповерхностных ионных плоскостей. В этом случае вполне возможно обогащение поверхности сплава компонентом с большей поверхностной энергией (этот компонент становится поверхностно-активным). Данное явление недавно уже было выявлено в ряде экспериментальных работ и при моделировании, например, методом Монте-Карло [5]. Таким образом, наши модельные расчеты поверхностной энергии согласуются с результатами экспериментальных и теоретических исследований поверхностной сегрегации в бинарных сплавах.

На рис. 6 приведены концентрационные зависимости поверхностной энергии для сплавов состава Pt_xNi_{1-x} , рассчитанные нами при $T = 1200$ К для поверхностных граней (111), (100) и (110) ГЦК симметрии. Из эксперимента известно [34], что

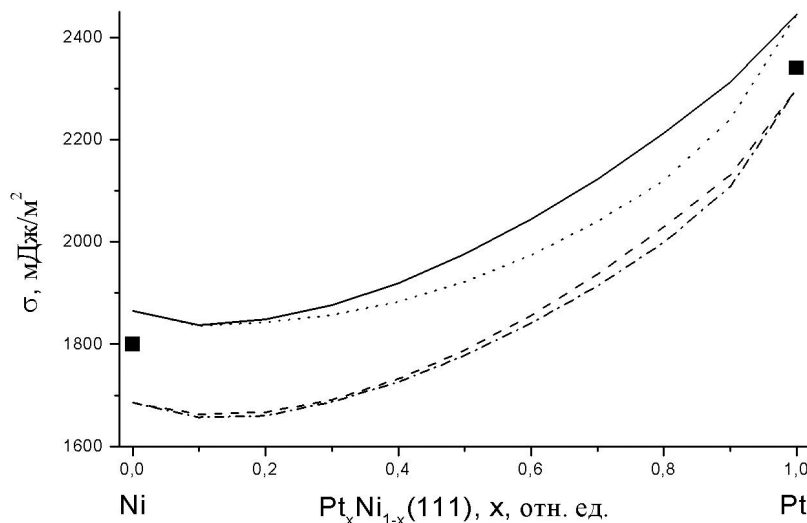


Рис. 5. Концентрационные зависимости поверхностной энергии σ для плотноупакованной грани (111) в сплавах состава Pt_xNi_{1-x} при $T = 1200$ К. Рассмотрены 4 случая: Сплошная кривая соответствует значениям σ , вычисленным без учета эффектов поверхностной сегрегации и релаксации, пунктирная линия — с учетом только эффекта поверхностной сегрегации, штриховая линия — с учетом только решеточной релаксации поверхности и штрихпунктирная линия — с учетом эффектов поверхностной сегрегации и релаксации. Квадратики соответствуют экспериментальным значениям σ [34]

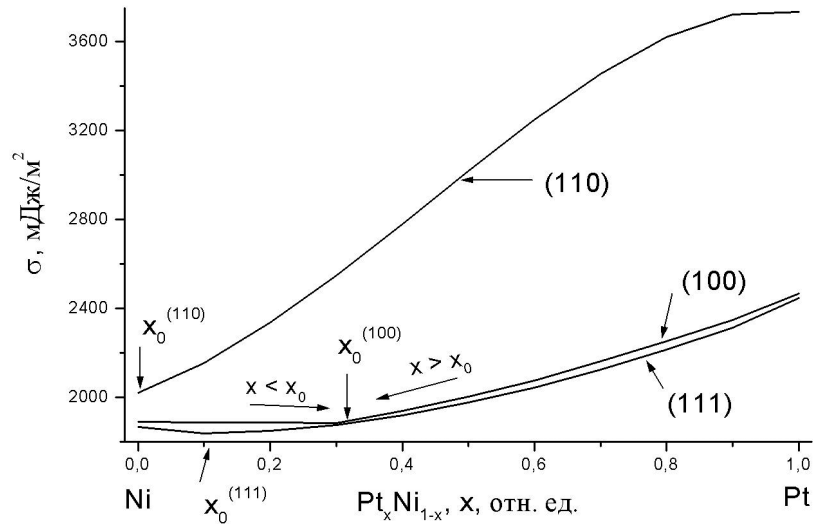


Рис. 6. Концентрационные зависимости поверхностной энергии σ для сплавов состава Pt_xNi_{1-x} при $T = 1200$ К с различными ориентациями поверхностных граней

наименьшее значение поверхностной энергии имеет наиболее плотноупакованная грань (111), в то время как самая рыхлая грань (110) обладает наибольшей энергией. Результаты нашего моделирования для всех концентраций x сплава Pt_xNi_{1-x} выявили соотношения $\sigma_{(111)} < \sigma_{(100)} < \sigma_{(110)}$, что находится в полном соответствии с экспериментальными выводами об ориентационной зависимости поверхностной энергии.

Анализ концентрационных зависимостей поверхностной энергии для каждой из рассмотренных граней сплава Pt_xNi_{1-x} позволяет говорить о принципиально схожем поведении $\sigma_{(111)}$ и $\sigma_{(100)}$ в отличие от поверхностной энергии для самой рыхлой грани (110). Так, поверхностные энергии граней (111) и (100) имеют точку минимума при $x_0 = 0.115$ и $x_0 = 0.350$ соответственно. В то время как $\sigma_{(110)}$ такой точки не имеет, точнее ее минимальное значение соответствует значению поверхностной энергии Ni(110). Наличие точек минимума поверхностной энергии бинарного сплава при $x = x_0$ позволяет говорить об энергетической выгоде существования поверхности сплава Pt_xNi_{1-x} с концентрацией поверхностно-активного компонента (ПАК) x_0 по сравнению со всеми другими возможными значениями x (принцип минимума свободной энергии [35]). Иными словами, на поверхности бинарного сплава Pt_xNi_{1-x} будет происходить процесс сегрегации ПАК в направлении стремления x в приповерхностном слое к значению x_0 (на рис. 6 эти направления показаны горизонтальными стрелками). Таким образом, в сплаве Pt_xNi_{1-x} с концентрациями $x > x_0$ на поверхности будет иметь место уменьше-

ние значения x ($x \rightarrow x_0$), т.е. обогащение поверхности никелем (в данном случае ПАК будет Ni). Напротив, в сплаве с концентрациями $x < x_0$ на поверхности будет иметь место увеличение значения x ($x \rightarrow x_0$), т.е. обогащение поверхности платиной (в данном случае ПАК будет Pt). Для самой рыхлой грани (110) минимальное значение σ соответствует значению $x_0 = 0$ (металл Ni) и, в этом случае, ПАК всегда будет Ni, сегрегация которого в приповерхностном слое обеспечивает уменьшение значений x ($x \rightarrow x_0$).

С целью подтверждения наших выводов о направленности процессов поверхностной сегрегации в бинарном сплаве Pt_xNi_{1-x} мы провели расчеты концентрационных зависимостей поверхностной сегрегации x_s для всех рассматриваемых граней. В качестве примера на рис. 7 приведены концентрационные зависимости поверхностной сегрегации в первом приповерхностном слое сплавов Pt_xNi_{1-x} (111), вычисленные при $T = 1200$ К с учетом и без учета эффектов поверхностной релаксации ионных плоскостей.

Из рис. 7 видно, что при всех значениях x (кроме $x = x_0$) в данном бинарном сплаве имеет место поверхностная сегрегация, причем при $x < x_0$ поверхность обогащается Pt ($x \rightarrow x_0$), при $x > x_0$ — Ni ($x \rightarrow x_0$). В сплаве с концентрацией $x = x_0$, как следует из результатов нашего моделирования, поверхностная концентрация x_{s1} равна объемной концентрации x . Поверхностная сегрегация в этом случае не наблюдается, а уравнение баланса атомов имеет вид: $x = x_{s1} = x_{s2} = x_0$, где x_0 — так называемая изоконцентрационная точка (см. напр. [37]).

Учет эффектов поверхностной релаксации ионных плоскостей приводит к существенному повышению значения изоконцентрационной точки ($x_0 = 0.115$ — без учета релаксации и $x_0 = 0.300$ — с учетом релаксации), что безусловно отражается на направленности процессов поверхностной сегрегации (см. рис. 7). Таким образом, эффекты поверхностной релаксации ионных плоскостей играют значительную роль в процессах поверхностной сегрегации в сплаве Pt_xNi_{1-x} (111). Мы также провели расчеты температурной зависимости изоконцентрационной точки x_0 для сплава Pt_xNi_{1-x} и выявили уменьшение значений x_0 с повышением температуры. Без учета эффектов поверхностной релаксации для грани (111): $x_0 = 0.149$ ($T = 0$), $x_0 = 0.136$ ($T = 600$ К), $x_0 = 0.124$ ($T = 1000$ К), $x_0 = 0.115$ ($T = 1200$ К) и для грани (100): $x_0 = 0.411$ ($T = 0$), $x_0 = 0.385$ ($T = 600$ К), $x_0 = 0.364$ ($T = 1000$ К), $x_0 = 0.350$ ($T = 1200$ К). Самая рыхлая грань (110) изоконцентрационной точки не имеет, о чем уже упоминалось выше.

Несомненно, что процессы поверхностной сегрегации также могут приводить к существенному изменению и такой энергетической характеристики бинарного сплава как работа выхода электронов с его поверхности. Сложность теоретического описания и сопоставления результатов расчета работы выхода с экспериментальными значениями по сравнению с подобной задачей для поверхностной энергии металлов и сплавов заключается в наблюдаемом в эксперименте малом относитель-

ном изменении величины работы выхода для всего ряда материалов, обладающих металлическими свойствами (подробнее см. в наших работах [12, 22—23]). До сих пор хорошего согласия расчетных и экспериментальных результатов для работы выхода электронов с различных монокристаллических поверхностей бинарных сплавов не было получено [1—3, 12, 34].

На рис. 8 приведены концентрационные зависимости работы выхода электронов с монокристаллической грани (111) сплавов состава Pt_xNi_{1-x} , рассчитанные нами при $T = 1200$ К с учетом эффектов поверхностной релаксации ионных плоскостей. Для чистых металлов Ni и Pt, являющихся компонентами данного бинарного сплава, в рамках нашей модели расчеты дают следующие значения работы выхода [22—23]: для Ni(111) $W = 5.08$ эВ, для Pt(111) $W = 4.65$ эВ, которые вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями (5.22 эВ для Ni и 5.32 эВ для Pt [34]). Для бинарного сплава Pt_xNi_{1-x} без учета эффектов поверхностной сегрегации ($\kappa = 0$) мы получили монотонное изменение работы выхода от параметра концентрации x . Эта зависимость близка к прямолинейной $W \approx 5.08 - 0.43x$, где x — концентрация платины в сплаве.

В работе Давыдова [38] по теоретическому исследованию концентрационных зависимостей работы выхода электронов с поверхности бинарных металлических сплавов было показано, что эти зависимости абсолютно для всех бинарных сплавов

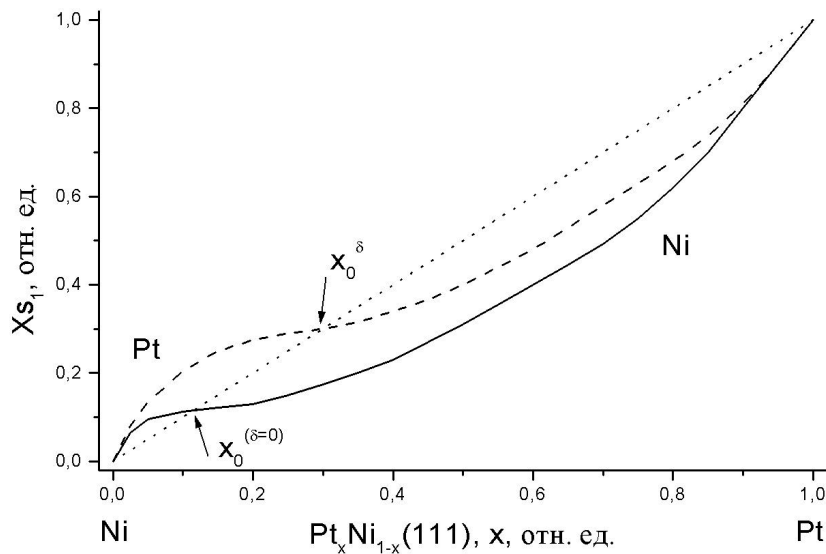


Рис. 7. Концентрационные зависимости поверхностной сегрегации x_{S1} для плотноупакованной грани (111) сплавов состава Pt_xNi_{1-x} при $T = 1200$ К. Пунктирная линия соответствует отсутствию эффектов поверхностной сегрегации, сплошная линия — сегрегации без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta_{1,2} = 0$), штриховая линия — сегрегации с учетом эффектов поверхностной релаксации

металлов имеют монотонный характер, а любые отклонения от него могут быть вызваны разнообразными физико-химическими превращениями (поверхностной сегрегацией, поверхностными фазовыми переходами, химическими реакциями и т. п.). Наши модельные расчеты работы выхода с учетом эффектов поверхностной сегрегации как раз и демонстрируют ее немонотонное поведение (см. рис. 8). Причем, при $x < x_0$, когда имеет место сегрегация Pt, значения W приближаются к работе выхода платины, а при $x > x_0$, когда имеет место сегрегация Ni, значения W приближаются к работе

выхода никеля. Таким образом, кривая W в этом случае имеет один локальный минимум и один локальный максимум, что безусловно обусловлено эффектами поверхностной сегрегации в сплаве Pt_xNi_{1-x} , а также сменой ПАК при $x = x_0$.

Также для сплавов на основе платины и палладия мы провели модельные расчеты температурных зависимостей энергетических и поверхностных характеристик. На рис. 9 в качестве примера, приведены температурные зависимости поверхностной сегрегации в первом приповерхностном слое сплава Pt-Ni(111) эквивалентного состава, вычислен-

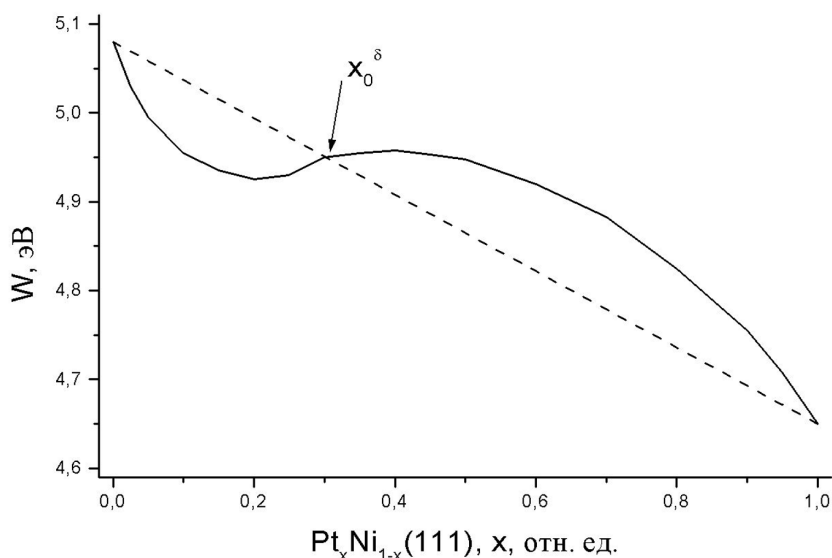


Рис. 8. Концентрационные зависимости работы выхода электронов W с плотноупакованной грани (111) сплавов состава Pt_xNi_{1-x} при $T = 1200$ К. Штриховая линия соответствует отсутствию эффектов поверхностной сегрегации ($\kappa = 0$), сплошная линия — с учетом поверхностной сегрегации

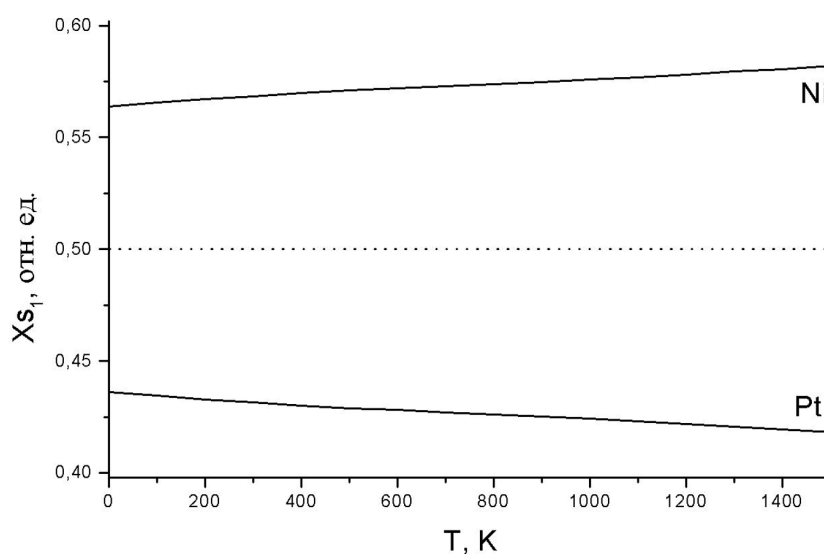


Рис. 9. Температурные зависимости поверхностной сегрегации x_{S1} для плотноупакованной грани (111) сплава Pt-Ni эквивалентного состава ($x = 0.5$). Пунктирная линия соответствует значению объемной концентрации сплава ($x_{S1} = x$), сплошные линии — концентрациям Ni и Pt в первом приповерхностном слое

Таблица 2. Результаты расчета температурных зависимостей некоторых характеристик бинарного сплава Pt-Ni(111) эквиатомного состава

T, K	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\delta_1, \text{Å}$ ($\delta_2 = 0$)	$\Delta d_{12}/d_0, \%$	$\delta_1, \text{Å}$	$\delta_2, \text{Å}$	$\Delta d_{12}/d_0, \%$	$\Delta d_{23}/d_0, \%$
0	1820	0.039	1.81	0.040	0.027	0.690	1.255
200	1817	0.039	1.80	0.040	0.027	0.689	1.254
400	1812	0.039	1.79	0.040	0.027	0.688	1.252
600	1806	0.039	1.78	0.040	0.027	0.687	1.250
800	1798	0.039	1.77	0.040	0.027	0.686	1.248
1000	1789	0.039	1.76	0.040	0.027	0.685	1.245
1200	1779	0.039	1.75	0.040	0.027	0.684	1.242
1400	1768	0.039	1.74	0.040	0.027	0.683	1.240

ные с учетом эффектов поверхностной релаксации. В данном случае (при $x = 0.5$) ПАК бинарного сплава является Ni, поскольку $x_{S1}(\text{Ni}) > x$. Тогда приповерхностная концентрация Pt при конкретной температуре однозначно задается уравнением баланса: $x_{S1}(\text{Pt}) = 1 - x_{S1}(\text{Ni}) < x$. Из рис. 9 видно, что с повышением температуры поверхностная сегрегация в сплаве Pt-Ni(111) монотонно увеличивается по закону, близкому к прямолинейному:

$$x_{S1}(\text{Ni}) \approx 10^{-5} T + 0.564.$$

Однако эта зависимость является очень слабой.

В табл. 2 приведены результаты расчета температурных зависимостей других характеристик бинарного сплава Pt-Ni эквиатомного состава. Проанализируем полученные результаты. Поверхностная энергия σ сплава с ростом температуры монотонно убывает, проявляя слабую зависимость от T . Аналогичную зависимость проявляют и параметры относительной поверхностной релаксации: $\Delta d_{12}/d_0 = (L/2 + h/2 + \delta_1 - d_0)/d_0$ — в случае учета смещения одной приповерхностной ионной плоскости и $\Delta d_{12}/d_0 = (L/2 - \delta_2 + h/2 + \delta_1 - d_0)/d_0$, $\Delta d_{23}/d_0 = (d_0/2 + L/2 + \delta_2 - d_0)/d_0$ — с учетом релаксации двух ионных плоскостей (см. рис. 1). В то же время, как мы упоминали выше, поверхностная сегрегация Ni в данном сплаве с повышением температуры увеличивается (см. рис. 9). Учитывая соотношение $\sigma(\text{Ni}) < \sigma(\text{Pt})$ (см. рис. 5), можно сделать вывод об увеличении роли эффектов поверхностной сегрегации с повышением температуры по сравнению с эффектами поверхностной релаксации ионных плоскостей, что проявляется в более

низких значениях полной поверхностной энергии сплава Pt-Ni. Однако для параметров δ_1 и δ_2 , задающих абсолютную релаксацию приповерхностных ионных плоскостей (см. рис. 1), результаты нашего моделирования дают примерно одинаковые значения 0.040 (0.039 при $\delta_2 = 0$) и 0.027 Å во всем рассмотренном интервале температур².

С целью сопоставления наших результатов с известными из литературы экспериментальными данными и другими теоретическими работами в табл. 3 мы приводим результаты модельных расчетов и экспериментальные значения поверхностных и энергетических характеристик для сплава Pt-Ni эквиатомного состава с различными ориентациями приповерхностных граней. В графе «Поверхностная релаксация» для относительных параметров $\Delta d_{12}/d_0$ и $\Delta d_{23}/d_0$ в случае $\delta \neq 0$ приведены расчетные значения как с учетом смещения одной приповерхностной ионной плоскости (т. е. $\delta_2 = 0$), так и с учетом смещения двух ионных плоскостей (эти значения даны в круглых скобках). Также в табл. 3 приведены результаты моделирования в рамках метода Монте-Карло (Monte Carlo), выполненные авторами теоретической работы [5].

Как следует из эксперимента, ПАК на монокристаллической грани (110) является Ni ($x_{S1} > 50\%$). Для этой грани наши расчеты согласуются с данными эксперимента в обоих случаях без уче-

² Ранее, в наших работах [19, 20] по активированной и заместительной адсорбции переходных металлов на металлических подложках было показано, что температурная зависимость параметра δ является чрезвычайно слабой.

Таблица 3. Результаты модельных расчетов поверхностных и энергетических характеристик сплава Pt-Ni эквиатомного состава при $T = 1200$ К и экспериментальные данные

Ориентация поверхности сплава		Поверхностная сегрегация x_S , % (Ni)	Поверхностная релаксация		Поверхностная энергия σ , мДж/м ²	Работа выхода W , эВ
			$\Delta d_{12}/d_0$, %	$\Delta d_{23}/d_0$, %		
(111)	$\delta = 0$	$x_{S1} = 68, x_{S2} = 32$	0	1.0	1922	6.80
	$\delta \neq 0$	$x_{S1} = 58, x_{S2} = 42$	1.8 (0.7)	0.4 (1.2)	1778	4.95
	МС [5]	$x_{S1} = 28, x_{S2} = 61$	-1	-0.8		
	Эксп. [39]	$x_{S1} = 12, x_{S2} = 91$	-2 ± 1	-2 ± 1	Pt: 2340 \pm 800	Pt: 5.32 [34]
(100)	$\delta = 0$	$x_{S1} = 56, x_{S2} = 44$	0	0.3	1998	7.62
	$\delta \neq 0$	$x_{S1} = 43, x_{S2} = 57$	4.7 (5.6)	-0.4 (-8.3)	1584	5.27
	МС [5]	$x_{S1} = 26, x_{S2} = 63$	2	-3.5		
	Эксп. [39]	$x_{S1} = 14, x_{S2} = 76$	4.6 ± 3	-9 ± 3	Ni: 1860 \pm 190	Ni: 5.22 [34]
(110)	$\delta = 0$	$x_{S1} = 65, x_{S2} = 35$	0	0.8	2927	8.68, 5.47 ($r_0 = 0.64$)
	$\delta \neq 0$	$x_{S1} = 68, x_{S2} = 32$	0.6 (-0.6)	0.9 (0.9)	2914	8.46, 5.32 ($r_0 = 0.64$)
	МС [5]	$x_{S1} = 92, x_{S2} = 30$	-14	8		
	Эксп. [39]	$x_{S1} = 100, x_{S2} = 5$	-19 ± 0.6	10 ± 1		

та ($\delta = 0$) и с учетом ($\delta \neq 0$) **поверхностной релаксации**. На монокристаллических гранях (111) и (100), как следует из эксперимента, ПАК является Pt (так как $x_{S1}(\text{Ni}) < 50\%$). **Согласие с экспериментальными данными** мы получили лишь для грани (100) в случае учета эффектов поверхностной релаксации ионных плоскостей. Для этой же грани наши модельные расчеты для относительной поверхностной релаксации $\Delta d_{12}/d_0$ дают значение 4.7 % (при $\delta_2 = 0$), которое прекрасно соответствует своему экспериментальному значению $4.6 \pm 3\%$. Тогда как при моделировании в рамках метода Монте-Карло (МС) в работе [5] было получено значение всего 2 %. Также для параметра $\Delta d_{23}/d_0$, с учетом смещения двух ионных плоскостей, мы получили значение -8.3% хорошо согласующееся с экспериментальным значением $-9 \pm 3\%$. Для других плоскостей вычисленная в нашей модели относительная поверхностная релаксация $\Delta d_{12}/d_0$ и $\Delta d_{23}/d_0$ не согласуется с экспериментальными значениями. Заметим, однако, что на значения параметров относительной поверхностной релаксации также влияет учет эффектов поверхностной

сегрегации атомов. Например, появление отличных от нуля значений относительной поверхностной релаксации $\Delta d_{23}/d_0$ при $\delta_2 = 0$ в нашей модели полностью обусловлено эффектами перераспределения приповерхностных атомов бинарного сплава в результате поверхностной сегрегации (так как $\kappa \neq 0$, а d_{23} функционально зависит от этого вариационного параметра). Но даже в этом простом приближении для монокристаллических граней (100) и (110) модельные значения параметра $\Delta d_{23}/d_0$ качественно согласуются с экспериментальными (для (100) $\Delta d_{23}/d_0 < 0$, для (110) $\Delta d_{23}/d_0 > 0$). **Возможно для достижения лучшего количественного согласия** расчетных значений относительной поверхностной релаксации ($\Delta d_{12}/d_0$ и $\Delta d_{23}/d_0$) с экспериментальными необходимо учитывать согласованное смещение нескольких приповерхностных ионных плоскостей, вводя вариационные параметры $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots$, равновесные значения которых должны определяться из минимума полной поверхностной энергии (4) бинарного сплава, и одновременно учитывать эффекты поверхностной сегрегации атомов ($\kappa \neq 0$).

В отличие от работы [5], наша модель поверхностной сегрегации позволяет одновременно рассчитывать также и энергетические характеристики бинарного сплава — поверхностную энергию и работу выхода электронов, которые приведены в табл. 3. Расчетные значения поверхностной энергии хорошо согласуются с экспериментальными данными [34]. Для работы выхода мы получили завышенные значения в случае без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta_{1,2} = 0$). Однако учет этих эффектов для граней (111) и (100) дает значения 4.95 эВ и 5.27 эВ, которые хорошо согласуются с данными эксперимента. Для самой рыхлой грани (110) в этом случае также получается сильно завышенное значение работы выхода. Следуя нашим предыдущим работам по исследованию работы выхода электронов с поверхности металлов и сплавов [12, 22], для достижения лучшего согласия расчетных значений работы выхода с данными эксперимента для грани (110) мы провели коррекцию радиуса обрезания псевдопотенциала Ашкрофта r_0 , в отличие от его равновесного значения. С методикой расчета равновесного значения параметра r_0 можно ознакомиться в наших работах [12, 22]. Таким образом, при $r_0 = 0.64 \text{ \AA}$ (равновесное значение 0.55 \AA) мы получили значения работы выхода 5.47 эВ (без учета поверхностной релаксации) и 5.32 эВ (с учетом поверхностной релаксации), которые хорошо согласуются с данными эксперимента.

Для сплавов на основе палладия ($\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$) результаты расчета концентрационных и температурных зависимостей дают в целом схожее поведение с выше рассмотренным бинарным сплавом $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$. В качестве примера приведем результаты модельных расчетов и экспериментальные значения некоторых поверхностных и энергетических характеристик для сплава $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ (табл. 4). Также в табл. 4 приведены результаты моделирования в рамках метода Монте-Карло (Monte Carlo), выполненные авторами теоретической работы [5].

Из табл. 4 видно, что результаты наших расчетов поверхностной сегрегации меди x_S в сплаве $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ (110) прекрасно согласуются с экспериментальными значениями для двух приповерхностных слоев (x_{S1} , x_{S2}) как без учета ($\delta = 0$), так и с учетом ($\delta \neq 0$) эффектов поверхностной релаксации. Отметим, что для данного сплава наши результаты лучше согласуются с данными эксперимента, чем результаты моделирования авторов работы [5]. Также нами получено хорошее согласие расчетных значений поверхностной энергии и работы выхода

Таблица 4. Результаты модельных расчетов некоторых характеристик сплава $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ (110) при $T = 600 \text{ K}$ и экспериментальные данные

$x_S, \%$ (Cu)	$\sigma, \text{ мДж/м}^2$	$W, \text{ эВ}$
$x_{S1} = 88,$ $x_{S2} = 62$ ($\delta = 0$)	2181	8.57, 4.89 ($r_0 = 0.65$)
$x_{S1} = 90,$ $x_{S2} = 60$ ($\delta \neq 0$)	2153	8.21, 4.70 ($r_0 = 0.65$)
$x_{S1} = 85,$ $x_{S2} = 54$ (МС [5])		
$x_{S1} = 89,$ $x_{S2} = 61$ (эксп. [40])	Cu: 1720, Pd: 2340 (эксп. [34])	Cu: 4.48, Pd: 4.80 (эксп. [34])

электронов с учетом коррекции радиуса обрезания псевдопотенциала Ашкрофта $r_0 = 0.65 \text{ \AA}$ (равновесное значение 0.52 \AA) с экспериментальными данными в обоих случаях.

В результате модельных расчетов концентрационных зависимостей поверхностной сегрегации для сплавов состава $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ с различными ориентациями приповерхностных граней при $T = 600 \text{ K}$ мы выявили единственную изоконцентрационную точку для грани (100) $x_0 = 0.10$ (при $x < x_0$ на поверхности имеет место сегрегация Pd, при $x > x_0$ сегрегирует Cu). Для граней (111) и (110) изоконцентрационных точек нами не выявлено, и на них при всех значениях концентрации x происходит поверхностная сегрегация меди как компонента бинарного сплава с меньшим значением поверхностной энергии. В целом бинарные сплавы на основе палладия ($\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$), как показывает моделирование, имеют очень схожие свойства.

ВЫВОДЫ

1. В рамках метода функционала плотности построена физико-математическая модель поверхностной сегрегации и проведены расчеты поверхностных и энергетических характеристик бинарных сплавов щелочных металлов на основе Na и переходных металлов на основе Pt и Pd с различными ориентациями приповерхностных граней. Во всех рассмотренных сплавах выявлены эффекты поверхностной сегрегации. В бинарных сплавах щелочных металлов в результате сегрегации поверхность всегда обогащается атомами большего

радиуса. В бинарных сплавах переходных металлов поверхностно-активным компонентом может быть любой из элементов сплава в зависимости от его концентрационного состава и ориентации монокристаллической поверхности, что необходимо учитывать в процессе изготовления соответствующих гетерогенных катализаторов.

2. Для бинарных сплавов металлов получены и проанализированы концентрационные и температурные зависимости поверхностной сегрегации, поверхностной энергии и работы выхода электронов с учетом и без учета эффектов решеточной релаксации поверхности. Выявлено влияние поверхностной сегрегации в сплавах на значения поверхностной энергии и работы выхода электронов. Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик бинарных сплавов находятся в соответствии с экспериментальными данными.

Результаты проведенных расчетов энергетических и поверхностных характеристик бинарных сплавов переходных металлов могут найти практическое применение в гетерогенном катализе при изготовлении катализаторов и нейтрализаторов для автомобильной, химической, нефтяной и фармацевтической промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Граневский С. Л., Далакова Н. В., Кашежев А. З. и др. // Вопросы атомной науки и техники. 2009. № 6. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. С. 149.
2. Праттон М. Введение в физику поверхности. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. 256 с.
3. Оура К, Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
4. Bood B. J., Bise H. // Surf. Sci. 1975. V. 52. P. 151.
5. Creemers C., Deurinck P., Helfensteyn S., et al. // Applied Surface Science. 2003. V. 219. P. 11.
6. Гуляев Р. В. Взаимодействие палладия с поверхностью церий-содержащих носителей и роль поверхностных фаз в низкотемпературном окислении СО: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. Новосибирск, 2010. 20 с.
7. Васильева Е. В., Волкова Р. М., Захарова М. И. и др. Платина, ее сплавы и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1980. 296 с.
8. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 198 с.
9. Матвеев А. В. // Вестник Омского университета. 2010. № 4. С. 57.
10. Ремпель С. В., Гусев А. И. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 1. С. 66.
11. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Пер. с англ. / Ред. Бриггс Д., Сих М.П. М.: Мир, 1987. 200 с.
12. Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Матвеев А. В. и др. Теоретические модели и методы в физике поверхности: Учеб. Пособие. Омск: Омский госуниверситет, 2005. 212 с.
13. Теория неоднородного электронного газа / Ред. Лундквист С., Марч Н. М.: Мир, 1989. 400 с.
14. Дигилов Р. М., Созаев В. А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 7. С. 42.
15. Матвеев А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 3. С. 289.
16. Матвеев А. В., Мамонова М. В., Прудников В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 4. С. 401.
17. Матвеев А. В., Круглов М. В. // Вестник Омского университета. 2006. № 4. С. 31.
18. Матвеев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 8. С. 89.
19. Матвеев А. В. // Известия вузов. Физика. 2007. № 7. С. 14.
20. Матвеев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 1. С. 97.
21. Матвеев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 1. С. 64.
22. Матвеев А. В. // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 5. С. 459.
23. Матвеев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 8. С. 81.
24. Матвеев А. В. // Вестник Омского университета. 2010. № 2. С. 29.
25. Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф. // Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 45. № 1. С. 25.
26. Ferrante J., Smith J. R. // Surf. Sci. 1973. V. 38. № 1. P. 77.
27. Демин Ю. Н. Физика металлов: Учеб. Пособие. М.: МГИУ, 2003. 264 с.
28. Лошицкая К. П., Созаев В. А., Чернышова Р. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 9. С. 104.
29. Кашежев А.З., Мамбетов А.Х., Созаев В.А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. № 12. С. 53.
30. Malov Ju. I., Shebzukhov M. D., Lazarev V. B. // Surf. Sci. 1974. V. 44. P. 21.
31. Bogdanov H., Wojciechowski K. F. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 1310.
32. Федоренко Н. В. Развитие исследований платиновых металлов в России. М.: Наука, 1985. 264 с.
33. Scheffler M., Stampfl C. // Handbook of Surface

Science: Electronic Structure / Ed. by Horn K., Scheffler M. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 286.

34. Физические величины: Справочник / Ред. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

35. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.

36. Creemers C. // Surf. Sci. 1996. V. 360. P. 10.

37. Люстрицкая Д. В. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах с участием n-алканов: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Самара: СамГУ, 2007. 143 с.

38. Давыдов С. Ю. // Журнал технической физики. 2002. Т. 72. № 1. С. 96.

39. Gauthier Y., Baudoing R., Rundgren J., et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 7867.

40. Bergmans R. H., van de Grift M., Denier van der Gon A. W., et al. // Surf. Sci. 1996. V. 345. P. 303.

Матвеев Александр Викторович — к.ф.-мат.н., доцент, кафедра прикладной и медицинской физики, Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского; тел.: (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru

Matveev Alexander V. — PhD ((Phys.-Math.), associate professor, chair of Applied and Medical Physics, Omsk F. M. Dostoevsky State University; tel.: (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ОПИСАНИЯ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ПЯТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С АССОЦИИРОВАННЫМ КОМПОНЕНТОМ

© 2012 А. М. Рудаков, М. С. Митрофанов, В. В. Сергиевский

Национальный ядерный исследовательский университет, Каширское ш., 31, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 09.04.2012 г.

Аннотация. Для бинарных смесей неэлектролитов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля, получено уравнение для описания зависимостей избыточной мольной энтальпии от состава. Параметрами уравнения являются термодинамические константы и стандартные мольные энтальпии молекулярной ассоциации. Обоснован и формализован метод моделирования концентрационной зависимости давления пара по результатам параметрической идентификации зависимости избыточной мольной энтальпии от состава смеси. Для ряда систем получены результаты, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Ключевые слова: константы ассоциации, равновесие жидкость — пар, неэлектролиты, кластерная модель.

ВВЕДЕНИЕ

Смеси полностью взаиморастворимых веществ, демонстрирующие положительное отклонение от закона Рауля, находят широкое применение в различных областях промышленности. Термодинамическое поведение системы во многом определяется зависимостью химического потенциала компонентов от состава смеси. Химический потенциал при некоторой концентрации системы может быть рассчитан непосредственно из данных по давлению насыщенного пара над смесью с применением тех или иных модельных представлений.

Ранее [1] предложена модель ассоциированных растворов, параметрами которой являются константы ассоциации неэлектролита. В аналитическом виде были обоснованы уравнения для коэффициентов активности компонентов. Установлено, что уравнения модели адекватно описывают зависимость давления пара над растворами спиртов в галогенированных алканах, а качественные и количественные результаты практически полностью совпадают с выводами, сделанными ранее [2] при использовании кластерной модели ассоциации.

В литературе имеются многочисленные экспериментальные данные по избыточным мольным энтальпиям растворов, H_m^E . Значительный интерес представляет исследование возможности находде-

ния химического потенциала компонентов системы по данным об H_m^E . Целью данной работы является, во-первых, обоснование зависимости H_m^E от концентрации системы в рамках исследуемой модели ассоциации, и, во-вторых, установление возможности расчета концентрационной зависимости давления пара над раствором с использованием оценок параметров (констант термодинамического равновесия ассоциации), полученных при моделировании концентрационной зависимости избыточной мольной энтальпии H_m^E .

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Обобщая полученный в [1] результат на случай образования ассоциатов с произвольным числом ассоциации, для коэффициентов активности компонентов можно записать следующие уравнения:

$$\ln f_s = x \frac{\sum_{i=0}^{\infty} ik_i x^i}{\sum_{i=0}^{\infty} k_i x^i} \quad \text{и} \quad \ln f = \ln \left(\frac{\sum_{i=0}^{\infty} k_i}{\sum_{i=0}^{\infty} k_i x^i} \right) - x_s \frac{\sum_{i=0}^{\infty} ik_i x^i}{\sum_{i=0}^{\infty} k_i x^i} \quad (1)$$

Здесь k_i — термодинамические константы равновесия процессов ассоциации i молекул одного из компонентов, x и f — мольная доля и коэффициент активности ассоциированного компонента, x_s и f_s — мольная доля и коэффициент активности неассоциированного компонента. В этом случае

для избыточной мольной энергии Гиббса будет справедливо уравнение:

$$G_m^E = xRT \ln \left(\frac{\sum_{i=0} k_i}{\sum_{i=0} k_i x^i} \right). \quad (2)$$

С использованием уравнения Гиббса — Гельмгольца и (2) для избыточной мольной энтальпии раствора H_m^E находим:

$$H_m^E = RT^2 x \left(\frac{\sum_i (\partial \ln k_i / \partial T) k_i x^i}{\sum_i k_i x^i} - \frac{\sum_i (\partial \ln k_i / \partial T) k_i}{\sum_i k_i} \right). \quad (3)$$

Из уравнения, связывающего стандартную энергию Гиббса с константой термодинамического равновесия реакции ассоциации, и уравнения Гиббса — Гельмгольца следует, что $\partial \ln k_i / \partial T = \Delta H_i^o / (RT^2)$. Здесь ΔH_i^o — изменения стандартных мольных энтальпий для процессов присоединения i молекул к произвольно выбранной молекуле ассоциирующего компонента. Итоговое уравнение концентрационной зависимости для избыточной мольной энтальпии раствора H_m^E имеет вид:

$$H_m^E = x \left(\frac{\sum_i \Delta H_i^o k_i x^i}{\sum_i k_i x^i} - \frac{\sum_i \Delta H_i^o k_i}{\sum_i k_i} \right). \quad (4)$$

Ограничим анализ термодинамического поведения ассоциированных систем двумя случаями: образованием соединений вида B_2 и B_3 и образованием соединений вида B_2 , B_3 и B_4 . Для упрощения изложения будем использовать подстрочные индексы «2», «3» и «4» для обозначения величин, относящихся к димерам, тримерам и тетрамерам соответственно. Таким образом, если анализ ограничивается образованием соединений вида B_2 и B_3 , уравнение для H_m^E имеет вид:

$$H_m^E = x^2 \left(\frac{k_2 \Delta H_2^o + k_3 \Delta H_3^o x}{1 + k_2 x + k_3 x^2} - \frac{k_2 \Delta H_2^o + k_3 \Delta H_3^o}{1 + k_2 + k_3} \right). \quad (5)$$

В свою очередь при образовании соединений вида B_2 , B_3 и B_4 уравнение для H_m^E имеет вид:

$$H_m^E = x \left(\frac{k_2 \Delta H_2^o x + k_3 \Delta H_3^o x^2 + k_4 \Delta H_4^o x^3}{1 + k_2 x + k_3 x^2 + k_4 x^3} - \frac{k_2 \Delta H_2^o + k_3 \Delta H_3^o + k_4 \Delta H_4^o}{1 + k_2 + k_3 + k_4} \right). \quad (6)$$

В уравнении (5) содержится 4 параметра, а в уравнении (6) — 6 параметров.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для задачи моделирования давления пара исходными данными являются концентрационные зависимости давления пара над раствором и избыточной молярной энтальпии смешения при постоянной температуре. В работе проводился анализ следующих бинарных систем: 2-метил-2-пропанол + 1-бромбутан, 1,4-диметилпиперазин + н-гептан, 2-диэтиламиноэтиламин + н-гептан, 3-диэтиламинопропиламин + н-гептан, 1,4-диметилпиперазин + циклогексан. Неидеальность этих систем, как принято считать, обусловлена молекулярной ассоциацией компонента, указанного первым.

На первом этапе работы была проверена адекватность описания давления пара над раствором математическими моделями, применявшимися в работе. Оценка параметров математической модели сводится к задаче оптимизации, в которой минимизируется сумма квадратов отклонений выходных данных модели от данных, полученных в ходе эксперимента. В рассматриваемой задаче целевая функция, очевидно, имеет несколько локальных экстремумов. Данное обстоятельство обуславливает необходимость применения методов оптимизации, способных осуществлять поиск глобального минимума.

В качестве критерия оптимизации использовали величину стандартного отклонения:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^v (Y_{j,\text{exp}} - Y(\theta)_{j,\text{mod}})^2}{v - b - 1}}, \quad (7)$$

где $Y_{j,\text{exp}}$ и $Y(\theta)_{j,\text{mod}}$ — экспериментальное и расчетное значения некоторого экспериментального термодинамического свойства в j -ой точке, v — количество экспериментальных точек, b — число эмпирических параметров θ в уравнении модели. Средняя относительная погрешность определялась по формуле:

$$\Delta = \frac{\sum_{j=1}^v \sqrt{\left(\frac{Y_{j,\text{exp}} - Y(\theta)_{j,\text{mod}}}{Y_{j,\text{exp}}} \right)^2}}{v} \cdot 100, \%. \quad (8)$$

Поставленная задача решалась как задача глобальной оптимизации при помощи метода мультистарта [3]. Этот метод заключается в случайном или детерминированном выборе некоторого множества точек в области поиска. Из каждой точки делается спуск в локальный минимум с помощью

любого из методов оптимизации. В представленной работе для поиска локального минимума использовался метод Ньютона — Рафсона.

Как показано в табл. 1—2, для всех систем при выборе в качестве неассоциированного компонента производных алканов были получены решения, с высокой точностью описывающие давление пара над раствором. Предположение об обратном приводит к неадекватному описанию давления пара. Анализ, выполненный для раствора аминов и 1,4-диметилпиперазина в алканах, за исключением системы 1,4-диметилпиперазин+циклогексан, свидетельствует об образовании димеров и тримеров. Аналогичный расчет для раствора 2-метил-2-пропанола в 1-бромбутане свидетельствует об образовании димеров и тетрамеров.

На втором этапе работы проводился расчет давления пара над раствором по оценкам констант ассоциации моделей, полученных при решении задачи параметрической идентификации модели, описывающей избыточную молярную энтальпию.

В отличие от моделирования давления пара, для энтальпии было обнаружено множество решений, приблизительно с одинаковой точностью описывающих избыточную молярную энтальпию, но значительно различающихся по найденным оценкам параметров.

Существенную сложность представляло то обстоятельство, что параметры модели, отвечающие наилучшему описанию концентрационных зависимостей энтальпии, неудовлетворительно описывали давление пара над раствором. При этом данное решение не имело заметного преимущества перед найденными с помощью мультистарта решениями в точности описания энтальпии. Как следует из табл. 2, для системы 1-бромбутан+2-метил-2-пропанол решение для энтальпии, соответствующее глобальному оптимуму, обеспечивает ее моделирование со средней относительной погрешностью, равной 2.5%. Однако полученные из этого решения константы ассоциации при подстановке в уравнения для коэффициентов активности, опи-

Таблица 1. Результаты моделирования давления пара в некоторых бинарных системах в предположении об образовании димеров и тримеров первого компонента

Система	T, K	k_2	k_3	$\Delta, \%$	$\sigma, \text{кПа}$
2-диэтиламиноэтиламин + н-гептан [4]	298.15	1.0	0.3	0.4	0.02
3-диэтиламинопропиламин + н-гептан [5]	303.15	1.7	0.4	1.2	0.1
1,4-диметилпиперазин + н-гептан [6]	303.15	0.3	0.1	0.2	0.01
1,4-диметилпиперазин + циклогексан [6]	303.15	0.4	0	0.5	0.1

Таблица 2. Моделирование давления пара и расчет давления пара по результатам описания избыточной молярной энтальпии для системы 1-бромбутан+2-метил-2-пропанол [7] при 298.15 К в предположении об образовании ди-, три- и тетрамеров 2-метил-2-пропанола

Способ получения значений параметров	k_2	k_3	k_4	σ_1	σ_2	σ_3	$\Delta, \%$	$\sigma, \text{кПа}$
Моделирование давления пара	6	0	2	—	—	—	0.5	0.1
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 1	21	1	2	6	1	1	3.4	0.2
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 2	3	36	4	4	4	1	55	4.1
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 3	14	13	4	4	4	2	18	1.4
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 4	3	22	4	3	3	2	45	3.4
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 5	2	11	3	2	2	2	33	2.6
Расчет давления пара по энтальпии, решение, соответствующее глобальному оптимуму для энтальпии	2	7	1	—	—	—	19	1.5

сывают давление пара с относительной погрешностью, превышающей 19%. Также наилучшее решение для энтальпии качественно противоречит данным, полученным при моделировании давления пара: по этому решению можно сделать вывод о преимущественном образовании тримеров в растворе. Вследствие этого для каждой химической системы собиралась статистика решений и исследовалась их воспроизводимость.

Для системы 2-метил-2-пропанол + 1-бромбутан использовалась модель с тремя константами ассоциации, для остальных, слабо ассоциированных систем, использовалась модель с двумя константами. При выборе в качестве ассоциированного компонента аминов, пиперазина и спирта было выявлено, что полученные решения начинают сходиться к нескольким точкам, что обуславливает возможность применения методов кластерного анализа.

На рис. 1 показаны значения констант ассоциации для оценок, полученных при решении задачи идентификации для системы 1,4-диметилпиперазин+n-гептан. Поиск решений проводился методом мультистарта при 100 стартовых точках и следующих ограничениях:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 < k_j < 40 \\ -20000 < \Delta H_j < 0 \end{array} \right\}. \quad (9)$$

Полученные решения для констант ассоциации неравномерно распределены по координатной

плоскости и могут быть сгруппированы в несколько кластеров. Аналогичная ситуация наблюдалась для всех рассмотренных в работе систем. С помощью методов кластерного анализа можно выделить центры масс и среднеквадратичные отклонения констант ассоциации σ_i для скоплений оценок параметров и таким образом получить несколько вариантов решений. Поскольку параметры моделей имеют явный физический смысл, возможна экспертная оценка найденных кластеров решений и дальнейшее моделирование давления пара над раствором.

Рассмотрим подробнее анализ химической системы 1-бромбутан+2-метил-2-пропанол. В качестве исходных данных для кластеризации взята статистика из 100 запусков метода глобальной оптимизации при 150 стартовых точках и таких же ограничениях на параметры, как в (9).

Поскольку из анализа данных, описывающих давление пара, следует, что в растворе образуются ди- и тетрамеры, использовалась модель с тремя константами ассоциации. Примененный к выборке решений кластерный анализ обеспечивает пять вариантов для рассмотрения экспертом, которые вместе с характеристиками кластеров и результатами моделирования давления пара приведены в табл. 2. Графики зависимостей приведены на рис. 2.

На рис. 3—4 приведены результаты моделирования давления пара над раствором для рассмотренных в работе слабо ассоциированных химиче-

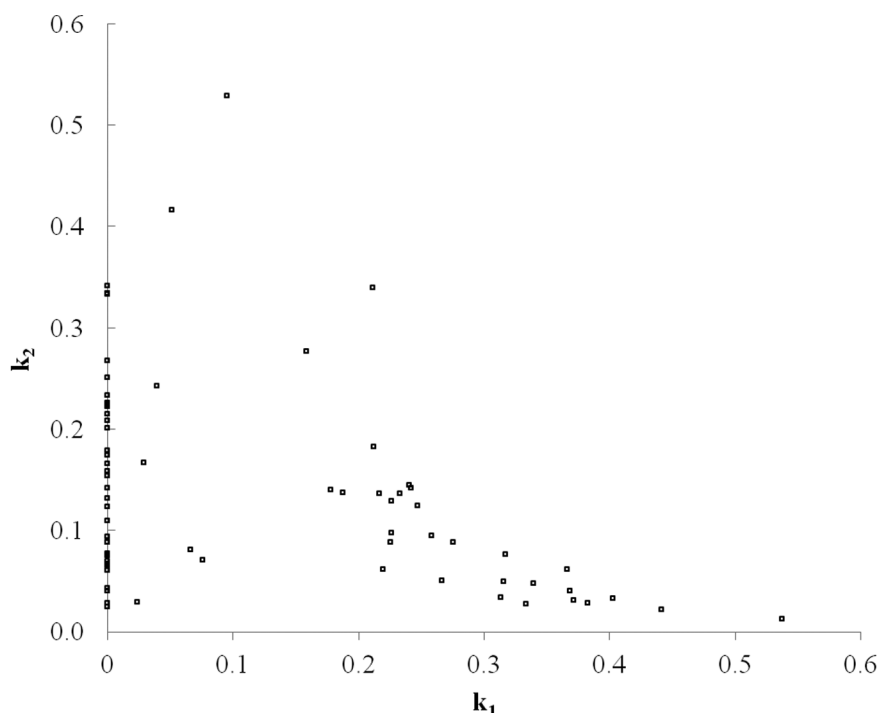


Рис. 1. Фрагмент множества решений для системы 1,4-диметилпиперазин+n-гептан при 303.15 К

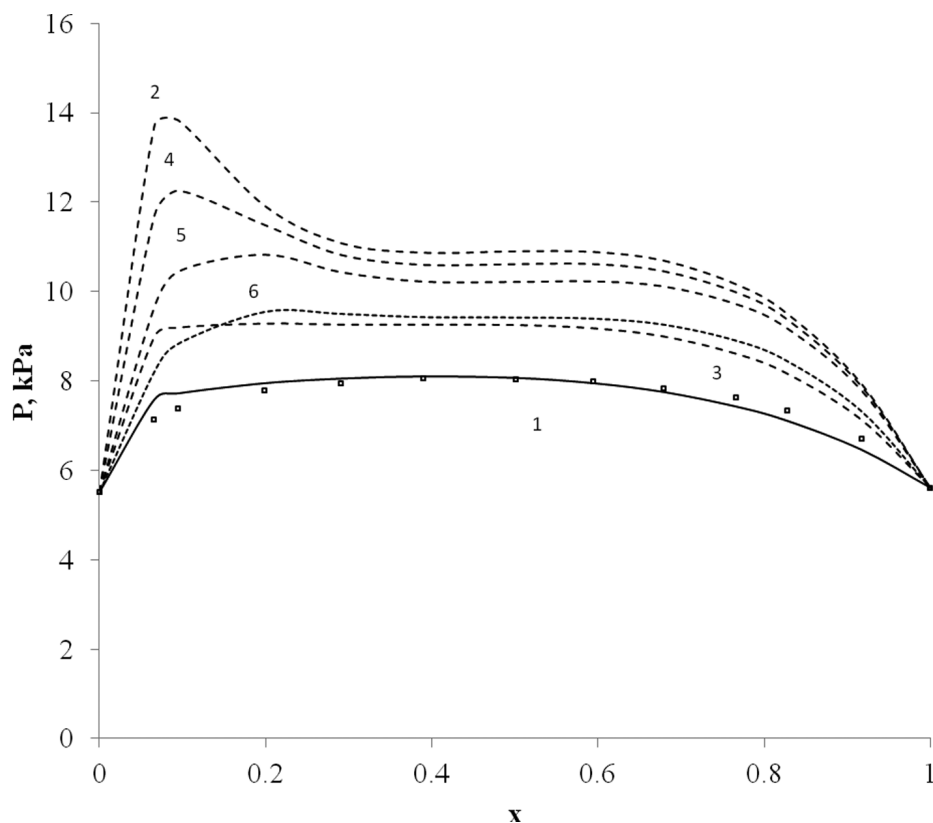


Рис. 2. Давление пара в системе 1-бромбутан — 2-метил-2-пропанол (x) при температуре 298.15 К. Линиями показаны результаты моделирования для различных кластеров решений (1—5) и для параметров, соответствующих глобальному оптимуму для модели, описывающей энтальпию (6) при выборе в качестве растворителя 1-бромбутана

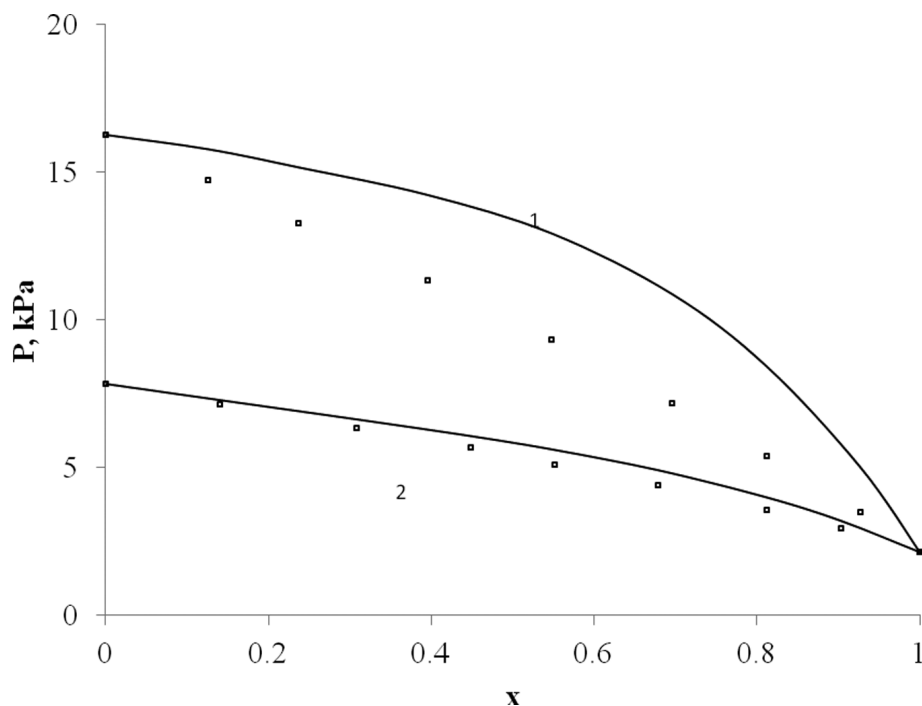


Рис. 3. Давление пара в системах 1,4-диметилпиперазин (x) — циклогексан (1), 1,4-диметилпиперазин (x) — н-гептан (2) при температуре 303.15 К. Линиями показаны результаты моделирования при выборе в качестве растворителя алкана

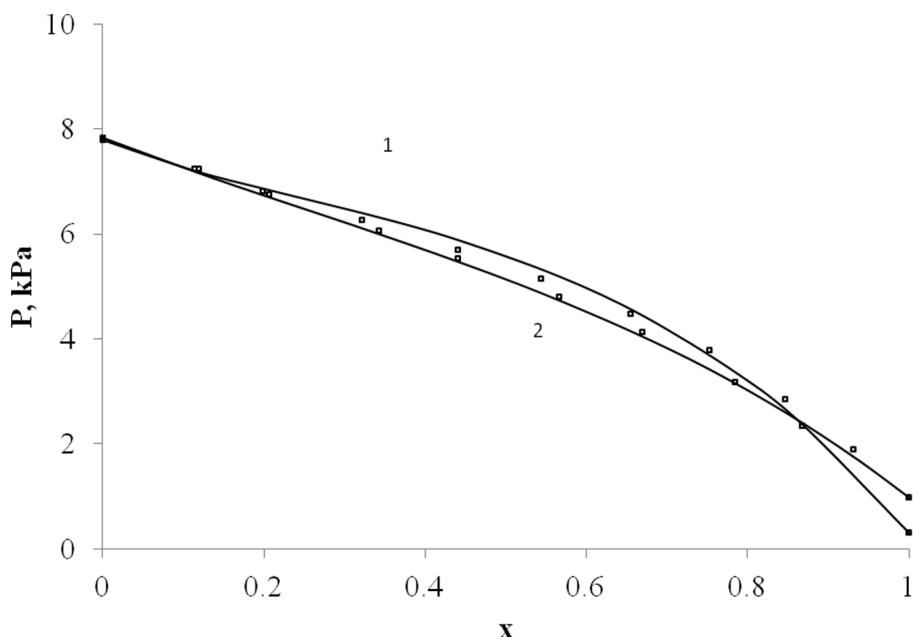


Рис. 4. Давление пара в системах 2-диметиламиноэтиламин (x) — н-гептан (1), 3-диэтиламинопропиламин (x) — н-гептан (2) при температуре 303.15 К. Линиями показаны результаты моделирования при выборе в качестве растворителя алкана

ских систем. Для системы 1,4-диметилпиперазин + циклогексан не удалось добиться удовлетворительных результатов моделирования, что, возможно, связано с энтропийным фактором, который не учитывается математической моделью. Для остальных систем найдены удовлетворительные решения, описывающие давление пара. Результаты моделирования приведены в табл. 3. Несмотря на некоторые различия в оценках констант, полученные данные демонстрируют качественное сходство результатов моделирования по давлению пара и моделирования по энтальпии.

ВЫВОДЫ

Для бинарных смесей неэлектролитов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля, получено уравнение для описания зависи-

мости избыточной мольной энтальпии от состава. В рамках рассматриваемой модели был формализован и проверен метод расчета концентрационной зависимости давления пара по результатам оценок параметров, полученных при моделировании избыточной мольной энтальпии. Полученные решения находятся в хорошем количественном и качественном соответствии с оценками параметров, найденными при моделировании давления пара. Качественный вывод об ассоциированном компоненте в исследованных системах полностью согласуется с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков А. М., Митрофанов М. С., Сергиевский В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т.14. № 2. С. 233—238.

Таблица 3. Результаты моделирования концентрационной зависимости давления пара по избыточной мольной энтальпии в некоторых бинарных системах в предположении об образовании димеров и тримеров первого компонента

Система	T, К	k_2	k_3	$\Delta, \%$	$\sigma, \text{кПа}$
2-диэтиламиноэтиламин + н-гептан [4]	298.15	0.8	0	6.5	0.3
3-диэтиламинопропиламин + н-гептан [5]	303.15	3.1	0.4	5.2	0.3
1,4-диметилпиперазин + н-гептан [6]	303.15	0.6	0.2	9.1	0.4
1,4-диметилпиперазин + циклогексан [6]	303.15	6.1	1.8	41.4	2.9

2. Рудаков А. М., Скоробогатько Д. С., Сергиевский В. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2007. Т. 9. № 2. С. 147—151.

3. Чипига А. Ф., Колков Д. А. // *Фундаментальные исследования*. 2006. № 2. С. 24—26.

4. Khimeche K., Djellouli F., Dahmani A., et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 4972—4977.

5. Khimeche K., Dahmani A, Jose J. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2008. V. 40. P. 777—781.

6. Dahmani A, Jose J., Ait Kaci A. // *Fluid Phase Equilibria*. 1997. V. 134. P. 255—265.

7. Garriga R., Martinez S., Perez P., et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2002. V. 47. P. 322—328.

Рудаков Андрей Минович — к.ф.-мат.н., доцент, НИЯУ МИФИ; тел.: (903) 5739114; e-mail: amrudakov@rambler.ru

Митрофанов Михаил Сергеевич — аспирант НИЯУ МИФИ; тел.: (903) 2497634, e-mail: mitrofanov_mephi@mail.ru

Сергиевский Валерий Владимирович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой, НИЯУ МИФИ; тел.: (916) 3283439, e-mail: vsereg@mail333.com

Rudakov Andrey M. — PhD (Phys.-Math.), associate professor, National Nuclear Research University; tel.: (903) 5739114, e-mail: amrudakov@rambler.ru

Mitrofanov Mikhail S. — postgraduate student, National Nuclear Research University; tel.: (903) 2497634, e-mail: mitrofanov_mephi@mail.ru

Sergievsky Valery V. — grand PhD (Chem.), professor, chief of chair, National Nuclear Research University; tel.: (916) 3283439, e-mail: vsereg@mail333.com

УПОРЯДОЧЕНИЕ В МОС-ГИДРИДНЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Al_xGa_{1-x}As$

© 2012 П. В. Середин¹, Э. П. Домашевская¹, И. Н. Арсентьев², Tatiana Prutskij³

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

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Политехническая ул. 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,

Privada 17 Norte, No 3417, Col San Miguel Hueyotlipan, 72050, Puebla, Pue., Mexico

Поступила в редакцию 20.03.2012 г.

Аннотация. Изучены МОС-гидридные эпитаксиальные гетероструктуры на основе тройных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ состава $x \sim 0.50$. Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии было показано, что возможно образование сверхструктурных фаз упорядочения со стехиометрией $A_{1-\eta}B_{1+\eta}C_2$. Следствием этого является не только изменение кристаллической симметрии нового соединения с кубической на тетрагональную, но и изменение оптических свойств по отношению к неупорядоченному твердому раствору аналогичного состава.

Ключевые слова: твердые растворы, $Al_xGa_{1-x}As$, сверхструктурная фаза.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что актуальность проблемы упорядочения напрямую связана с модификацией фундаментальных свойств полупроводниковых систем, обусловленной понижением симметрии сфалеритной структуры соединений A_3B_5 .

Обзор современной литературы [1—5] дает большое количество разрозненных сообщений о наблюдении спонтанного упорядочения и образования наноразмерных неоднородностей в твердых растворах на основе III-V и возможностях создания фотоэлектрических и оптоэлектронных устройств на основе управляемой самоорганизации, самосборки и сверхструктурирования в эпитаксиальных твердых растворах полупроводников A_3B_5 . Однако хорошо развитые теоретические представления [1, 2] в этих работах зачастую не подкреплены экспериментально, и потому явление возникновения упорядочения в системах твердых растворов для достаточно хорошо согласованных с монокристаллическими подложками GaAs(100) по параметрам решетки твердых растворов, таких как $Al_xGa_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, является актуальным.

Что же особого в этих упорядоченных трехмерных конфигурациях? Оказывается, что некоторые из них имеют уникальное топологическое свойство — они обладают достаточными степеня-

ми свободы в своей структуре, чтобы подстроиться под любую (в частности, «идеальную») длину связи и угол связи. Причина этого состоит в том [1, 2], что определенные упорядоченные трехмерные (3D) атомные конфигурации минимизируют энергию механических напряжений. Упорядоченное расположение атомов соответствует термодинамически стабильной структуре для нескольких атомных слоев, расположенных вблизи поверхности. А далее, при продвижении вглубь пленки термодинамически стабильная структура возвращается либо к двухфазной системе с разделением фаз [3], (если пленка некогерентная) или к упорядоченной структуре халькопирита [4] (если в пленке имеется когерентность). То есть, если причина упорядочения атомов вблизи поверхности имеет термодинамическую природу, ее продвижение внутрь, в толщу пленки управляется кинетикой роста упорядоченной структуры [5].

S. Laref с соавторами [6] впервые на основе метода линеаризованных присоединенных плоских волн рассчитал свойства твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ в виде сверхструктурной фазы $AlGaAs_2$. Расчет выполнен для твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ в виде упорядоченной CuAu-I сверхструктуры, которая имеет такое же расположение анионов в элементарной ячейке, как и структура сфалерита,

но отличается от нее упорядоченным расположением катионов, что, как и в случае сверхструктуры InGaAs_2 -типа (Layered Tetragonal) (см. рис. 1), делает ее тетрагональной по оси c . Авторами [6] показано, что параметр решетки в плоскости роста для сверхструктуры AlGaAs_2 с CuAu-I упорядочением равен $a^{\parallel} = 5.6399 \text{ \AA}$, а в направлении роста $a^{\perp} = 5.6413 \text{ \AA}$.

Электронные свойства твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с упорядочением по типу CuAu-I были теоретически изучены авторами работ [6, 7]. Для расчета электронных свойств использовали метод самосогласованного общего потенциала в приближении линейно-присоединенных плоских волн (ЛППВ) и метод функционала плотности (LDA). На основе представленной в [7] теории изменений электронных свойств упорядоченных полупроводниковых твердых растворов удалось показать, что для таких систем серьезные изменения претерпевают ширины запрещенных зон, величины спин-орбитальных взаимодействий и электронная плотность. Так для сверхрешетки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, упорядоченной по CuAu-I типу в направлении (100), сдвиг для уровня проводимости должен составлять 0.15 эВ. Теоретическое исследование электронной и позитронной зонной структуры тетрагонального соединения AlGaAs_2 , кристаллизующегося в CuAu-I подобную структуру, также было выполнено в работе [6] с использованием расчета, основанного на использовании полного кристаллического

потенциала методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FPLAPW) и методом функционала плотности (LDA). Было показано, что тетрагональный $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ твердый раствор должен быть непрямозонным при малых значениях концентрации и прямозонным при больших значениях концентрации ($x > 0.45$), что связано с изгибом зон и эффектами зонного перемешивания в упорядоченных слоях, состоящих, по сути, из бинарных соединений GaAs (прямозонного полупроводника) и AlAs (непрямозонного полупроводника). Расчеты в [6] показали, что AlGaAs_2 является псевдо-прямозонным. Псевдо-прямозонный полупроводник в данном случае означает, что переход в запрещенной зоне прямой, но номинально соответствует слабому почти запрещенному оптическому переходу для CuAu-I структуры.

Таким образом, можно утверждать, что атомное упорядочение, характерно для трехкомпонентных полупроводниковых составов III—V с составом ($x \sim 0.50$) и дает новые оптические и электрические характеристики по сравнению с неупорядоченными твердыми растворами. Получение упорядоченных твердых растворов на основе соединений A_3B_5 представляет большой практический интерес, поскольку они могут стать базой для создания опто- и нанoeлектроники нового поколения. Поэтому наша статья, продолжающая цикл работ по исследованию упорядочения в МОС-гидридных эпитаксиальных гетероструктурах на основе тройных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученных в области составов $x \sim 0.50$, посвящена экспериментальному изучению свойств сверхструктурных фаз упорядочения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$ (образцы EM1017 и EM135) были получены в Лаборатории Полупроводниковой люминесценции и инжекционных излучателей ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН методом МОС-гидридной эпитаксии с концентрацией атомов в металлической подрешетке $x \sim 0.50$. Эпитаксиальные пленки осаждали на подложках GaAs(100), легированных хромом, с концентрацией носителей $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Сами слои специально не легировались, но фоновая концентрация в них $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Толщина подложки стандартная $\sim 300 \text{ мкм}$. Температура эпитаксии $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Скорость роста около 3 мкм/мин .

Структурное качество гетероструктур и определение параметров решеток твердых растворов проводили с использованием рентгеновской дифракции

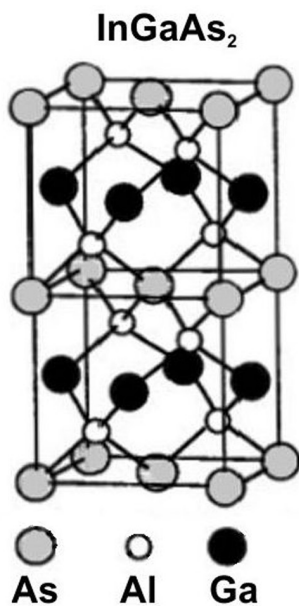


Рис. 1. Кристалло-структурная форма упорядоченного изовалентного полупроводникового твердого раствора по типу InGaAs_2

на дифрактометрах ДРОН 4-07 и ARL'XTRA. ИК-спектры отражения от гетероструктур были получены с использованием ИК-Фурье спектрометра Vertex-70 Bruker. Изучение морфологии поверхности было проведено методом атомно-силовой микроскопии с использованием микроскопа NTEGRA Thermo (NT MDT), концентрации элементов в твердом растворе были уточнены методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки Oxford Instruments к электронному микроскопу JEOL.

Спектры фотолюминесценции были получены от поверхности образцов по стандартной методике на основе монохроматора TRIAX550 и охлаждаемого жидким азотом CCD детектора. Возбуждение спектров фотолюминесценции производили аргоновым лазером с длиной волны 514.5 нм. Для фокусировки на поверхности использовался 10х объектив.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные в наших предыдущих работах [9—13] экспериментальные исследования методами рентгеновской дифракции показали, что рост эпитаксиальных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Ga_xIn_{1-x}P$ на подложках GaAs(100) в области «нестабильности» $x \sim 0.50$ сопровождается образованием нано и микроразмерных неоднородностей в твердом растворе.

Так эпитаксиальная пленка $Al_xGa_{1-x}As$ образца EM135 в отличие от гетероструктуры EM1017 является двухфазной. Основная фаза в обоих образцах это неупорядоченный твердый раствор, а вторая фаза, обнаруженная в образце EM135 — химическое соединение $AlGaAs_2$, представляющее собой

сверхструктуру к решетке сфалерита, с решеткой $InGaAs_2$ -типа (Layered Tetragonal) [9] и [100]-направлением упорядочения по типу CuAu-I. Фаза упорядочения $AlGaAs_2$ имеет параметры решетки $a^{\parallel} = 5.6532 \text{ \AA}$, $c^{\perp} = 2a^{\perp} = 25.646 = 11.292 \text{ \AA}$.

Как уже было отмечено ранее, теоретический расчет параметров решетки упорядоченного твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ в виде упорядоченной CuAu-I сверхструктуры, выполненный в работе [6], показал, что параметр решетки для сверхструктуры $AlGaAs_2$ равен $a \sim 5.640 \text{ \AA}$, что очень близко к значению, полученному нами. Таким образом, нам впервые экспериментально удалось показать правильность теоретических представлений о структуре упорядоченных соединений на основе $Al_xGa_{1-x}As$.

Атомно-силовая микроскопия показала (см. рис. 2 а), что в отличие от статистически однородного по составу твердого растворов $Al_{0.50}Ga_{0.50}As$ образца EM1017, поверхность эпитаксиальной гетероструктуры EM135 со сверхструктурной фазой $AlGaAs_2$ содержит области наноструктурированного рельефа с периодом $\sim 115 \text{ нм}$, кратным параметру $c = 11.292 \text{ \AA}$ слоистой тетрагональной фазы $AlGaAs_2$ (рис. 2 а). Как видно из результатов СЭМ (рис. 2 б), нанобласти, образованные фазой упорядочения $AlGaAs_2$, в свою очередь формируют микрорельеф с периодом 1 мкм.

Как уже было отмечено, возникновение упорядоченного твердого раствора ведет к модификации фундаментальных свойств полупроводниковой системы, в том числе и оптических. На рис. 3 приведены экспериментальные спектры фотолюминесценции гетероструктур EM1017 и EM135 в области 550—640 нм, характерной для люминесценции твердого раствора $Al_{0.50}Ga_{0.50}As$. Разложение

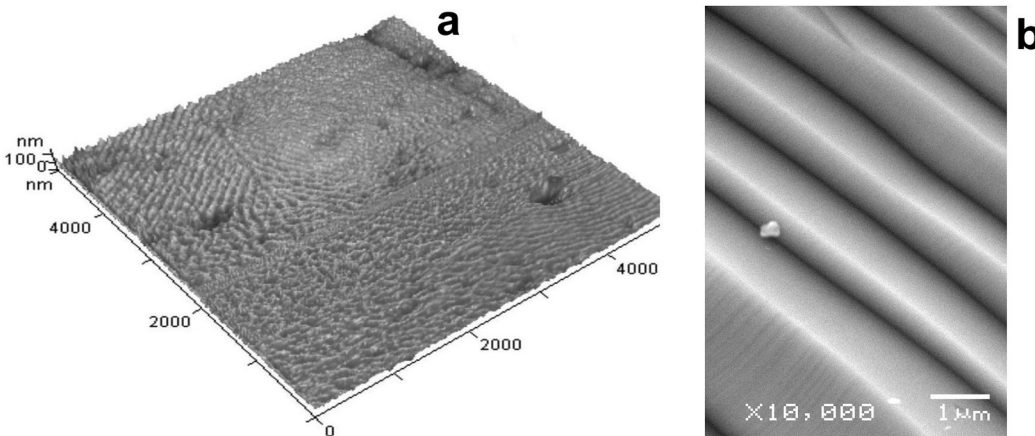


Рис. 2. Морфология поверхности эпитаксиальной гетероструктуры EM135 $Al_{0.50}Ga_{0.50}As/GaAs$ (100). а) АСМ изображение; б) РЭМ изображение

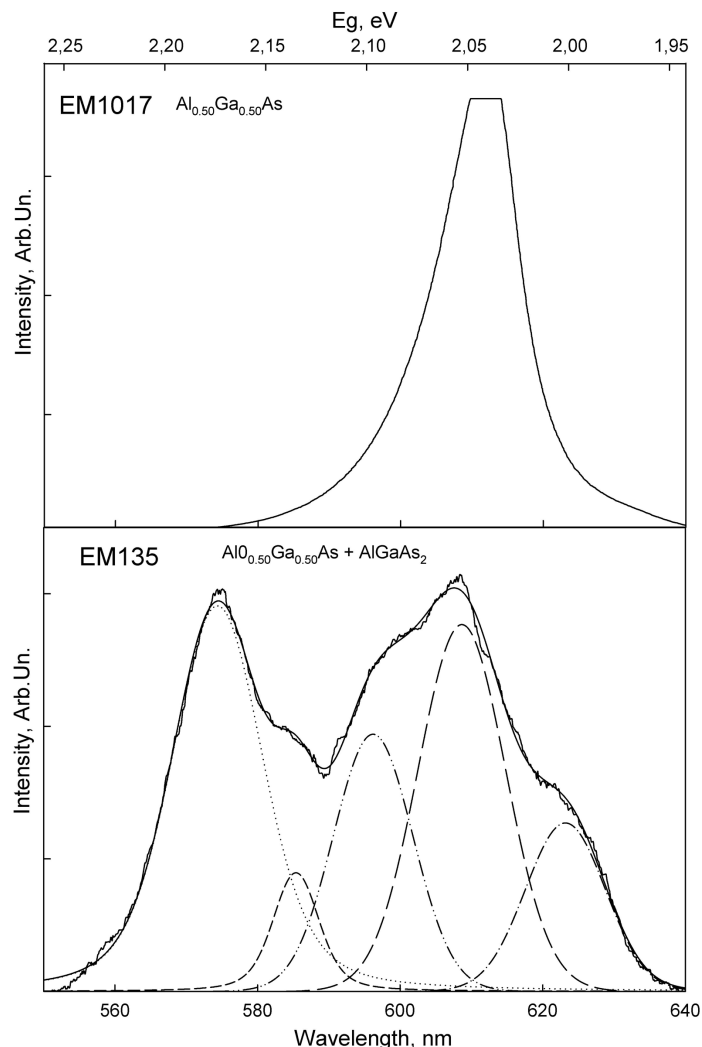


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции гетероструктур $Al_{0.50}Ga_{0.50}As/GaAs(100)$

на компоненты экспериментальных спектров фотолюминесценции этих образцов проводили с применением программного комплекса PeakFit v4.12. При разложении учитывались положение и полуширина экспериментальных пиков. Рассчитанные энергии эмиссионных пиков фотолюминесценции приведены в табл. 1.

Как видно из полученных данных, в спектре образца EM1017 с неупорядоченным твердым раствором присутствует одна полоса фотолюминесценции, соотносимая с эмиссией твердого раствора. Это согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, свидетельствующими об однородности эпитаксиальной пленки. В то же время, спектр образца EM135 с фазой упорядочения имеет сложную форму. Результаты разложения спектра фотолюминесценции образца EM135 показывают, что спектр является суммой пяти эмиссионных

полос. Как видно из полученных результатов, в спектрах обоих образцов присутствует полоса с энергией 2.04 эВ, соответствующая эмиссии от твердого раствора $Al_{0.50}Ga_{0.50}As$ и совпадающая по своему значению с литературными данными [14].

Кроме того, следует отметить, что широкая полоса фотолюминесценции от твердого раствора

Таблице 1. Энергии эмиссионных пиков фотолюминесценции гетероструктур $Al_{0.50}Ga_{0.50}As/GaAs(100)$

Образец	$Al_{0.50}Ga_{0.50}As$, эВ	Дополнительные эмиссионные полосы, эВ	
EM1017	2.03	—	—
EM135	2.00; 2.04; 2.08	2.12	2.17

$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}$ образца EM1017 состоит из трех эмиссионных полос с энергиями 2.00 эВ, 2.04 эВ и 2.08 эВ, одна из которых соответствует составу $x \sim 0.50$ и совпадает с аналогичной полосой для неупорядоченного твердого раствора образца EM1017. Таким образом, сложная структура фотолюминесценции образца EM135 со сверхструктурной фазой в области 590—640 нм может быть объяснена частичным расслоением твердого раствора вблизи $x = 0.50$ в результате спинодального распада на два близких состава с $x = 0.49$ и $x = 0.51$. О такой возможности свидетельствовала большая полуширина линий $K\alpha_{1,2}$ -дублета твердого раствора в этом образце, превосходящая в полтора раза полуширину дублетов от подложки и новой фазы AlGaAs_2 [15—16].

Однако в спектре фотолюминесценции гетероструктуры EM135 присутствуют еще две дополнительные эмиссионные полосы с энергиями 2.11 эВ и 2.17 эВ, причем вторая из них имеет интенсивность, сравнимую с интенсивностью максимума с энергией 2.04 эВ и соотносимого с эмиссией от $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}$. Расчеты, приведенные в теоретической работе [7], показывают, что рассчитанная для сверхструктуры AlGaAs_2 ширина запрещенной зоны для низких температур ($T = 77$ К) составляет $E_g \sim 2.2$ эВ, что согласуется с полученным нами результатом (см. табл. 1) и впервые экспериментально подтверждает теоретические исследования.

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании полученных в работе данных можно говорить о том, что в тройных твердых растворах на основе A_3B_3 при концентрациях в металлической подрешетке $x \sim 0.50$ возможно образование сверхструктурных фаз упорядочения со стехиометрией $\text{A}_{1-\eta}\text{B}_{1+\eta}\text{C}_2$. Следствием этого является не только изменение кристаллической симметрии нового соединения с кубической на тетрагональную, но и изменение оптических свойств по отношению к неупорядоченному твердому раствору аналогичного состава.

Быстрое протекание фазовых переходов в условиях эпитаксиального роста способствует возникновению случайных неоднородностей концентрации частиц, вследствие чего оказывается возможным появление модулированных релаксационных структур (нано и микро доменов рельефа) на основе сверхструктурных фаз, а температура роста эпитаксиальных твердых растворов при возникновении неоднородностей — это решающий фактор, поскольку упорядочение — это процесс, связанный

с поверхностью и происходящий во время эпитаксиального роста.

Важно отметить, что появление фаз упорядочения не нарушает хорошую планарность пленки при минимальных внутренних напряжениях кристаллических решеток.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-736.2011.2, гранта РФФИ 12-02-90700-моб_ст и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Проект 2010-1.3.1-121-018-030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martins J. L., Zunger A. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 1400.
2. Srivastava G. P., Martins J. L., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31 P. 2561.
3. Wei S-H., Ferreira L. G., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 8240.
4. Dandrea R. G., Bernard J. E., Wei S-H., et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 36.
5. Zunger A. // MRS-IRS bulletin/ July 1997. <http://www.sst.nrel.gov/images/mrs97>
6. Laref S., Mec-abih S., Abbar B., et al // Physica B. 2007. V. 396. P. 169—176.
7. Wei Su-Huai, Zunger A. // Phys.Rev. B. 1989-1. V. 39. № 5.
8. Ahrenkiel S. P., Jones K. M., Matson R. J., et al. // Presented at the Materials Research Society. 1999. Fall Meeting Boston, Massachusetts.
9. Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Lukin A. N., et al. // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 8. №. 4. P. 828—832.
10. Seredin П. В. и др. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 8. С. 1137—1141.
11. Seredin П. В. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 3. С. 46—52.
12. Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Dolgoplova É. A., et al. // Semiconductors. 2005. Т. 39. № 3. С. 336—342.
13. Seredin P. V., Domashevskaya E. P., Lukin A. N., et al. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. С. 1072.
14. Goldberg Yu. A. Handbook Series on Semiconductor Parameters. / Ed. by M. Levinshstein, S. Rumyantsev and M. Shur. World Scientific. London, 1999. V. 2. P. 1.
15. Домашевская Э. П., Середин П. В., Битюцкая Л. А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 2. С. 62—65.
16. Seredin P. V., Domashevskaya E. P., Lukin A. N., et al. // Semiconductors. 2008. Т. 42. № 9. С. 1055—1061.

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

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-мат.н., профессор, заведующая кафедрой ФТТ и НС Воронежского государственного университета; 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

Tatiana Prutskij — доктор наук, Университет Пуэбла, Мексика; e-mail: prutskiy@yahoo.com

Seredin Pavel V. — PhD (Phys.-Math.), senior staff scientist of Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, chief of Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

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

Tatiana Prutskij — grand PhD (Phys.-Math.), Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Mexico; e-mail: prutskiy@yahoo.com

О ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

© 2012 В. Н. Целуйкин, О. А. Канафьева, О. Г. Неверная

Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина,
пл. Свободы 17, 413100 Саратовская обл., Энгельс, Россия

Поступила в редакцию: 24.02.2012 г.

Аннотация. Получены устойчивые водные дисперсии фуллерена C₆₀, не содержащие органических растворителей. Обнаружен сольватохромный эффект при добавлении растворов C₆₀ в CCl₄ к смеси вода—ацетон.

Ключевые слова: фуллерен C₆₀, коллоидная дисперсия, сольватохромный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерен C₆₀ является первой растворимой модификацией углерода. Он обладает заметной растворимостью в целом ряде органических растворителей [1, 2]. В воде частицы C₆₀ нерастворимы, однако существуют методы получения водных дисперсий фуллеренов [3—8]. В растворах C₆₀ формируются молекулярные кластеры [1] и указанные методики основаны на смешивании органического раствора фуллерена с водой и дальнейшем переводе фуллереновых кластеров в водную среду различными способами (последовательная замена гидрофобного растворителя более гидрофильным, окисление аниона C₆₀⁻, ультразвуковая обработка и др.). При этом главной проблемой является удаление органических растворителей. Формулу частиц в данных дисперсиях можно представить следующим образом:

$$(n[C_{60}] \times M)mH_2O,$$

где M — молекула органического растворителя.

Таким образом, фуллерен C₆₀ образует с органическими молекулами донорно-акцепторные комплексы, которые препятствуют формированию в объеме растворов типичных кристаллических структур фуллеренов и диспергированные в них частицы подобны кристаллосольватам [9].

Цель настоящей работы — получить водные дисперсии фуллерена C₆₀, не содержащие органических растворителей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали фуллерен C₆₀ — продукт компании Merck (99.5%) и додецилсульфат натрия

квалификации «хч». Хлорбензол и четыреххлористый углерод осушали над P₂O₅, а затем перегоняли. Ацетон обезвоживали над CaCl₂ и очищали посредством ректификационной перегонки.

Электронные спектры растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-26 с использованием кварцевых кювет ($l = 1$ см). В кювету сравнения помещали растворитель. Показатель преломления определяли с помощью рефрактометра УРЛ (модель 1). Все измерения проводились при температуре 20 ± 2 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Готовили смеси вода — ацетон (1:3) с добавками стабилизатора — додецилсульфата натрия (5—20 ммоль/л). К каждой смеси медленно при капывали раствор фуллерена C₆₀ в C₆H₅Cl (2.2 мг/мл) или CCl₄ (1 мг/мл). При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке получается гомогенный раствор желтого цвета. Затем под слабым вакуумом и при интенсивном перемешивании из раствора отгоняли растворители. Первая фракция содержала преимущественно ацетон. Азеотропная смесь органического растворителя (хлорбензола или четыреххлористого углерода) и воды образует вторую фракцию. Постепенно в процессе отгонки азеотропа фуллерен диспергируется в воде. При дальнейшей перегонке отделяется вода (показатель преломления $n = 1,3330$ при 20° С). Таким способом были получены дисперсии с содержанием C₆₀ 0.01—0.20 г/л, цвет которых при увеличении концентрации фуллерена меняется от желтоватого до коричневого. При разбавлении до 5×10^{-3} г/л и меньше дисперсии становятся светлыми и прозрачными.

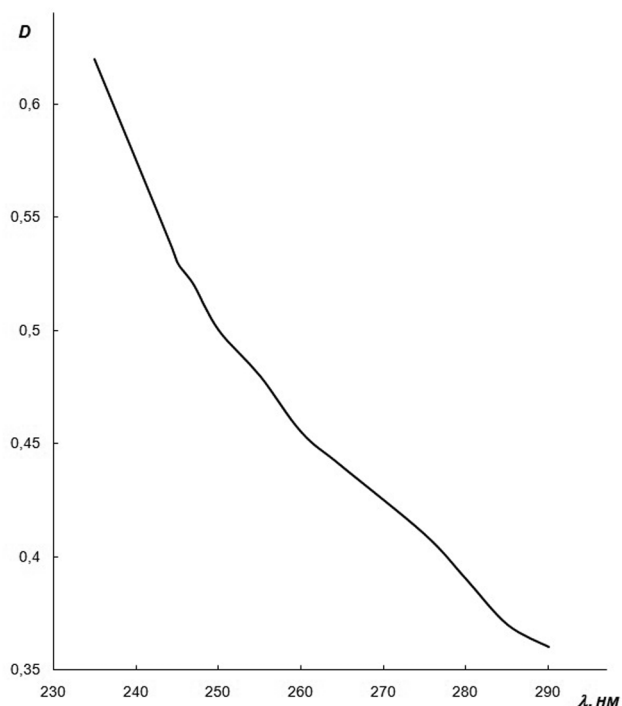


Рис. 1. УФ-спектр водной дисперсии фуллерена C₆₀ (концентрация $3 \cdot 10^{-3}$ г/л)

Отсутствие пика в УФ спектре дисперсии C₆₀ в воде (рис. 1) при длине волны $\lambda = 264$ нм, характерного для хлорбензола [10], указывает на его удаление из раствора. Следует отметить достаточно высокую устойчивость полученных дисперсий. Коагуляции не наблюдалось, по меньшей мере, в течение месяца.

Средний размер частиц в водной дисперсии C₆₀ рассчитывали по методу спектра мутности в соответствии с формулой [11]:

$$r_{\text{ср}} = \frac{\lambda_{\text{ср}} \alpha}{2\pi \mu_0},$$

где $\lambda_{\text{ср}}$ — среднегеометрическая длина волны использованного оптического диапазона; μ_0 — показатель преломления дисперсионной среды; α — коэффициент, зависящий от показателя n $\left(n = - \frac{\Delta \lg D}{\Delta \lg \lambda} \right)$.

Средний размер коллоидных частиц, стабилизированных додецилсульфатом натрия, составляет 24 нм.

Если к смеси вода — ацетон (1:3) без добавки стабилизатора медленно прикапывать раствор фуллерена C₆₀ в CCl₄ при интенсивном перемешивании, также образуется гомогенный раствор желтого цвета (исходный раствор C₆₀ в четыреххлористом углероде имеет фиолетовую окраску). При указанном изменении состава растворителя резко изменяется характер оптического спектра, т.е. проявляется сольватохромный эффект. В электронных спектрах раствора C₆₀ в четыреххлористом углероде наблюдаются особенности в областях $\lambda = 400$ —430 нм и 490—580 нм, тогда как в системе CCl₄ — вода — ацетон возникает сильная полоса поглощения во всем изученном диапазоне длин волн (рис. 2). Сольватохромизм в системе C₆H₅Cl — вода — ацетон был обнаружен ранее [12].

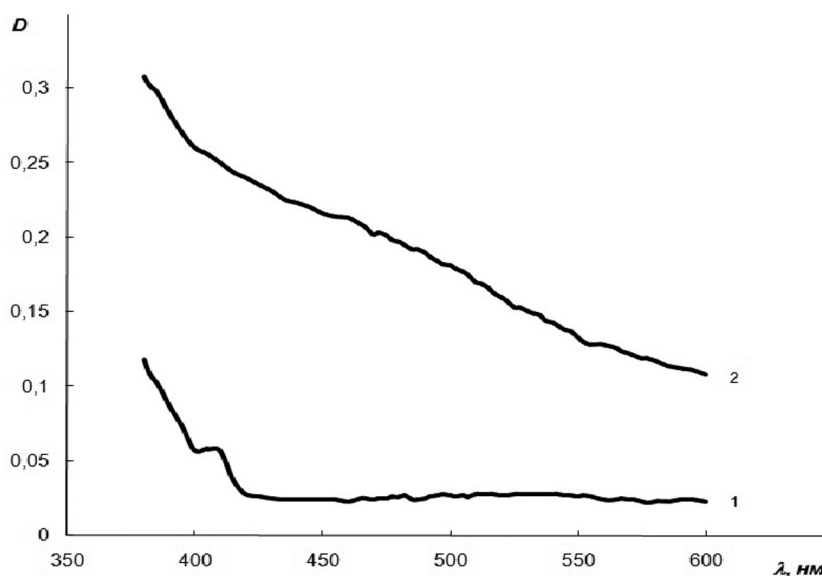


Рис. 2. Электронные спектры фуллерена C₆₀, растворенного в CCl₄ (1) и в смеси CCl₄ — вода — ацетон (2) (концентрация фуллерена $1,15 \cdot 10^{-2}$ г/л)

Причиной сольватохромизма является тенденция фуллеренов к агрегации: изменение состава растворителя ведет к укрупнению кластеров [1]. В процессе отгонки растворителей из раствора, приготовленного без добавки стабилизатора, устойчивой дисперсии не образуется, происходит коагуляция фуллерена. Стабилизирующее действие молекул додецилсульфата натрия проявляется, очевидно, в том, что они адсорбируются на поверхности кластеров C_{60} углеводородными радикалами, а их полярные группы образуют внешний слой и препятствуют коагуляции. В водном растворе будет происходить диссоциация полярных групп и строение дисперсной частицы фуллерена, стабилизированной додецилсульфатом натрия, можно представить следующим образом:



Таким образом, получены устойчивые водные дисперсии фуллерена C_{60} , не содержащие органических растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Ожунь М. В.* // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
2. *Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. и др.* Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
3. *Scrivens W. A., Tour J. M., Creek K. E., et al.* // J. of American Chemical Society. 1994. V. 116. P. 4517.
4. *Wei X., Wu M., Qi L., et al.* // J. of Chemical Society. Perkin Transactions 2. 1997. № 7. P. 1389.
5. *Deguchi S., Alargova R. G., Tsujii K.* // Langmuir. 2001. V. 17. № 9. P. 6013.
6. *Sayes C. M., Fortner J. D., Guo W., et al.* // Nano Letters. 2004. V. 4. № 10. P. 1881.
7. *Fortner J. D., Lyon D. Y., Sayes S. M., et al.* // Environmental Science and Technology. 2005. V. 39. № 12. P. 4309.
8. *Белоусов В. П., Белоусова И. М., Крисько А.В. и др.* // Журнал общей химии. 2006. Т. 76. № 2. С. 265.
9. *Andrievsky G. V., Klochkov V. K., Derevyanchenko L. I.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2005. V. 13. № 4. P. 363.
10. *Свердлова О. В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
11. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1977. 176 с.
12. *Целуйкин В. Н., Канафьева О. А.* // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 3—4. С. 108.

Целуйкин Виталий Николаевич — д.т.н., профессор кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.; e-mail: tseluikin@mail.ru

Канафьева Ольга Александровна — студентка 5 курса, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.

Неверная Ольга Геннадьевна — к.х.н., доцент кафедры Физическая и органическая химия, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Tseluikin Vitalii N. — grand PhD (Eng.), professor of Physical and Organic Chemistry chair, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: tseluikin@mail.ru

Kanaf'eva Olga A. — 5th-year student, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

Nevernaya Olga G. — PhD (Chem.), associate professor of Physical and Organic Chemistry chair Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University