

ИЗУЧЕНИЕ УВЛАЖНЕННОГО МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННОГО СИЛИКАТА МСМ-41 МЕТОДОМ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2011 Г. С. Бордонский, А. О. Орлов

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, ул. Бутина 26, а/я 147, 672000 Чита, Россия

Поступила в редакцию: 22.07.2010 г.

Аннотация. Выполнены диэлектрические измерения мезоструктурированного силиката МСМ-41 с диаметром пор 3,5 нм при увлажнении, близком к максимальному. Измерения выполнялись с использованием метода диэлектрической спектроскопии в интервале частот 25 Гц — 1 МГц и при охлаждении образца от 23 до -70 °С. При температуре около -40 °С наблюдали фазовый переход. Предполагается, что вода в порах выше точки фазового перехода находится в жидкокристаллическом состоянии. Ниже температуры фазового перехода наблюдали появление двух фаз, одна из которых — сегнетоэлектрическая.

Ключевые слова: мезоструктуры, МСМ-41, диэлектрическая спектроскопия, фазовый переход.

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические измерения широко используются при изучении физико-химических свойств разнообразных сред из-за их простоты и информативности. Например, метод диэлектрической спектроскопии (с использованием многих частот в широком интервале) успешно применяется при изучении композиционных материалов [1], в том числе, содержащих мезоструктуры [2]. В частности, в ряде работ исследованы синтезированные мезопористые силикаты, такие как SBA-15 и МСМ-41, имеющие упорядоченную систему цилиндрических пор и малый разброс значений их размеров [3]. Данные материалы представляют собой твердое тело, состоящее из полимеризованного диоксида кремния. Структура материала имеет вид пористой сети, которая упорядочена в двух направлениях и имеет форму пчелиных сот с размерами отдельной ячейки от 0,5 до 10 нм. Особым свойством данных силикатов является огромная поверхность, достигающая 1500 м²/г.

Для нанопористой среды важным аспектом является знание не только их сорбирующих воду свойств, а также фазового состояния воды в порах. Особенностью поведения воды в нанопористых средах является размытость фазового перехода вода — лед, т. е. замерзание воды происходит не при определенной температуре, а в некотором ее интервале, определяемом размерами, химическими

особенностями пор и степенью их заполнения. В результате переходы оказываются существенно сглаженными, имеющими значительный температурный гистерезис при циклических изменениях температуры. Из-за отсутствия резких скачков диэлектрической проницаемости регистрация фазового перехода для нанопористых увлажненных сред оказывается затрудненной. Кроме того, вода в нанопорах имеет существенно пониженную температуру фазового перехода жидкой воды в лед в зависимости от диаметра пор.

В ряде работ были исследованы особенности фазовых переходов воды в мезопористых силикатах с использованием как диэлектрических измерений, метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), так и методов дифракции рентгеновских лучей и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [4—8]. При этом были выявлены существенные отличия релаксации диполей воды и ее структуры в нанопорах от случая для объемной воды. Например, в [2] наблюдали неаррениусовское поведение времени релаксации диполей — графики зависимостей имели «седлообразную» форму. В работе [6] наблюдали существенное отличие данных ДСК и ЯМР при нагревании предварительно охлажденных образцов нанопористых силикатов. После возникновения фазового перехода льда в жидкость при некоторой температуре, определенной методом ДСК, сигнал ЯМР показывал суще-

ствование кристаллической структуры в достаточно широком интервале температур при последующем нагревании. В работе [6] это различие составляло $5 \div 10$ К, а по данным [8] различие для воды в среде с диаметром пор 3,5 нм достигало 30 К. Причем переход по данным ЯМР оказывался растянутым на интервал ~ 20 К [6]. Эффект существования льдоподобных структур после таяния льда отмечается в [5]. В [7] высказывается предположение о возникновении в порах малого диаметра фазового перехода нового типа, поскольку для объемной воды нельзя достичь переохлаждения превышающего 40 °С.

В работе [9] методами молекулярной динамики исследована зависимость температуры фазового перехода воды между двумя гидрофобными пластинами от толщины прослойки. Для возникшего льда неожиданно оказалось, что температура фазового перехода существенно превысила температуру фазового перехода объемной воды. Расчеты дали значение 310 К (37 °С).

Ввиду того, что существуют вопросы фазового состояния воды в нанопорах, представляется необходимым дальнейшее изучение возможностей диэлектрической спектроскопии для интерпретации физических процессов в увлажненных мезопористых средах. С этой целью нами исследован мезоструктурированный силикат МСМ-41 в интервале температур от 23 до -70 °С в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц по методике диэлектрической спектроскопии, связанной с анализом диаграмм Арганда [10].

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

1. СВОЙСТВА ИЗУЧАЕМОГО МАТЕРИАЛА

МСМ-41 был синтезирован в Институте химии и химической технологии СО РАН [3]. Материал характеризуется двухмерным гексагональным расположением пор одинакового диаметра ($3,5$ нм) и формы, удельным внутренним объемом $0,8$ см³/г и удельной внутренней поверхностью пор около 1100 м²/г.

Известно, что температура таяния льда в порах ниже, чем для объемного льда на значение $\Delta T_m = c/(R - t)$, здесь R — радиус пор; (модифицированное уравнение Гиббса-Томсона) [4]. Для МСМ-41 экспериментально определено: $c \approx 52(K \cdot \text{нм})$, $t \approx 0,38$ нм — характеризует слой незамерзающей воды на поверхности пор. Для изучаемого в данной работе МСМ-41 с радиусом пор $1,75$ нм ΔT_m при их полном заполнении водой

составило значение около 38 °С, т.е. температура фазового перехода равна: -38 °С. Интересно отметить, что для пор с малыми размерами вода замерзает в кубический лед или смесь льдов Ih и Ic [5], если имеет место полное заполнение. При неполном заполнении образуется лед Ih .

Следует также отметить, что для мезопористых увлажненных материалов наблюдается гистерезис температур замерзания и таяния, который определяется размером пор. Для МСМ-41 при диаметре пор 3 нм гистерезис практически отсутствует [4].

В настоящей работе МСМ-41 был увлажнен до значения весовой влажности 72% , что соответствовало 90% заполнению порового пространства. При таком увлажнении предполагается, что вода находится в порах, и ее заметное количество отсутствует в пространстве между гранулами. Такое состояние упрощает анализ результатов диэлектрических измерений.

2. ПАРАМЕТРЫ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Измерения электрических параметров среды были выполнены на 15 частотах в диапазоне от 25 Гц до 1 МГц. Эксперимент показал, что использование большего числа частот в этом интервале не дает существенного изменения вида получаемых графических зависимостей. Шаг по температуре выбран равным 5 °С. Такой шаг позволяет достаточно быстро проводить измерения в широком интервале температур и, в то же время, уверенно выявить характерные температуры изменения электрических свойств среды. После их определения можно выполнить более точные температурные измерения в определенных температурных интервалах. Схема измерительной установки приведена на рис. 1.

Исследуемый образец в виде порошка с размерами гранул $\sim 0,01$ мм помещался в емкостную ячейку — 1, с размерами электродов 30×30 мм² и расстоянием между обкладками 4 мм. Ячейка размещалась в камере — 2, и подключалась к измерителю RCL E7-20 (производства ОАО МНИПИ, Беларусь) — 3. Точность измерения импедансов ячейки: $0,5\%$. Амплитуда пробного переменного напряжения, подаваемого на ячейку, составляла 1 В. В камеру с целью охлаждения подавались холодные пары азота из сосуда Дьюара — 6 с применением электрического испарителя, питаемого от системы регулирования температуры. Температура исследуемой среды измерялась термопарой — 4, точность ее измерения не хуже $0,1$ °С. Точность

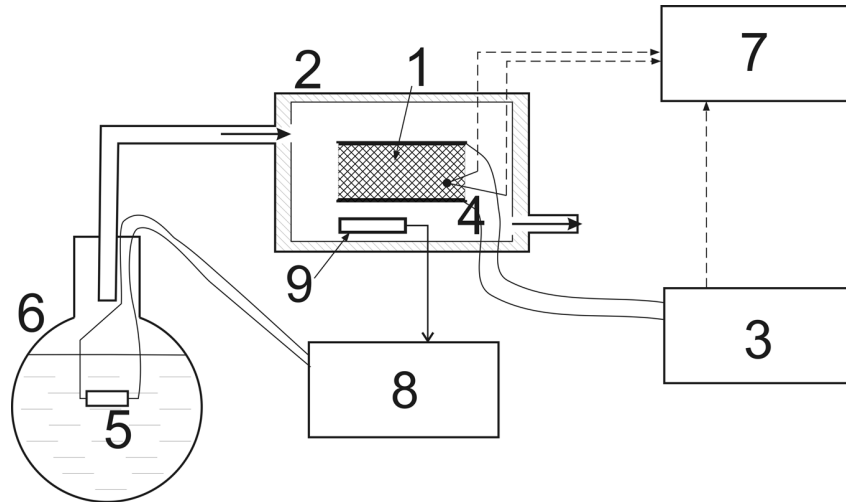


Рис. 1. Схема измерительной установки для изучения диэлектрических параметров увлажненных пористых сред. 1 — емкостная ячейка; 2 — термокамера; 3 — измеритель RCL; 4 — термопара; 5 — резистор испаритель; 6 — сосуд Дьюара с жидким азотом; 7 — система сбора информации Agilent; 8 — система регулирования температуры; 9 — датчик температуры системы регулирования

поддержания температуры системы терморегулирования ~ 1 °С. Данные регистрировались при помощи системы сбора информации Agilent.

3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

При измерениях результаты представлялись в виде импеданса ячейки (Z) в зависимости от частоты при фиксированной температуре среды.

Анализ данных проводили с использованием диаграмм Арганда, на которых в параметрическом виде (параметром является частота тока в ячейке) представляется связь между активной $Re(Z)$ и реактивной $Im(Z)$ частями импеданса цепи. Известно, что параллельно включенные резистор с сопротивлением R_1 и конденсатор с емкостью C_1 на диаграмме импедансов дают полуокружности —

рис. 2а [10]. Из точки максимума $Im(Z)$ находят значение емкости по соответствующей частоте и значению мнимой части импеданса. Из значений R_1 и C_1 определяется действительная ϵ' и мнимая часть ϵ'' относительной диэлектрической проницаемости среды на частоте максимума $Im(Z)$, если известна емкость пустой ячейки. Также определяется постоянная времени $\tau_1 = R_1 C_1$, равная времени релаксации диполей среды τ . Из зависимости времени релаксации от обратной температуры определяется характер релаксации и энергия активации E , определяемые из: $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ [11], где τ_0 — константа, k — постоянная Больцмана, T — температура по абсолютной шкале. Так как в среде (силикате) имели один вид включений (вода) предполагали существование одного экстремума на

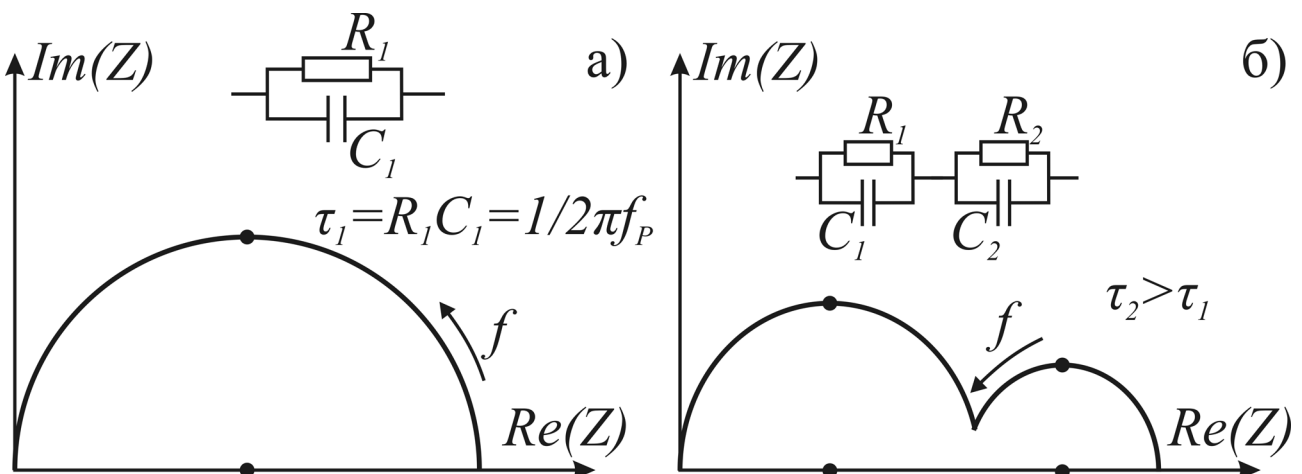


Рис. 2. Диаграммы Арганда для: а — параллельной RC цепочки; б — двух последовательно включенных RC цепочек. Стрелкой отмечен рост частоты

диаграмме Арганда, определяемого релаксацией Максвелла — Вагнера. В низкочастотной области на диаграмме ожидали появление ветви из-за влияния двойного электрического слоя с большой емкостью на границе среда — измерительные электроды.

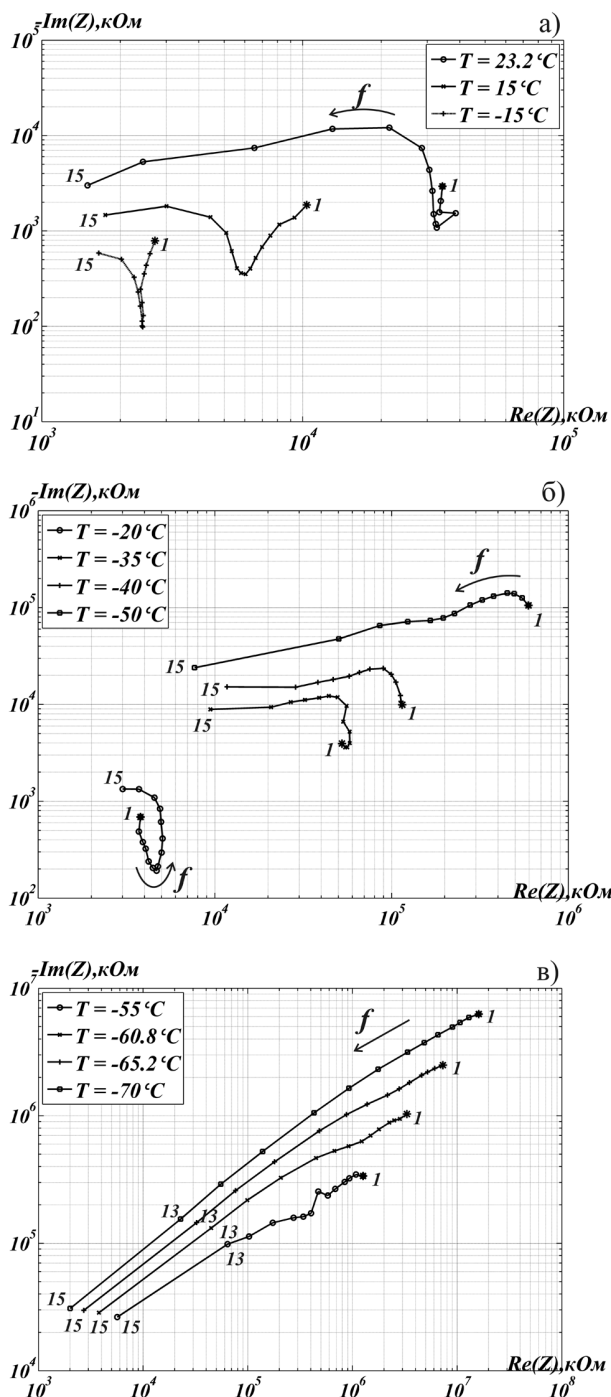


Рис. 3. Диаграммы связи действительной и мнимой частей импеданса измерительной ячейки при различных температурах: а — +23 °С, +15 °С, -15 °С; б — -20 °С, -35 °С, -40 °С, -50 °С; в — -55 °С, -61 °С, -65 °С, -70 °С. Масштаб по обоим осям логарифмический

Таким образом, эквивалентная схема измерительной ячейки представлялась схемой — рис. 2б, где R_1 и C_1 характеризуют увлажненный МСМ-41, а R_2 и C_2 — емкость и сопротивление двойного электрического слоя на границе среда — электроды.

Предполагали также, что выбранный частотный диапазон от 25 Гц до 1 МГц окажется достаточным для нахождения свойств среды из-за того, что время релаксации Максвелла — Вагнера имеет существенно большие значения по сравнению со временем релаксации воды в исследуемом интервале температур ($\tau \sim 10^{-11} \div 10^{-8}$ с), а также вследствие влияния стенок пор. Например, в [12] для сильно увлажненных биологических тканей эффективные частоты релаксации находились в интервале 10^2 — 10^6 Гц.

Однако, если среда, заполняющая конденсаторы, обладает дисперсией, то их емкость будет зависеть от частоты, что приведет к отклонению диаграмм Арганда от вида, представленного на рис. 2. Такой эффект возникает, если период колебаний сигналов, на которых производится измерение ($1/f$, где f — частота колебаний) сравним со временем релаксации среды. Это необходимо учитывать при анализе результатов измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения $Im(Z)$ и $Re(Z)$ в зависимости от температуры увлажненного МСМ-41 выполнены на 15 частотах: 1 — 25 Гц; 2 — 60 Гц; 3 — 120 Гц; 4 — 200 Гц; 5 — 500 Гц; 6 — 1 кГц; 7 — 2 кГц; 8 — 5 кГц; 9 — 10 кГц; 10 — 20 кГц; 11 — 50 кГц; 12 — 100 кГц; 13 — 200 кГц; 14 — 500 кГц; 15 — 1 МГц.

Диаграммы Арганда для импедансов приведены на рис. 3а, б, в для некоторых температур в интервале от 23,2 до -70 °С. Для приведения диаграмм на одном рисунке использованы логарифмические масштабы по обоим осям. Для качественного и количественного анализа результатов диаграммы построены в линейном масштабе по осям, некоторые из них приведены на рис. 4а, б, в. Цифры на графиках соответствуют значениям частот, на которых выполнялись измерения.

Как следует из графиков, при более высоких температурах наблюдается два релаксационных процесса, причем по мере понижения температуры характеристики этих процессов немонотонно изменяются. Графики, представленные в линейном масштабе, можно аппроксимировать окружностями с центрами, лежащими ниже оси абсцисс ($Re(Z)$), что соответствует зависимостям для распределен-

ного времени релаксации возле некоторого значения τ_0 . При этом зависимости для импедансов, эквивалентные диаграммам Коул — Коула для диэлектрических проницаемостей, будут иметь представление вида Коула — Девидсона [11]: $Z \sim 1/[1+(i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]$, где α — характеризует распределение времен релаксации. Для единственного значения времени релаксации $\alpha = 0$. Найденное из экспериментальных данных значение α изменялось в пределах от 0,17 (при +23 °С) до 0,28 (при -25 °С) и 0,56 (при -50 °С), что указывает на рост неомогенности среды при ее охлаждении.

Диаграммы для положительных температур можно аппроксимировать окружностями, проходящими вблизи начала координат (рис. 4а). Для отрицательных температур до -40 °С диаграммы усложнены (рис. 4б), например, при -25 °С ветвь, связанная с релаксацией воды, сдвинута вправо вдоль оси $Re(Z)$; этот эффект наблюдается для температуры ниже -10 °С. Вблизи -15 °С эта ветвь стремится к вертикальной линии, что указывает на рост R_2 . Если эту ветвь отождествить с двойным электрическим слоем, то данный результат означает исчезновение в слое проводимости. При понижении температуры до -(20÷25) °С ветвь двойного слоя переходит в левую часть диаграммы. При этом эквивалентную схему цепи можно приближенно представить в виде цепи, показанной на вставке (рис. 4б). Для такой схемы сопротивление R_3 зависит от частоты измерительного сигнала. Изменение эквивалентной схемы можно объяснить появлением льда в двойном электрическом слое. Из рис. 3б следует, что в интервале -(35÷40) °С правая низкочастотная ветвь диаграммы исчезает.

Из рис. 4в следует, что при температурах ниже -40 °С в более высокочастотной части диаграммы появляется дополнительная область релаксации. По экстремальным точкам $Im(Z)$ были определены времена релаксации для двух областей. Их значение в виде логарифма ($\lg\tau$) от обратной температуры ($1/T$) приведены на рис. 5. Зависимость имеет три особенности: первая — существование неарениусовской области релаксации, которая простирается от +23 до -10 °С, вторая — наличие точки изменения наклона графика, аппроксимируемого прямыми линиями, при -40 °С, и третья — наличие двух времени релаксации при температуре ниже -40 °С. Таким образом, на рис. 5 можно выделить три области в исследуемом интервале температур: 1) от 23 до -(10÷15) °С; 2) от -15 до -40 °С и 3) от -40 до -70 °С; они отмечены отрезками в верхней части рисунка.

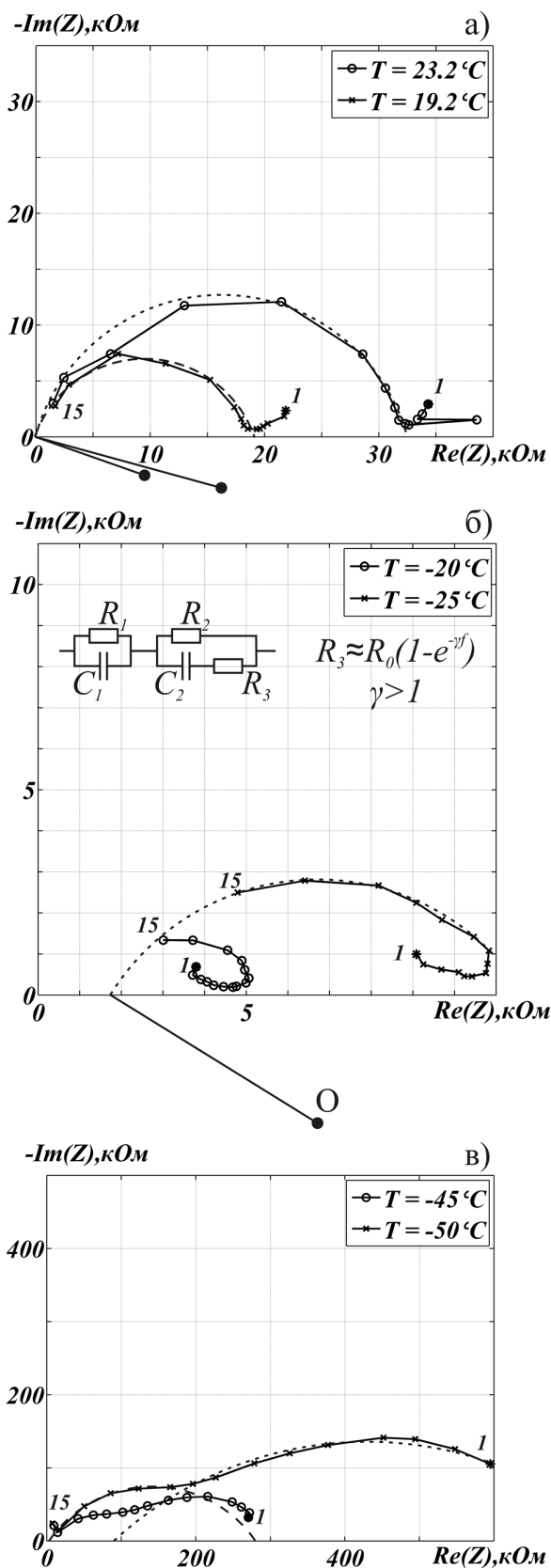


Рис. 4. Диаграммы связи действительной и мнимой частей импеданса измерительной ячейки при различных температурах: а — +23 °С, +19 °С; б — -20 °С, -25 °С; в — -45 °С, -50 °С. Масштаб по обеим осям линейный

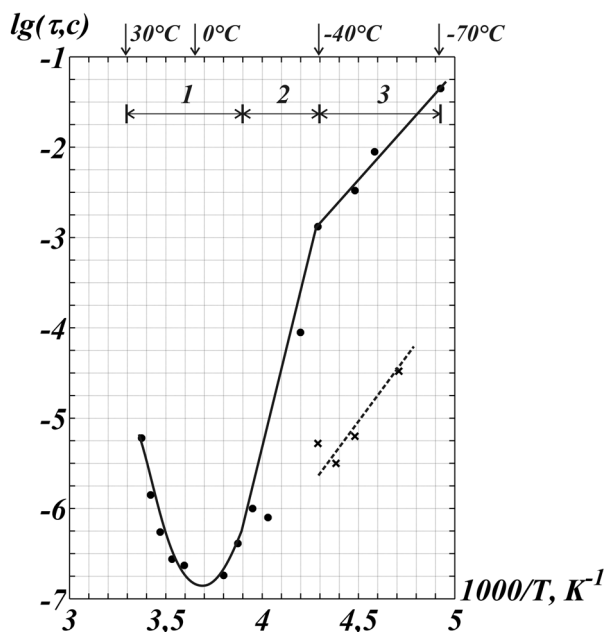


Рис. 5. Зависимость $\lg \tau$ от обратной температуры в градусах Кельвина. Штриховая линия соответствует дополнительному процессу релаксации, возникшему при охлаждении среды ниже -40°C

Для 2 и 3 областей температур можно определить энергию активации диполей воды при их вращении во внешнем поле через производную $\partial(\lg \tau) / \partial(1/T) = E/k$. Из найденных зависимостей $\lg \tau$ (рис. 5) энергия активации для 2 области $E_2 = 0,56$ эВ, а для третьей $E_3 = 0,21$ эВ и $E_4 = 0,23$ эВ (с погрешностью $\pm 0,02$ эВ), где E_4 относится к зависимости с меньшими временами релаксации.

Из известного значения электрической емкости пустой ячейки (C_0 , равной 0,7 пФ) и найденных значений емкости (C_i) через мнимую часть импеданса и частоту в экстремальных точках диаграмм были вычислены значения действительной части относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon' = C_i / C_0$. Результаты вычислений представлены на рис. 6.

Поскольку значение диэлектрической проницаемости находилось вблизи частоты релаксации увлажненного МСМ-41, то это значение должно быть приблизительно в два раза меньше значения статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , согласно теории релаксационной поляризации. Однако из-за эффекта Максвелла — Вагнера значение эффективной действительной части относительной диэлектрической проницаемости ϵ'_{eff} может быть, в ряде случаев, выше каждого значения диэлектрической проницаемости отдельных компонент [11]: ϵ' (силиката) ~ 2 и ϵ' (льда, воды) ~ 100 .

Из-за хаотического расположения гранул с порами можно ожидать нивелировки эффекта формы включений и близости ϵ'_{eff} и ϵ' (льда, воды) при высокой увлажненности среды.

В настоящей работе не ставилась задача точного вычисления ϵ'_{eff} по исходным значениям параметров компонент, так как свойства воды в нанопорах могут изменяться из-за эффектов взаимодействия молекул воды со стенками пор. В этом случае в порах могут возникать неавтономные фазы с резко отличными электрическими свойствами, которые отсутствуют у отдельных компонент.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе результатов использована априорная информация, полученная прямыми методами измерений (ДСК), о температуре фазового перехода при таянии и отсутствии гистерезиса в цикле заморозание-таяние для пор исследуемого МСМ-41 (3,5 нм), представленная в работах [4, 5]. Температура фазового перехода для данного случая близка к -38°C .

Прежде всего, обращают на себя внимание немономонные зависимости $\lg \tau$ и ϵ' от температуры. В области температур от $+23$ до -15°C наблюдается неаррениусовская зависимость τ от $1/T$ (рис. 5). В этой области температур найденное время релаксации порядка $10^{-5} \div 10^{-7}$ с, что значительно превышает времена релаксации свободной воды (10^{-11} с). Причем время релаксации в логарифмическом масштабе от $1/T$ носит явно выраженный нелинейный характер. Как отмечалось, аналогичная «седлообразная» зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ обнаружена в работе [2]. Причем минимум τ

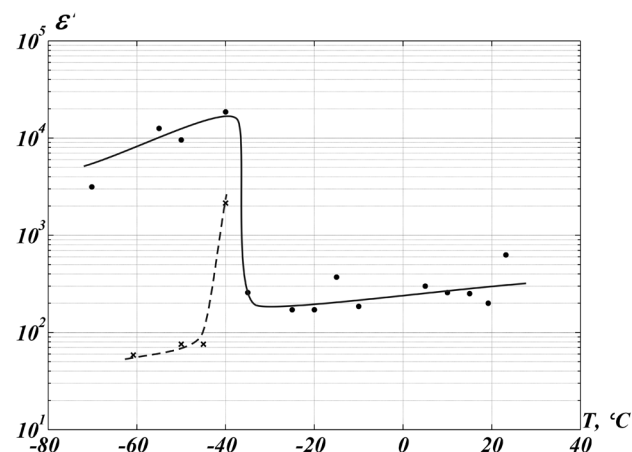


Рис. 6. Зависимость ϵ' от температуры образца. Изменения в каждой точке на частоте релаксации. Штриховая линия соответствует льду, образовавшемуся при низких температурах

наблюдали при температуре 273 К для материала Al SBA-15, что, практически совпадает с результатами, представленными на рис. 5. Для объяснения эффекта в [2] привлекали представления работы [13] об изменении времени релаксации из-за изменения концентрации дефектов от температуры:

$$\tau = \tau_{\infty} \exp[(E/kT) + C_k \exp(-H_d/kT)],$$

где H_d — энергия образования дефектов, C_k — константа. Усложненное выражение для τ приводит к росту времени релаксации, что и наблюдается экспериментально. Однако, возможно, что в случае пор малого диаметра необходимо учитывать квантовомеханические явления. Например, в [14] показано, что учет туннелирования протонов через активационный барьер может играть существенную роль и до температур ~ 0 °С. Это связывается с малой шириной барьера. Температура, ниже которой превалирует туннелирование протонов, в [14] оценена как -30 °С.

Во второй области температур (от -15 до -40 °С) время релаксации близко к значениям для чистого льда [12, 15]. Определенная рядом авторов энергия активации для температур от 0 до -40 °С составляет значение $0,55$ — $0,57$ эВ [15], что совпало со значением $0,56$ эВ, полученным в данной работе. Поскольку энергия активации определяется молекулярной структурой среды, то из этого можно сделать вывод, что в интервале температур от -20 до -40 °С вода находится в состоянии близком к кристаллическому. При этом время релаксации диполей при -20 °С близко к тому же параметру для льда. По имеющимся экспериментальным результатам в МСМ-41 с данными порами температура фазового перехода составляет -38 °С. То, что при этой температуре, действительно, наблюдается фазовый переход воды в лед, следует из резкого изменения параметров контактного слоя вблизи -40 °С: на рис. 3б, в наблюдали исчезновение правой ветви диаграммы. Кроме того, при этой же температуре обнаруживается излом на линейной зависимости $\lg \tau$ от $1/T$, что соответствует резкому изменению энергии активации, которая становится равной $0,21$ эВ при температурах от -40 °С до -70 °С.

В третьей области температур (ниже -40 °С) наблюдали два процесса релаксации с совпадающими в пределах ошибок значениями энергии активации $0,21$ эВ (один из них соответствует продолжению графика для τ из более высоких температур) и $0,23$ эВ (для возникшего процесса после фазового перехода в районе $-(38 \div 40)$ °С). Для определения особенностей появившихся фаз мож-

но проанализировать полученные данные для ϵ' в указанном интервале температур — рис. 6.

Как следует из рис. 6, в среде возникли две фазы: одна из них имеет время релаксации 10^{-2} — 10^{-1} с и обладает высокими значениями действительной части относительной диэлектрической проницаемости — порядка 10^3 — 10^4 ; вторая имеет на три порядка меньшее значение τ и значение ϵ' меньше 100. Первую фазу можно отнести к сегнетоэлектрической. В работе [16] теоретически была предсказана такая фаза в случае переохлаждения воды до $-(37 \div 40)$ °С. Однако экспериментально такое переохлаждение трудно получить, поэтому подтверждение теории [16] в литературе отсутствует. Возможно, что этого удалось достичь для случая пор малого диаметра, где переохлаждение имеет место для указанных температур. Сегнетоэлектрический лед также предсказывался в [17] для воды в углеродных нанотрубках. Собственно, сегнетоэлектрический лед экспериментально обнаружен в [18] при осаждении воды из пара на кристалл платины при температуре 137 К. В этом случае сегнетоэлектрическая фаза наблюдалась для слоев, состоящих от 1 до 80 молекул воды.

Вторая фаза, по-видимому, является льдом. На графике зависимости ϵ' от T значения величин можно разместить на одной линии с небольшим сдвигом в точке фазового перехода. Однако наблюдали и существенное отличие новой низкотемпературной фазы от состояния при более высоких температурах, так и объемного льда lh . Отличие заключается в скачкообразном изменении энергии активации от $0,56$ эВ к $0,23$ эВ и уменьшении времени релаксации на два порядка в точке фазового перехода. Некоторые авторы наблюдали значение $E = 0,23$ эВ для чистого льда при температуре ниже -40 °С [19]. В работе [15] это объясняли влиянием остаточных включений, однако, в той же работе отмечен значительный разброс данных для E при низких температурах. Представляется, что в этой области температур необходимо рассмотрение процессов на основе квантовомеханических явлений, предложенное в [14].

ВЫВОДЫ

Таким образом, предположение, высказанное в работе [7], о существовании фазовых переходов воды особого типа в нанопористых средах с малым диаметром пор находит экспериментальное подтверждение.

На основании экспериментальных данных предполагается, что вода в порах МСМ-41 с диаметром

пор 3,5 нм находится в жидкокристаллическом состоянии в интервале температур от +23 до -40°C. Данное предположение подтверждается результатами других авторов по исследованию мезопористых увлажненных сред методом ЯМР [6].

Ниже температуры -40 °C в порах наблюдались две фазы с одинаковыми энергиями активации. Одна из них по значению диэлектрической проницаемости на низкой частоте соответствует предшествующей фазе и является кристаллическим льдом, другая фаза имеет приблизительно на два порядка более высокое значение действительной части относительной диэлектрической проницаемости, что указывает на ее сегнетоэлектрические свойства. Сегнетоэлектрическое упорядочение диполей воды предсказывалось в [15] для случая переохлаждения воды до -37 °C.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №22.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Н.: Издательство СО РАН, 2008. 358 с.
2. Frunza L., Kosslick H., Pitsch I., et al. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004. V. 154. P. 1721.
3. Парфенов В. А., Кирик С. Д. Труды V ставеровских чтений. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. 2009. Красноярск. С. 318.
4. Schreiber A., Kotelsen I., Findenegg G.H. // *Phys. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 1185.
5. Johari G.P. // *Thermochimica Acta*. 2009. V. 492. P. 29.
6. Jahnert S., Chaves F.V., Schaumann G.E., et al. // *Phys. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 6039.
7. Morishige K., Kowano K. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. №. 10. P. 4867.
8. Webber B., Dore J. // *J. of Physics: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 5449.
9. Kastelowitz N., Johnston I.S., Molinero V. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. №. 12. P. 1063.
10. *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications* / Ed. Barsukov E., Macdonald J.R. Wiley N.Y. 2005. 608 p.
11. Хунель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, 1960. 438 с.
12. Кунг Р., Смут Г. Антенны в материальных средах. В 2-х книгах. Кн. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 824 с.
13. Ryabov Ya., Gutina A., Arkipov V., et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. P. 1845.
14. Bruni F., Consolini G., Careri G. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 538.
15. Petrenko V., Whitworth R.W. *Physics of Ice*. Oxford Univ. Press. 2002. 373 p.
16. Fedichev P.O., Menshikov L.T. Ferro-electric phase transition in a polar liquid and the nature of λ -transition in supercooled water. ArXiv preprint [Cond-mat. stat.-mech]. 0808.0991v3. 2009. P. 28.
17. Luo C., Fa W., Dong J. Ferroelectricity of ice nanotubes inside carbon nanotubes. ArXiv preprint [Cond-mat. mtrl.-sci]. 0703692v1. 2007. P. 1.
18. Su X., Lianos L., Shen Y.R., Somorjai G.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. №. 7. P. 1533.
19. Kawada S. // *J. Phys. Soc. of Japan*. 1978. V. 44. №6. P. 1881.

Бордонский Георгий Степанович — д.ф.-мат.н., профессор, зам. директора Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; тел.: (3022) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Орлов Алексей Олегович — м.н.с. лаборатории геофизики криогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; e-mail: Orlov_A_O@mail.ru

Bordonskiy George S. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS; tel.: (3022) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Orlov Alexey O. — senior scientific employee of Geophysics laboratories, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS; e-mail: Orlov_A_O@mail.ru

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Me-ЗАМЕЩЕННЫХ КРЕМНИЕВЫХ КЛАТРАТОВ (Me = Cu, Ag, Au)

© 2011 Н. А. Борщ¹, Н. С. Переславцева¹, С. И. Курганский²

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

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

Поступила в редакцию: 09.11.2010 г.

Аннотация. Представлены результаты комплексного теоретического исследования электронного строения клатратов $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$. Была рассчитана зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний, а также рентгеновские эмиссионные спектры клатратов. Для расчетов использовался метод линейаризованных присоединенных плоских волн.

Ключевые слова: кремниевые клатраты; кластеры; электронная структура; плотность состояний; рентгеновские эмиссионные спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Около полувека назад были синтезированы первые кремниевые клатраты [1]. Это кристаллы, элементарная ячейка которых строится из фуллереноподобных кремниевых кластеров Si_{20} и Si_{24} (или Si_{28} , в зависимости от типа структуры), полости которых заполняются атомами другого сорта (Na, K, Ba и др.) [2—4]. Инкапсулированные атомы обеспечивают стабильность решетки. Системное исследование физических и химических свойств клатратов началось только в последнее десятилетие. Оказалось, что на свойства этих кристаллов можно легко повлиять. Для этого существуют два способа: изменение сорта инкапсулированного атома [2—4] и легирование полупроводниковой подрешетки [5—7]. Кроме того, эти способы могут комбинироваться, что открывает широкие возможности для получения новых материалов с управляемыми свойствами.

Так, на основе клатрата $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ был синтезирован ряд замещенных клатратов $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ [8]. Клатрат $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ известен как сверхпроводник с температурой сверхпроводящего перехода 8 К [3]. Как выяснилось, при замещении части атомов кремния атомами другого сорта температура сверхпроводящего перехода уменьшается, и при определенной концентрации замещающих атомов кристалл теряет сверхпроводящие свойства [9].

Электронная структура клатратов $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ изучалась только поверхностно. В работе [10] представлены результаты

расчета зонной структуры клатратов $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$, однако представленные там зонные картины не могут дать детальной информации об особенностях электронно-энергетического спектра в этих кристаллах. Экспериментально электронная структура клатратов практически не изучалась. Известны только результаты исследования валентной зоны Ag-замещенного клатрата методом фотоэлектронной спектроскопии [9].

В данной работе представлены результаты комплексного теоретического исследования электронного строения клатратов $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$. Была рассчитана зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний, а также рентгеновские эмиссионные спектры клатратов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет электронной структуры клатратов $\text{Ba}_8\text{Me}_6\text{Si}_{40}$ (Me = Cu, Ag, Au) проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [11] в рамках локального приближения функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [12] и скалярно-релятивистского приближения [13]. В этом приближении учитываются все релятивистские эффекты, кроме спин-орбитального расщепления. Для расчетов электронной структуры клатратов использовался базис в 2500 ЛППВ. В разложении базисной функции по сферическим гармоникам учитывались вклады до $l_{\text{max}} = 7$.

Полученные в результате зонного расчета собственные функции $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и собственные значения энергии $E_i(\mathbf{k})$ использовались для расчета полных плотностей электронных состояний:

$$n(E) = \frac{2}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int_{\Omega_{BZ}} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k},$$

локальных парциальных плотностей электронных состояний:

$$n_{sl}(E) = \frac{2}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int_{\Omega_{BZ}} Q_k^{sl} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k}$$

(i — номер энергетической зоны, Ω_{BZ} — объем первой зоны Бриллюэна и для вычисления интенсивности рентгеновских эмиссионных спектров:

$$I(E) = \frac{2}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int_{\Omega_{BZ}, E_i(\mathbf{k}) \leq E_F} (M_i^2(\mathbf{k}) \delta(E - E_i(\mathbf{k}) + E_c) d\mathbf{k}$$

(i — номер энергетической зоны, $M_i^2(\mathbf{k})$ — матричный элемент вероятности рентгеновского перехода, E_c — энергия остова состояния, на которое происходит переход).

В элементарной ячейке клатратов имеется три неэквивалентных кристаллографических позиции атомов кремния — $6c$, $16i$ и $24k$ [8]. В клатратах $Ba_8Cu_6Si_{40}$, $Ba_8Ag_6Si_{40}$ и $Ba_8Au_6Si_{40}$ атомы металла замещают атомы кремния в позиции $6c$ [8].

ЗОННАЯ СТРУКТУРА, ПОЛНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

В клатратах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) валентную зону образуют 122 энергетические зоны.

В Cu- и Ag-замещенных клатратах 119 зон заполнены полностью, а три зоны — частично и пересекают уровень Ферми (рис. 1). В Au-замещенном клатрате полностью заполнены 118 энергетических зон, а частично, соответственно, четыре зоны, пересекающие уровень Ферми (рис. 1). Такая структура энергетических зон около уровня Ферми характерна для высоколегированных дырочных полупроводников. Ширина запрещенной зоны составляет 1.11 эВ в Cu-замещенном клатрате, 0.87 эВ в Ag-замещенном и 0.70 эВ в Au-замещенном.

Без учета зон, соответствующих Me d -состояниям, в валентной зоне каждого из рассматриваемых клатратов содержится одинаковое количество зон, а именно — 92 энергетические зоны. Объяснить это можно тем, что замещающие атомы в клатратной решетке стремятся к образованию тетраэдрических ковалентных связей, для которых необходима четырехэлектронная валентная конфигурация. Недостающие электроны поступают от атомов Ba, которые являются донорами электронов для клатратной решетки. Каждый атом бария отдает по два валентных $6s$ -электрона. Таким образом, от восьми атомов бария клатратная решетка получает 16 дополнительных электронов на элементарную ячейку. Поскольку атомы Cu, Ag и Au имеют только по одному валентному s -электрону, то для образования тетраэдрических связей с атомами кремния им необходимо по три дополнительных электрона, т.е. 18 электронов на элементарную ячейку. Следовательно, для образования тетраэдрических связей используются все электроны, от-

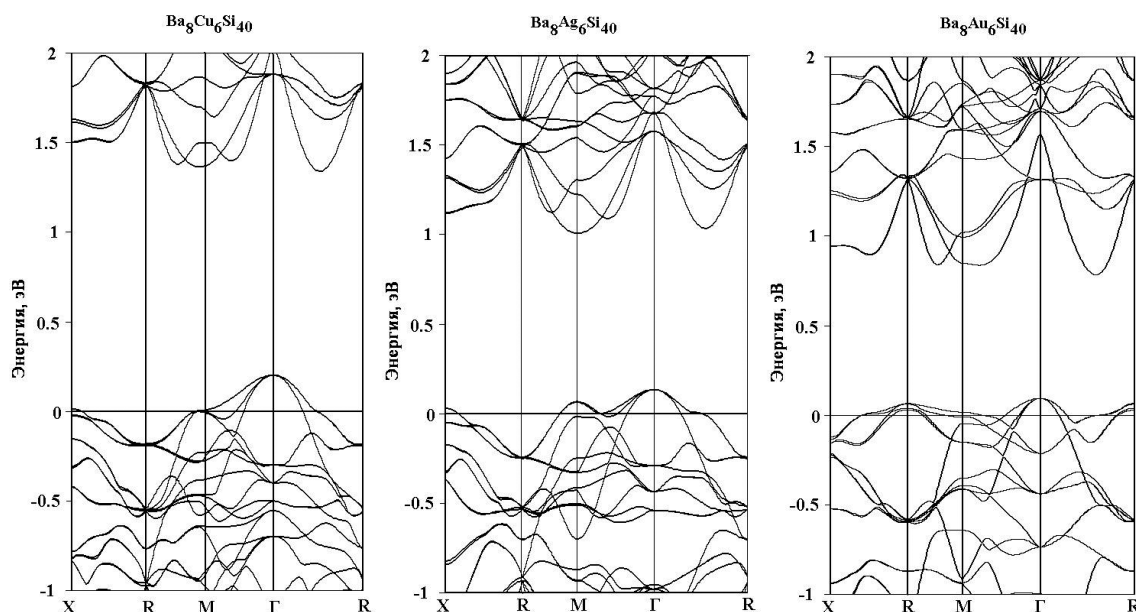


Рис. 1. Зонная структура в клатратах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) около уровня Ферми

данные атомами Ва, но остается дефицит двух электронов. Именно этим дефицитом обусловлено неполное заполнение энергетических зон у потолка валентной зоны.

Расчет полных и парциальных плотностей электронных состояний показал, что в низкоэнергетической части валентной зоны доминирует вклад Si *s*-состояний, а в области более высоких энергий — вклад Si *p*-состояний. (рис. 2). В Cu-

замещенном клатрате Cu *d*-состояния локализованы в энергетическом интервале от -1 до -4 эВ. В Ag- и Au-замещенных клатратах *d*-состояния металлов локализованы в интервале от -4 до -6 эВ.

Характерной особенностью строения валентной зоны в незамещенных кремниевых клатратах является разделение Si *s*- и Si *p*-состояний по энергетической шкале, которое обуславливает наличие энергетической щели между областью с домини-

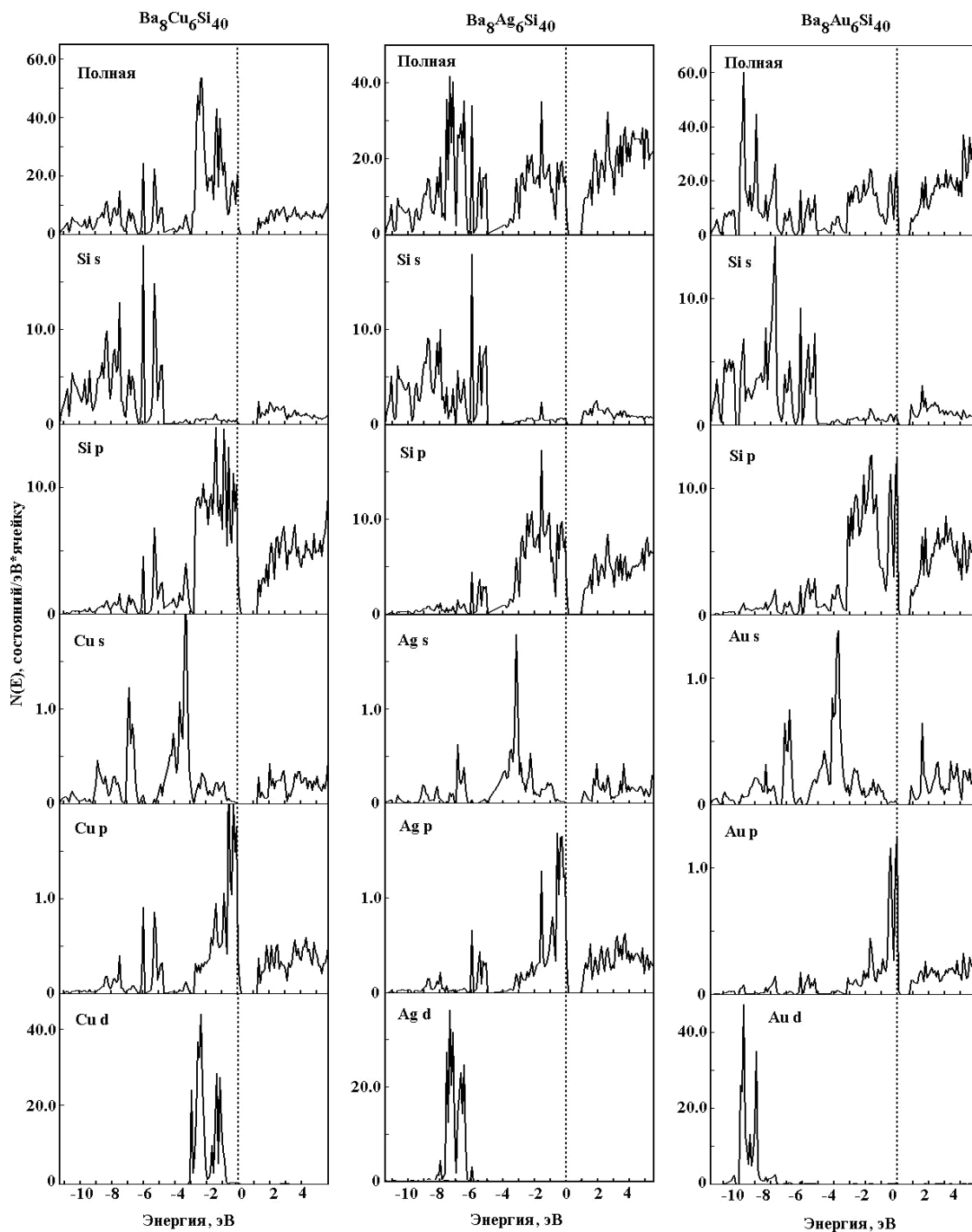


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний в клатратах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$)

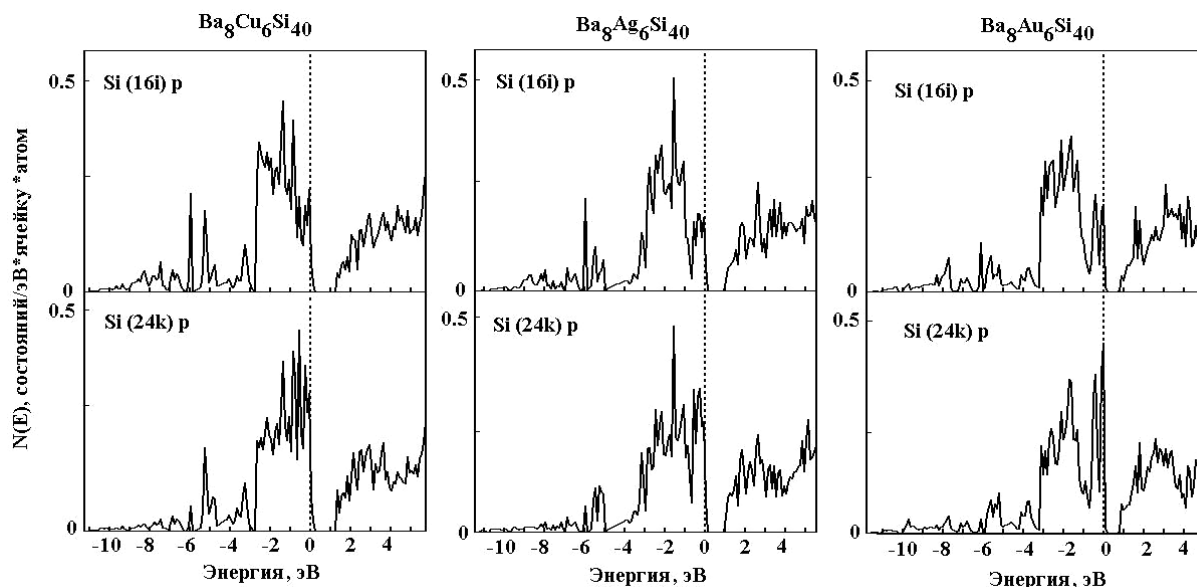


Рис. 3. Локальные плотности электронных Si p -состояний в кластерах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$)

рующим вкладом Si s -состояний и областью, в которую преобладающий вклад вносят Si p -состояния [14, 15]. В валентной зоне замещенных кластатов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) такая щель отсутствует, и вместо нее имеется область гибридизации Si $3p$ - и Me s -состояний, в Ag- и Au-замещенных кластерах — с существенным вкладом d -состояний металлов (рис. 2).

В Cu-замещенном кластере плотность электронных состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$) составляет 19 сост/эВ·эл. ячейку, в Ag-замещенном кластере — 22 сост/эВ·эл. ячейку, в Au-замещенном кластере — 23 сост/эВ·эл. ячейку. Основной вклад в полную плотность состояний на уровне Ферми вносят Si $3p$ -состояния (см. рис. 2). На рис. 3 показаны локальные парциальные плотности электронных состояний для атомов кремния из неэквивалентных кристаллографических позиций — позиции 16 i и позиции 24 k . Из рисунка видно, что на уровне Ферми плотность p -состояний 24 k -атомов

существенно выше, чем плотность p -состояний 16 i -атомов. Причина этого в том, что атомы в позиции 24 k имеют в своем окружении один $6s$ -атом, т.е. один замещающий атом металла [8]. В ближайшем окружении 16 i -атомов присутствуют только атомы кремния [8]. Гибридизация Si $3p$ -состояний 24 k -атомов с валентными Me p -состояниями приводит к смещению первых вверх по энергии относительно Si $3p$ -состояний 16 i -атомов. В результате вклад в плотность электронных состояний на уровне Ферми от тех атомов кремния, которые соседствуют с атомами металла, существенно больше, чем от атомов кремния, в окружении которых атомов металла нет.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ

На рис. 4 показаны полные и локальные рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры кластатов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$), а в табл. 1 приведены

Таблица 1. Энергетическое положение особенностей (в эВ, относительно уровня Ферми) в Si $L_{2,3}$ -спектрах кластатов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$)

Кластер \ Особенность	$Ba_8Cu_6Si_{40}$	$Ba_8Ag_6Si_{40}$	$Ba_8Au_6Si_{40}$
A_L	-7.9	-8.3	-8.3
A'_L	-11.0	-10.5	-11.0
B_L	-5.2	-5.6	-5.6
C_L	-1.5	-1.6	-1.6

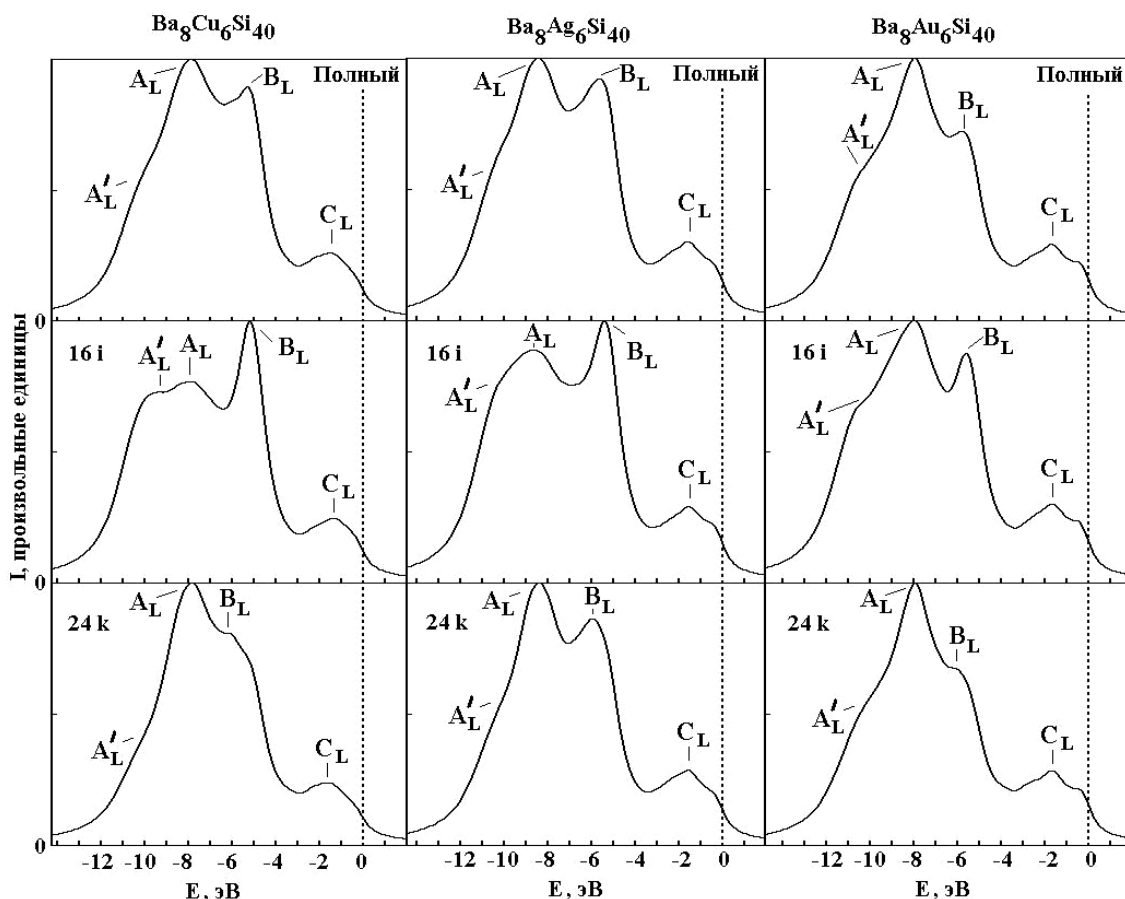


Рис. 4. Полные и локальные рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$)

энергии основных особенностей в спектрах. Si $L_{2,3}$ -спектры соответствуют $3s3d \rightarrow 2p$ переходам и, следовательно, отражают Si $3s$ - и Si $3d$ -состояния валентной зоны. В спектрах рассматриваемых клатратов доминирует вклад Si $3s$ -состояний, а вклад $3d$ -состояний кремния является незначительным.

В полных Si $L_{2,3}$ -спектрах всех трех клатратов можно выделить три основных максимума — A_L , C_L и D_L . В низкоэнергетической части спектров имеется дополнительная особенность A'_L , причем ее интенсивность растет с ростом порядкового номера замещающего атома (рис. 4).

Интенсивность максимума B_L заметно уменьшается по мере роста порядкового номера замещающего атома. Расчет локальных спектров показывает, что снижение интенсивности максимума B_L преимущественно обусловлено перераспределением интенсивностей в спектрах атомов из $16i$ -позиции. В спектре $16i$ -атомов в Cu-замещенном клатрате максимум B_L является доминирующим (рис. 4), а в соответствующих спектрах Ag- и Au-замещенных клатратов его относительная интен-

сивность значительно уменьшается и доминирует уже максимум A_L . В спектрах $24k$ -атомов максимум A_L доминирует во всех трех клатратах. Известно, что максимум B_L в Si $L_{2,3}$ -спектрах кремниевых систем соответствует связям Si-Si. Уменьшение интенсивности этого максимума свидетельствует об ослаблении связей между атомами кремния.

Максимум D_L в спектрах Ag- и Au-замещенных клатратов имеет тонкую структуру (рис. 4). Расщепление этого максимума происходит из-за гибридизации Si $3s$ -состояний с валентными p -состояниями замещающих атомов. Расчет парциальных плотностей электронных состояний показал, что Me p -состояния частично заполнены и локализованы в прифермиевской области (рис. 2). Как видно из рис. 2, главный максимум в плотности Me p -состояний расщеплен, что приводит и к расщеплению прифермиевского максимума D_L в Si $L_{2,3}$ -спектрах.

На рис. 5 показаны полные и локальные рентгеновские эмиссионные Si $K_{\beta 1,3}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$), а в табл. 2 приведены энергии основных максимумов. Si $K_{\beta 1,3}$ -спектры

Таблица 2. Энергетическое положение особенностей (в эВ, относительно уровня Ферми) в Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектрах клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ (Me = Cu, Ag, Au)

Особенность \ Клатрат	$Ba_8Cu_6Si_{40}$	$Ba_8Ag_6Si_{40}$	$Ba_8Au_6Si_{40}$
A_K	-5.0	-5.2	-5.2
B_K	-1.3	-1.6	-2.0
B'_K	—	-0.6	-0.7

соответствуют $3p \rightarrow 1s$ переходам, то есть отражают валентные p -состояния кремния. В Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектрах рассматриваемых клатратов имеются два основных максимума — A_K и B_K . В Ag- и Au-замещенных клатратах максимум B_K имеет тонкую структуру с дополнительной особенностью B'_K . В спектре Ag-замещенного клатрата особенность B'_K представляет собой небольшой наплыв около основного максимума B_K , тогда как в спектре Au-замещенного клатрата это полноценный максимум, т. е. в Au-замещенном клатрате происходит рас-

щепление главного максимума Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектра. Причина расщепления главного максимума в Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектре та же, что и для максимума D_L — гибридизация валентных состояний атомов кремния и частично заполненных p -состояний замещающих атомов. Как видно из рис. 5, в локальном спектре 24k-атомов кремния расщепление максимума B_K более заметно, чем в спектре 16i-атомов. Это легко объяснить, если заметить, что 24k-атомы соседствуют с замещающими атомами металла, а 16i-атомы — нет [8].

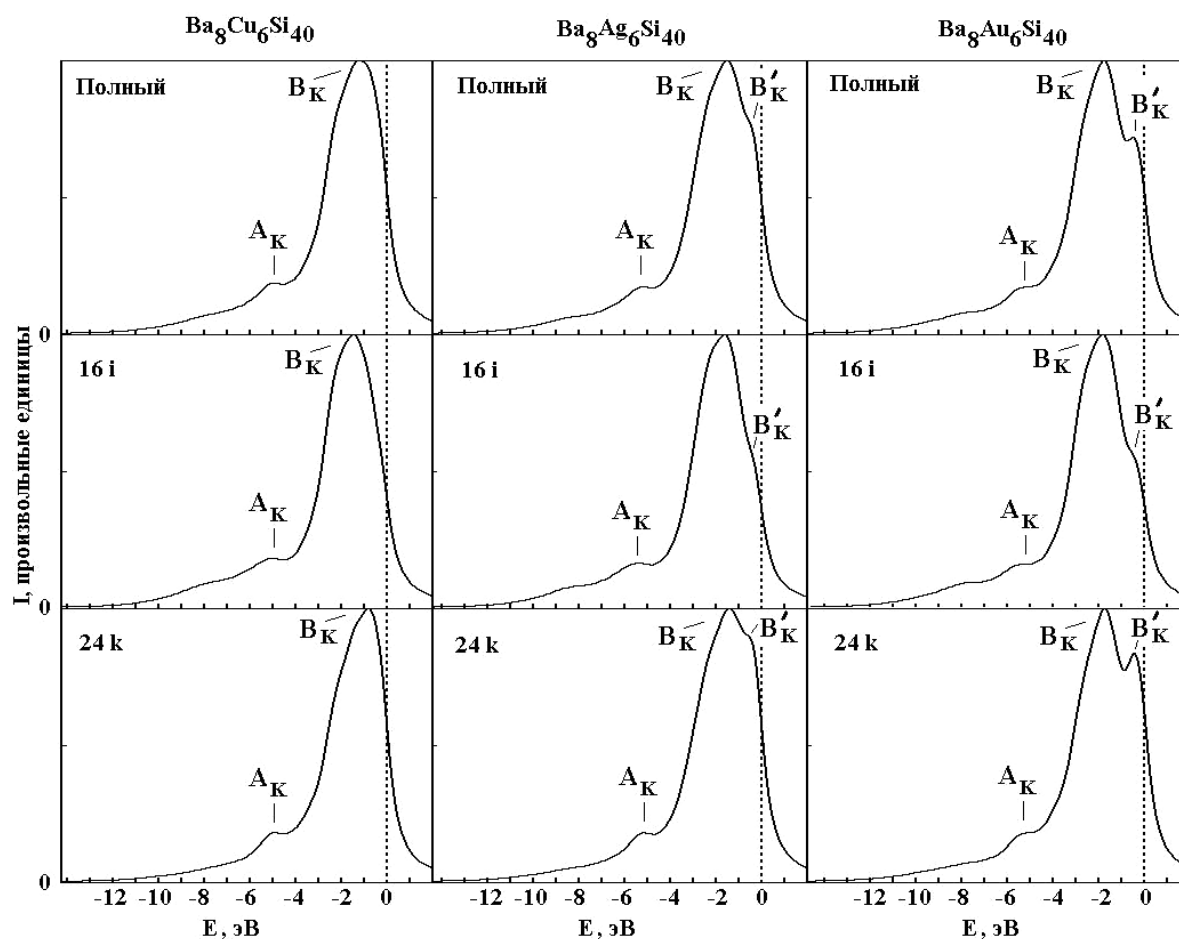


Рис. 5. Полные и локальные рентгеновские эмиссионные Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ (Me = Cu, Ag, Au)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В низкоэнергетической части валентной зоны замещенных клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) доминирует вклад $Si\ 3s$ -состояний, в области высоких энергий — вклад $Si\ 3p$ -состояний. Замещающие атомы металлов являются акцепторами электронов в элементарной ячейке клатрата и стремятся образовать валентную конфигурацию, необходимую для создания ковалентных тетраэдрических связей с атомами кремния. Уровень Ферми пересекает потолок зоны проводимости, вследствие дефицита электронов в элементарной ячейке, структура энергетических зон около уровня Ферми характерна для высоколегированных дырочных полупроводников. Энергетическая щель в валентной зоне, свойственная незамещенным полупроводниковым клатратам, в клатратах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) закрывается.

2. $Si\ L_{2,3}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) имеют структуру с тремя основными максимумами. Относительная интенсивность максимумов в локальных $Si\ L_{2,3}$ -спектрах зависит от наличия атомов металла в ближайшем окружении атомов кремния. На основе анализа относительных интенсивностей в $Si\ L_{2,3}$ -спектрах можно заключить, что в Au-замещенном клатрате связи Si–Si ослаблены по сравнению со связями в Cu- и Ag-замещенных клатратах.

3. $Si\ K_{\beta_{1,3}}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) имеют структуру с двумя основными максимумами. Гибридизация $Si\ p$ -состояний с p -состояниями замещающих атомов металла приводит к расщеплению главного максимума, которое

наиболее заметно в Au-замещенном клатрате. Расщепление наиболее заметно в локальных $K_{\beta_{1,3}}$ -спектрах тех атомов кремния, которые имеют в ближайшем окружении атомы Me.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasper J. S., Hagemuller P., Pouchard M., et al. // Science. 1965. № 150. P. 1713.
2. Tse J. S., Uehara K., Rousseau R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. № 85. P. 114.
3. Yamanaka S., Enishi E., Fukuoka H., et al. // Inorg. Chem. 2000. № 39. P. 56.
4. Tse J. S., Desgreniers S., Li Zhi-qiang, et al. // Phys. Rev. B. 2002. № 89. P. 195507.
5. Fukuoka H., Kiyoto J., Yamanaka S. // J. Solid State Chem. 2003. № 175. P. 237.
6. Sakamoto H., Tou H., Ishii H., et al. // Physica C. 2000. № 341—348. P. 2135.
7. Jaussaud N., Gravereau P., Pechev S., et al. // C. R. Chimie. 2005. № 8. P. 39.
8. Cordier G., Woll P. // J. Less-Common Met. 1991. № 169. P. 291.
9. Kamakura N., Nakano T., Ikemoto Y., et al. // Phys. Rev. B. 2004. № 72. P. 14511.
10. Tse J. S., Iitaka T., Kume T., et al. // Phys. Rev. B. 2005. № 72. P. 155441.
11. Vosko S. N., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. № 58. P. 1200.
12. Koelling D. D., Arbmán G. O. // J. Phys. F. 1975. № 5. P. 2041.
13. MacDonald A. H., Pickett W. E., Koelling D. D. // J. Phys. C. 1980. № 13. P. 2675.
14. Moriguchi K., Yonemura M., Shintani A., et al. // Phys. Rev. B. 2000. № 61. P. 9859.
15. Saito S., Oshiyama A. // Phys. Rev. B. 1995. № 51. P. 2628.

Борщ Надежда Алексеевна — к.ф.-м.н., доцент кафедры ВМФММ Воронежского государственного технического университета; тел.: (4732) 464222, e-mail: borsch-nadya@ya.ru

Переславцева Наталья Сергеевна — к.ф.-м.н., доцент кафедры Прикладной и теоретической механики Воронежского государственного технического университета; тел.: (4732) 527480

Курганский Сергей Иванович — д.ф.-м.н., профессор кафедры Физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208363

Borshch Nadezhda A. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 464222, e-mail: borsch-nadya@ya.ru

Pereslavitseva Natalia S. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 527480

Kurganskii Sergey I. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208363

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ДИКЛОФЕНАКА НА ТОНКОПЛЕНОЧНОМ АЛМАЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, ДОПИРОВАННОМ БОРОМ

© 2011 М. Д. Веденяпина, Е. Д. Стрельцова, А. К. Ракишев, А. А. Веденяпин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр. 47, 117913 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 08.07.2010 г.

Аннотация. Исследована электрохимическая деградация водных растворов натрий диклофенака с использованием тонкопленочного алмазного электрода, допированного бором (ТАЭДБ). Контроль за процессом проводился при помощи УФ-спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Результаты показали, что электроокисление водных растворов натрий диклофенака в гальваностатическом режиме с использованием ТАЭДБ позволяет проводить его полную минерализацию. Рассмотрен механизм электрохимической деградации натрий диклофенака.

Ключевые слова: диклофенак, электрохимическая деградация, алмазный электрод, допированный бором.

ВВЕДЕНИЕ

Сравнительно недавно стало очевидным, что в природных водах появился новый вид загрязнителей — лекарственные препараты и их метаболиты. Источник этого загрязнения — фармацевтическое производство, стоки от жилых зданий, больниц, ферм животноводства. В последнее десятилетие это вызвало беспокойство из-за того, что даже следовые концентрации их могут быть опасны [1]. В работах [2—5] показано, что эти вещества могут находиться в коммунальных стоках, обрабатываемых на станциях биоочистки. Однако эти вещества не поддаются биологическому разложению и попадают в природные воды. Одним из наиболее стойких к воздействию обычных биологических систем очистки является диклофенак. Его натриевая соль — натрий [о-(2,6-дихлоранилин)фенил]ацетат (НДФ) является хорошо известным нестероидным противовоспалительным средством с сильным обезболивающим действием. Оно широко используется при ревматоидном артрите, остеоартрозе и т.д. Количественные измерения показали [6], что на выходе из песколовки биологических очистных сооружений концентрации таких лекарственных средств, как хлорфибриновая кислота, ибупрофен и диклофенак, составляют 28, 1966 и 259 нг/л соответственно. После прохождения станции биоочистки содержание этих соединений

уменьшается до 14, 40 и 145 нг/л. Видно, что удаление диклофенака биологическими методами значительно труднее, чем других медикаментов. Это связано с его высокой биологической активностью. Пожалуй, лишь озонирование позволяет существенно снизить содержание диклофенака в сточных водах.

Недавно появилась работа по электрохимическому окислению диклофенака на тонкопленочном алмажном электроде, допированном бором, на танталовой пластине (ТАЭДБ) (boron doped diamond (BDD)) [7]. Электролиз в [7] растворов диклофенака с концентрацией 3—30 мг/л проводили в потенциостатическом режиме. Показано, что в процессе электрохимической минерализации диклофенака образуется большое количество ароматических и алифатических промежуточных соединений.

Задача данной работы — изучение электрохимического окисления НДФ в гальваностатическом режиме с оценкой расхода электричества на различных стадиях процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовался НДФ фирмы CALBIOSHEM. Рабочие растворы готовили из бидистиллированной воды и Na_2SO_4 марки ЧДА. Концентрация НДФ составляла 5 мг/л и была выбрана в связи с тем,

что возможно использование двухступенчатого выделения и минерализации диклофенака из сточных вод. Первая ступень — ультрафильтрация, позволяющая сконцентрировать НДФ до достаточно высоких концентраций, а вторая ступень — электрохимическое окисление НДФ в растворе.

По ходу электроокисления НДФ с целью оценки изменения содержания ароматических соединений в рабочем растворе регистрировали УФ-спектры на приборе Spеcord-40 и циклические вольтамперограммы (ЦВА) на приборе ІРС-Prоmті, управляемым компьютером. Электролиз проводили в ячейке с неразделенными электродными пространствами на ТАЭДБ (6 см²) в 100 мл 0.1 N раствора Na₂SO₄ в гальваностатическом режиме анодной поляризации при общем токе 250 мА. В качестве катода использовали платиновую пластину площадью 4 см². В ячейку были помещены также дисковый стеклоуглеродный электрод (ДСУЭ) и вторая платиновая пластина, которые использовались для регистрации ЦВА непосредственно в ходе электрохимического окисления НДФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На УФ-спектре исходного НДФ имеется максимум при 274 нм, который линейно возрастает с ростом концентрации НДФ в растворе в интервале концентраций от 5 до 100 мг/л. На УФ-спектрах раствора НДФ, подвергнутого электролизу различное время, по мере увеличения времени окис-

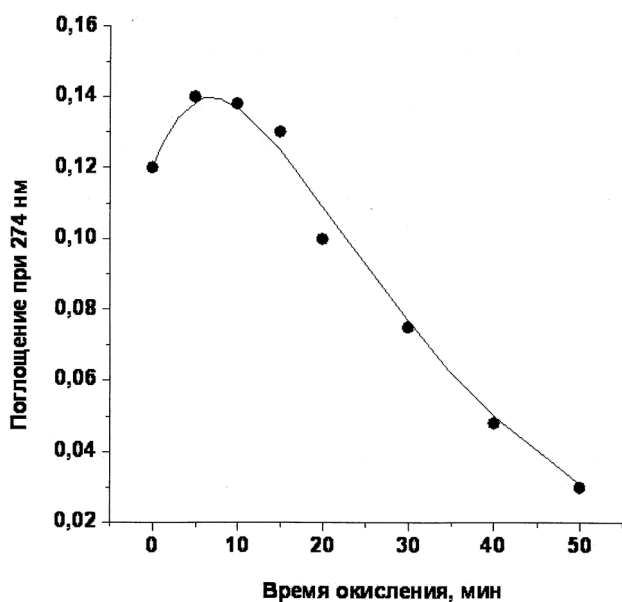
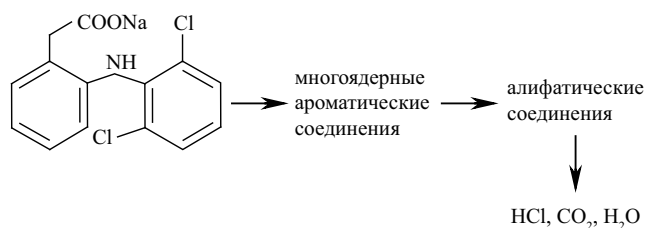


Рис. 1. Зависимость интенсивности поглощения в УФ-спектре раствора НДФ (исходная концентрация 5 мг/л) при 274 нм от времени его анодного окисления

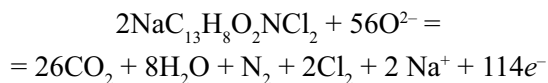
ления высота пика в начальный период времени заметно возрастает (рис. 1) и лишь затем начинает уменьшаться. Если исчезновение пика в спектрах при 274 нм указывает на процесс разрушения исходного НДФ и продуктов его окисления (по крайней мере, ароматических соединений), то природу максимума на кривой рис. 1 можно объяснить, предполагая, что продукты первичного окисления обладают большим поглощением в УФ-области, чем сам НДФ.

Процесс минерализации НДФ можно представить в обобщенном виде:



Для выяснения того, насколько по данным УФ-спектроскопии можно судить о глубине общей минерализации диклофенака в его растворе с концентрацией 5 мг/л, подвергнутого электролизу в течение 100 минут, было выделено остаточное органическое вещество и проведен его химический анализ. Оказалось, что остаточное содержание углерода в конечном растворе составило менее 5%. После 120 минут электролиза этого же раствора не удалось обнаружить какие-либо органические соединения. Таким образом, УФ-спектроскопические данные вполне адекватно отражают степень общей минерализации диклофенака. Это может быть, если скорость минерализация алифатических продуктов электролиза выше, чем скорость окисления ароматических промежуточных продуктов, что представляется вполне вероятным.

Полной электрохимической минерализации диклофенака отвечает следующее уравнение:



Согласно расчетам для полной минерализации 1 л раствора диклофенака с концентрацией 5 мг/л при 100% выходе по току требуется 0.025 А-час. Поскольку реальные затраты на этот процесс составили 0.5 А-час, то выход по току близок к 5%. Этот показатель не сильно отличается от выходов по току, приводимых для минерализации различных соединений на этом же аноде в работе [8].

По нашим экспериментальным данным и данным работы [7] на ТАЭДБ кривые ЦВА растворов НДФ не содержат откликов сигналов. Для оценки

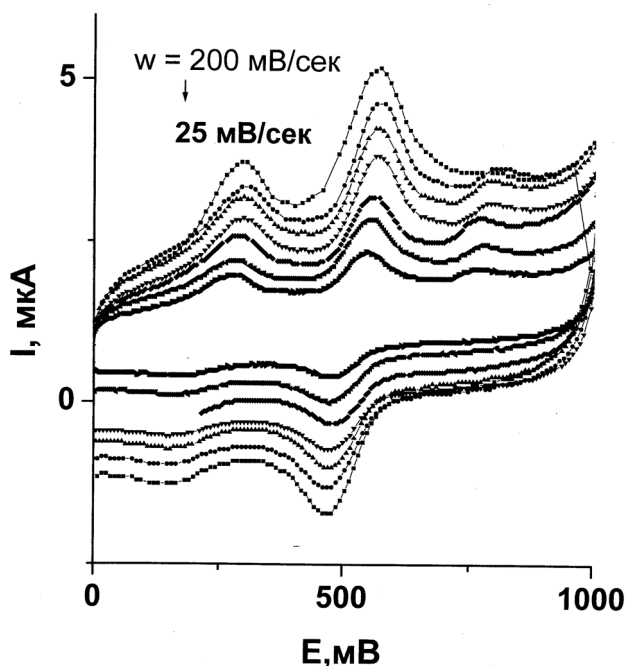


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы раствора НДФ (5 мг/л) в 0,1 N Na₂SO₄ на дисковом стеклоуглеродном электроде при различных скоростях сканирования потенциала

электроактивности исходного НДФ и продуктов его электролиза регистрировали кривые ЦВА этих веществ на (ДСУЭ) в интервале потенциалов $E = 0-1000$ мВ. ЦВА НДФ, полученные при различных скоростях сканирования потенциала (w),

приведены на рис. 2. Видно, что на анодных ветвях ЦВА имеется три пика, а на катодных — два пика.

ЦВА, регистрируемые по ходу электроокисления НДФ (рис. 3), обнаруживают тенденцию в изменении аналогичную той, что была обнаружена при УФ-спектроскопическом исследовании этого процесса. В начале процесса окисления значения $I_{п.а}$ возрастают (рис. 3а), а затем убывают (рис. 3б). Эти изменения величины $I_{п.а}$ для первого анодного пика особенно хорошо видны из рис. 4. Характерно, что изменение как величины $D_{полл.}$, так и величины $I_{п.а}$ на спадающих участках рис. 1 и 4 могут быть хорошо описаны убывающей экспонентой с очень близкими константами. Такое сходство в изменении свойств продуктов электролиза НДФ, определяемых УФ-спектроскопией и методом ЦВА, не может быть случайным и указывает на единую причину этих изменений, связанную с тем, что данные, полученные обоими методами, отражают изменение количественного содержания ароматических соединений по ходу реакции. Увеличение токов на ЦВА может быть связано с протеканием окисления НДФ через первичный распад его на два моновядерных ароматических соединений. Структура исходного НДФ такова, что одновременный контакт обоих ароматических ядер, входящих в его молекулу, с поверхностью анода при адсорбции НДФ маловероятен из-за стерических факторов. Только после распада молекулы НДФ на два аро-

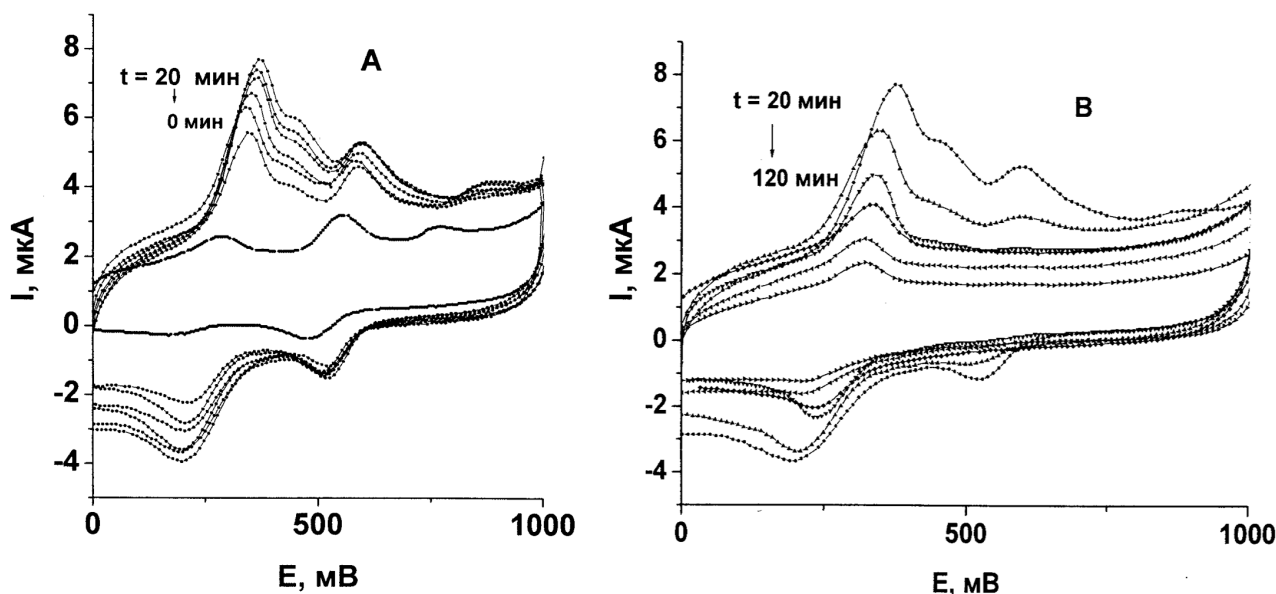


Рис. 3. Изменение циклических вольтамперограмм раствора НДФ (5 мг/л) в 0,1 N Na₂SO₄ на дисковом стеклоуглеродном электроде в ходе его электролиза на ТАЭДБ. а — рост токов откликов в период электролиза 0—22 минуты; б — падение токов откликов в период электролиза 22—82 минуты. Скорость сканирования потенциала 100 мВ/сек

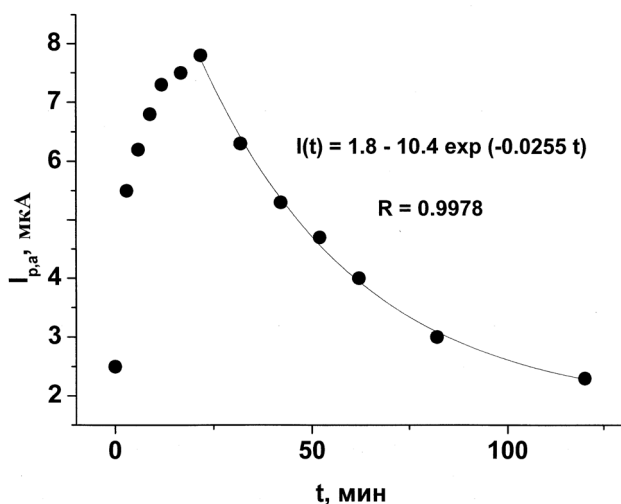


Рис. 4. Изменение значений тока анодного пика (1) на циклических вольтамперограммах раствора НДФ (5 мг/л) в 0,1 N Na₂SO₄ на дисковом стеклоуглеродном электроде в ходе его электролиза на ТАЭДБ

матических соединения оба ароматических ядра могут одновременно адсорбироваться и окисляться на аноде. В этом случае повышение величин I_{па} в начальный период окисления НДФ может быть связано с повышением поверхностной концентрации ароматических соединений, находящихся в адсорбированном состоянии.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что электролиз водных растворов НДФ в гальваностатическом режиме с использо-

ванием тонкослойного алмазного допированного бором электрода позволяет проводить его практически полную минерализацию при содержании его 5 мг/л.

2. Впервые осуществлен контроль за процессом электроокисления натриевой соли диклофенака с помощью УФ-спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи благодарят германскую фирму *CONDIAS GmbH* за безвозмездное предоставление тонкопленочных алмазных электродов, допированных бором, на различных подложках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fent K., Weston A. A., Caminada D. // *Aquat. Toxicol.* 2006. V. 76. P. 122.
2. Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 8220.
3. Stackelberg P. E., Furlong E. T., Meyer M. T., et al. // *Sci. Total Environ.* 2004. V. 329. P. 99.
4. Heberer T. *Tracking* // *J. Hydrol.* 2002. V. 266. P. 175.
5. Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., et al. // *Lancet* 2000. V. 355. P. 1789.
6. Kimura K., Hara H., Watanabe Y. // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 3708.
7. Xu Zhao, Yining Hou, Huijuan Liu, et al. // *Electrochimica Acta.* 2009. V. 54. P. 4172—4179.
8. Bellagamba R., Michaud P.A., Cominellis Ch., et al. // *Electrochemistry Communication.* 2002. V. 4. P. 171—176.
9. Электроаналитические методы / ред. Ф. Шольц. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 326 с.

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

Стрельцова Елена Дмитриевна — к.х.н., старший научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Ракишев Аскар Касенович — м.н.с., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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, scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

Streltsova Elena D. — PhD (chemical science), scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

Rakishev Askar K. — scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

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

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

© 2011 В. И. Вигдорович, К. О. Стрельникова

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

Поступила в редакцию: 03.10.2010 г.

Аннотация. Рассмотрены подходы к оценке функциональной эффективности ингибиторов коррозии металлов, использующие для этой цели достигаемые в их присутствии скорость коррозии, защитный эффект, удовлетворение амортизационному защитному сроку службы. Обоснована необходимость введения интегральных показателей токсичности ингибиторов и учета их удельно-стоимостных показателей.

Ключевые слова: ингибитор, оценка, эффективность, коррозия, защита, амортизация, служба, стоимость, токсичность.

Использование ингибиторов — один из наиболее важных и применяемых методов борьбы с коррозией металлов. Однако существуют и серьезные проблемы их практического использования. Одним из недостатков метода является отсутствие конкретных однозначных критериев их функциональной эффективности в тех или иных условиях, что приводит к субъективизму в оценке целесообразности технологического использования конкретных продуктов. Под такими продуктами мы понимаем индивидуальные соединения или их смеси композиции.

Применительно к общей коррозии, а в предлагаемом сообщении рассматривается именно этот вид коррозионного поражения, излагаются некоторые подходы, связанные с оценкой их функциональной эффективности, в том числе:

1) Величина скорости коррозии K конструкционного материала при введении ингибитора (продукта) в коррозионную среду. Однако K является функцией концентрации, а это уже не только технологический, но и серьезный экономический и экологический фактор. Он особенно важен в условиях повышенной токсичности замедлителя коррозии и жесткой конкуренции ингибиторов на рынке.

Такой подход позволяет исходить из известной десятибалльной шкалы коррозионной стойкости металлов и сплавов (табл. 1), использующей понятия проницаемости Π , мм/год, и скорость коррозии, K , г/(м²·ч), связанные между собой выражением:

$$\Pi = 8,76 K / \rho, \quad \Pi = 1,11 K \text{ (железо, сталь).}$$

Часто оптимальную концентрацию активной формы ингибитора потребители принимают равной 100 мг/л, (либо это содержание товарной формы продукта). При этом нужно различать ударную и технологическую концентрации. В последнее время пользователи часто требуют разработки и поставки ингибиторов, которые можно использовать в технологической концентрации порядка 10 мг/л, позволяющей достичь величины проницаемости в пределах $0,01 < \Pi < 0,05$.

1) Итак, первый подход связан с оценкой величин K или Π при заданной технологической концентрации ингибитора.

2) Во втором подходе в основу оценки функциональной эффективности ингибиторов положен амортизационный срок службы (АСС) металлоизделий и агрегатов, который может определяться отнюдь и не соображениями коррозии, но по коррозионному показателю он должен выдерживаться.

В дореформенный период АСС составлял 7 лет. Но сегодня вряд ли потребители будут его придерживаться. Первоначально предполагалось, что принцип частной собственности и рыночные экономические механизмы заменят централизованную противокоррозионную службу и сами по себе приведут к внедрению мероприятий, способствующих сохранению основных фондов и оптимизации затрат на ремонт, в том числе и вызванный коррозией. Однако этого до сих пор не произошло. Решение о проведении необходимых мероприятий на стадии

Таблица 1. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости [1]

Группа стойкости	П, мм/г	К, г/(м ² ·ч)			Балл
		Fe	Cu	Ni	
Совершенно стойкие	<0,001	< 0,0009	< 0,001	< 0,001	1
Весьма стойкие	0,001—0,005	0,0005—0,0045	0,001—0,005	0,001—0,005	2
	0,005—0,01	0,0045—0,009	0,005—0,01	0,005—0,01	3
Стойкие	0,01—0,05	0,009—0,045	0,01—0,05	0,01—0,05	4
	0,05—0,1	0,045—0,09	0,05—0,1	0,05—0,1	5
Понижено стойкие	0,1—0,5	0,9—0,45	0,1—0,5	0,1—0,5	6
	0,5—1,0	0,45—0,9	0,5—1,0	0,5—1,0	7
Малостойкие	1,0—5,0	0,9—4,5	1,0—5,0	1,0—5,0	8
	5,0—10,0	4,5—9,1	5,0—10,0	5,0—10,0	9
Нестойкие	> 10,0	> 9,1	> 10,0	> 10,0	10

проектирования строительства и эксплуатации принимались и принимаются, прежде всего, исходя из минимализации затрат. Соображения надежности, долговечности и экологичности были и остаются второстепенными.

3) Третий подход основан на широко известных коэффициентах Z и γ , характеризующихся зависимостями [2]:

$Z = (K_0 - K_n) / K_0$ и $\gamma = K_0 / K_n$, где K_0 и K_n — скорости коррозии в отсутствии и в присутствии ингибитора в системе. Эти критерии взаимосвязаны $\gamma = (1 - Z)^{-1}$; $Z = 1 - \gamma^{-1}$ (табл. 2).

Таблица 2. Связь γ и Z

Z, %	γ , раз
40	1,7
50	2,0
60	2,5
80	5,0
90	10,0
95	20,0
99	100,0
99,9	1000,0

Сопоставим второй и третий подходы. Пусть амортизационный срок службы техники, защи-

щаемой от коррозии, составляет 7 лет. В то же время в неингибированной среде оборудование работает один-два года, после чего требует замены. Тогда нет смысла использовать ингибиторы с $Z = 95\%$ ($\gamma = 20$), а тем более с $Z = 99\%$ ($\gamma = 100$) — так как в подобных ингибированных средах металлоизделия не прослужат 20 и, тем более 100 лет, ибо выйдут из строя гораздо раньше под действием иных факторов.

Другой пример. С учетом того, что в неингибированной среде изделие служит 2 года, при увеличении его срока службы до 7 и 14 лет соответственно величина γ должна составлять, в первом приближении, 3,5 и 7 раз, что в пересчете на величину Z приводит к $\approx 72\%$ и 86% . Производители же часто рекламируют продукты с $Z \geq 95\%$ и даже 99% , правда, при достаточно высоких концентрациях. Вместе с тем, чем выше Z ингибитора ($C_{инг} = const$), тем выше, как правило, его стоимость и ниже конкурентоспособность на рынке защитных материалов.

Несомненный интерес представляет подход, предложенный в последнее время (табл. 3).

Особый случай наблюдается тогда, когда в результате взаимодействия металла и компонентов коррозионной среды образуется поверхностная пленка, обладающая достаточно высокой защитной

Таблица 3. Система критериев оценки эффективности ингибиторов коррозии [3]

Z, % лабораторные условия	Промышленная оценка ингибитора
$Z \geq 90$	Отлично
$75 \leq Z < 90$	Хорошо
$50 \leq Z < 74$	Средне
$Z < 50$	Слабо

эффективностью (например, углеродистая сталь в сероводородных и уголекислотных средах). Если при введении ингибитора защитная способность возрастает, то величина Z определяется свойствами не только ингибитора, а защитной системы «фазовая пленка — ингибитор, в целом». В связи с этим, нами предложен метод оценки вкладов каждой из составляющих такой системы [4]. Суть его в следующем. Во времени оцениваются скорость коррозии металла в неингибированной и ингибированной средах (рис. 1).

Величина отрезков A_1A_2 или A_1A_3 характеризует эффективность ингибитора на свежезачищенной или покрытой воздушно-оксидной пленкой поверхности при его заданной концентрации, соответствующей условиям кривых 1, 2 и 3. Подобные отрезки между кривыми 1 и 2 или 1 и 3, оцененные по нормали к оси абсцисс и соответствующие $\tau > 0$ от начала эксперимента, определяют разность скоростей коррозии в неингибированной и ингибированной средах к любому рассматриваемому моменту времени τ_i .

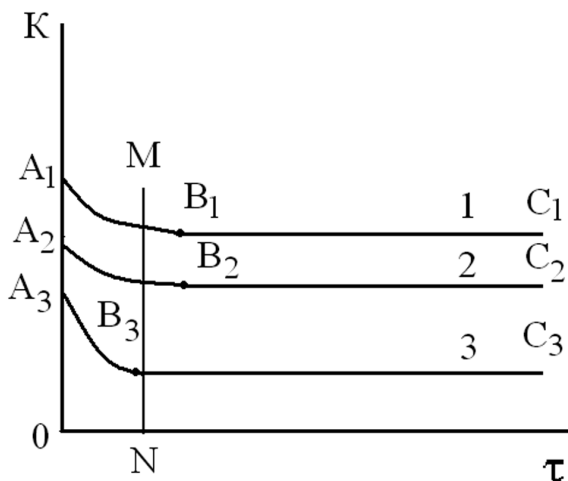


Рис. 1. Схематический вид зависимости скорости коррозии металла от времени в средах, обуславливающих формирование пленки на корродирующей поверхности: 1 — неингибированная, 2 и 3 — ингибированная среда

На участках B_iC_i рисунка формирование защитной пленки замедляется, либо вообще заканчивается, и тогда $K \neq f(\tau)$. Такой подход позволяет оценить вклад ингибитора $Z_{инг}$ и пленки $Z_{пл}$ в суммарную защитную эффективность системы Z_{Σ} .

$$Z_{инг, 2} = (K_{B_1} - K_{B_2}) / K_{A_1}$$

$$Z_{инг, 3} = (K_{B_1} - K_{B_3}) / K_{A_1}$$

$$Z_{пл} = (K_{A_1} - K_{B_1}) / K_{A_1}$$

$Z_{пл}$ пленки можно оценить и из разности $Z_{\Sigma} - Z_{инг}$, если Z_{Σ} получена из экспериментальных результатов. В табл. 4 приведены соответствующие данные для одного из изученных нами ингибиторов, эффективных в сероводородных средах.

4) Следующий подход учитывает стоимостные или удельно-стоимостные показатели. Под ними понимается стоимость ингибирования единицы объема рабочей среды $\mathcal{E}_{уд}$:

$$\mathcal{E}_{уд} = C_{уд} \cdot C_{эф}$$

$C_{уд}$ и $C_{эф}$ — соответственно цена единицы массы ингибитора, руб/кг и его эффективная концентрация, кг/м³.

Пусть: $C_{эф} = 0,1$ кг/м³, тогда $C_{уд} = 25$ руб/кг, следовательно: $\mathcal{E}_{уд} = 0,1 \cdot 25$; $\mathcal{E}_{уд} = 2,5$ руб/ м³. В случае защитных покрытий $\mathcal{E}_{уд}$ целесообразно выражать в рублях к заданной единице площади защищаемой поверхности (руб/м²).

5) Принципиальное значение имеют экологотоксикологические характеристики ингибиторов (ЭТХИ). К сожалению, этот вопрос практически не обсуждается в коррозионной литературе, а его решение — совсем не простая задача. Для оценки ЭТХИ не удастся использовать ПДК_{р.з.}, ПДК_{а.в.}, ПДК_{в.}, ПДК_{п.}, так как они, как правило, просто неизвестны. Выяснение ПДК_{п.} требует использование большого количества экспериментальных животных при оценке однократного и многократного воздействия продуктов при введении в желудок, на кожу и т.д. Кроме того, необходим последующий анализ содержания в крови гемоглобина, эритроцитов и др., что многократно удлиняет процесс оценки предельно-допустимых концентраций и удорожает его. В качестве экспрессной интегральной оценки токсичности предложена оценка БПК₅ и ХПК растворов с соответствующей концентрацией ингибиторов. Важной характеристикой подобных продуктов также является показатель $A = \text{БПК}_5 / \text{ХПК}$. Рост A указывает на затруднение биоразлагаемости ингибиторов.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Таблица 4. Защитное действие ингибитора ИНКОРГАЗ — ТЗО ($Z_{инг}$), поверхностной пленки ($Z_{пл}$) и суммарный эффект (Z_{Σ}). C_{NaCl} — 50 г/л, $C_{сероводород}$ — 0...400 мг/л. $C_{инг}$ — 25 (числитель) и 200 мг/л (знаменатель)

τ от начала коррозии, мин	$C_{сероводорода}$, мг/л											
	0			50			200			400		
	$Z_{пл}$	$Z_{инг}$	Z_{Σ}^*	$Z_{пл}$	$Z_{инг}$	Z_{Σ}^*	$Z_{пл}$	$Z_{инг}$	Z_{Σ}^*	$Z_{пл}$	$Z_{инг}$	Z_{Σ}^*
0	C^{**}	$\frac{34^{**}}{53}$	C^{**}	$\frac{64}{78}$				$\frac{72}{84}$		C^{**}	$\frac{-60}{-15}$	—
15	45	$\frac{1}{21}$	$\frac{46}{66}$	42	$\frac{40}{64}$	$\frac{82}{88}$	32	$\frac{48}{56}$	$\frac{80}{88}$	8	$\frac{-15}{-20}$	$\frac{-44}{-12}$
30	67	$\frac{-20}{11}$	$\frac{47}{78}$	50	$\frac{33}{37}$	$\frac{83}{87}$	45	$\frac{38}{47}$	$\frac{83}{92}$	14	$\frac{-41}{1}$	$\frac{-27}{1}$
60	78	$\frac{-46}{4}$	$\frac{52}{82}$	66	$\frac{24}{30}$	$\frac{90}{96}$	55	$\frac{30}{37}$	$\frac{85}{92}$	25	$\frac{-40}{0}$	$\frac{-15}{25}$
360	87	$\frac{-9}{8}$	$\frac{58}{79}$	75	$\frac{8}{24}$	$\frac{83}{99}$	72	$\frac{18}{20}$	$\frac{90}{92}$	79	$\frac{-36}{-7}$	$\frac{43}{72}$

* $Z_{\Sigma} = Z_{пл} + Z_{инг}$; ** Знак «С**» означает стимулирование.

С этой целью можно использовать метод биотестирования. Суть его в изучение воздействия ингибиторов на гидробионты. Для этого используется не менее двух тест-объектов из разных систематических групп (дафнии и инфузории; цериодафнии и бактерии или водоросли).

Для выяснения класса опасности растворов и ингибиторов определяется кратность разведения системы, при которой воздействие на гидробионты отсутствует (табл. 5).

б) Универсальность ингибиторов коррозии. Это — одно из решений многочисленных проблем ингибиторной защиты. Его разработка и практическое использование позволяет существенно умень-

Таблица 5. Связь класса опасности системы вода-ингибитор с кратностью разведения (K_p), при которой ее воздействие на гидробионты отсутствует

Класс опасности	Кратность разведения системы, при которой нет воздействия на гидробионты
I	$K_p > 10^4$
II	$1001 \leq K_p < 10^4$
III	$101 \leq K_p < 10^3$
IV	$K_p > 10^2$
V	$K_p < 1$

шить номенклатуру подобных продуктов, устранить многие технологические сложности их производства и применения, использовать отечественную сырьевую базу, интенсифицировать импортозамещение.

Под универсальностью ингибиторов понимается их способность тормозить сразу несколько видов коррозионного воздействия или противодействовать негативному влиянию одновременно несколько различных стимуляторов коррозии. Повышенный универсализм связан с использованием трехфазных ингибиторов коррозии, способных при любом способе введения газофазную или жидкую среду распределяться в них для планируемого подавления общей коррозии металлоизделий.

Универсальным можно считать ингибитор ЭМ9, изученный под руководством одного из авторов сообщения [5]. Приведем его некоторые функциональные характеристики:

бактерицидная способность — до 82% (200 мг/л в среде Постгейта). Величина Z в высокоминерализованных средах (50 г/л NaCl); pH = 2 — более 80%; pH = 2 (обескислороженные) — до 88%, pH = 5, $C_{сероводорода}$ — 100 мг/л — более 80%, pH = 4, $P(CO_2)_{равн} = 10^5$ Па — 80%, pH = 4, $C_{сероводорода}$ — 100 мг/л, $P(CO_2)_{равн} = 10^5$ Па > 80%, $C_{сероводорода}$ = 100 мг/л более 7 раз. Одновременно наблюдается подавление наводороживания в 5—9 раз. Торможение снижения

механических характеристик стали при воздействии: растягивающих напряжений — до 93...91%, изгибающих напряжений — до 90%. При суточных испытаниях в комплексной среде, содержащей H_2S и CO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова В. Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1964. 351 с.

2. Вигдорович В. И. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2006. Т. 12. № 4А. С. 1007—1017.

3. Киченко С.Б., Киченко А.Б. // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 3 (37). С. 17—22.

4. Vlgdorovich V. I., Tsygankova L. E., Shel N. V. // Surface and Interface Analysis. 2010. V. 42. № 5. P. 626—628.

5. Вигдорович В. И., Аленкин А. В., Можаров А. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 2. С. 154—161.

Вигдорович Владимир Ильич — д.х.н., профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Vlgdorovich Vladimir I — grand PhD (chemical sciences), professor of department “Chemistry”, Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Стрельникова Кристина Олеговна — аспирант кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета

Strelnikova Kristina O. — the post-graduate student of department “Chemistry”, Tambov State Technical University

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ — ПАР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ИЗОБУТАНОЛ — ДИМЕТИЛКЕТОН, ИЗОБУТАНОЛ — МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

© 2011 М. В. Власов, Ю. К. Сунцов

Воронежская государственная технологическая академия, пр-т Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 06.09.2010 г.

Аннотация. Эбуллиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов двух бинарных систем. По изотермам давления насыщенного пара рассчитан состав равновесных паровых фаз и избыточные термодинамические функции смешения растворов. Установлена линейная зависимость объемных и рефрактометрических свойств растворов от молекулярной массы компонента и состава систем. Предложены соответствующие корреляционные уравнения. Парожидкостное равновесие систем описано уравнением Вильсона и NRTL (Non Random Two Liquid equation).

Ключевые слова: фазовые равновесия жидкость — пар, избыточные энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, мольные объемы, рефракции растворов, уравнения Вильсона и NRTL, изобутанол, метилэтилкетон.

ВВЕДЕНИЕ

Для установления связи физических свойств компонентов с термодинамическими свойствами растворов, образованными этими веществами, наибольшую ценность имеют данные о свойствах бинарных систем, включающих члены гомологического ряда. Методы расчета свойств многокомпонентных систем, существующие сейчас, также базируются на свойствах соответствующих бинарных составляющих [1]. При промышленном получении изобутанола и кетонов часто встречаются растворы, образованные изобутанолом, диметилкетон и метилэтилкетон [2]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования проводились сугубо в технических целях. Нами исследованы фазовые равновесия жидкость — пар, объемные и рефрактометрические свойства растворов бинарных систем, образованных изобутанолом (общий компонент) с диметилкетон и метилэтилкетон.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные смеси готовились из реактивов марки «ХЧ», обезвоженных по методикам [3] и ректифицированных без доступа воздуха на колонне

«УЧВ». Константы очищенных веществ удовлетворительно совпали с данными [4]. Температуры кипения растворов (T) измерялись эбуллиометрическим методом при пониженных давлениях (P) платиновым термометром сопротивления с точностью ± 0.05 К. Давление насыщенного пара растворов (P) измерялось ртутным манометром с использованием катетометра В-630 с точностью ± 6.66 н/м². Постоянство давления в эбуллиометрах поддерживалось изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью ± 6.66 н/м² [5]. Плотность жидких веществ и их растворов измерялась пикнометрическим методом с точностью ± 0.1 кг/м³; показатель преломления — рефрактометром PL1 с точностью измерения ± 0.0001 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе $P = f(T)$ опытных данных построены изотермы давления насыщенного пара $P = f(x)$ растворов систем (рис. 1, рис. 2).

Вид изотерм свидетельствует о зетропности растворов систем. Возрастание концентрации изобутанола и молекулярной массы кетона уменьшат давление насыщенного пара растворов систем (табл. 1).

Таблица 1. Парожидкостное равновесие и термодинамические свойства растворов систем

x , мол, доля	y , мол, доля	P , кПа	$V \times 10^{-5}$, м ³ /моль	μ^E , изобутанол, Дж/моль	μ^E , кетон, Дж/моль	H^E , Дж/моль	G^E , Дж/моль	$R \cdot 10^{-5}$, м ³ /моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9
изобутанол		изобутанол — диметилкетон. $T = 338.15$ К						
1.0000	1.0000	19.65	9.798	0.000		0	0.000	2.2653
0.9000	0.5792	32.00	9.603	4.200	61.30	-709	9.900	2.2003
0.8000	0.3847	43.08	9.408	13.30	9.200	-1 257	12.50	2.1360
0.7000	0.2710	53.67	9.213	26.60	-31.10	-1 627	9.300	2.0725
0.6000	0.1952	64.18	9.018	41.40	-58.90	-1 825	1.300	2.0097
0.5000	0.1404	74.76	8.823	53.20	-73.60	-1 855	-10.20	1.9477
0.4000	0.0983	85.50	8.628	54.90	-75.40	-1 724	-23.30	1.8865
0.3000	0.0648	96.48	8.433	33.60	-64.50	-1 445	-35.10	1.8261
0.2000	0.0376	108.0	8.238	-37.30	-41.80	-1 035	-40.90	1.7664
0.1000	0.0157	120.6	8.043	-235.5	-9.000	-524	-31.64	1.7075
0.0000	0.0000	135.4	7.848		0.000	0	0.000	1.6494
изобутанол		изобутанол — диметилкетон. $T = 328.15$ К						
1.0000	1.0000	12.36	9.696	0.0		0	0.000	—
0.9000	0.5565	20.10	9.499	1.800	-195.8	-715	-17.90	—
0.8000	0.3587	27.74	9.303	2.900	-202.3	-1 270	-38.10	—
0.7000	0.2458	35.42	9.107	2.100	-200.3	-1 647	-58.60	—
0.6000	0.1723	43.21	8.911	-4.000	-189.4	-1 850	-78.10	—
0.5000	0.1205	51.18	8.714	-20.20	-169.9	-1 885	-95.10	—
0.4000	0.0820	59.45	8.518	-54.60	-142.3	-1 758	-107.2	—
0.3000	0.0524	68.06	8.322	-121.3	-107.0	-1 480	-111.3	—
0.2000	0.0294	77.11	8.126	-250.1	-65.10	-1 067	-102.1	—
0.1000	0.0118	86.70	7.930	-530.6	-18.10	-547	-69.40	—
0.0000	0.0000	96.93	7.733		0.000	0	0.000	—

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
изобутанол		изобутанол — диметилкетон. $T = 318.15$ К						
1.0000	1.0000	6.738	9.595	0.000		0	0.000	—
0.9000	0.5063	12.05	9.398	-0.400	-322.8	-709	-32.60	—
0.8000	0.3093	17.49	9.200	-7.500	-282.7	-1 257	-62.60	—
0.7000	0.2038	23.10	9.003	-20.80	-243.0	-1 627	-87.50	—
0.6000	0.1385	28.90	8.806	-42.30	-203.3	-1 825	-106.7	—
0.5000	0.0945	34.89	8.608	-75.00	-163.6	-1 855	-119.3	—
0.4000	0.0630	41.06	8.411	-123.9	-123.9	-1 724	-123.9	—
0.3000	0.0398	47.46	8.214	-198.1	-84.40	-1 445	-118.5	—
0.2000	0.0222	54.06	8.016	-317.4	-45.30	-1 035	-99.70	—
0.1000	0.0091	60.87	7.819	-543.1	-7.100	-524	-60.75	—
0.0000	0.0000	67.78	7.622		0.000	0	0.000	—
изобутанол		изобутанол — метилэтилкетон. $T = 338.15$ К						
1.0000	1.0000	20.71	9.797	0.00		0	0.000	2.2652
0.9000	0.6735	27.74	9.763	26.90	1067	-177	130.9	2.2456
0.8000	0.5121	33.09	9.730	83.20	742.8	-421	215.1	2.2261
0.7000	0.4045	37.61	9.696	155.4	523.3	-681	265.8	2.2066
0.6000	0.3206	41.80	9.662	231.1	381.3	-892	291.2	2.1872
0.5000	0.2507	45.78	9.628	309.3	285.3	-1 006	297.3	2.1679
0.4000	0.1917	49.54	9.594	404.1	208.0	-1 009	286.4	2.1486
0.3000	0.1413	53.00	9.560	543.8	133.6	-905	256.7	2.1294
0.2000	0.0961	56.09	9.526	760.6	62.20	-731	201.9	2.1103
0.1000	0.0502	59.03	9.492	1028	14.30	-495	115.7	2.0912
0.0000	0.0000	62.27	9.458		0.00	1	1.000	2.0722

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
изобутанол		изобутанол — метилэтилкетон. $T = 328.15 \text{ K}$						
1.0000	1.0000	12.46	9.695	0.00		0	0.0	—
0.9000	0.6322	17.76	9.662	25.40	1144	-161	137.3	—
0.8000	0.4673	21.80	9.628	81.40	822.5	-387	229.6	—
0.7000	0.3638	25.18	9.595	156.8	593.8	-631	287.9	—
0.6000	0.2866	28.26	9.562	241.2	435.9	-829	319.1	—
0.5000	0.2241	31.16	9.528	333.6	322.6	-937	328.1	—
0.4000	0.1719	33.88	9.495	446.6	230.5	-940	316.9	—
0.3000	0.1274	36.36	9.462	605.5	145.6	-844	283.6	—
0.2000	0.0871	38.61	9.429	840.6	68.10	-683	222.6	—
0.1000	0.0459	40.77	9.395	1129.2	16.60	-465	127.8	—
0.0000	0.0000	43.18	9.362		0.0	1	1.0	—
изобутанол		изобутанол — метилэтилкетон. $T = 318.15 \text{ K}$						
1.0000	1.0000	6.80	9.594	0.00		0	0.0	—
0.9000	0.5673	10.80	9.558	26.30	1254	-140	149.1	—
0.8000	0.4015	13.84	9.522	81.70	936.8	-345	252.7	—
0.7000	0.3064	16.36	9.486	161.4	696.2	-569	321.8	—
0.6000	0.2397	18.60	9.450	257.8	516.2	-752	361.2	—
0.5000	0.1876	20.65	9.414	369.9	378.9	-852	374.4	—
0.4000	0.1447	22.56	9.378	506.8	267.1	-856	363.0	—
0.3000	0.1078	24.32	9.341	688.8	169.7	-767	325.4	—
0.2000	0.0742	25.94	9.305	944.1	85.41	-621	257.1	—
0.1000	0.0397	27.53	9.269	1277	25.70	-422	151.8	—
0.0000	0.0000	29.22	9.233		0.00	1	1.0	—

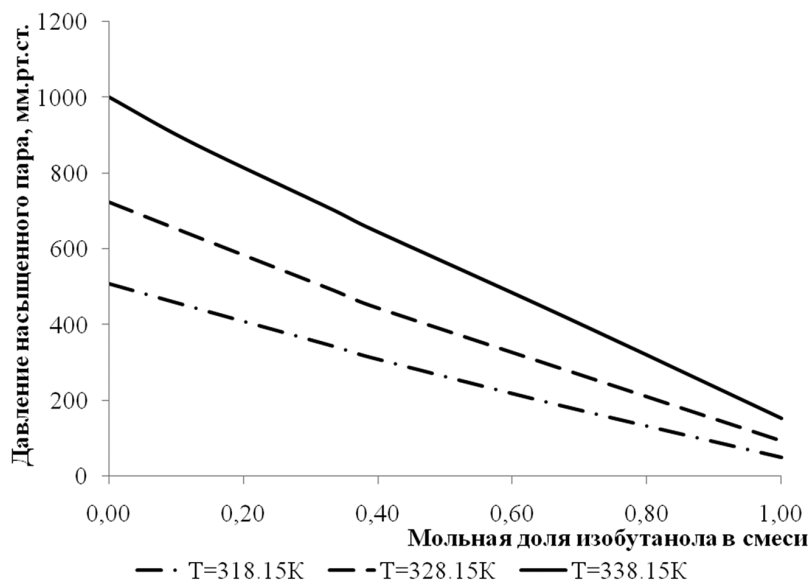


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара (P) системы изобутанол — диметилкетон от состава растворов систем

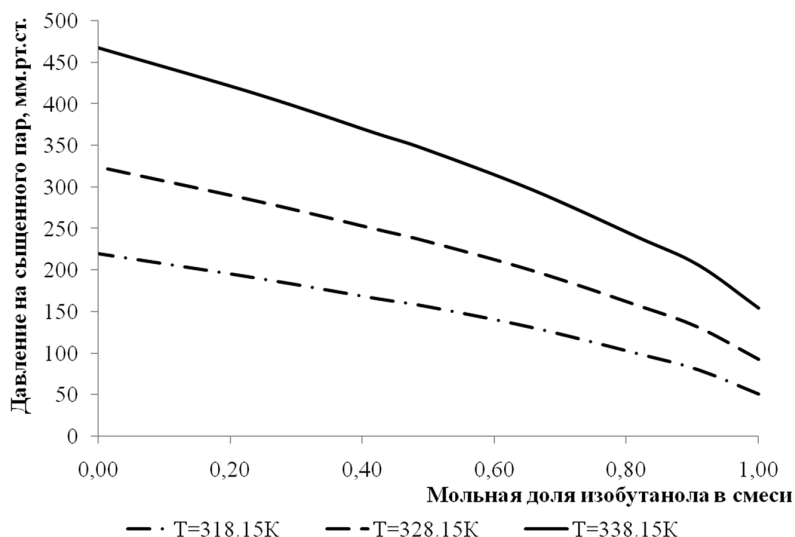


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара (P) системы изобутанол — метилэтилкетон от состава растворов систем

Построенные изотермы $P = f(x)$ послужили основой для расчета составов равновесных паровых фаз систем. Составы равновесных паровых фаз систем рассчитывались численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема — Маргулиса, которое при $T = \text{const}$ и условии идеальности паровой фазы систем приобретает вид [5]:

$$dy = y(1 - y) dp / (y - x) p, \quad (1)$$

где x, y — мольные доли изобутанола в жидкости и паре, p — давление насыщенного пара растворов.

Результаты расчетов показывают, что при ректификации систем изобутанол выступает в роли «хвостового» компонента (паровая фаза систем обеднена изобутанолом). Возрастание молекулярной массы кетона увеличивает содержание изобутанола в паровой фазе систем (табл. 1). Повышение температуры смещает парожидкостное равновесие систем, «обогащая» паровую фазу изобутанолом (компонентом с большей мольной энтальпией испарения), что согласуется с законом

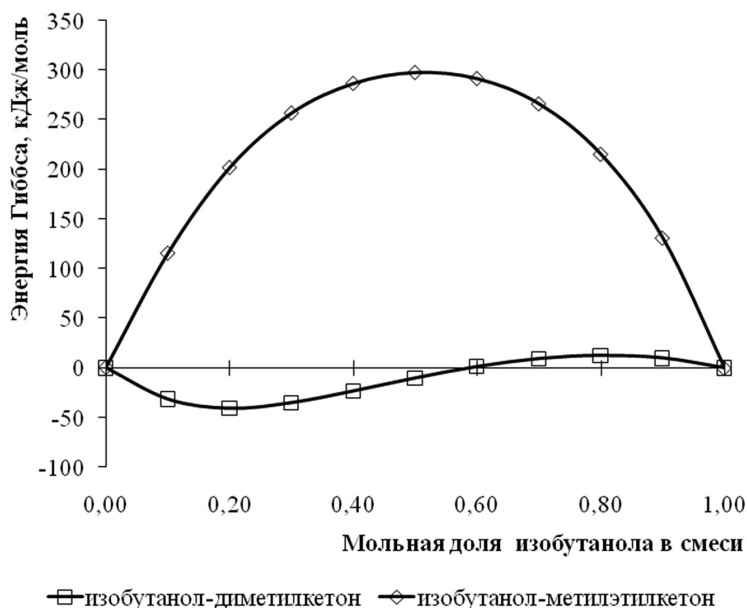


Рис. 3. Зависимость избыточной энергии Гиббса (G^E) от состава растворов систем при 338.15 К

Вревского [1]. По известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения: коэффициентов активности (γ), избыточные химические потенциалы компонентов (μ^E) и избыточные энергии Гиббса (G^E) растворов систем [6]. С увеличением молекулярной массы кетона возрастает положительное отклонение растворов систем от закона Рауля ($\Delta G > 0$) (рис. 3).

Для системы изобутанол — диметилкетон в интервале концентраций 0—0,6 мол. долей изобутанола наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а в интервале 0,6—1 мол. долей изобутанола — положительные отклонения. Это может быть объяснено образованием ассоциатов молекулами изобутанола, образующих водородные связи [7]. Образование ассоциатов молекулами изобутанола облегчает переход молекул кетона в паровую фазу, что приводит к положительным отклонениям от закона Рауля. Увеличение размеров молекул метилэтилкетона (для системы изобутанол — метилэтилкетон) затрудняет их внедрение в ассоциаты молекул изобутанола, что объясняет большее положительное отклонение системы от закона Рауля. Экстремум на изотермах $G^E = f(x)$ также смещен в область большего содержания изобутанола, молекулы которого способны образовывать водородные связи. Предполагают, что энтальпия испарения (H^E) характеризует межмолекулярные взаимодействия в растворах [7]. Значения H^E рассчитывали по данным о температурной зависимости коэффициентов активности растворов систем по уравнению:

$$H^E = -RT^2 \left[x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{x_2} + (1-x_1) \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{x_1} \right], \quad (2)$$

где γ_1, γ_2 — коэффициенты активности изобутанола и кетона соответственно, x_1 — мольная доля изобутанола в смеси, R — газовая постоянная. Точность расчета $H^E \approx \pm 1$ Дж/моль. В растворах систем наблюдаются экзотермические эффекты смешения, величина которых уменьшается с возрастанием молярной массы кетона в смеси (рис. 4).

Значения избыточной «связанной энергии» растворов систем, рассчитанные по уравнению Гиббса, также уменьшаются ($TS^E < 0$) с увеличением молекулярной массы кетона (рис. 5). В соответствии с общепринятыми воззрениями, уменьшение значений энтропии указывает на возрастание молекулярного порядка в растворах систем [7]. Увеличение размеров молекул метилэтилкетона (для системы изобутанол — метилэтилкетон) затрудняет их внедрение в ассоциаты молекул изобутанола, предотвращая их разрушение. Отметим, что изотермы $H^E = f(x)$ симбатно повторяют ход изотерм $TS^E = f(x)$ (рис. 2, 3), что связано (на наш взгляд) с подобием структур растворов систем [8].

Преобладанием энтальпийной составляющей в уравнении Гиббса над энтропийной ($-\Delta H > -\Delta S$) связано с появлением отрицательных отклонений от закона Рауля в исследуемых системах. Для технических целей предпочтительно описать парожидкостное равновесие уравнением. Это позволяет осуществлять оперативный контроль технологиче-

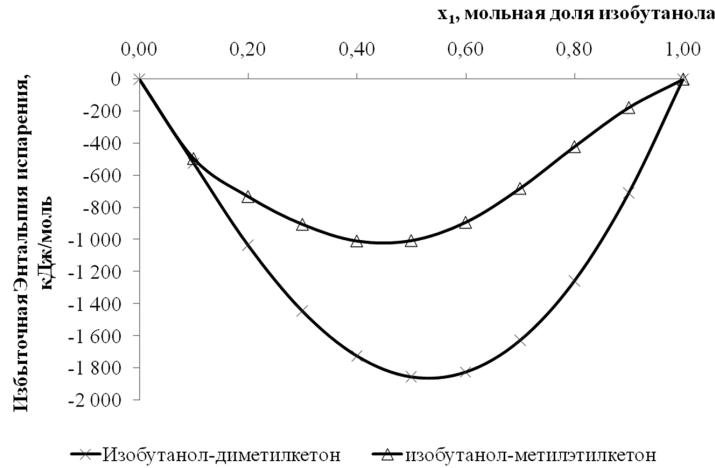


Рис. 4. Зависимость избыточной энтальпии (H^E) от состава растворов систем при 338.15 К

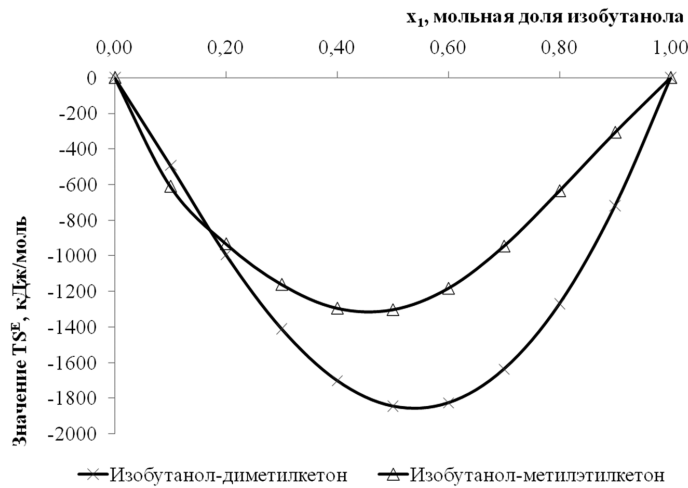


Рис. 5. Зависимость величины TS^E от состава растворов систем при 338.15 К

ских процессов с использованием ЭВМ. Наиболее распространенными моделями локального состава, используемых для описания парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, являются уравнения Вильсона (3) и NRTL (4) [1, 6]:

$$\ln \gamma_i = \ln (x_i + x_j \lambda_{ij}) + x_j \left[\frac{\lambda_{ij}}{x_i + x_j \lambda_{ij}} - \frac{\lambda_{ji}}{x_j + x_i \lambda_{ji}} \right], \quad (3)$$

где x_i, x_j — мольные доли компонентов i и j в жидкой фазе, $\lambda_{ij}, \lambda_{ji}$ — коэффициенты уравнения (3).

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\frac{\tau_{ji} G_{ji}^2}{(x_i + x_j G_{ji})^2} + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right], \quad (4)$$

где $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/RT$, $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ij})/RT$, $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$, $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$, (α_{12}) — коэффициент формы, определяющий упорядочение в жидкости. Значения констант в уравнениях (3, 4) находились методом нелинейной регрессии [9], с использованием ЭВМ

и представлены табл. 2.

Оказалось, что вопреки утверждениям автора [12], точность описания равновесия жидкость — пар уравнением Вильсона выше, чем NRTL (табл. 2).

Значения коэффициентов для бинарных систем позволяют рассчитывать парожидкостное равновесие многокомпонентной системы, образованной названными компонентами, с необходимой для технологических целей точностью.

Ранее установлено, что симбатный ход изотерм $H^E = f(x)$ и $TS^E = f(x)$ связан с линейной зависимостью мольных объемов и рефракций растворов систем [10]. Значения мольных рефракций рассчитывались по формуле Лоренц — Лорентца [11] и приведены в табл. 1:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \times \frac{M}{\rho}, \quad (5)$$

Таблица 2. Коэффициенты уравнений Вильсона и NRTL

Система	Коэффициенты уравнения Вильсона		Среднеквадратичное отклонение R^2
	λ_{ij}	λ_{ji}	
изобутанол — диметилкетон	$\lambda_{ij} = 21.023$	$\lambda_{ji} = 1.6812$	0.0218
изобутанол — метилэтилкетон	$\lambda_{ij} = 13.0728$	$\lambda_{ji} = 1.0117$	0.0384
	Коэффициенты уравнения NRTL		
изобутанол — диметилкетон	$\tau_{ij} = -9.8112$	$\tau_{ji} = -6.2049$	0.0537
изобутанол — метилэтилкетон	$\tau_{ij} = -4.4015$	$\tau_{ji} = -2.8060$	0.1035

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (6)

Система	Температура, К	Коэффициенты уравнения	Величина достоверности аппроксимации R^2
изобутанол — диметилкетон	318.15	$k_1 = 19.734$ $b_1 = 76.217$	0.9999
—	328.15	$k_1 = 19.622$ $b_1 = 77.333$	0.9997
—	338.15	$k_1 = 19.498$ $b_1 = 78.482$	0.9997
изобутанол — метилэтилкетон	318.15	$k_1 = 3.6143$ $b_1 = 92.336$	0.9998
—	328.15	$k_1 = 3.4944$ $b_1 = 93.460$	0.9998
—	338.15	$k_1 = 3.3946$ $b_1 = 94.585$	0.9997

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (7)

Система	Температура, К	Коэффициенты уравнения	Величина достоверности аппроксимации R^2
изобутанол — диметилкетон	338.15	$k_2 = 6.1590$ $b_2 = 16.436$	0.9997
изобутанол — метилэтилкетон	338.15	$k_2 = 1.9293$ $b_2 = 20.718$	0.9992

где n_D — показатель преломления, ρ — плотность раствора, M — молярная масса раствора. Для систем изобутанол — диметилкетон и изобутанол — метилэтилкетон молярные объемы и рефракции растворов линейно зависят от состава систем и описаны уравнениями, соответственно:

$$V_m = k_1 x_1 + b_1, \quad (6);$$

$$R_m = k_2 x_1 + b_2, \quad (7),$$

где k_1, k_2, b_1, b_2 — коэффициенты, x_1 — молярная доля изобутанола. Коэффициенты для уравнений (6) и (7) приведены в табл. 3 и 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Положительные отклонения парожидкостного равновесия систем от стандарта идеального раствора связаны с определяющей ролью энтропии смешения растворов. Возрастание молярной массы

кетона (размеров его молекул) в гомологическом ряду усиливает влияние энтропийного фактора, увеличивая отклонение парожидкостного равновесия систем от закона Рауля. Экзотермические эффекты смешения, возникающие в растворах, изменяются симбатно со значениями энтропии, что может быть объяснено идентичностью механизма структурирования растворов. Линейная зависимость мольного объема и рефракций растворов от состава систем также связана с идентичностью механизма структурирования растворов систем. Фазовые равновесия систем описаны уравнениями, что позволяет осуществлять оперативный контроль производственных процессов получения изобутанола и кетонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А. Г. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия, 1989. 344 с.
2. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. Изд. 2-е. М.: Химия, 1975. 532 с.
3. Органикум. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. Ч. 1, 2.
4. National Institute of Standards and Technology (NIST) . Search for Species Data by Chemical Formula. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
5. Сунцов Ю. К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 625—630.
6. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. М.: «Мир», 1989.
7. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
8. Скрышевский А. Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971. 254 с.
9. Эберт Л., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. 284 с.
10. Сунцов Ю. К., Рябова В. К. // Журн. Вестн. Воронеж. Гос. Универ. 2003. № 2. С. 76—80.
11. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л: ГН-ТИХЛ, 1960. С. 59.
12. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.1. Пер. с англ. М.:Мир, 1989. 304 с.

Власов Максим Владимирович — аспирант кафедры физической и коллоидной химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (908) 1322212, e-mail: fatemax@list.ru

Сунцов Юрий Константинович — д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (473) 2553471, e-mail: physchem@vgta.vrn.ru

Vlasov Maksim V. — the post-graduate student of faculty physical and colloid chemistry, Voronezh State Technology Academy; tel.: (908) 1322212, e-mail: fatemax@list.ru

Suntsov Jury K. — grand PhD (chemical sciences), professor, Voronezh State Technological Academy; tel.: (473) 255-3471, e-mail: physchem@vgta.vrn.ru

ДИФФУЗИЯ КОБАЛЬТА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ СУЛЬФИДЕ САМАРИЯ

© 2011 В. А. Дидик, В. В. Каминский, О. Ю. Курапова, Е. А. Скорятина,
В. П. Усачева, Н. В. Шаренкова

*Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
Политехническая ул. 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию: 06.09.2010 г.

Аннотация. Исследована диффузия кобальта в полупроводниковом поликристаллическом сульфиде самария в интервале температур 900—1000 °С. Показано, что диффузионные профили Co в SmS описываются зависимостью, соответствующей двум компонентам диффузии — «быстрой» и «медленной». Определены коэффициенты диффузии и энергии активации, как для «быстрой», так и для «медленной» компоненты. Показано, что кобальт является самой быстродиффундирующей примесью в SmS по сравнению с ранее изученными нами примесями.

Ключевые слова: диффузия, метод радиоактивных изотопов, коэффициент диффузии, энергия активации диффузии.

ВВЕДЕНИЕ

Моносульфид самария (SmS) нашел применение при изготовлении тензорезисторов и тензорезисторных датчиков различных механических величин. Кроме того, в настоящее время идут интенсивные разработки полупроводниковых структур на основе SmS с целью применения их для изготовления термоэлектрических преобразователей, работающих с использованием термовольтаического эффекта. Термовольтаический эффект в моносульфиде самария заключается в том, что при нагревании образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры, на проводах, подсоединенных к противоположным граням образца, возникает электрическое поле. Для возникновения данного эффекта необходимо наличие в образце градиента концентрации примесных ионов. Это могут быть избыточные по отношению к стехиометрии ионы самария или ионы других элементов, при этом электрическое напряжение возникает в направлении градиента концентрации примеси. Как показано в [1], величина напряжения прямо пропорциональна величинам градиента концентрации примеси и коэффициента диффузии электронов (SmS — полупроводник *n*-типа проводимости). Изучение диффузии примесей в материалах на основе сульфида самария позволяет получить сведения о распределении примесей и о величине градиента их концентрации. Знание диффузионных

параметров Co в SmS важно также и потому, что кобальт используется для изготовления омических контактов к SmS. Так, при создании слоистых структур сэндвичевого типа [2] температуры отжига при различных операциях должны быть таковы, чтобы диффундирующий кобальт не проходил насквозь слои SmS, шунтируя их.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих исследованиях было показано, что диффузия примесей в поликристаллических образцах SmS происходит значительно быстрее и в больших концентрациях, чем в монокристаллических [3] (рис. 1). При этом, если в монокристаллических образцах концентрационные профили описывались зависимостью, соответствующей одному коэффициенту диффузии (D), то в поликристаллическом SmS профили описывались зависимостью, соответствующей двум компонентам диффузии, «быстрой» (D_b), и «медленной» (D_m) (рис. 1). «Медленная» компонента соответствовала, на наш взгляд, преимущественной диффузии примеси в объеме зерен поликристаллов, а «быстрая» компонента — диффузии примеси по межзеренным границам и порам. Нами была обнаружена связь диффузии с размерами областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР) в поликристаллических образцах — коэффициент диффузии примесей (европия,

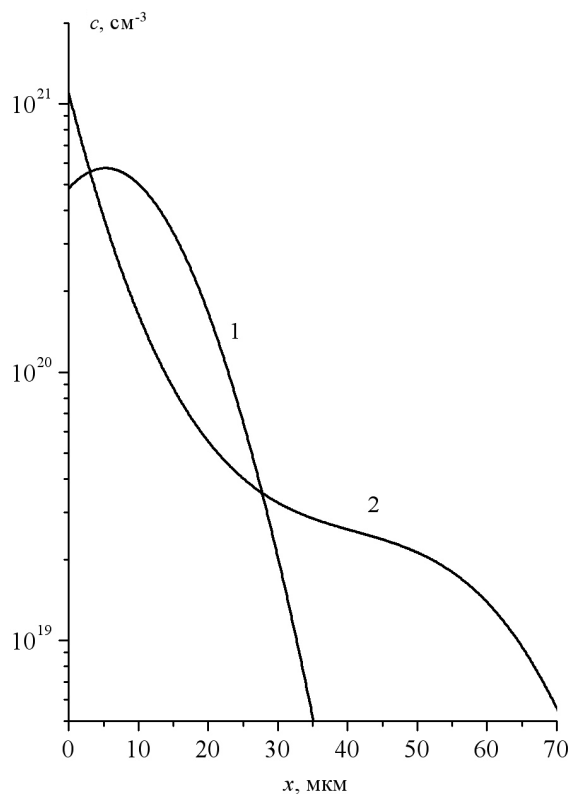


Рис. 1. Концентрационные профили распределения Ni^{63} в SmS после отжига при $T = 1050^\circ\text{C}$ в течение 2 час: 1 — монокристалл (ОКР = 2500 Å); 2 — поликристалл (ОКР = 750 Å)

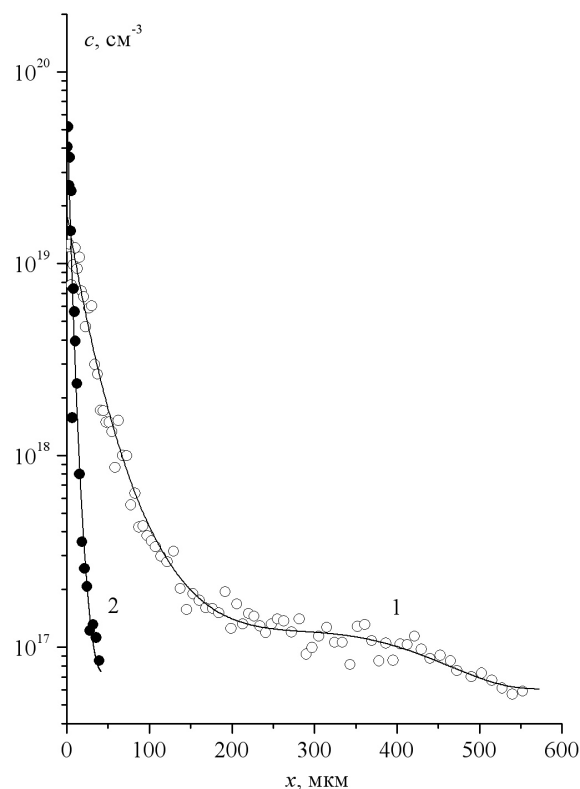


Рис. 2. Концентрационные профили распределения Eu^{152} в SmS после отжига при $T = 950^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. 40 мин.: 1 — 650 Å; 2 — 1100 Å

никеля) увеличивается в SmS по мере уменьшения ОКР (рис. 2). Полученные результаты позволили предположить, что диффузия «быстрой» компоненты примеси осуществляется по границам ОКР SmS . Размер ОКР является средним размером областей материала, в которых он ведет себя, как идеальный кристалл, то есть ОКР характеризует структурное совершенство кристалла. Величина ОКР контролируется по угловой полуширине дифракционных линий, полученных гониодифрактометрическим методом в условиях одновременного вращения образца и счетчика на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

В настоящей работе исследована диффузия кобальта в полупроводниковом поликристаллическом SmS .

Поликристаллические образцы SmS были синтезированы из простых веществ (самария и серы), сбрикетированы, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу при различных температурах в запаянных молибденовых тиглях. Образцы имели постоянную решетки 5.97 Å, а область когерентного рассеяния в таких образцах составляла

600—700 Å. Плоскопараллельность образцов достигалась прецизионным шлифованием. Радиоактивный изотоп Co^{60} наносился на одну из поверхностей образца из спиртового раствора соли, содержащей изотоп Co^{60} . Образец помещался в танталовый контейнер для предотвращения реакции с кварцем. Диффузионный отжиг проводили в вакууме при температурах 900—1000 °C. После отжига образцы извлекались из ампул, зачищались, подвергались радиографированию, позволяющему оценить равномерность распределения примеси по площади образца. Для определения концентрационного профиля использовался метод секционирования, состоящий в измерении гамма-активности снятых тонких слоев, последовательно удаляемых с образца. Радиоактивные измерения осуществлялись с помощью детектора БДЗА2-01 со сцинтиляционным кристаллом $\text{NaJ}(\text{Tl})$ в сочетании с комплектом электронно-измерительной аппаратуры.

Концентрационные профили распределения кобальта получены после отжига при температурах 900, 950 и 1000 °C при одном и том же времени 2 часа. Было обнаружено, что профили кобальта во

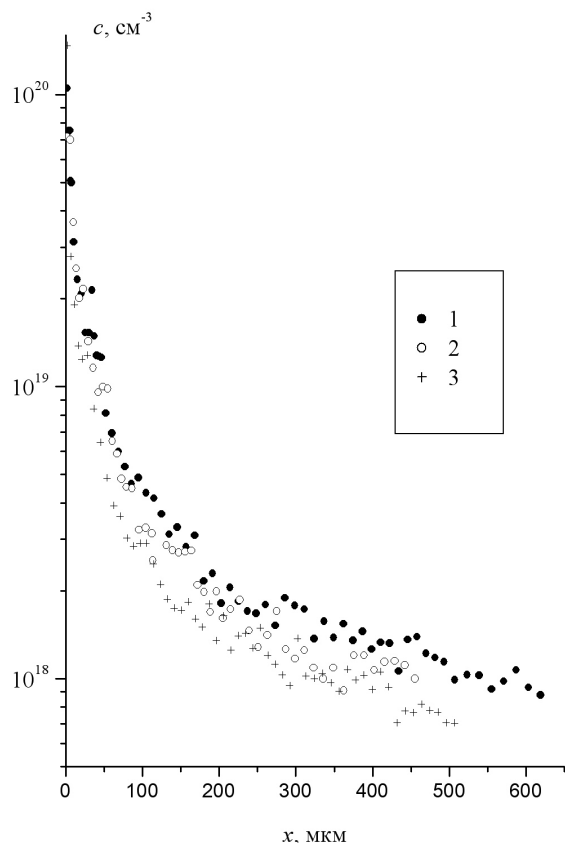


Рис. 3. Концентрационные профили распределения Co^{60} в SmS после отжига в течение 2 часов: 1 — $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 2 — $950\text{ }^\circ\text{C}$; 3 — $900\text{ }^\circ\text{C}$

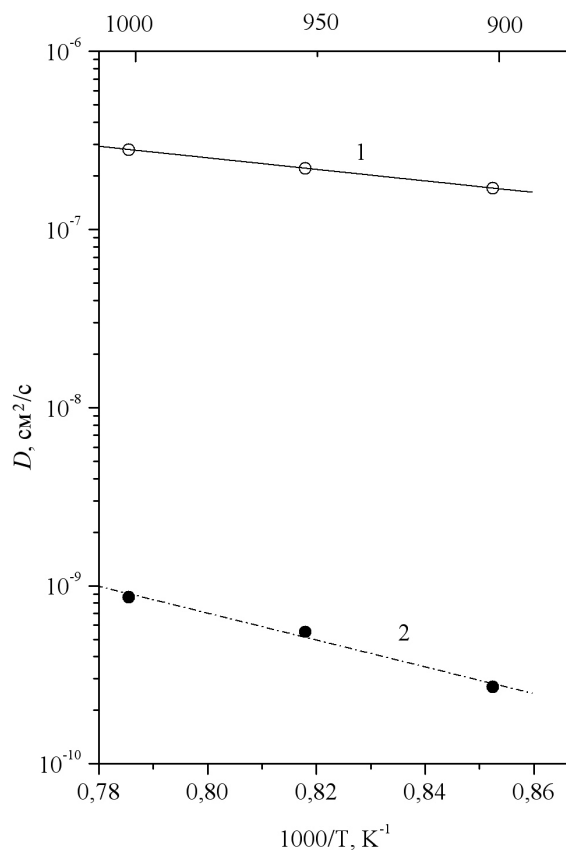


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии Co^{60} в SmS : 1 — «быстрая» диффузия; 2 — «медленная» диффузия

всех исследованных образцах описывались зависимостью, соответствующей двум компонентам диффузии — «быстрой» (D_6), и «медленной» (D_m) (рис. 3). Изучив диффузионные профили, мы провели расчет температурной зависимости коэффициента диффузии кобальта в интервале температур $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ и определили энергию активации процесса диффузии. Диффузию кобальта в поликристаллическом SmS , также как и для всех ранее изученных нами примесей, можно описать двумя *erfc* функциями, соответствующими объемной и приповерхностной диффузии. Были определены коэффициенты диффузии, а также энергии активации, как для объемной, так и для приповерхностной диффузии кобальта (1.26 и 1.49 эВ, соответственно). Температурная зависимость коэффициентов диффузии кобальта (рис. 4) описывается выражениями:

$$D_m = 6.27 \cdot 10^{-4} \exp(-1.49/kT)$$

для приповерхностной диффузии

и

$$D_6 = 2.64 \cdot 10^{-2} \exp(-1.26/kT)$$

для объемной диффузии.

Как и в случае ранее исследованных нами примесей (Eu , Ni), для поликристаллического SmS мы полагаем, что «медленная» компонента диффузии соответствует диффузии примесей внутри зерен поликристаллов, а «быстрая» — соответствует диффузии примеси по межзеренным границам и порам или по границам ОКР. Как показали проведенные исследования, кобальт является самой быстродиффундирующей примесью в SmS по сравнению со всеми ранее изученными нами примесями [4].

Работа выполнена при поддержке ООО «ЭсэмЭс-тензо».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 8. С. 1501.
2. Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М. и др. Патент на изобретение №2303834. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Приоритет изобретения 22 июня 2005.

ДИФФУЗИЯ КОБАЛЬТА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ СУЛЬФИДЕ САМАРИЯ

3. Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. Вып. 1. С. 28.

4. Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. Вып. 4. С.228.

Дидик Владимир Александрович — научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 5159284, e-mail: didik@mail.ioffe.ru

Didik Vladimir A. — scientific employee, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 5159284, e-mail: didik@mail.ioffe.ru

Каминский Владимир Васильевич — заведующий лабораторией, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 5159261, e-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

Kaminskiĭ Vladimir V. — managing laboratory, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 5159261, e-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

Куратова Ольга Юрьевна — аспирантка, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Kuratova Olga Yu. — the post graduate student, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences

Скорятина Елена Андреевна — старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 2927151, e-mail: Skoryatina@mail.ioffe.ru

Skoryatina Elena A. — senior scientific employee, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 2927151, e-mail: Skoryatina@mail.ioffe.ru

Усачева Валентина Петровна — старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 2927151, e-mail: Val.Usacheva@mail.ioffe.ru

Usacheva Valentina P. — senior scientific employee, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 2927151, e-mail: Val.Usacheva@mail.ioffe.ru

Шаренкова Наталья Викторовна — научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 5159292

Sharenkova Natalia V. — scientific employee, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 5159292

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ Fe^{3+} НА РАЗМЕР НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2011 Динь Ван Так¹, В. О. Миттова², И. В. Федчук³, И. Я. Миттова¹

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

² Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко,
ул. Студенческая 10, 394036 Воронеж, Россия

³ Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 22.11.2010 г.

Аннотация. Методом химического осаждения синтезированы нанокристаллы $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что для всех значений x размер частиц увеличивается с ростом концентрации ионов Fe^{3+} . На основании полученных данных выбраны оптимальные условия синтеза нанокристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$: $C_m(\text{Fe}^{3+}) = 0.008 \text{ M}$, режим отжига $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 90 мин.

Ключевые слова: метод химического осаждения, нанопорошки, ортоферрит иттрия, допированный лантаном.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы нанокристаллы YFeO_3 и твердые растворы на его основе с орторомбической структурой пространственной группы $Pnma(62)$ привлекли большое внимание в связи с их высокой магнитооптической добротностью в ближней инфракрасной области и высокой скоростью движения доменной границы [1, 2]. Они применяются в качестве элементов памяти в логических устройствах в вычислительной технике, в качестве сенсоров и магнитооптических материалов, датчиков магнитного поля [3—7] и т. д.

Наиболее распространенным способом синтеза ортоферритов является твердофазный. Однако для реализации этого метода требуются высокие температуры синтеза (1000—1500 °С) и долгое время спекания (10—60 ч), при этом получают частицы с большим размером (больше 200 нм) и ограниченной степенью однородности [8—11]. Таким образом, твердофазный синтез не подходит для получения нанопорошков.

Низкие температуры — главное преимущество золь — гель метода (в частности, метода химического осаждения), часто применяемого для получения наночастиц [12—15]. Значительную роль играет и возможность варьирования состава и раз-

мера частиц посредством изменения состава раствора и его концентрации. Ранее этим методом нами были синтезированы нанокристаллы $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) со структурой перовскита и установлена зависимость их размера от содержания лантана [16].

Цель настоящей работы — установление влияния концентрации ионов Fe^{3+} на размер нанокристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), синтезированных методом химического осаждения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанокристаллы $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) при различных концентрациях ионов Fe^{3+} синтезировали методом химического соосаждения гидроксидов иттрия, лантана и железа (III) в воде, используя в качестве исходных веществ хлориды иттрия и лантана, нитрат железа (III) (все — «хч») и водный раствор аммиака.

Для исследования влияния концентрации ионов Fe^{3+} на размер полученных частиц были синтезированы образцы $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) при последовательном изменении концентраций $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: 0.004 М, 0.008 М, $2 \times 0.008 \text{ M}$, $3 \times 0.008 \text{ M}$, $4 \times 0.008 \text{ M}$, $5 \times 0.008 \text{ M}$ с учетом $C_m(\text{YCl}_3) + C_m(\text{LaCl}_3) = C_m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ и $C_m(\text{YCl}_3)/C_m(\text{LaCl}_3) = (1 - x)/x$.

Соосаждение солей вели таким образом: раствор, содержащий YCl₃, LaCl₃ и Fe(NO₃)₃, кипятили в течение 5 мин. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, затем к нему медленно прибавляли разбавленный водный раствор аммиака 0.3М в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Y³⁺, La³⁺ и Fe³⁺. Введение аммиака производили по каплям с постоянным перемешиванием механической мешалкой со скоростью 3000 об/мин. После введения аммиака перемешивание продолжали еще 15 мин, затем осадки фильтровали, промывали до исчезновения реакции на Cl⁻ (проба с AgNO₃) и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Нанокристаллы Y_{1-x}La_xFeO₃ получали прокаливанием полученного осадка в муфельной печи при T = 700 °C и 800 °C в течение 90 мин.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-4, CoK_α-излучение, λ = 0.17902 нм). Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных JCPDS. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов Y_{1-x}La_xFeO₃ проводили по формуле Шеррера [12, 17–20]:

$$D_{hkl} = \frac{k \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta}, \quad (1)$$

где *k* — поправочный коэффициент (для орторомбической структуры *k* = 0.9), λ — длина волны рентгеновской трубки (для кобальтовой трубки, используемой в данной съемке, λ = 0.17902 нм), 2θ — положение максимума пика, град., β_{hkl} — истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад. Величину истинного физического уширения дифракционного максимума рассчитывали по формуле:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_n^2 - \beta_s^2}, \quad (2)$$

где β_n — полная ширина пика на его полувысоте для исследуемого образца, β_s — эта же величина для эталона. В качестве эталонных образцов использовали порошки YFeO₃, размер частиц которых больше 200 нм.

Размер нанокристаллов Y_{1-x}La_xFeO₃ определяли по пикам (111), (311) и (331). В качестве размера ОКР использовали среднее арифметическое D₁₁₁, D₃₁₁ и D₃₃₁. Относительная погрешность определения размера ОКР составила 5—10%.

Альтернативным методом определения размера частиц служил метод динамического рассеяния света (спектрометр Photocor Complex), позволяю-

щий находить размер частиц дисперсной фазы в жидкостях. Для этого исследуемый материал подвергали механическому диспергированию в глицерине.

Третьим методом контроля размера синтезированных нанокристаллических объектов являлась высоковольтная просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, ЭМВ-100 БР).

Эталонные образцы YFeO₃ с размером частиц более 200 нм были синтезированы следующим образом: к 200 мл водного раствора, содержащего 0.1М YCl₃ и 0.1М Fe(NO₃)₃, добавляли при ручном перемешивании водный раствор аммиака 3М, затем осадки фильтровали, промывали до исчезновения реакции на Cl⁻ и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Порошки YFeO₃ получали прокаливанием полученного осадка в муфельной печи при T = 1050°C в течение 15 ч. Размер полученных крупных частиц контролировали методом динамического рассеяния света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим влияние концентрации Fe³⁺ на размер полученных частиц YFeO₃ (x = 0). После отжига в режиме T = 700 °C в течение 90 мин образцов, синтезированных при концентрациях C_m(Fe³⁺), равных 0.004М, 0.008М, 2×0.008М, 3×0.008М, РФА установлена только одна фаза YFeO₃, а при C_m(Fe³⁺), равных 4×0.008М и 5×0.008М, получили смесь YFeO₃, Fe₂O₃ и Y₂O₃ (рис. 1).

Отжиг при 800 °C в течение 90 мин образцов, синтезированных при C_m(Fe³⁺), равных 0.004 М, 0.008 М, 2×0.008 М, 3×0.008 М, 4×0.008 М, 5×0.008 М, привел к тому, что осталась только фаза YFeO₃; фазы Fe₂O₃ и Y₂O₃ исчезли (рис. 2), и пики (020), (111), (200), (121), (210), (102), (112), (220), (022), (131), (221), (122), (202), (040), (230), (212), (301), (132), (311), (113), (321), (240), (123) и (331) соответствуют орторомбической структуре основной фазы (номер карты 039-1489) [21]. С увеличением концентрации C_m(Fe³⁺) до 6×0.008М после отжига образцов в вышеуказанном режиме появляются фазы Fe₂O₃ и Y₂O₃ (рис. 2, рентгенограмма 7). Исходя из этого, для исследования влияния концентрации ионов Fe³⁺ на размер полученных частиц Y_{1-x}La_xFeO₃ были выбраны концентрации ионов Fe³⁺, равные 0.004 М, 0.008 М, 2×0.008 М, 3×0.008 М, 4×0.008 М и 5×0.008 М, и режим отжига 800 °C, 90 мин.

Аналогично для Y_{1-x}La_xFeO₃ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) после отжига при 800 °C в течение 90 мин образцов, синтезированных при C_m(Fe³⁺) меньше

6×0.008 М, РФА установлены только однофазные продукты, имеющие орторомбическую структуру пространственной группы $Rnma(62)$, такой же, как у ортоферрита иттрия $YFeO_3$. На рис. 3 представлены типичные рентгенограммы образцов $Y_{1-x}La_xFeO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) при $C_M(Fe^{3+}) = 0.008$ М после отжига при $800^\circ C$ в течение 90 мин.

Из рис. 3 следует, что при этом режиме отжига получили также вышеописанные основные пики, соответствующие фазе $YFeO_3$. Нами было установлено, что замещение иттрия лантаном успешно произошло и максимальный уровень этого замещения составляет $x = 0.4$ [16].

Размер частиц нанопорошков $Y_{1-x}La_xFeO_3$ при различных концентрациях ионов Fe^{3+} сначала был

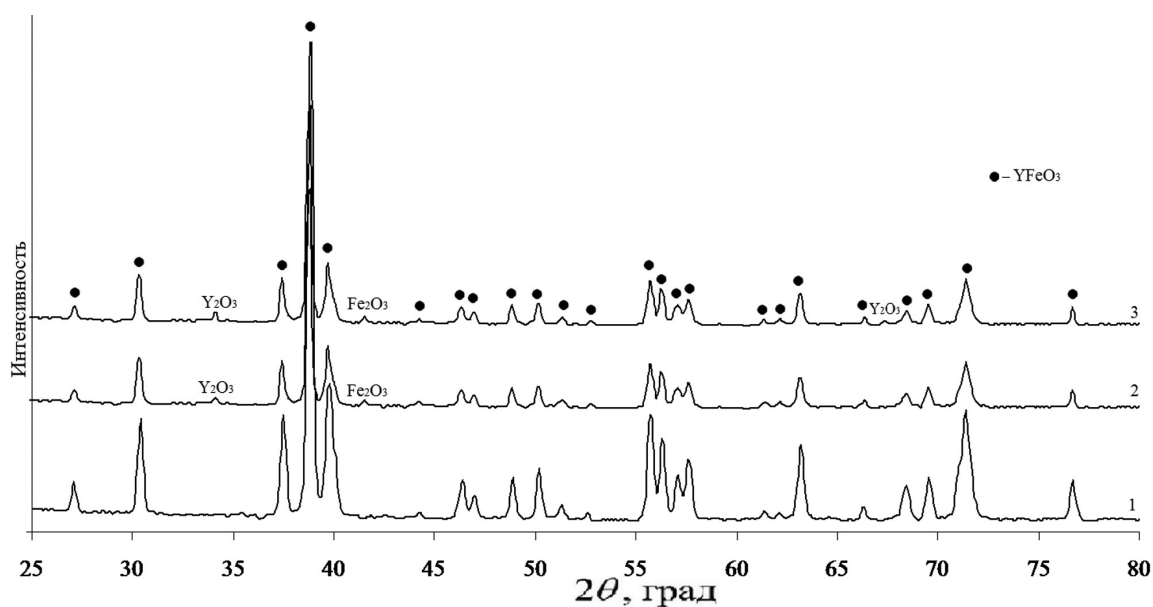


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $YFeO_3$, синтезированных методом химического осаждения, после отжига при $700^\circ C$ в течение 90 мин для различных $C_M(Fe^{3+})$: 1 — 3×0.008 М, 2 — 4×0.008 М, 3 — 5×0.008 М

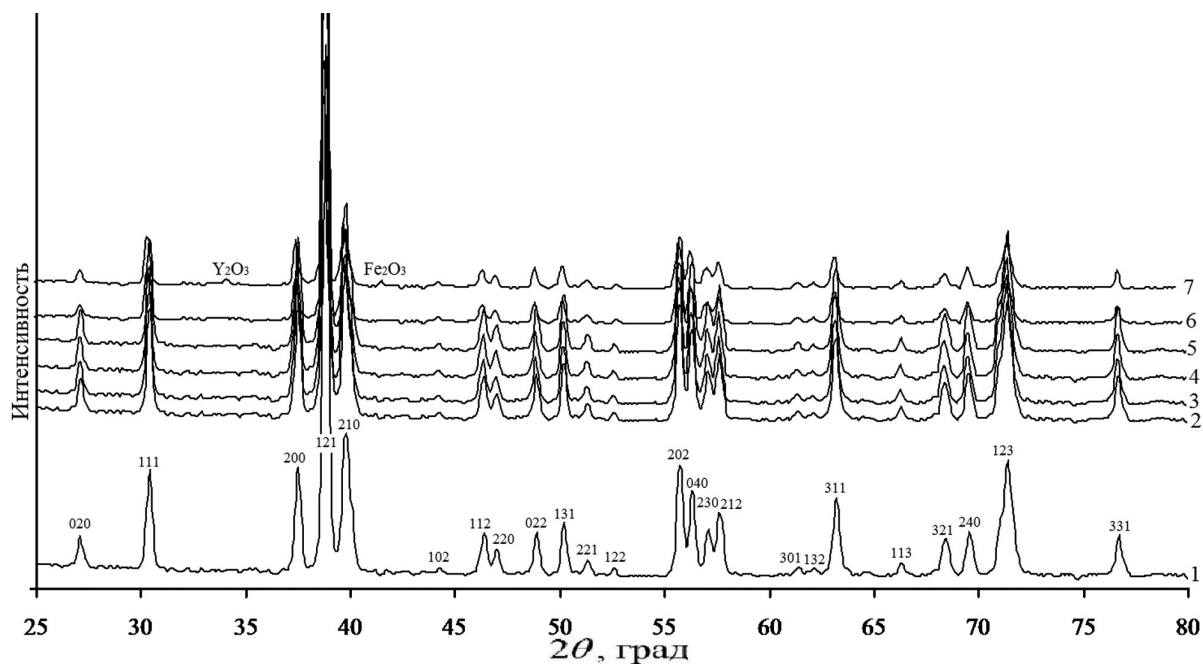


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $YFeO_3$, синтезированных методом химического осаждения, после отжига при $800^\circ C$ в течение 90 мин для различных $C_M(Fe^{3+})$: 1 — 0.004 М, 2 — 0.008 М, 3 — 2×0.008 М, 4 — 3×0.008 М, 5 — 4×0.008 М, 6 — 5×0.008 М, 7 — 6×0.008 М

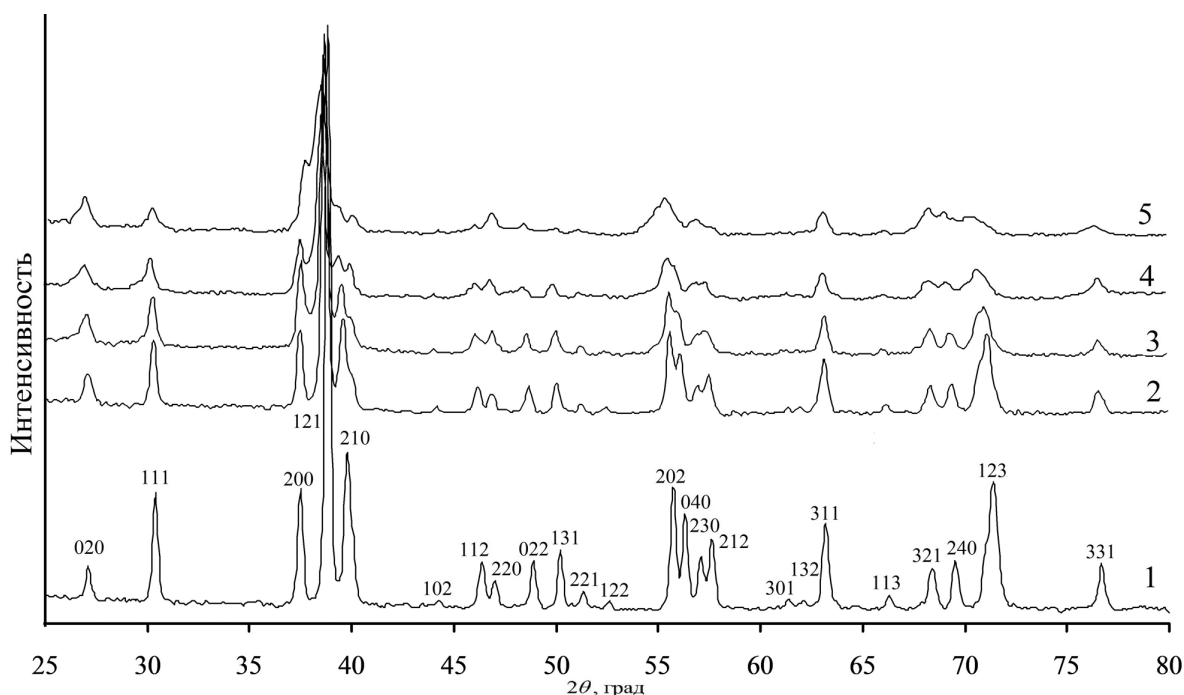


Рис. 3. Рентгенограммы образцов Y_{1-x}La_xFeO₃, полученных методом химического осаждения, после отжига при 800 °С в течение 90 мин: YFeO₃ (1), Y_{0.9}La_{0.1}FeO₃ (2), Y_{0.8}La_{0.2}FeO₃ (3), Y_{0.7}La_{0.3}FeO₃ (4), Y_{0.6}La_{0.4}FeO₃ (5)

определен РФА по формуле Шеррера (1). Полученные данные сведены в таблице 1.

На основе табл. 1 построен график зависимости размера нанокристаллов Y_{1-x}La_xFeO₃ с различным содержанием лантана, полученных по вышеописанной методике, от концентрации ионов Fe³⁺.

Из рис. 4 следует, что, вне зависимости от содержания лантана, увеличение концентрации ионов Fe³⁺ приводит к росту размера полученных частиц Y_{1-x}La_xFeO₃. Такая закономерность, по нашему мнению, связана с тем, что с ростом концентрации

растворов возрастает склонность частиц гидроксидов иттрия, лантана и железа к коалесценции.

Контроль размера частиц YFeO₃ (x = 0) методом динамического рассеяния света показал увеличение их диаметра от 39.2 нм до 52.5 нм с ростом концентрации ионов Fe³⁺ от 0.004М до 0.04М, что качественно подтверждает результаты РФА (рис. 5, ср. кривые 2 и 1).

При уменьшении концентрации ионов Fe³⁺ от 0.008 М до 0.004 М выход продукта (Y_{1-x}La_xFeO₃) снижается в 2 раза, но размер полученных частиц

Таблица 1. Размер частиц (данные РФА) нанопорошков Y_{1-x}La_xFeO₃, полученных при различных концентрациях ионов Fe³⁺ и одном и том же режиме отжига (800 °С, 90 мин)

Концентрации ионов Fe ³⁺ : C _м (Fe(NO ₃) ₃), моль/л	Средний диаметр нанокристаллов, D _{ср} , нм				
	x = 0	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.3	x = 0.4
0.004	36.2 ± 0.7	25.1 ± 0.8	22.5 ± 1.1	20.4 ± 1.0	16.6 ± 0.9
0.008	36.6 ± 2.6	25.5 ± 1.7	22.8 ± 1.4	20.7 ± 0.8	16.9 ± 1.1
2×0.008	39.2 ± 1.5	27.8 ± 1.1	24.5 ± 1.5	22.8 ± 1.2	19.3 ± 1.6
3×0.008	41.4 ± 1.7	30.1 ± 1.4	27.2 ± 1.9	24.9 ± 1.3	21.6 ± 1.3
4×0.008	43.1 ± 1.3	32.4 ± 1.8	30.0 ± 1.6	27.4 ± 1.5	24.5 ± 1.5
5×0.008	45.7 ± 2.1	35.8 ± 1.6	32.5 ± 1.5	30.6 ± 1.9	27.8 ± 2.2

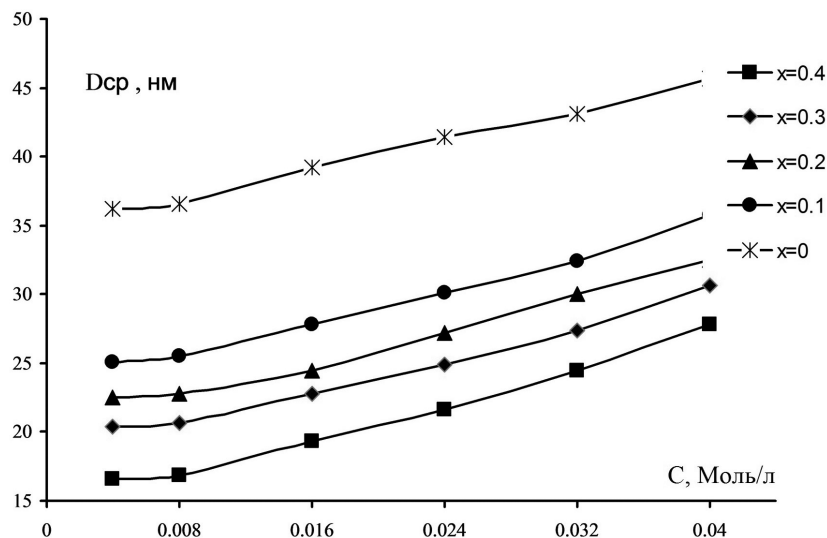


Рис. 4. Зависимость размера нанокристаллов $Y_{1-x}La_xFeO_3$ с различным содержанием лантана, синтезированных предложенным методом, от концентрации ионов Fe^{3+}

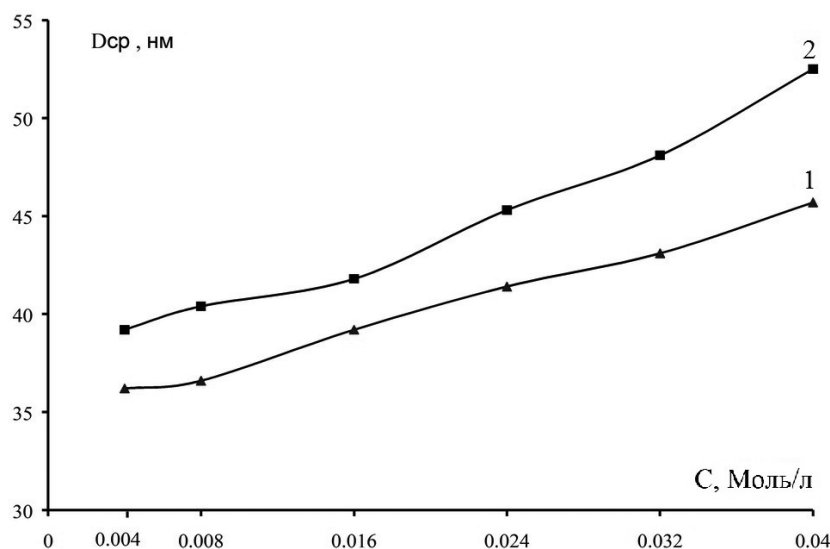


Рис. 5. Зависимость размера нанокристаллов $YFeO_3$ ($x=0$), полученных методом химического осаждения, от концентрации ионов Fe^{3+} согласно данным методов: 1 — РФА, 2 — динамического рассеяния света

почти не изменяется (см. табл. 1). Поэтому $C_M(Fe^{3+}) = 0.008$ М можно считать оптимальной концентрацией ионов Fe^{3+} при условии отжига в режиме $800\text{ }^\circ\text{C}$, 90 мин для синтеза нанокристаллов $Y_{1-x}La_xFeO_3$ предложенным методом.

Для нанопорошков $Y_{0.6}La_{0.4}FeO_3$, полученных из растворов этой оптимальной концентрации после отжига в выбранном оптимальном режиме, на рис. 6 представлены типичное ПЭМ-изображение (рис. 6а) и гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 6б).

Из рис. 6 видно, что частицы имеют разные формы: приблизительно круглую, круглую со сла-

бо выраженной огранкой и квадратную. Размер частиц варьируется от 20 до 45 нм. Средний размер частиц составляет 31 нм, что находится в хорошем соответствии с результатами РФА. Наблюдается большая однородность частиц кристаллов по размерам: около 75% в размерном интервале 25—35 нм, примерно по 10% частиц с размерами 20—25 и 35—40 нм, 5% частиц имеют размер 40—50 нм.

Между результатами рассмотренных выше трех методов определения размера частиц имеется некоторое расхождение, объясняющееся тем, что РФА дает размер частиц в ОКР, усредненный по исследу-

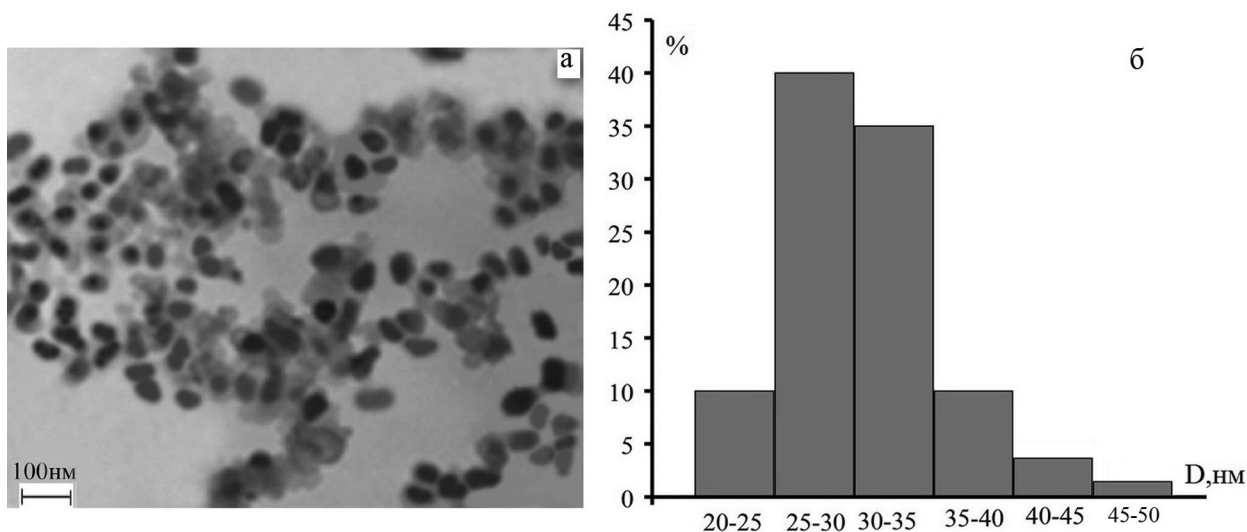


Рис. 6. ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошков $Y_{0.6}La_{0.4}FeO_3$, синтезированных в условиях $C_M(Fe^{3+}) = 0.008M$, после отжига при 800 °С в течение 90 мин

дуюмому объему вещества. При этом полученный размер частиц обычно ниже такового, определенного с помощью ПЭМ, поскольку область когерентного рассеяния соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы. Электронная микроскопия является локальным методом и определяет размер объектов только в ограниченном поле наблюдения [22]. Определение размера методом динамического рассеяния в большой степени зависит от процесса диспергирования полученных порошков в глицерине, производимого для отделения наночастиц друг от друга, однако некоторые агломераты не разрушаются при механическом перемешивании, поэтому обычно измеряемый размер частиц оказывается больше, чем сам кристаллит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом химического осаждения синтезированы нанокристаллы $Y_{1-x}La_xFeO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) размером до 50 нм из растворов, отвечающих различным концентрациям ионов Fe^{3+} , после отжига в режиме 800 °С, 90 мин. Показано, что увеличение концентрации ионов Fe^{3+} приводит к увеличению размера частиц нанопорошков $Y_{1-x}La_xFeO_3$ для всех значений x . Концентрация $C_M(Fe^{3+}) = 0.008M$ является оптимальной для синтеза нанокристаллов $Y_{1-x}La_xFeO_3$ предложенным методом.

Авторы благодарят Н. А. Румянцеву за исследование методом РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abe M., Gomi M., Nomura S. // Ferrites: Proc. Intern. Conf. 1980. P. 782.
2. Didosyan Y. S., Hauser H., Nicolics J. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 7079.
3. Didosyan Y. S., Hauser H., Fiala W. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 7000.
4. Didosyan Y. S., Hauser H. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 7339.
5. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539—569.
6. Вовеск А. Н. // Bell syetem Techn. J. 1967. V. 46. P. 1901.
7. Белов К. П., Третьяков Ю.Д. // Ферримагнетизм. М.: МГУ, 1975. 206 с.
8. Belessi V. C., Trikalitis P. N. // Appl. Catal. A. 1999. V. 177. P. 53.
9. Morsy M. Abou-Sekkina. // J. of radioanalytical and nuclear chemistry. 1999. V. 241. № 1. P. 15.
10. Hui Shen, Jiayue Xu, Anhua Wu. // Crystal Research and Technology. 2007. V. 42. № 10. P. 943.
11. ShouLi Bai, BingJie Shi, LiJing Ma. // Science in China Series B: Chemistry. 2009. V. 52. N 12. P. 2106.
12. Гусев. А. И. // Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
13. Методы получения наноразмерных материалов. Екатеринбург: УрГУ, 2007. 77 с.
14. Brinker C. J., Scherer G. W. // Academic Press. 1990. P. 908.
15. Шевченко В. Я. // Доклады Академии Наук. 1999. Т. 365. № 5. С. 649.
16. Динь Ван Так, Муттова В. О. // Тезисы докладов X юбилейной международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». Ставрополь, 2010. С. 287.

17. *Haitao Xu, Hua Yang.* // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2008. V. 19. № 7. P. 589.

18. *Ванецев А. С., Кецо В. А., Третьяков Ю. Д.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 4. С. 280.

19. *Benedict Ita, Murugavel P., Ponnambalam V., et al.* // Journal of Chemical Sciences. 2003. V. 115. № 5. P. 519.

20. *Jianbo Wang, Qingfang Liu, Desheng Xue.* // Journal of Materials Science Letters. 2002. V. 21. № 13. P. 1059.

21. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). 1976. Powder diffraction data: data book. Swarthmore, Pa. Card No: 039-1489.

22. *Гусев А. И., Курлов А. С.* // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 23. N 5. С. 679.

Динь Ван Так — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (908) 1342610, e-mail: dinhvantac@yandex.ru

Миттова Валентина Олеговна — к.б.н., ассистент кафедры биохимии Воронежской государственной медицинской академии им. Н. Н. Бурденко; e-mail: vmittova@mail.ru

Федчук Иван Виторович — аспирант кафедры общей физики радиоэлектронного профиля Воронежского государственного технического университета; e-mail: rmileme@mail.ru

Миттова Ирина Яковлевна — д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Dinh Van Tac — the post graduate student of Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (908) 1342610, e-mail: dinhvantac@yandex.ru

Mittova Valentina O. — Ph.D., Biochemistry Department, Voronezh Medical Academy; e-mail: vmittova@mail.ru

Fedchuk Ivan V. — PhD student of of Department of general physics of radio-electronic profile of the Voronezh State Technical University; e-mail: rmileme@mail.ru

Mittova Irina Ya. — grand PhD (chemistry), professor, Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА Ni,P-СПЛАВАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

© 2011 О. В. Долгих¹, Л. В. Сапронова¹, Н. В. Соцкая¹, В. И. Вигдорович²

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

²Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 15.11.2010 г.

Аннотация: Синтезированы электроосажденные Ni,P-покрытия, модифицированные частицами многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), ультрадисперсных алмазов (УДА) и графита. Проведено исследование каталитических свойств полученных покрытий в реакции выделения водорода (РВВ) в деаэрируемом растворе 0,05 М H₂SO₄. Найдено, что полученные материалы обладают улучшенными каталитическими свойствами по сравнению с исходным сплавом Ni — Р. Установлено, что этот эффект для сплавов Ni — Р — МУНТ обусловлен лишь развитием поверхности, в то время как на всех остальных изучаемых покрытиях вклад в увеличение скорости процесса вносит не только геометрический фактор, но и электронный.

Ключевые слова: Ni,P-покрытия, многослойные углеродные нанотрубки, ультрадисперсные алмазы, графит, каталитическая активность, реакция выделения водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Электроосажденные Ni,P-покрытия широко используются в современной технологии для увеличения коррозионной стойкости и твердости различных материалов. Помимо этого они зарекомендовали себя в качестве эффективных катализаторов реакции выделения водорода, активность которых, однако, существенно зависит от состава и структуры [1—3].

Одним из путей улучшения физико-химических свойств металлов и сплавов является формирование на их основе композитов с различными твердыми частицами, в качестве которых обычно выступают углеродные нанотрубки (УНТ), ультрадисперсные алмазы (УДА), карбиды, оксиды и т.д. В настоящее время рассматривают два основных способа создания таких композитов. Первый из них заключается в осаждении никеля или Ni,P-сплава на углеродные нанотрубки, как это описано в работах [4—6]. Однако этот метод достаточно сложен и требует специального оборудования. Второй способ заключается в соосаждении твердых частиц с металлом с образованием композиционного покрытия. Его обычно используют для улучшения механических свойств покрытий: твердости, износо- и коррозионной стойкости [7—9], поскольку природа и концентрация модифицирую-

щего компонента существенно влияют на наличие в материале тех или иных дефектов структуры, а, следовательно, и на физические свойства кристаллов [10]. Эти же факторы могут приводить к изменению электронной структуры и морфологии покрытий, что должно сказаться на их каталитических свойствах.

Целью данной работы являлся синтез электроосажденных Ni,P-покрытий, модифицированных различными углеродными частицами (МУНТ, УДА, графит), и исследование их каталитической активности в реакции выделения водорода в кислой среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы: в работе использована стандартная трехэлектродная ячейка с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочего электрода применяли литой никель ($s = 0,45 \text{ см}^2$), вспомогательного — платину большой площади. Электрод сравнения — хлоридсеребряный (все потенциалы в работе приведены относительно с.в.э.).

Электроосаждение Ni,P-покрытий проводили из раствора, содержащего (г/л): NiCl₂·6H₂O — 20; NaH₂PO₂·H₂O — 25; NH₂CH₂COOH — 15; CH₃COONa·3H₂O — 10 (рН 5,5). Для получения

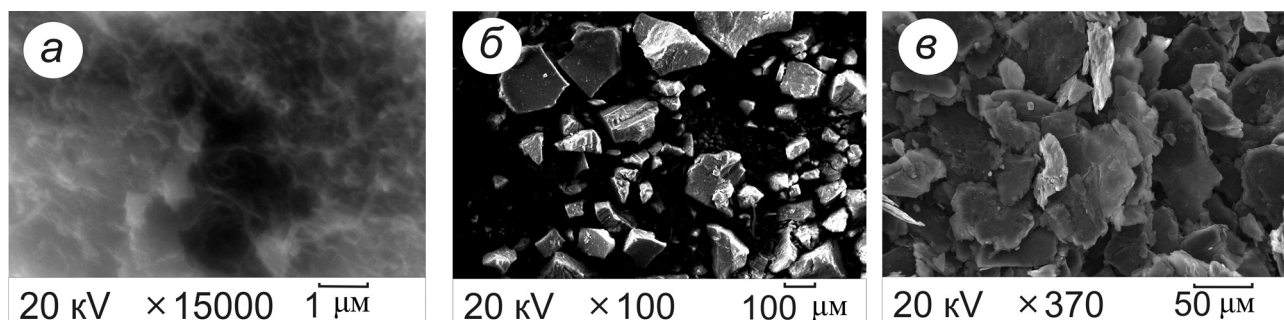


Рис. 1. SEM-изображения использованных частиц МУНТ (а), УДА (б) и графита (в)

углеродсодержащих покрытий в электролит добавляли графит (0,0004..0,04 г/л), МУНТ (0,0004..0,04 г/л) или УДА (0,4...1,6 г/л) в виде водных дисперсий. Исследование закономерностей реакции выделения водорода осуществляли в растворе 0,05 М H_2SO_4 . Растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов квалификаций «х.ч.» и «ч.д.а.». Значение рН контролировали при помощи иономера ЭВ-74 (точность $\pm 0,05$).

Частицы графита и МУНТ были получены каталитическим пиролизом пропана и бутана при 550°C в атмосфере аргона. Подробности методики приведены в [11].

Электроосаждение покрытий: Перед нанесением покрытий рабочий электрод подвергали стандартной механической обработке. Покрытия получали с помощью потенциостатического комплекса IPC-Compart (изготовитель ИФХиЭХ РАН), изменяя потенциал от бестокового до $-1,3$ В со скоростью развертки $v_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Характеристика покрытий: Для получения информации о морфологии поверхности электроосажденных Ni,P-покрытий и их составе использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL 6380LV с энергодисперсионной приставкой INCA 250 (20 кВ, 1 мкА). Структуру покрытий определяли посредством рентгеноструктурного анализа, проводимого на универсальном дифрактометре ДРОН-3 (Cu K_α -излучение, 20 кВ, 30 мА). Для количественного описания структуры и кристаллографической ориентации никелевых осадков вычисляли относительный коэффициент текстуры RTC_{hkl} [12]. Размеры зерен кристаллитов находили по уравнению Шерера. Относительный фактор шероховатости покрытий f_r определяли на основании кривых спада потенциала после поляризации электрода катодным током ($i = -5 \text{ мА/см}^2$, $\tau = 400$ сек) и квазистационарных поляризационных кривых по методике [13].

Исследование кинетики реакции выделения водорода проводили, регистрируя катодные поляризационные кривые с помощью IPC-Compart в потенциодинамическом режиме от бестокового потенциала (E_0) в прямом направлении со скоростью развертки $v_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ В/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика модифицированных Ni,P-покрытий. SEM-изображения углеродных материалов, использованных для модифицирования Ni,P-сплавов, показаны на рис. 1. Из них можно оценить средние размеры частиц. Так, МУНТ имеют диаметр 100—200 нм, длину 10—20 мкм; средний диаметр частиц графита и УДА составляет 100 мкм.

Рассмотрим, какое влияние оказывает введение углеродных частиц в электролит никелирования на состав, структуру и морфологию осаждаемых покрытий. Найденные по данным растрового микроанализа составы покрытий приведены в табл. 1. Из ее анализа следует, что все полученные осадки представляют собой никель с включениями фосфора, а также углерода и кислорода. Введение в электролит углеродных частиц, за исключением МУНТ, приводит к изменению содержания фосфора: графит способствует некоторому его снижению по сравнению с исходным Ni,P-покрытием, а УДА — увеличению. Содержание углерода в покрытиях растет с увеличением концентрации частиц МУНТ в электролите, в то время как для сплавов Ni — P — УДА наблюдается противоположная ситуация.

Отметим, однако, что по данным табл. 1 нельзя судить о количестве соосажденных углеродных частиц, так как в состав используемых электролитов входят глицин и ацетат-ионы, которые включаются в покрытие [14], обеспечивая присутствие в нем углерода и кислорода. Вместе с тем, опираясь на данные работы [7], в которой осаждение сплавов

Таблица 1. Составы Ni,P-покрытий, модифицированных различными углеродными частицами

Покрытие	Концентрация углеродных частиц, г/л	Состав осадка, масс. %			
		Ni	P	O	C
Ni — P	—	81.36	10.10	2.80	5.74
Ni — P — графит	0.0080	83.77	7.70	3.96	4.57
Ni — P — МУНТ	0.0004	83.36	9.89	2.68	4.07
	0.0020	81.70	9.78	3.84	4.67
	0.0040	81.82	9.51	3.79	5.08
	0.0080	81.37	10.33	3.70	4.60
	0.0400	80.97	9.44	4.14	5.44
Ni — P — УДА	0.4000	78.85	13.37	3.38	4.40
	1.6000	73.59	10.36	6.22	9.83

Ni — P — УДА и Ni — P — МУНТ проводили из электролитов, не содержащих органические кислоты, можно сказать, что включение частиц УДА и МУНТ в покрытие все же происходит, но в небольших количествах (0,5—1,1 масс. %). При этом уменьшение содержания углерода в присутствии графита и МУНТ по сравнению с исходным Ni,P-покрытием может быть связано с конкурентной адсорбцией углеродных частиц на поверхности растущего осадка, препятствующей включению в него молекул глицина или ацетат-ионов.

Несмотря на то, что состав покрытий меняется незначительно, структура и морфология осадков, модифицированных углеродными частицами различной природы, заметно различается. Изображения поверхности исследуемых покрытий, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показаны на рис. 2. Поверхность исходного Ni,P-покрытия характеризуется скоплением крупных сферолитов правильной формы (рис. 2а). Известно [14, 15], что формирование электроосажденных композитов сопровождается развитием дислокационной структуры вблизи внедренных частиц и образованием эффективных барьеров (location walls), предотвращающих движение дислокаций. В связи с этим наличие УДА и МУНТ в слое Ni — P влияет на гетерогенность поверхности и увеличивает число границ между никелем и другими частицами в композите (рис. 2б, в); в присутствии графита этот эффект становится еще более выраженным (рис. 2г).

На рис. 3 приведены фрагменты рентгенограмм полученных покрытий в области углов $2\theta = 40—55^\circ$. Для всех исследованных образцов характерно наличие дифракционных линий от плоскостей Ni(111) и Ni(200), однако абсолютные интенсивности этих линий и их соотношение существенно меняются в зависимости от природы углеродных частиц. Так, рефлексы Ni(200) имеют большую интенсивность, чем рефлексы Ni(111), в случае сплавов Ni — P, Ni — P — МУНТ и Ni — P — графит. Модифицирование покрытий частицами УДА приводит к существенному увеличению интенсивности линии Ni(111). В случае покрытий Ni — P — графит рефлексы (111) и (200) имеют наименьшую интенсивность по сравнению с остальными осадками, при этом пик от плоскости (111) является сильно размытым, что говорит о значительной аморфизации сплава.

Количественной характеристикой текстуры осадка является относительный коэффициент текстуры $RTC_{(hkl)}$ [12]:

$$RTC_{hkl} = \frac{I_{\text{прив.}}^{hkl}}{\sum_n I_{\text{прив.}}^{hkl}} \cdot 100\%$$

где $I_{\text{прив.}}^{hkl}$ — приведенная дифракционная интенсивность плоскости (hkl).

Полученные значения коэффициента $RTC_{(111)}$ представлены в табл. 2, откуда следует, что модифицирование исходного Ni,P-покрытия частицами графита и особенно УДА способствует изменению его структуры. По-видимому, ультрадисперсные

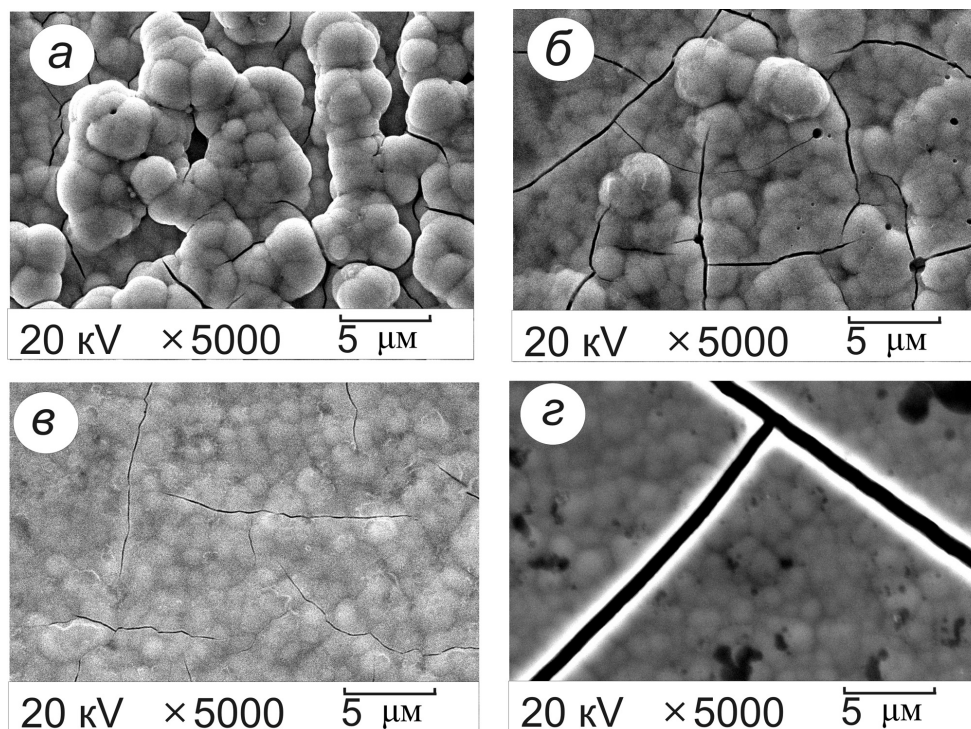


Рис. 2. Электронные микрофотографии покрытий: *а* — Ni — P; *б* — Ni — P — МУНТ (0,004 г/л); *в* — Ni — P — УДА (1,6 г/л); *з* — Ni — P — графит (0,008 г/л)

алмазы образуют основу, на которую происходит дальнейшее осаждение металла [16], оказывая тем самым влияние на преимущественную ориентацию зерен сплава и делая структуру композита более упорядоченной.

На основании данных рентгеноструктурного анализа по уравнению Шерера были рассчитаны

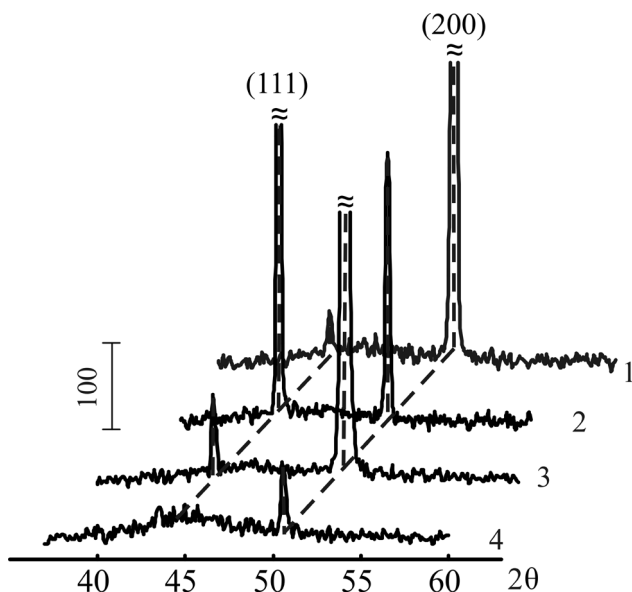


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм покрытий: 1 — Ni — P; 2 — Ni — P — УДА; 3 — Ni — P — МУНТ; 4 — Ni — P — графит

размеры частиц осадков (табл. 2), согласно которым наблюдаемые на электронных микрофотографиях кристаллиты состоят из более мелких частиц со средними размерами $\bar{d} = 28\text{—}35$ нм. Самые крупные частицы характерны для покрытия с включениями УДА, самые мелкие — для покрытия Ni — P — графит, обладающего наиболее аморфной структурой.

Скорость реакции выделения водорода на сплавах Ni — P, модифицированных углеродными частицами различной природы. С целью сравнения каталитических свойств синтезированных электродных материалов рабочий электрод со свежесозданным покрытием подвергали катодной поляризации в растворе серной кислоты. Типичные вольтамперные кривые, регистрируемые на исследуемых электродах, показаны на рис. 4. Из их рассмотрения следует, что скорость РВВ на Ni,P-покрытиях, модифицированных углеродными частицами, зависит от их природы. Для более детального анализа обратимся к табл. 3, где приведены значения скорости РВВ на различных электродах, за меру которой мы принимали величину катодного тока при перенапряжении $\eta = -0,350\text{В}$.

Из данных табл. 3 следует, что включение в исходное Ni,P-покрытие УДА способствует ускорению реакции выделения водорода; аналогичный,

Таблица 2. Размеры зерен и относительный коэффициент текстуры Ni,P-покрытий

Покрытие	Концентрация углеродных частиц, г/л	$d_{(111)}$, нм	$d_{(200)}$, нм	$RTC_{\{111\}}$, %
Ni — P	—	25	28	4.12
Ni — P — графит	0.008	22	24	0
Ni — P — МУНТ	0.004	30	33	2.51
Ni — P — УДА	0.400	37	28	78.64

Таблица 3. Кинетические характеристики реакции выделения водорода на электроосажденных покрытиях Ni — P — C

Покрытие	Концентрация углеродных частиц, г/л	i , мА/см ²	if_r , мА/см ²	b , В ($\Delta E < -0.2$ В)
Ni — P	—	-11±0.11	-11.00	-0.098
Ni — P — УДА	0.4000	-16.32±0.15	-26.60	-0.064
	0.8000	-18.27±0.13	-14.18	-0.068
	1.6000	-12.35±0.16	-13.43	-0.073
Ni — P — МУНТ	0.0004	-10.82±0.12	-10.43	-0.097
	0.0020	-13.35±0.15	-10.65	-0.099
	0.0040	-15.99±0.13	-12.38	-0.107
	0.0080	-12.06±0.16	-8.89	-0.105
	0.0400	-9.17±0.18	-8.02	-0.086
Ni — P — графит	0.0004	-10.73±0.19	-9.88	-0.061
	0.0020	-10.98±0.16	-7.59	-0.055
	0.0040	-11.19±0.28	-5.07	-0.067
	0.0080	-12.70±0.17	-9.67	-0.060
	0.0800	-8.08±0.13	-8.26	-0.053

хотя и менее выраженный, эффект наблюдается и при модифицировании покрытий МУНТ в концентрации 0,002..0,008 г/л. Использование графита дает отрицательный эффект: скорость реакции на покрытиях Ni — P — графит, в целом, уменьшается.

Наблюдаемое ускорение реакции может быть вызвано как увеличением истинной площади поверхности электрода, которая определяется его шероховатостью и пористостью, так и возникновением на поверхности новых активных центров за счет изменения состава и структуры материала,

т.е. собственно, улучшением его каталитических свойств. Для того чтобы исключить влияние на скорость РВВ развития поверхности, была оценена шероховатость полученных композитных покрытий. Поскольку используемая методика не позволила определить абсолютные факторы шероховатости электродов, в работе анализируются относительные их величины, показывающие, во сколько раз различаются истинные площади поверхности исходного и модифицированных Ni,P-покрытий $f_r = S_{Ni-P-C} / S_{Ni-P}$.

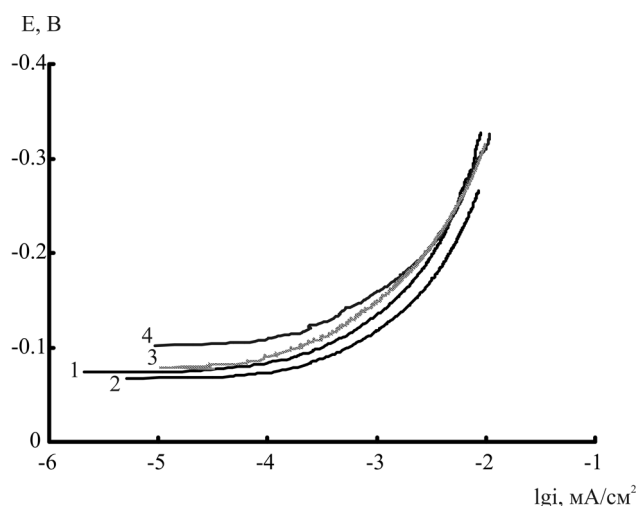


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые выделения водорода на электроосажденных покрытиях: 1 — Ni — P; 2 — Ni — P — МУНТ (0,004 г/л); 3 — Ni — P — УДА (0,8 г/л); 4 — Ni — P — графит (0,008 г/л)

Значения скорости выделения водорода i_H , нормированные на соответствующие величины относительных факторов шероховатости, представлены в табл. 3. Из анализа полученных данных видно, что покрытия Ni — P — графит и Ni — P — МУНТ не проявляют собственной каталитической активности в реакции выделения водорода, а незначительное ускорение процесса средними концентрациями МУНТ обусловлено в основном развитием поверхности. В то же время каталитические свойства покрытий Ni — P — УДА оказываются весьма существенными, обеспечивая увеличение скорости РВВ несмотря на некоторое сглаживание поверхности осадка.

Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены как изменением состава осадков, так и их структуры. Зависимость нормированной скорости выделения водорода на композитах Ni — P от содержания в них фосфора приведена на рис. 5, откуда видно, что в целом с ростом содержания фосфора скорость реакции увеличивается. Полученный результат, на первый взгляд, противоречит найденному ранее снижению скорости РВВ на электроосажденных сплавах Ni — P при увеличении содержания в них неметаллического компонента [3]. Однако объясняется оно тем, что «чистые» Ni,P-сплавы с высоким содержанием фосфора представляют собой полностью аморфные материалы, в то время как введение в раствор УДА, как это следует из данных рентгеноструктурного анализа, способствует сохранению кристаллической структуры покрытий. Действительно, струк-

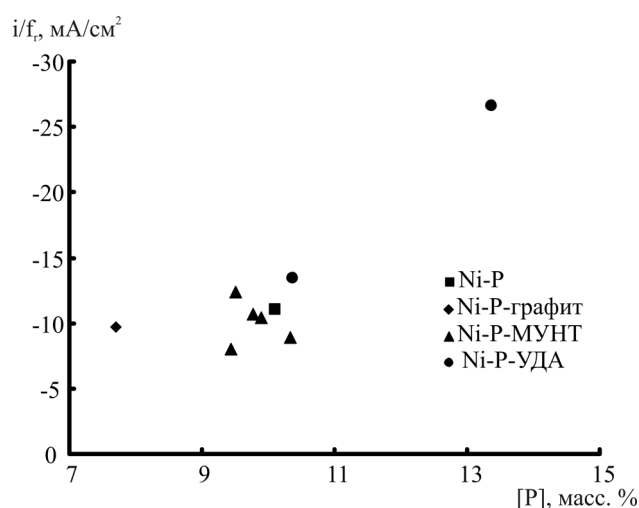


Рис. 5. Зависимость нормированной скорости РВВ на Ni,P-покрытиях, модифицированных углеродными частицами, от содержания в них фосфора

тура полученных материалов играет важную роль в формировании их каталитической активности. Это предположение подтверждается анализом зависимости нормированной скорости РВВ от относительного коэффициента текстуры $RTC_{(111)}$ (рис. 6). Видно, что с увеличением доли зерен с ориентацией в плоскости (111) каталитическая активность материала растет.

Изменение структурных и электронных характеристик поверхности электроосажденных Ni,P-сплавов при включении в них различных углеродных частиц может приводить к смене механизма реакции выделения водорода, вызывающей, в свою очередь, изменение скорости процесса. Установление точного маршрута выделения водорода на

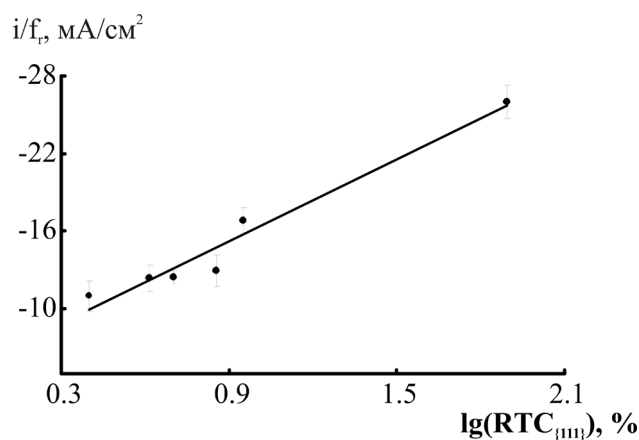


Рис. 6. Зависимость нормированной скорости РВВ на Ni,P-покрытиях, модифицированных углеродными частицами, от доли граней (111)

никеле и его сплавах является сложной задачей, однако качественно оценить, сохраняется ли он при модифицировании покрытий углеродом, можно по величине наклона поляризационной кривой в тафелевских координатах. Значения тафелевских наклонов, полученные для различных Ni,P-покрытий, представлены в табл. 3. Из ее анализа следует, что включение частиц МУНТ в никель-фосфорные покрытия настолько мало, что не способно значительно изменить состав и структуру материала, а, следовательно, и механизм процесса. Внедрение же частиц УДА и графита в Ni,P-сплавы существенно влияет на их структурные, морфологические и каталитические свойства, приводя к смене механизма процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, электрохимическое модифицирование Ni,P-покрытий частицами многослойных углеродных нанотрубок, ультрадисперсных алмазов и графита позволяет получать материалы с улучшенными каталитическими свойствами. При этом если для сплавов Ni — P — МУНТ ускорение РВВ обусловлено лишь развитием поверхности, то на остальных изучаемых покрытиях вклад в увеличение скорости реакции выделения водорода вносит еще и собственная активность композитов. Для сплавов Ni — P — УДА она реализуется за счет преимущественной доли зерен с ориентацией (111).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paseka I., Velicka J.* // *Electrochimica Acta.* 1997. V. 42. P. 231.

2. *Królikowski A., Wiecko A.* // *Electrochimica Acta.* 2002. V. 47. P. 2065.

3. *Долгих О.В., Кравцова Ю.Г., Соцкая Н.В.* // *Электрохимия.* 2010. Т. 46. № 8. С. 977.

4. *Arai S., Endo M., Kaneko N.* // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 641.

5. *Wang F., Arai S., Endo.* // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 1716.

6. *Hsieh C.-T., Chou Y.W., Chen W.-Y.* // *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2008. V. 12. P. 663.

7. *Shi Y.L., Yang Z., Xu H., et al.* // *Journal of Materials Science.* 2004. V. 39. P. 5809.

8. *Pavlatou E.A., Stroumboulli M., Gyftou P., Spyrellis N.* // *Journal of Applied Electrochemistry.* 2006. V. 36. P. 385.

9. *Ткачев А.Г., Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А.* // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2010. Т. 18. № 1. С. 17.

10. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В.* Новые направления физического материаловедения: Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2000. С. 360.

11. *Вигдорович В.И., Миценко С.В., Ткачев А.Г.* // *Вестник Тамбовского Государственного Университета.* 2007. Т. 13. № 4. С. 1.

12. *Павлатоу Э.А., Спиреллис Н.* // *Электрохимия.* 2008. Т. 44. № 6. С. 802.

13. *Гуэрррени Е., Трассати С.* // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. С. 1131.

14. *Ковенский И.М., Поветкин В.В.* *Металловедение покрытий:* М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. С. 296.

15. *Yagodkina L.M., Khaldeev G.V.* *Composite Electroplates with Ultradispersed Filler.* М. 1998. V. 98. P. 3345.

16. *Stappers L., Fransaer J.* // *Journal of The Electrochemical Society.* 2007. V. 154. № 11. D598.

Долгих Ольга Валериевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Сапронова Людмила Викторовна — студентка кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Соцкая Надежда Васильевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (732) 2208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Вигдорович Владимир Ильич — д.х.н., профессор, профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Dolgikh Olga V. — PhD (chemical sciences), assistant of Physical Chemistry chair of Voronezh State University; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Sapronova Lyudmila V. — the student, Physical Chemistry chair of Voronezh State University

Sotskaya Nadezhda V. — PhD (chemical sciences), associate professor of Physical Chemistry chair of Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

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

ЭВОЛЮЦИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

© 2011 Н. В. Захарова, М. М. Сычев, В. Г. Корсаков, С. В. Мякин

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

Поступила в редакцию: 27.10.2010 г.

Аннотация. Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с pK_a в интервале от -5 до 15 изучено изменение распределения донорно-акцепторных центров на поверхности сегнетоэлектриков состава $BaTiO_3 - CaSnO_3$ в процессе диспергирования в присутствии ПАВ. Корреляционный анализ показал, что диспергирование приводит к образованию пар кислотных ($pK_a \sim 7 - \Delta pK_a$) и основных ($pK_a \sim 7 + \Delta pK_a$) брэнстедовских центров с величинами $pK_a \sim 7.0$, смещенными относительно нейтральной точки $pK_a \sim 7.0$ на одинаковую величину ΔpK_a и характеризующихся симбатным изменением концентрации в зависимости от времени диспергирования. Кроме того, установлено взаимное превращение (трансмутация) льюисовских основных ($pK_a \sim -0.9$) и брэнстедовских кислотных ($pK_a \sim 0.8$) центров в процессе диспергирования. В целом показано, что селективная адсорбция кислотно-основных индикаторов является высокочувствительным методом анализа структурных дефектов, образующихся на поверхности дисперсных материалов в процессе механохимической обработки.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, диспергирование, донорно-акцепторные центры поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая и энергетическая неоднородность поверхности твердых тел определяется наличием на поверхности структурных дефектов и функциональных групп различного состава, проявляющих себя в качестве активных центров при адсорбции и химических реакциях. Свойства твердой поверхности определяются не только химической природой вещества. Они зависят от способа приготовления образца, дисперсности, пористости, степени гидратации, состава примесей в объеме и на поверхности. Активность и селективность поверхности твердых веществ в тех или иных процессах могут существенно изменяться в результате термообработки, диспергирования, прессования, в зависимости от условий хранения и др.

Одной из характеристик, наилучшим образом отражающей реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры твердого вещества [1]. Поэтому определение состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать свойства твердых веществ, применяемых в качестве катализаторов,

наполнителей полимерных композитов, матриц при синтезе контактных соединений, в том числе и в процессах нанотехнологии.

Содержание активных центров и их распределения по величине констант ионизации, а также функция кислотности Гаммета могут быть найдены методом адсорбции гамметовских индикаторов [1]. Теоретическим основанием этого метода является гипотеза Гаммета о равенстве отношений коэффициентов активности не ионизированной и протонированной форм основания при взаимодействии кислотно-основных индикаторов с функциональными группами твердых веществ. Либрович [2] показал, что гипотеза Гаммета может соблюдаться для соединений различного строения при условии образования сильной симметричной водородной связи, что возможно и при взаимодействии индикаторов с поверхностью твердых веществ. В частности, это условие выполняется при адсорбции индикатора — пирогаллолового красного [3].

Однако и при более сложных механизмах ионизации и протонирования применение модифицированного индикаторного метода [4] позволило оценить донорно-акцепторные свойства поверхности люминофоров [5, 6], сегнетоэлектриков [7] и других

дисперсных материалов. Индикаторный метод успешно использован также при исследовании процессов образования и превращения донорно-акцепторных центров на поверхности оксидов, сульфидов и других твердых веществ при механико-химических процессах [6] и при электронно-лучевой обработке [8, 9].

Вместе с тем, для определения закономерностей, связывающих процессы дефектообразования и изменение состава активных центров поверхности, необходим детальный анализ соотношений между содержанием функциональных групп разных типов при химических и энергетических воздействиях на твердые вещества. С этой целью в данной работе с применением корреляционного анализа исследована эволюция донорно-акцепторных центров на поверхности сегнетоэлектрика в процессе диспергирования в водных суспензиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали распределения донорно-акцепторных центров — зависимости содержания центров с данной константой ионизации (q_{pK_a}) от pK_a

на поверхности частиц дисперсного сегнетоэлектрика — твердого раствора $BaTiO_3 - CaSnO_3$ (ТБСК). Сегнетоэлектрик диспергировали в шаровой мельнице со скоростью вращения валков 48 об/мин в дистиллированной воде, содержащей полиакрилат натрия (ПАВ анионоактивного типа фирмы Rhodia Rhodoline (E983) [7]). Содержание сегнетоэлектрика в суспензии C_f 82% масс. при соотношении диспергатор/сегнетоэлектрик $C_{df} \sim 0,25\%$. Для определения размеров частиц суспензии и построения дифференциальных функций распределения частиц по размерам использовали турбидиметрический метод (СТ СЭВ 2352-80). Удельную поверхность измеряли по низкотемпературной адсорбции воздуха (метод Клячко-Гурвич) ГОСТ 10898.4-84.

Изменение содержания донорно-акцепторных центров в процессе диспергирования определяли индикаторным методом с использованием кислотно-основных индикаторов со значениями pK_a в интервале от -5 до 15 В [7, 9]. Перечень используемых индикаторов и некоторые их характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики использованных кислотно-основных индикаторов

Название индикатора	pK_a	λ_{max} , нм	C_{ind} моль/мл
Этиленгликоль	14,2	340	1,76
Индигокармин	12,8	610	0,15
Тропеолин О	12,0	440	0,18
Нильский голубой А	10,5	640	0,29
Тимоловый синий	8,8	430	0,15
Бромтимоловый синий	7,3	430	0,20
Бромкрезоловый пурпур	6,4	540	0,17
Метилловый красный	5,0	430	0,20
Бромфеноловый синий	4,1	590	0,33
Метилловый оранжевый	3,5	460	0,30
Метанитроанилин	2,5	340	0,36
Фуксин (основание)	2,1	540	0,16
Бриллиантовый зеленый	1,3	610	0,18
Кристаллический фиолетовый	0,8	580	0,15
О-нитроанилин	-0,3	410	0,36
4-хлор — 2-нитроанилин	-0,9	330	0,46
Динитроанилин	-4,4	340	0,25

Примечание: λ_{max} — положение максимума в спектре поглощения исходной формы индикатора, нм; C_{ind} — концентрация индикатора, моль/мл

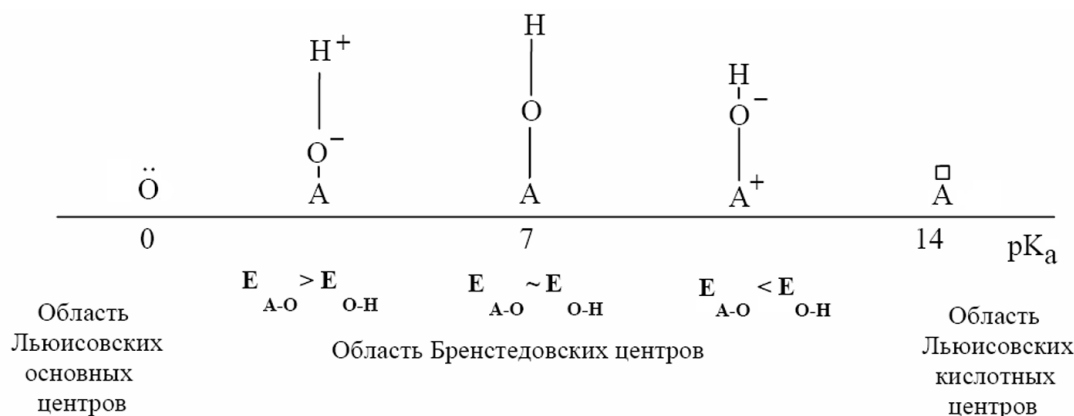


Рис. 1. Схема донорно-акцепторных центров на частично гидратированной поверхности кислородсодержащих твердых соединений

На спектрофотометре СФ-26 измеряли оптические плотности исходных растворов индикаторов (D_0). Затем приготавливали суспензии сегнетоэлектрика в этих растворах и измеряли оптические плотности (D_1) после установления адсорбционно-равновесия и отделения раствора от осадка декантацией или центрифугированием. Чтобы учесть влияние на оптическую плотность изменения рН при контакте образца с раствором, приготавливали суспензию сегнетоэлектрика в дистиллированной воде, через 30 мин отделяли осадок, добавляли раствор индикатора и измеряли оптическую плотность (D_2). Содержание активных центров (q_{pK_a} , ммоль/г) с данным значением pK_a рассчитывали по формуле:

$$q_{pK_a} = \frac{C_{ind} V_{ind}}{D_0} \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right), \quad (1)$$

где C_{ind} и V_{ind} — концентрация и объем раствора индикатора, m_1 и m_2 — масса сегнетоэлектрика при измерении D_1 и D_2 ; знак «-» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , а знак «+» — разнонаправленному.

Распределения адсорбционных центров получали в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$. Функцию кислотности поверхности сегнетоэлектриков рассчитывали по уравнению:

$$H_0 = \frac{\sum pK_a q_{pK_a}}{\sum q_{pK_a}} \quad (2)$$

Среднеквадратичная относительная ошибка параллельных измерений оптической плотности одного образца $\Delta q_{pK_a} = \pm 0,45\%$. Дисперсия воспроизводимости величин q_{pK_a} изменялась в пределах от 20 до 5% отн. в зависимости от величины q_{pK_a} (от 0,003 до 50 ммоль/м²).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поверхность твердых растворов $BaTiO_3$ — $CaSnO_3$ можно представить в виде набора льюисовских и бренстедовских кислотных и основных центров, способных к взаимодействию с различными реагентами, в частности, с гамметовскими индикаторами. Гидратация льюисовских центров приводит к формированию соответствующих бренстедовских центров в виде групп типа A^+-O^-H , $A-OH$, $A-O^-H^+$ [10, 11].

В качестве примера на рис. 1 представлена гипотетическая схема донорно-акцепторных центров на частично гидратированной поверхности кислородсодержащих твердых соединений. Приведенная схема удобна для качественной интерпретации химической природы центров с данными pK_a , хотя область льюисовских центров распространяется и на интервал pK_a от 0 до 14 (например, ионы кислорода кристаллической решетки, выходящие на поверхность).

Индикаторы с наиболее низкими (как правило, отрицательными) значениями pK_a селективно адсорбируются на активных центрах поверхности ТБСК льюисовского основного типа (BaO : и CaO :), способных к захвату протона при гидролитической диссоциации молекулы воды [1]. По мере роста величины pK_a индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных центрах (pK_a 0—7), которые могут быть идентифицированы, как функциональные группы $-Ti-OH$ и $-Sn-OH$ [7]. Протонодонорные свойства этих групп близки, поскольку близки значения ионных и октаэдрических ковалентных радиусов. Бренстедовские основные центры (pK_a 7—14) представлены группами $-Ba-OH$ и $-Ca-OH$, а льюисовские кислотные ($pK_a > 14$) — группами, способными к

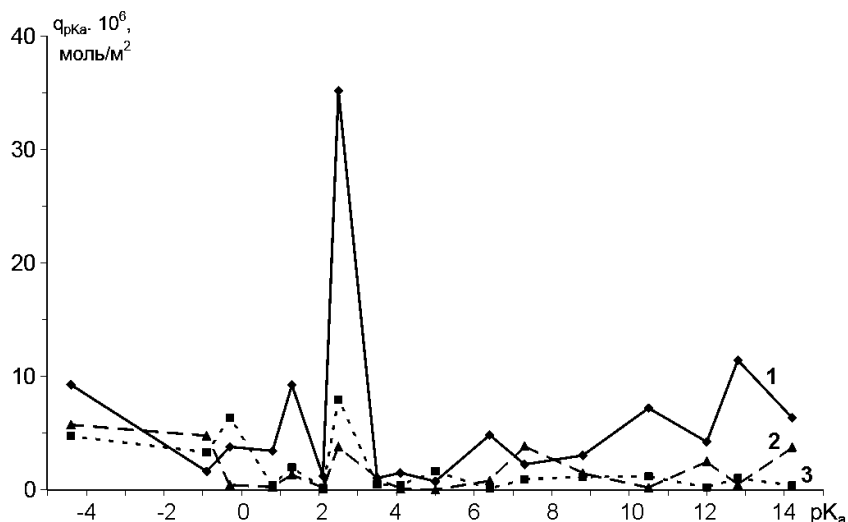


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхности исходного сегнетоэлектрика (1) и после диспергирования в водном растворе полиакрилата натрия в течение 30 мин (2) и 8 ч (3)

захвату гидроксила при диссоциативной адсорбции воды.

Характерные распределения адсорбционных центров на поверхности сегнетоэлектрика и в процессе диспергирования в растворе полиакрилата натрия для исходного ТБСК и после диспергирования в течение 30 мин и 8 ч приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2 и табл. 2, на исходной поверхности сегнетоэлектрика ТБСК присутствуют как Льюисовские кислотные (pK_a 12,8 и 14,2) и основные (pK_a -4,4) центры, так и Бренстедовские основные (pK_a 2,5) и нейтральные (pK_a 6,4 и 7,3) центры. Поэтому функция кислотности поверхности H_0 близка к нейтральной и равна 4,8. После обработки исходного сегнетоэлектрика диспергатором и в процессе диспергирования происходит непрерывное изменение содержания донорно-акцепторных центров поверхности (q_{pKa}) и функции кислотности H_0 . Диспергирование в течение 30 мин приводит к блокированию большей части бренстедовских кислотных центров (pK_a 2,5), а также значительной части льюисовских основных (pK_a -4,4) центров. Функция кислотности при этом понижается до H_0 4,0. Дальнейшее диспергирование приводит к некоторому увеличению содержания бренстедовских кислотных центров с pK_a 2,5 и льюисовских основных с pK_a -0,3, вероятно, в результате механоактивированной десорбции диспергатора. Величина H_0 при этом монотонно снижается до значения 1,9 при времени диспергирования 8 ч.

По результатам исследования распределений донорно-акцепторных центров поверхности рассчитали изменение величины Σq_{pKa} (суммарного

содержания центров адсорбции всех типов) в зависимости от времени диспергирования. Из таблицы 2 видно, что после обработки диспергатором (до диспергирования, время 0 ч) содержание основных льюисовских центров pK_a -4,4 снижается, а содержание центров pK_a -0,9 и Σq_{pKa} несколько возрастают при неизменной удельной поверхности. Это может быть связано с гидратацией поверхности и превращением основных льюисовских центров в менее активные, прежде всего, в бренстедовские кислотные центры pK_a 2,5 (q_{pKa} возрастает с 35,2 до 55,1 мкмоль/м²). Увеличение $S_{уд}$ после 15 мин диспергирования в результате разрушении агрегатов частиц сегнетоэлектрика не приводит к увеличению содержания активных центров, поскольку на вновь образованной поверхности адсорбируется диспергатор. Особенно это изменение заметно для центров с pK_a 2,5 (которые мы интерпретировали как кислотные гидроксилы Ti-OH и Sn-OH), что может объясняться конденсацией соседних групп с образованием связей -Ti-O-Ti-, -Ti-O-Sn- или -Sn-O-Sn-. Это подтверждается некоторым повышением содержания нейтральных центров pK_a 7,3 через 30 мин диспергирования (по сравнению с исходным образцом). На следующих стадиях диспергирования происходит снижение содержания всех типов центров из-за установления адсорбционного равновесия и экранирования активных участков поверхности диспергатором (удельная поверхность при этом мало изменяется).

Дифференциальные распределения донорно-акцепторных центров в процессе диспергирования исследовали корреляционным методом, что по-

Таблица 2. Изменение донорно-акцепторных свойств поверхности сегнетоэлектрика ТБСК в процессе диспергирования

Содержание центров, мкмоль/м ²	Время диспергирования						
	Исходный	После обработки диспергатором (0 ч)	15 мин	30 мин	1 ч	4 ч	8 ч
$q_{pKa -4,4}$	9,3	6,2	4,0	5,7	2,1	8,4	4,7
$q_{pKa -0,9}$	1,6	3,5	0,5	4,8	3,4	2,2	3,3
$q_{pKa -0,3}$	3,8	3,2	14,4	0,4	9,3	9,7	6,3
$q_{pKa 0,8}$	3,4	0,6	2,3	0,2	0,8	0,7	0,4
$q_{pKa 1,3}$	9,2	5,7	2,5	1,4	6,0	2,5	2,0
$q_{pKa 2,1}$	1,2	1,4	0,1	0,1	0,7	0,6	0,2
$q_{pKa 2,5}$	35,2	55,1	5,9	3,8	1,8	4,8	8,0
$q_{pKa 5,0}$	0,7	10,3	1,0	0,0	0,7	2,9	1,6
$q_{pKa 7,3}$	2,2	2,6	3,3	3,9	3,7	1,9	0,9
$q_{pKa 8,8}$	3,0	13,2	2,7	1,5	1,1	3,0	1,1
$q_{pKa 10,5}$	7,2	11,1	3,2	0,2	4,5	1,6	1,2
$q_{pKa 12,8}$	11,4	2,8	1,8	0,4	0,5	1,7	1,0
$q_{pKa 14,2}$	6,4	4,1	1,0	3,8	5,4	2,1	0,4
Σq_{pKa}	106,4	136,7	56,8	30,6	44,2	43,1	32,4
H_o	4,8	4,1	4,2	4,0	4,6	2,4	1,9
Удельная поверхность							
$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	0,5	0,51	1,28	1,24	1,19	1,25	1,56

зволило выделить отдельные группы кислотных и основных центров, содержание которых в процессе диспергирования изменяется симбатно (рис. 3). Это позволяет дополнить представления об интерпретации экспериментально измеренных распределений активных центров на поверхности твердых веществ.

В частности, нельзя считать дискретными центры с близкими значениями pK_a , например, 0,8 и -1,3 (рис. 3а), поскольку даже однотипные центры (функциональные группы) распределены по донорно-акцепторным свойствам. Аналогичным образом, донорно-акцепторные свойства центров ($\equiv\text{Ti}-\text{OH}$, $\equiv\text{Sn}-\text{OH}$) существенно зависят от окружения. Поэтому раздельная регистрация центров с близкими значениями pK_a может приводить к за-

вышению суммарного содержания центров, что необходимо учитывать в расчетах.

Другую группу центров, содержание которых изменяется симбатно, составляют пары центров с симметричным расположением величины pK_a относительно нейтральной точки (рис. 3б). Например, коэффициент линейной корреляции между содержанием центров 5,0 (донор) и 8,8 (акцептор) составляет 0,97. Такие же коррелирующие пары составляют центры с pK_a 2,5 и 10,5, а также с pK_a 0,8 и 12,8 (рис. 4). Можно предположить, что такие пары центров формируются одновременно в процессе образования структурных дефектов при механохимических процессах диспергирования (например, в результате разрыва связи $\text{Me}-\text{O}$) и экранируются при адсорбции молекул диспергатора.

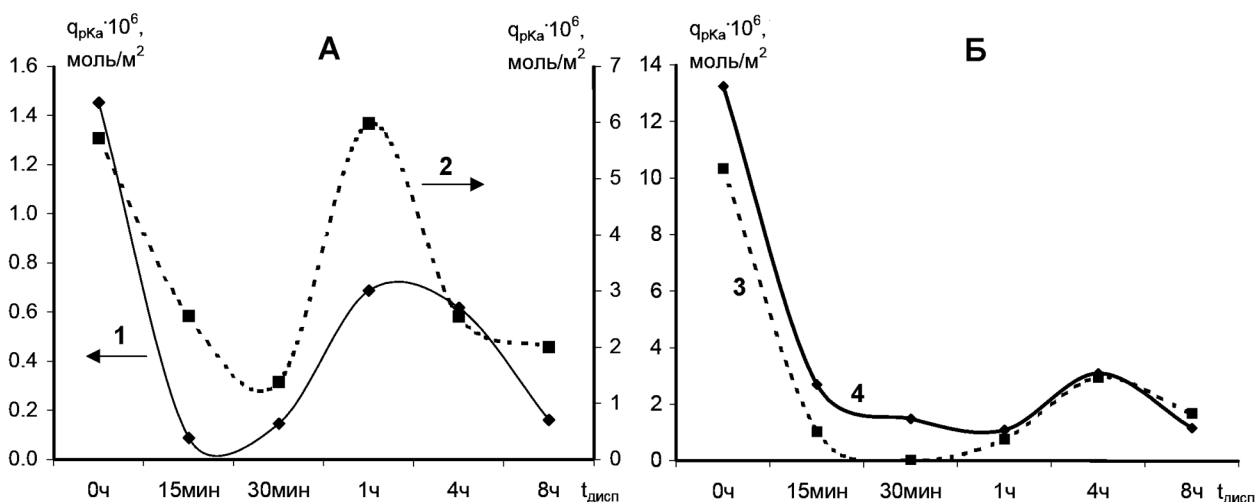


Рис. 3. Симбатное изменение содержания донорно-акцепторных центров с близкими pK_a (А) и с pK_a , симметричными по отношению к нейтральной точке (Б), в зависимости от времени диспергирования. $pK_a = -0,3$ (1); $0,8$ (2); $5,0$ (3); $8,8$ (4)

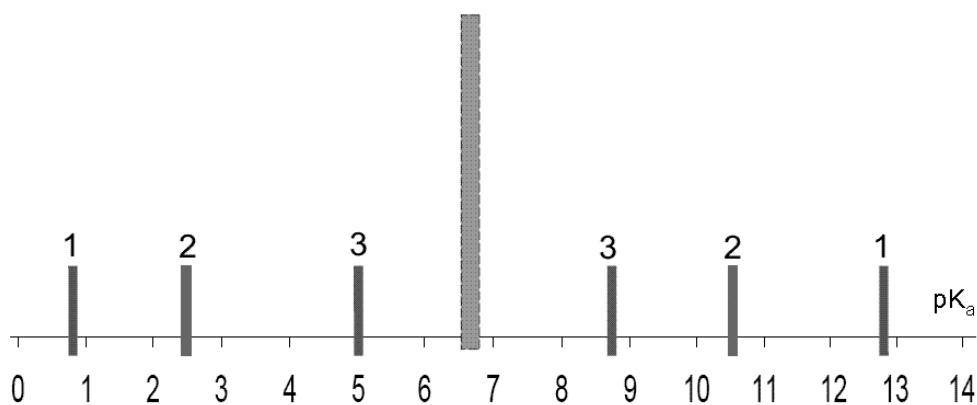


Рис. 4. Схема расположения некоторых центров адсорбции относительно нейтральной точки по шкале pK_a . (Пары с $pK_a = 1,3$ и $12,0$ (1); $2,1$ и $10,5$ (2); $5,0$ и $8,8$ (3))

Отрицательные значения коэффициентов корреляции получены для некоторых льюисовских основных и бренстедовских кислотных центров, что указывает на превращение (трансмутацию) наиболее активных центров в процессе диспергирования в менее активные бренстедовские центры. В частности, льюисовские основные центры с $pK_a -0,9$ в процессе диспергирования превращаются в бренстедовские кислотные центры с $pK_a 0,8$ (рис. 5), (коэффициент линейной корреляции составляет $0,9$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Индикаторным методом установлено изменение состава донорно-акцепторных центров на поверхности сегнетоэлектрика на основе твердого раствора $BaTiO_3 - CaSnO_3$ при механохимических процессах диспергирования в присутствии ПАВ.

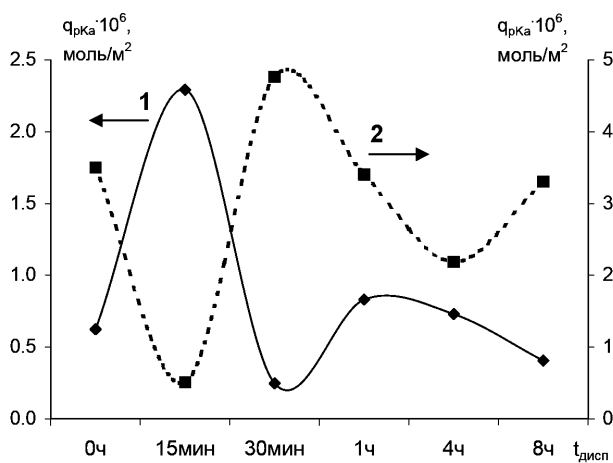


Рис. 5. Антибатное изменение содержания донорно-акцепторных центров с $pK_a 0,8$ (1) и $-0,9$ (2) в зависимости от времени диспергирования

По данным корреляционного анализа обнаружено возникновение парных (донор-акцептор) центров в процессе диспергирования, по-видимому, в результате разрыва связи $-Ti-O-Va-$, pK_a которых расположены симметрично относительно нейтральной точки, и взаимное превращение льюисовских и бренстедовских центров ($pK_a -0,9$ и $0,8$). Отсюда следует, что индикаторный метод позволяет с высокой чувствительностью контролировать процессы образования и превращения донорно-акцепторных центров на поверхности твердых тел при механохимических процессах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы и проекта МНТЦ 3920.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 156 с.
 2. *Либрович Н.Б.* // Химическая физика. 1992. Т. 11. № 5. С. 627—631.
 3. *Иванов В.М., Мамедова А.М.* // Вестник Московского Университета. Химия. 2002. Т. 43. № 3. С. 167—171.
 4. *Нечиторенко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И.* // Журн. общей химии. 1985. Т. 55. № 9. С. 1907—1912.
 5. *Sychov M.M., Bakhmet'ev V.V., Nakanishi Y., et al.* // J. SID. 2003. V. 11. № 1. P. 33—38.
 6. *Sychov M.M., Mjakin S.V., Nakanishi Y., et al.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 244. № 1—4. P. 461—464.
 7. *Черемисина О.А., Сычев М.М., Мякин С.В. и др.* // Журн. физической химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1625—1628.
 8. *Sychov M.M., Bakhmet'ev V.V., Mjakin S.V., et al.* // Electronics Information Display Conf., Nagasaki, 2002. P. 67—71.
 9. *Васильева И.В., Мякин С.В., Рылова Е.В., Корсаков В.Г.* // Журн. физической химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 92—97.
 10. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов. / Под ред. С.В. Мякина и др. СПб.: ПГУПС, 2006. 104 с.
 11. *Алексеев С.А., Корсаков В.Г., Сычев М.М. и др.* // Журн. физической химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 700—703.
-
- Захарова Наталья Владимировна* — к.х.н., доцент, кафедра химической нанотехнологии материалов и изделий электронной техники, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет); тел.: (812) 4949359, e-mail: zakharova@lti-gti.ru
- Сычев Максим Максимович* — к.х.н., доцент, заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com
- Корсаков Владимир Георгиевич* — д.х.н., профессор, кафедра химической нанотехнологии материалов и изделий электронной техники, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет); тел.: (812) 4949359, e-mail: vg_korsakov@mail.ru
- Мякин Сергей Владимирович* — к.х.н., научный сотрудник, кафедра теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет); тел.: (812) 4949324, e-mail: sergey_mjakin@mail.ru
- Zakharova Natalia V.* — PhD (chemical sciences), associate professor, Department of Chemical Nanotechnology and Electronic Engineering Materials of the Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949359, e-mail: zakharova@lti-gti.ru
- Sychov Maxim M.* — PhD (chemical sciences), associate professor, head of Department of Materials Science of the Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com
- Korsakov Vladimir G.* — grant PhD (chemical sciences), professor, Department of Chemical Nanotechnology and Electronic Engineering Materials of the Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949359, e-mail: vg_korsakov@mail.ru
- Mjakin Sergey V.* — PhD (chemical sciences), researcher, Department of Materials Science of the Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949324, e-mail: sergey_mjakin@mail.ru

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, ПОДВЕРГНУТЫХ ОТЖИГУ В СРЕДЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ КИСЛОРОД

© 2011 В. Г. Клюев, Е. А. Косякова, А. Н. Балбекова, Х. М. Фам Тхи

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

Поступила в редакцию: 14.10.2010 г.

Аннотация. Исследована люминесценция в микрокристаллах $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, подвергнутых отжигу в среде, содержащей кислород. Показано, что полоса люминесценции в диапазоне от 500 нм до 700 нм состоит из двух элементарных составляющих с максимумами при 550 нм и 600 нм. Более длинноволновая составляющая связана с поверхностными частицами CdO, образующимися при отжиге. Относительная интенсивность элементарных полос изменяется на противоположную при смене длины волны возбуждающего света с 365 нм (стоксова люминесценция) на 635 нм (антистоксова люминесценция). Изменение относительной интенсивности составляющих сложной полосы люминесценции объяснено в рамках модели микрокристалла, в которой центр, ответственный за люминесценцию с максимумом при 600 нм является сложным и должен обладать как свойством излучательной рекомбинации, так и свойством антистоксового суммирования энергии возбуждения.

Ключевые слова: люминесценция, антистоксова люминесценция, микрокристаллы $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, центр суммирования энергии, квантовая точка.

ВВЕДЕНИЕ

В ряде светочувствительных кристаллов галогенидов серебра ($AgHal$) с адсорбированными молекулами органических красителей при низких температурах (77 К) обнаружена антистоксова люминесценция (АСЛ). Это свечение имеет двухквантовый характер и возникает под действием световых потоков 10^{14} — 10^{15} квант·см⁻²·с⁻¹ [1—3].

Применение явления АСЛ в современной оптоэлектронике является весьма актуальным при разработке преобразователей инфракрасного излучения в видимое, в системах, использующих нелинейные оптические характеристики и др. Однако в случае галогенидов серебра оно осложнено необходимостью использования низких температур из-за высокого температурного гашения люминесценции.

Для микрокристаллов $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, подвергнутых отжигу в кислороде, была обнаружена антистоксовая люминесценция, возбуждаемая излучением с длинами волн в диапазоне от 620 нм до 750 нм и плотностью потока 10^{14} — 10^{15} квант·см⁻²·с⁻¹ при комнатной температуре. Предполагается, что при отжиге в среде, содержащей кислород, образуется твердый раствор состава $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, в запрещенной

зоне которого создаются уровни, соответствующие оксиду кадмия CdO, на которых происходят двухквантовые оптические переходы электронов, в результате чего и происходит возбуждение антистоксовой люминесценции [4—6].

В настоящей работе приведены результаты исследования особенностей люминесценции, возникающей в микрокристаллах (МК) твердых растворов сульфидов цинка и кадмия, подвергнутых отжигу в атмосфере, содержащей кислород.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА

В исследованиях данной работы использовались методики люминесцентной спектроскопии. Основную информацию об АСЛ гетерогенных систем на основе МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$ получалась из спектров ее возбуждения и излучения.

Для измерений спектров стационарной фотолюминесценции и возбуждения АСЛ использовался автоматический спектрально-люминесцентный комплекс [7]. Исследуемый образец размещался в вакуумном оптическом криостате, в котором достигалось давление 10^{-6} мм рт. ст. Температура образца могла варьироваться от 77 К до 300 К.

Зона-зонное возбуждение стоксовой люминесценции (СЛ) возбуждалось УФ излучением ртутной лампы ДРК-10. Светофильтрами УФС-6 и СЗС-22 выделялась линия ртути с $\lambda_{\max} = 365$ нм. Антистоксова люминесценция возбуждалась твердотельным лазером с $\lambda_{\max} = 635$ нм. Световые потоки СЛ и АСЛ, проходя через дифракционный монохроматор МДР-23, регистрировались с помощью ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов.

МК твердых растворов состава $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$ высокой чистоты, используемые в работе, были выращены в ИФТТ РАН (г. Черноголовка). Даже при температуре 77 К данные микрокристаллы обладали лишь стоксовым самоактивированным свечением очень слабой интенсивности. Для улучшения их люминесцентных свойств осуществлялся отжиг образцов при температуре 850 К как в атмосфере азота, так и в среде, содержащей кислород.

Контроль кристаллической фазы до и после отжига осуществлялся как методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра ДРОН-4, так и по спектрам фотолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры люминесценции (кривые 1—3) и спектр возбуждения АСЛ (кривая 4) самоактивированных МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, измеренные при 77 К.

Спектр СЛ образцов, отжиг которых осуществлялся в среде азота, представляет собой почти

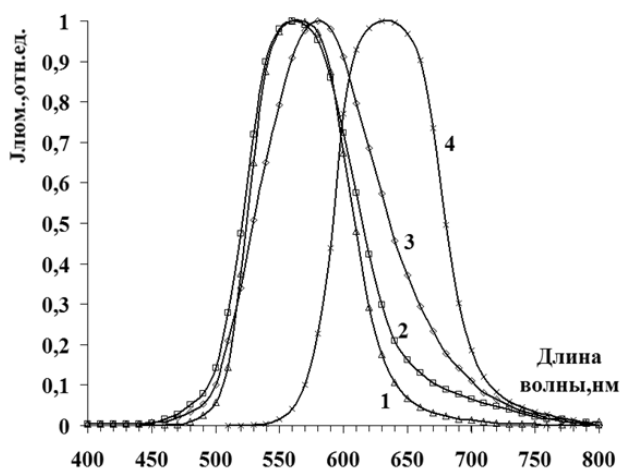


Рис. 1. Спектры СЛ (1, 2) и АСЛ (3) МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$: 1 — спектр СЛ (образец отжигался в атмосфере азота); 2, 3 — спектры СЛ и АСЛ соответственно (отжиг образца осуществлялся в присутствии кислорода воздуха); 4 — спектр возбуждения АСЛ

симметричную полосу с $\lambda_{\max} = 565$ нм (рис. 1, кривая 1), которая слабо уширяется в длинноволновую область. У МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, отжиг которых осуществлялся в среде азота, АСЛ не наблюдается.

При отжиге образцов в атмосфере, содержащей кислород, спектр СЛ заметно уширяется со стороны длинных волн (рис. 1, кривая 2). Это говорит о том, что в МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$ появляются центры рекомбинации, связанные с кислородом, так как неизбежно окисление микрокристаллов. Одновременно у таких образцов появляется антистоксова люминесценция (рис. 1 кривая 3). Для твердых растворов $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$ антистоксова люминесценция наблюдалась впервые [5, 6]. В работах [4—6] показано, что суммирование энергии двух квантов красного света происходит в поверхностных квантоворазмерных частицах CdO.

Из сравнения кривых 2 и 3 видно, что при смене способа возбуждения происходит изменение формы спектра люминесценции и сдвиг максимума вправо на 20 нм. Так как изменение энергии возбуждающих квантов не может изменить ширину запрещенной зоны кристалла, объяснение сдвига максимума и изменения формы полосы люминесценции следует искать в сложности полосы люминесценции и в рекомбинационном взаимодействии центров, ответственных за отдельные составляющие этой полосы. Сложные полосы люминесценции 2 и 3 были разделены на две элементарные составляющие. Результаты разложения показаны на рис. 2 и 3.

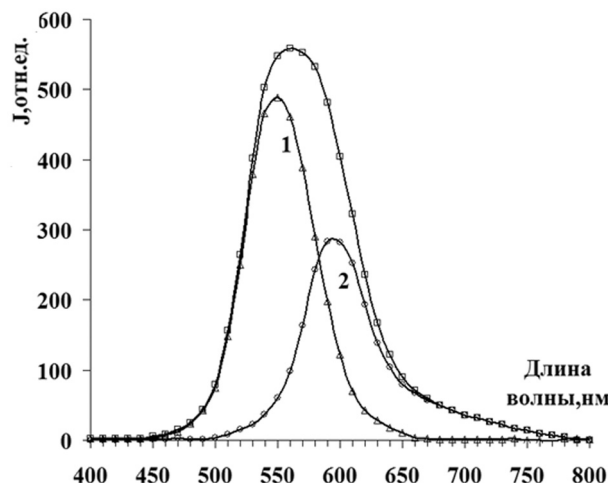


Рис. 2. Разложение на составляющие спектра излучения МК $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, полученного при возбуждении УФ излучением ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм). 1 — полоса с $\lambda_{\max} = 550$ нм; 2 — полоса с $\lambda_{\max} = 600$ нм

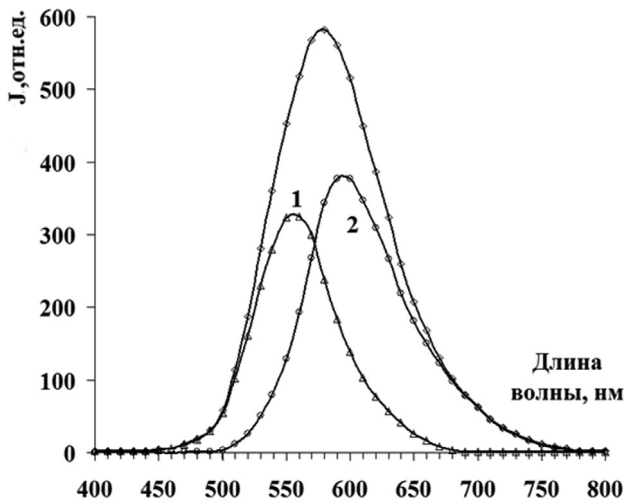


Рис. 3. Разложение на составляющие спектра излучения МК $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$, полученного при возбуждении красным светом ($\lambda_{\text{возб}} = 635 \text{ нм}$). 1 — полоса с $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ нм}$; 2 — полоса с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$

Из рис. 2 и 3 видно, что при изменении энергии возбуждающих квантов изменяется относительная интенсивность двух составляющих полосы люминесценции (кривые 1 и 2), причем

$$\frac{I_1^{\text{СЛ}}}{I_2^{\text{СЛ}}} > \frac{I_1^{\text{АСЛ}}}{I_2^{\text{АСЛ}}} \quad (1)$$

где $I_1^{\text{СЛ}}$, $I_2^{\text{СЛ}}$ — интенсивности составляющих полос СЛ излучения, соответствующие длинам волн 550 нм и 600 нм; $I_1^{\text{АСЛ}}$, $I_2^{\text{АСЛ}}$ — интенсивности составляющих полос АСЛ излучения, соответствующие длинам волн 550 нм и 600 нм.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На основе полученных экспериментальных данных предложена физическая модель, описывающая рекомбинационное взаимодействие центров при возбуждении СЛ и АСЛ люминесценции. Рассматривается кристаллофосфор, в запрещенной зоне которого имеется уровни двух типов центров люминесценции, концентрация которых N_1 и N_2 . Центр с N_1 соответствует излучению с $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ нм}$, которое происходит с вероятностью β_1 . Центр с N_2 соответствует излучению с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$, которое происходит с вероятностью β_2 .

При стоксовой люминесценции свободные электроны N^- и дырки N^+ рождаются с вероятностью α , а при антистоксовой — с вероятностями α_1 и α_2 . δ_1 и δ_2 — вероятности захвата свободных дырок на оба центра люминесценции.

Получено решение системы кинетических уравнений в случае двух типов возбуждения (зона —

зонные переходы и последовательное возбуждение двумя квантами длинноволнового излучения).

Отношения интенсивностей излучения соответственно равны:

$$\frac{I_1^{\text{СЛ}}}{I_2^{\text{СЛ}}} = \frac{\delta_1 N_1}{\delta_2 N_2}$$

и

$$\frac{I_1^{\text{АСЛ}}}{I_2^{\text{АСЛ}}} = \frac{\alpha_1 \delta_1 N_1}{\alpha_2 (\delta_1 N_1 + \delta_2 N_2) - \alpha_1 \delta_1 N_1}$$

Условием существования двухквантового процесса является $\alpha_2 > \alpha_1$. При этом выполняется соотношение

$$\frac{I_1^{\text{СЛ}}}{I_2^{\text{СЛ}}} > \frac{I_1^{\text{АСЛ}}}{I_2^{\text{АСЛ}}} \quad (2)$$

В рамках предложенной модели теоретическое соотношение (2) совпадает с экспериментальным (1).

Следует обратить внимание, что соотношение (2) получается лишь в том случае, если центр N_2 объединяет в себе два свойства: 1 — быть центром излучательной рекомбинации и 2 — быть центром суммирования энергии возбуждения. В реальном кристалле эту роль может выполнять приповерхностный или поверхностный центр люминесценции, находящийся во взаимодействии с поверхностной квантовой точкой CdO, которая является центром суммирования двух квантов энергии возбуждения [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что в гетерогенных системах на основе микрокристаллов $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$,

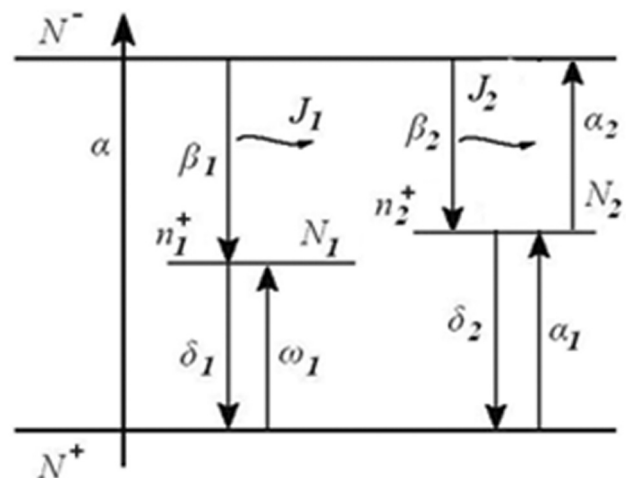


Рис. 4. Схема электронных переходов при возбуждении кристалла, имеющего два центра люминесценции

отжиг которых осуществлялся в среде, содержащей кислород воздуха, образуются два типа центров люминесценции. Один центр — объемный собственной природы, ответственный за коротковолновую составляющую сложной полосы люминесценции. Другой, ответственный за длинноволновую составляющую сложной полосы люминесценции, сложный. Он образован поверхностным центром люминесценции, который взаимодействует с квантовой точкой CdO, которая образуется при отжиге в кислороде и осуществляет суммирование энергии возбуждения антистоксовой люминесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овсянкин В.В., П.П. Феофилов. // Доклады АН СССР. 1967. Т. 74. № 4. С. 787—790.

2. Клюев В.Г., Кушнин М.А., Латышев А.Н. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 2001. Т. 46. № 5. С. 49—53.

3. Евлев А.Б. и др. // Докл. АН России. 2006. Т. 409. № 6. С. 756—758.

4. Klinskikh A.F., Chechin D. A., Dolgikh A. V. // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 2008. V. 41. P. 161001.

5. Овчинников О.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 3 С. 364—368.

6. Косякова Е.А. Антистоксова люминесценция в микрокристаллах $Zn_xCd_{1-x}S$ с модифицированной поверхностью. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Воронеж. 2009. 181 с.

7. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Охотников С.С. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 6. С. 119—124.

Клюев Виктор Григорьевич — д.ф.-мат.н., профессор, физический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (919) 2320338, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Косякова Екатерина Александровна — ст. преподаватель, Воронежский технический университет; тел.: (915) 5876613, e-mail: kosya-kate@yandex.ru

Балбекова Анна Николаевна — студентка, физический факультет, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 523129, e-mail: astra-22@mail.ru

Фам Тхи Хаи Мьен — аспирант, физический факультет, Воронежский госуниверситет; e-mail: phamhaimien@yahoo.com

Klyuyev Viktor G. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Physical department, Voronezh State University; tel.: (919) 2320338, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Kosyakova Ekaterina A. — major teacher, Voronezh Technical State University; tel.: (915) 5876613, e-mail: kosya-kate@yandex.ru

Balbekova Anna N. — student, Physical department, Voronezh State University; tel.: (4732) 523129, e-mail: astra-22@mail.ru

Pham Thi Hai Men — the post-graduate student, Physical department, Voronezh State University; e-mail: phamhaimien@yahoo.com

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ОТКРЫТОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ С ДЕЛЬТА-ПОТЕНЦИАЛОМ

© 2011 Н. В. Королев, С. Е. Стародубцев, Е. Н. Бормонтов, А. Ф. Клиньских

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

Поступила в редакцию: 03.11.2010 г.

Аннотация. Представлена модель, позволяющая решить задачу о нахождении спектра и волновых функций электрона в открытой сферической квантовой точке. Полученные результаты согласуются с данными модели квантовой точки, граница которой аппроксимируется прямоугольным потенциальным барьером. Показано, что эффективная масса и проницаемость дельта-потенциала могут служить управляющими параметрами для оптимизации энергетической структуры открытой сферической квантовой точки с целью получения реальных структур с заданными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: сферическая квантовая точка, дельта-потенциал, уравнение Шредингера.

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы разработано несколько моделей для описания основных характеристик сферических квантовых точек (СКТ). Первым шагом к теоретическому рассмотрению экспериментально полученных СКТ стало описание закрытых квантовых точек (КТ) в так называемой модели «жестких стенок» [1—3]. Исходя из технологической возможности контроля «жесткости» удерживающего потенциала, была разработана модель параболического потенциала, применяемая для расчета спектра как отдельной КТ [3, 4], так и «молекулы» из КТ [5].

Однако для описания реальных систем [6, 7] наиболее адекватна модель открытой СКТ, в которой имеется отличная от нуля вероятность ухода частицы во внешнюю среду, при этом уровни дискретного спектра системы приобретают ширину. Отметим, что при описании открытых систем важно корректное задание граничных условий. Наиболее распространенным подходом является аппроксимация границы прямоугольным потенциальным барьером, что достаточно хорошо описывает многослойные структуры [7—10], но данный подход является небеспорным при толщинах пленок порядка ~ 1 нм.

Цель предлагаемой работы состоит в построении простой и легко анализируемой модели, описывающей открытую сферическую квантовую точку в приближении эффективной массы, роль границы в которой выполняет дельта-потенциал.

Интерес представляют спектр и волновые функции электрона, а также динамика квазистационарных состояний при различной проницаемости дельта-потенциала, играющего роль потенциального барьера.

ЗАКРЫТАЯ СФЕРИЧЕСКАЯ КВАНТОВАЯ ТОЧКА

Чтобы изучить эволюцию спектра СКТ с дельта-потенциалом, сначала рассмотрим случай закрытой СКТ. Расчет энергетического спектра и волновых функций электрона в закрытой сферической квантовой точке проводим в модели «жестких» стенок. Стационарное уравнение Шредингера в приближении эффективной массы μ имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + U(r) \Psi = E \Psi.$$

Потенциал внутри квантовой точки зависит только от радиальной компоненты:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0, \\ +\infty, & r \geq r_0. \end{cases}$$

С учетом сферической симметрии и изотропности квантовой точки, а также вида потенциала, находим решение уравнения Шредингера по методу разделения переменных:

$$\Psi_{lm}(r, \theta, \phi) = R_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

где $R_l(r)$ — радиальная часть волновой функции, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ — сферические гармоники, $l = 0, 1, 2, \dots$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ — орбитальное и магнитное

квантовые числа. Радиальная часть $R_l(r)$ удовлетворяет уравнению на функции Бесселя:

$$\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_l = 0, \quad (1)$$

где $k^2 = \frac{2\mu_i E}{\hbar^2}$ — квадрат волнового числа. Решение уравнения (1) должно удовлетворять условию конечности волновой функции при $r = 0$ и на границе квантовой точки:

$$R_l(0) = R_l(r_0) = 0. \quad (2)$$

В результате получаем

$$R_l = C_1 J_l(kr),$$

где C_1 — нормировочный коэффициент, определяемый из условия нормировки на дискретный спектр:

$$\int_0^{\infty} |R_l|^2 r^2 dr = 1.$$

Спектр системы находится из решения дисперсионного уравнения, которое следует из граничных условий (2):

$$J_l\left(\frac{r_0}{\hbar} \sqrt{2\mu E}\right) = 0.$$

ОТКРЫТАЯ СФЕРИЧЕСКАЯ КВАНТОВАЯ ТОЧКА С ДЕЛЬТА-ПОТЕНЦИАЛОМ

Исследуем энергетический спектр электрона в открытой СКТ в приближении дельта-потенциала на границе (рис. 1):

$$U(r) = \alpha \delta(r - r_0),$$

где r_0 — радиус квантовой точки, α — коэффициент проницаемости барьера. Гамильтониан такой системы в приближении эффективной массы $\mu(r)$ имеет вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 \frac{1}{\mu(r)} + U(r).$$

Для данной задачи положим $\mu(r) \equiv \mu$. В виду сферической симметрии квантовой точки решение уравнения Шредингера можно записать следующим образом:

$$\Psi_{lm}(r, \theta, \phi) = R_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Общее решение уравнения на радиальную часть волновой функции

$$\frac{d^2 R_l^i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l^i}{dr} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_l^i = 0$$

есть суперпозиция сферических функций Бесселя первого и второго рода:

$$R_{kl}^i(r) = C_1^i j_l(kr) + C_2^i \eta_l(kr), \quad i = 1, 2.$$

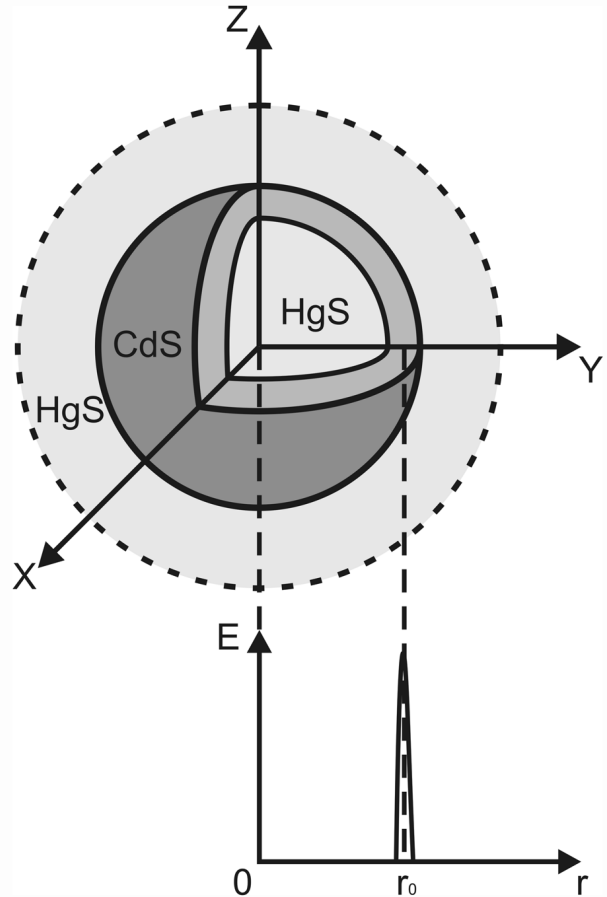


Рис. 1. Геометрическая и энергетическая схема открытой сферической квантовой точки с дельта-потенциалом

С учетом необходимого условия сходимости волновой функции в точке $r = 0$, а также асимптотического поведения функций Бесселя на бесконечности, решение радиального уравнения приобретает вид:

$$R_{kl}(r) = \begin{cases} C_1 j_l(kr), & r < r_0, \\ D_1 h_l^{(1)}(kr), & r \geq r_0. \end{cases}$$

Условия непрерывности волновых функций, скачка потоков вероятностей на границе квантовой точки и условия нормировки:

$$R_{kl}^{(1)}(r_0) = R_{kl}^{(2)}(r_0),$$

$$\frac{dR_{kl}^{(2)}(r_0)}{dr} - \frac{dR_{kl}^{(1)}(r_0)}{dr} = \frac{2\mu}{\hbar^2} \alpha R_{kl}^{(1)}(r_0),$$

$$\int_0^{\infty} R_{kl}(kr) R_{kl}^*(kr) r^2 dr = \delta(k - k'),$$

определяют коэффициенты D_l и C_l :

$$D_l = \frac{k}{\sqrt{2\pi}}, \quad C_l = \frac{k}{\sqrt{2\pi}} \frac{h_l^{(1)}(kr_0)}{j_l(kr_0)},$$

а также дисперсионное уравнение:

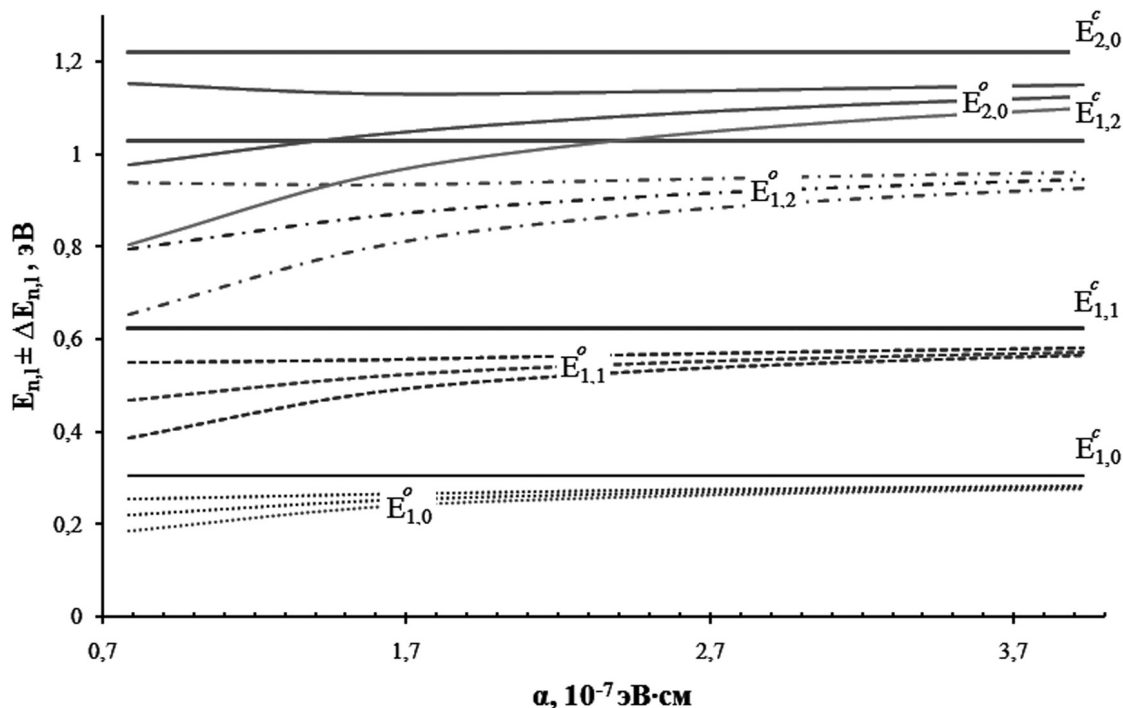


Рис. 2. Квазистационарные состояния E_{nl}^o открытой СКТ при различных значениях коэффициента прозрачности α и спектр E_{nl}^c закрытой СКТ ($r_0 = 10 a_{\text{HgS}}$)

$$\frac{j_{l+1}(kr_0)}{j_l(kr_0)} - \frac{h_{l+1}^{(1)}(kr_0)}{h_l^{(1)}(kr_0)} - \frac{2\alpha\mu}{k\hbar^2} = 0,$$

откуда получаем спектр системы:

$$\tilde{E}_{nl} = E_{nl} - i \frac{\Gamma_{nl}}{2}. \quad (3)$$

Действительная часть E_{nl} определяет энергии квазистационарных состояний, а мнимая — их полуширину $\Gamma_{nl}/2$ [11]. Возможность перехода электрона из связанного состояния в континуум приводит к тому, что возбужденные состояния квантовых систем нельзя рассматривать как строго стационарные [12]. Они обладают конечным временем жизни:

$$\tau_{nl} = \frac{\hbar}{\Gamma_{nl}}. \quad (4)$$

Таким образом, выражения (3) и (4) определяют энергетический спектр и времена жизни электрона в квазистационарных состояниях открытой СКТ.

ЭВОЛЮЦИЯ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ОТКРЫТОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ

Проанализируем эволюцию квазистационарных состояний в рамках изложенной выше модели при различных толщинах слоев в структуре

HgS/CdS/HgS (рис. 1). Вычисления проводились для системы со следующими значениями параметров:

$$m_{\text{HgS}} = 0.036 m_0, m_{\text{CdS}} = 0.2 m_0,$$

$$a_{\text{HgS}} = 5.851 \text{ \AA}, a_{\text{CdS}} = 5.818 \text{ \AA}, V = 1.35 \text{ эВ},$$

где m_0 — масса свободного электрона, V — разрыв зон HgS/CdS [7,13]. Результаты расчетов зависимости $E_{nl} \pm \Delta E_{nl}$ ($\Delta E_{nl} = \Gamma_{nl}/2$) от коэффициента прозрачности α приведены на рис. 2. При изменении геометрических параметров рассматриваемой системы наблюдаются характерные квантово-размерные эффекты, а именно:

- с ростом коэффициента прозрачности α полуширины $\Gamma_{nl}/2$ уменьшаются и в предельном случае ($\alpha \rightarrow \infty$) квазистационарные состояния переходят в энергетические уровни стационарного спектра закрытой СКТ (рис. 2);

- с увеличением радиуса квантовой ямы r_0 квазистационарные состояния сдвигаются в область меньших энергий.

В работах [2, 9, 10] была рассмотрена динамика квазистационарных состояний, рассчитанных для открытой СКТ в рамках формализма S -матрицы, где граница аппроксимировалась прямоугольным потенциальным барьером. На примере аналогичной структуры с приведенными выше параметрами

и $r_0 = 20 a_{\text{HgS}}$, $\Delta = a_{\text{CdS}}$, получены следующие значения энергий (табл. 1) [2].

Сравнение результатов (табл. 1) с нашими данными проводим с учетом выражения для коэффициента проницаемости $\alpha \approx Ud$, где U и d — высота и ширина прямоугольного потенциального барьера соответственно. Отметим, что в работе [2] мнимая часть уравнения (3) определена как $\Gamma'_{nl}/2$. В дальнейшем будем придерживаться этого обозначения. Результаты расчета резонансных уровней и полуширин квазистационарных полос открытой СКТ в модели дельта-потенциала представлены в табл. 2.

Из табл. 1 и 2 видно, что существует определенное различие между найденными значениями энергии уровней. Результаты, полученные в модели дельта-потенциала, завышены, что может быть связано со значениями параметра α и пренебрежением эффективной массой граничного слоя.

Таблица 1. Уровни энергии E_{nl}^c в закрытой СКТ, а также соответствующие им резонансные уровни E_{nl}^o и полуширины квазистационарных полос $\Gamma'_{nl}/2$ открытой СКТ в модели прямоугольного потенциального барьера [2]

$E_n^{c,o} / \Gamma'_n$, мэВ	l		
	0	1	2
E_1^c	53.81	110.73	184.21
E_2^c	224.00	344.94	484.90
E_3^c	526.85	715.74	923.48
E_1^o / Γ'_1	52.55/1.07	109.75/2.42	183.49/4.11
E_2^o / Γ'_2	224.18/4.49	346.74/6.22	488.91/7.95
E_3^o / Γ'_3	531.67/7.72	724.23/9.23	937.39/10.87

Таблица 3. Резонансные уровни E_{nl}^o и полуширины квазистационарных полос $\Gamma'_{nl}/2$ открытой СКТ ($\alpha = 0.323 \cdot 10^{-7}$ эВ·см)

$E_n^{c,o} / \Gamma'_n$, мэВ	l		
	0	1	2
E_1^o / Γ'_1	52.54/5.37	113.67/12.28	194.41/20.96
E_2^o / Γ'_2	240.35/25.31	376.13/37.63	533.91/50.81
E_3^o / Γ'_3	580.34/53.53	792.54/68.82	1027.17/84.60

Изменяя проницаемость дельта-потенциала, приходим к значениям (табл. 3), близким к значениям [2].

Для вычисления поправки к эффективной массе было применено усреднение средневзвешенной величины:

$$\bar{m}_{\text{cp}} = \frac{m_0 r_0 + m_1 r_1}{r_0 + r_1}.$$

В табл. 4 представлены полученные значения энергетического спектра с учетом средневзвешенной эффективной массы, достаточно хорошо согласующиеся со значениями [2].

В заключении отметим, что рассматриваемая модель обеспечивает точное решение задачи о нахождении спектра и волновых функций электрона в открытой сферической квантовой точке. Полученные результаты для спектра зависят от соотношения эффективной массы и проницаемости дельта-потенциала α . Поэтому данные величины

Таблица 2. Уровни энергии E_{nl}^o в закрытой СКТ, а также соответствующие им резонансные уровни E_{nl}^c и полуширины квазистационарных полос $\Gamma'_{nl}/2$ открытой СКТ в модели дельта-потенциала

$E_n^{c,o} / \Gamma'_n$, мэВ	l		
	0	1	2
E_1^c	76.38	156.26	257.08
E_2^c	305.53	461.87	640.18
E_3^c	687.45	920.19	1175.24
E_1^o / Γ'_1	62.66/1.83	129.94/4.60	216.27/8.43
E_2^o / Γ'_2	260.28/11.08	399.192/17.77	559.64/25.33
E_3^o / Γ'_3	604.69/27.52	818.52/37.11	1054.64/47.25

Таблица 4. Резонансные уровни E_{nl}^o и полуширины квазистационарных полос $\Gamma'_{nl}/2$ открытой СКТ ($\bar{m}_{\text{cp}} = 0.044m_0$)

$E_n^{c,o} / \Gamma'_n$, мэВ	l		
	0	1	2
E_1^o / Γ'_1	52.84/1.11	109.09/2.85	180.94/5.31
E_2^o / Γ'_2	216.93/7.10	331.5/11.62	463.57/16.81
E_3^o / Γ'_3	500.23/18.42	675.71/25.20	869.38/32.44

могут служить управляющими параметрами для оптимизации энергетической структуры открытой СКТ с целью получения квантовых точек с заданными физико-химическими свойствами, такими как спектр поглощения (испускания), поляризуемость и отклик на внешние электрические и магнитные поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haus J.W., Zhou H.S., Honma I., Komiyama H. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 3. P. 1359.
2. Ткач Н.В., Сети Ю.А. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 9. С. 1111.
3. Greerinckx F., Peeters F.M., Devreese J.T. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 7. P. 3435.
4. Капуткина Н.Е., Лозовик Ю.Е. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 9. С. 2134.
5. Капуткина Н.Е., Лозовик Ю.Е. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 11. С. 2127.
6. Mews A., Kadavanich A.V., Banin U., et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 20. P. 13244.
7. Schooss D., Mews A., Eychmüller A., et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 24. P. 17072.
8. Ткач Н.В., Сети Ю.А. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 5. С. 979.
9. Ткач Н.В., Сети Ю.А., Зегря Г.Г. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 1. С. 70.
10. Ткач Н.В., Сети Ю.А. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 3. С. 357.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1974. 752 с.
12. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973. 704 с.
13. Hethercot A.H. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. № 18. P. 1088.

Королев Никита Викторович — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (920) 4113957, e-mail: korolevn33@yandex.ru

Стародубцев Сергей Евгеньевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (908) 1435926, e-mail: starodubtcevs@yandex.ru

Бормонтов Евгений Николаевич — д.ф.-мат.н., профессор кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu

Клинских Александр Федотович — д.ф.-мат.н., профессор кафедры теоретической физики Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208756; e-mail: klinskikh@live.ru

Korolev Nikita V. — the post graduate student, department of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (920) 4113957, e-mail: korolevn33@yandex.ru

Bormontov Eugenie N. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, department of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-633, e-mail: me144@phys.vsu

Starodubtcev Sergey E. — the post graduate student, department of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (908) 1435926, e-mail: starodubtcevs@yandex.ru

Klinskikh Alexander F. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, department of theoretical physics, Voronezh State University; tel.: (4732) 208756, e-mail: klinskikh@live.ru

ЭКСТРАКЦИОННО-ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

© 2011 Е. А. Подолина, Е. Н. Грошев, О. Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20 лет Октября 84, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию: 12.07.2010 г.

Аннотация. Изучена жидкостно-жидкостная экстракция гидрофобными, гидрофобно-гидрофильными и гидрофильными индивидуальными и смешанными растворителями алкилфенолов и двухатомных фенолов. Разработаны экстракционные способы концентрирования и выделения фенольных соединений из конденсированных сред для инструментальных методик определения: электрохимических, спектрофотометрических и жидкостнохроматографических.

Ключевые слова: алкилфенолы, дигидроксibenзолы, жидкостно-жидкостная экстракция, гидрофобные и гидрофильные органические растворители, кондуктометрия, вольтамперометрия, спектрофотометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография.

ВВЕДЕНИЕ

Фенол и его производные являются важнейшими мономерами и компонентами химикатов, фармацевтических препаратов, полимеров и композиционных материалов, их используют в качестве антисептиков, стабилизаторов и антиоксидантов, поэтому одно- и двухатомные фенолы, их алкилпроизводные остаются актуальными аналитами. Для контроля фенолов в различных объектах анализа чаще всего применяют инструментальные методы, в частности гибридные методы, такие как экстракционно-спектрофотометрические, экстракционно-электрохимические и экстракционно-хроматографические.

Жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) одного или нескольких компонентов раствора из одной жидкой фазы в контактирующую и не смешивающуюся с ней другую жидкую фазу, содержащую избирательный растворитель (экстрагент), является одним из наиболее активно применяемых в аналитической химии массообменных процессов, используемых на стадии пробоотбора и пробоподготовки для извлечения, разделения и концентрирования растворенных веществ [1]. Две контактирующие жидкие фазы и распределяемый между ними целевой компонент образуют экстракционную систему. Извлекающая фаза может представлять собой индивидуальный или смешанный растворитель (активный растворитель и разбавитель).

В качестве разбавителей используют, как правило, слабополярные жидкости (гексан, бензол, хлороформ и др.) либо их смеси, которые в исчерпываемой фазе практически нерастворимы и инертны по отношению к извлекаемым компонентам раствора. В качестве активных растворителей при ЖЖЭ фенолов применяют спирты, кетоны, простые и сложные эфиры и т. д. Основными требованиями к экстрагентам являются высокая избирательность; высокая экстракционная емкость по целевому компоненту; низкая растворимость в рафинате; совместимость с разбавителями; легкость регенерации; высокая химическая стойкость; невысокая летучесть и низкая токсичность; доступность и невысокая стоимость [1—5].

В настоящее время существует колоссальная база данных по коэффициентам распределения D разнообразных фенолов в экстракционных системах самых различных типов [1, 6]. В тоже время следует отметить, что инструментальные методы предъявляют специфические требования к растворителям, используемым при выделении, концентрировании и определении фенолов [1—11]. В связи с этим весьма актуальным являются исследования совместимости тех или иных экстракционных систем с соответствующим инструментальным методом анализа.

Цель работы — обсудить возможности применения гидрофобных и гидрофильных экстрак-

ционных систем для выделения и концентрирования фенольных соединений при их определении в этих средах инструментальными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве аналитов выбрали гидрофобные и гидрофильные фенолы: дигидроксibenзолы (гидрохинон, пирокатехин, резорцин), фенол, крезолы, 4-алкилфенолы, пространственно-затрудненные фенолы (2-*трет*-бутилфенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), квалификации «х.ч.» (Merck, Германия). В качестве экстракционных систем применяли гидрофобные, гидрофобно-гидрофильные и гидрофильные органические растворители: метилэтилкетон (МЭК), метилгексилкетон (МГК), метилгептилкетон (МГПК), метилнафтилкетон (МНК), метилоктилкетон (МОК); ацетилацетон (АЦА), ацетон (АЦ), ацетофенон (АФ), циклогексанон (ЦГ), изопропанол (ИПС), бутанол (БС), изобутанол (ИБС), *втор*-бутиловый спирт (ВБС), *трет*-бутиловый спирт (ТБС), метилацетат (МА), этилацетат (ЭА), бутилацетат (БА), диоксан (ДО); 4-бутиролактон (БЛ), N-метилпирролидон (МП), ацетонитрил (АН); гексан (ГК), хлороформ (ХФ) и диметилформамид (ДМФА) квалификации ч. или х. ч (Merck, Германия). В качестве высаливателей применяли сульфаты щелочных металлов, аммония и магния, алюмоаммонийные квасцы, хлорид натрия, квалификации х.ч.

ЖЖЭ фенолов проводили по методикам, описанным в работе [1]. Оптическую плотность водных, водно-солевых и органических равновесных фаз, содержащих фенолы, измеряли на приборах КФК-3, СФ-26 или СФ-46. Кислотно-основные свойства фенолов изучали методом потенциометрического титрования на иономере И-130. В качестве индикаторного электрода использовали оксидно-платиновый электрод, предварительно очищенный в концентрированном растворе HNO_3 и прокаленный на газовой горелке. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3, заполненный насыщенным раствором KCl в ИПС, который соединяли с индикаторным электродом с помощью электролитического ключа, заполненного 0,2 моль/л раствором тетрабутиламмонийхлорида в ИПС. Кондуктометрическое титрование фенолов в неводных средах осуществляли по кислотно-основному механизму на приборе КП-202. Вольтамперограммы регистрировали на полярографе LP-7 в режиме линейной развертки и записывали через аналого-цифровой преобразователь в графический файл на компьютере. Для определений ме-

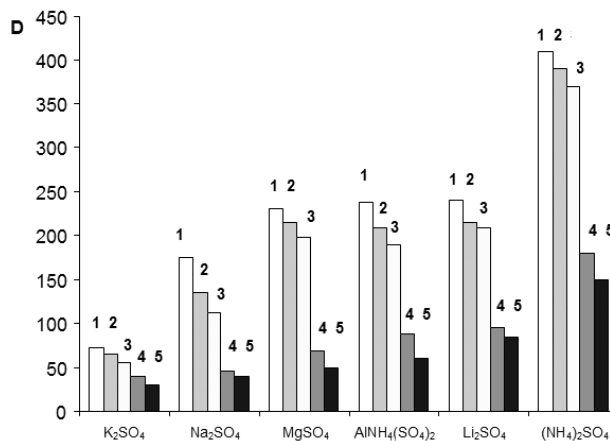


Рис. 1. Экстракционная способность гидрофобных кетонов в присутствии высаливателей: 1 — МГК; 2 — МГПК; 3 — МОК; 4 — АФ; 5 — МНК

тодом ВЭЖХ использовали хроматографы «Милихром-5», Gilson, Breeze с УФ-детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрофобные, гидрофобно-гидрофильные и гидрофильные растворители характеризуются различной экстракционной способностью по отношению к фенолу и его производным [1,16].

Экстракция гидрофобными экстрагентами. Были установлены коэффициенты распределения 15 производных фенола в 5 экстракционных системах на основе гидрофобных кетонов в присутствии 7 высаливателей. Наиболее эффективной оказалась экстракционная система МГК — водно-солевой раствор Li_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рис. 1).

Равновесная органическая фаза на основе МГК практически не содержит воды и ее можно применять для определения различных фенолов из водных растворов с фотометрическим определением суммарного содержания фенолов. Усовершенствованный алгоритм экстракционно-спектрофотометрического способа определения фенолов в очищенных сточных водах включает следующие операции: анализируемую пробу воды объемом 10 мл подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, добавляют 1 мл МГК и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. После расслаивания фаз органическую фазу отделяют и проводят реэкстракцию в водно-солевой растворе при pH 9. После реэкстракции отбирают 5 мл равновесной водно-солевой фазы, добавляют 1 мл диазотированного 4-нитроанилина и фотометрируют.

Для повышения рентабельности пробоподготовки были предложены бинарные гидрофобные

Таблица 1. Результаты определения фенолов в водных растворах; $n = 5, P = 0,95$

Введено, мг/л				Найдено, мг/л	W, %
фенол	крезолы			сумма	
	о-	м-	п-		
1,00	1,00	1,00	1,00	4,00±0,07	7,8
0,10	0,10	0,10	0,10	0,39±0,01	8,4
0,01	0,01	0,01	0,01	0,040±0,003	10,2

Таблица 2. Коэффициенты распределения D фенола в экстракционных системах гексан — модификатор — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Объемная доля активного растворителя (φ_2)	D	
	Гексан — ИПС	Гексан — CHCl_3
0	14±1	14±1
0,01	160±13	15±1
0,02	170±16	16±1
0,04	200±20	18±1
0,05	240±21	19±1
0,10	360±32	23±2
0,34	500±46	31±2
0,50	730±50	26±2
1,0	550±39	8±1

системы разбавитель — кетон, в которых в качестве разбавителя использовали ряд неполярных растворителей, например гексан, в присутствии и в отсутствие высаливателя. Получены коэффициенты распределения 10 фенолов в 10 гидрофобных бинарных экстракционных системах [1—5].

Правильность разработанного экстракционно-спектрофотометрического способа определения фенолов с использованием гидрофобных экстракционных систем в водных растворах оценивали методом «введено — найдено» (табл. 1). Был установлен предел обнаружения 10^{-2} мг/л. Способ не селективен (возможно определение только «фенольного индекса»), суммарная относительная погрешность определения не превышает 10%, а продолжительность единичного анализа составляет 30—45 мин. Недостатком экстракционной гидрофобной системы является необходимость проведения рекстракции и сравнительно высокая стоимость экстрагентов.

Многие алкилфенолы, особенно высокогидрофобные, анализируют с использованием нормально-фазовой ВЭЖХ [8, 12], в которой в качестве подвижных фаз также применяют бинарные смеси гексан — модификатор. В качестве модификатора наиболее пригодны ИПС, ХФ и некоторые другие растворители [8, 12, 13]. Следовательно, в качестве бинарных экстракционных систем для нормально-фазовой ВЭЖХ наиболее целесообразны системы с тем же составом, что и подвижные фазы, именно поэтому такие смеси растворителей были изучены и в качестве экстрагентов (табл. 2).

Для коэффициентов D в смешанных растворителях характерно явление синергизма: в области составов бинарных смесей, близких к эквиобъемным, наблюдаются максимальные значения коэффициентов D [15]. Как видно из табл. 2, для ЖЖЭ фенола и последующего анализа методом нормально-фазовой ВЭЖХ бинарные смеси ГК — ИПС (протонодонорный активный модифика-

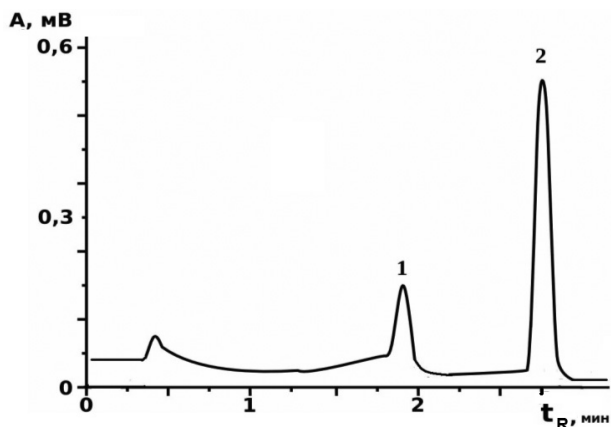


Рис. 2. Хроматограмма смеси фенола (2) и *о*-крезола (1), элюент гексан — ИПС (92,5:7,5), расход 100 мкл/мин; сорбент Силасорб 600, зернение 7 мкм; размер колонки 2×64 мм; $\lambda = 270$ нм

тор) предпочтительнее, чем смеси ГК — ХФ. В данном случае модификатор облегчает перенос молекулы фенола из водной в органическую фазу, образуя с последним сольват [1].

Гидрофобно-гидрофильная экстракция. С учетом данных по ЖЖЭ в гексановых смесях разработана методика экстракционно-хроматографического определения фенола и *о*-крезола в очищенных сточных водах. Методика включает экстракционное концентрирование гидрофобно-гидрофильной смесью и хроматографическое определение в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ. Пробоподготовка: 10 мл анализируемой воды подключают H_2SO_4 до pH 2—3, затем насыщают $(NH_4)_2SO_4$ и добавляют 5 мл бинарной смеси ГК — ИПС и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. После расслаивания фаз органическую фазу отделяют и хроматографируют методом ВЭЖХ (рис. 2). Правильность разработанного экстракционно-хроматографического способа определения фенолов в водных растворах оценивали методом «введено — найдено» (табл. 3), предел обнаружения 10^{-2} мг/л,

способ селективен (возможно раздельное определение фенолов), суммарная относительная погрешность определения не превышает 10%, продолжительность единичного анализа также не более 30—45 мин.

Гидрофобно-гидрофильные растворители как экстрагенты фенолов можно использовать преимущественно в присутствии высаливателей, наиболее эффективными из которых оказались $(NH_4)_2SO_4$ и Li_2SO_4 . Такие растворители образуют равновесную органическую фазу, содержащую от 0,5 до 5 об.% воды. Получены коэффициенты распределения 15 фенолов в системах с 10 гидрофобно-гидрофильными растворителями в присутствии 7 высаливателей. Наиболее перспективные экстракционные системы приведены в табл. 4. Данные экстракционные системы легко адаптируются как к экстракционно-спектрофотометрическим, так и экстракционно-электрохимическим способам анализа или экстракционно-хроматографическим со спектрофотометрическим или электрохимическим детектированием.

Так, нами предложен способ раздельного определения фенола и формальдегида в очищенных водах, который включает 2-х кратное экстракционное извлечение фенола и формальдегида с помощью АЦА в присутствии $(NH_4)_2SO_4$. Одну треть экстракта помещают в ячейку для потенциометрического титрования, добавляют дифференцирующий растворитель — ДМФА и определяют фенол, к оставшейся 2/3 части экстракта добавляют ацетат аммония и проводят спектрофотометрическое определение формальдегида. Способ апробирован при анализе смывных вод от отделочных строительных материалов [14].

Гидрофильные экстракционные системы для извлечения фенолов из водных растворов можно применять только в присутствии высаливателей, например, сульфата аммония [1], или при низких температурах [11]. Изучение коэффициентов рас-

Таблица 3. Результаты определения методом нормально-фазовой ВЭЖХ фенола и *о*-крезола в экстракте на основе бинарной смеси гексан — ИПС; $n = 5$, $P = 0,95$

Введено, мкг/л		Найдено, мкг/л		$S_r \cdot 10^{-2}$	$W, \%$
фенол	<i>о</i> -крезол	фенол	<i>о</i> -крезол		
1,0	1,0	0,99±0,08	0,98±0,08	3,2	7,6
10,0	10,0	9,80±0,23	9,82±0,24	9,1	2,4
100,0	100,0	99,95±1,53	99,94±1,54	59,5	1,5

Таблица 4. Коэффициенты распределения D фенолов в системах гидрофобно-гидрофильный растворитель — водно-солевой раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $n = 5$; $P = 0,95$

Фенол	МЭК	АЦА	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА
фенол	870±50	380±20	510±25	530±25	560±27	720±33	650±30
<i>o</i> -крезол	900±55	420±30	560±25	600±30	640±30	760±38	700±30
<i>o</i> - <i>трет</i> -бутилфенол	1500±110	700±35	780±30	810±35	850±45	900±40	850±40
2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	1800±150	800±40	850±45	870±35	900±45	930±45	900±45
ионол	1900±150	850±45	900±50	920±55	950±50	1000±60	950±50

пределения D 10 фенолов в гидрофильных экстракционных системах на основе 9 растворителей в присутствии Li_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показало, что наиболее эффективными экстракционными системами являются гидрофильные бинарные смеси: ацетон — вода, МП — вода, БЛ — вода, ТБС — вода, ИПС — вода, ДО — вода и АН — вода. На рис. 3 представлена в качестве наглядного примера зависимость коэффициентов D фенолов от состава гидрофильной экстракционной системы вода — МП (φ_2) и параметра гидрофобности фенола ($\log P$). Видно, что при увеличении содержания воды в органической фазе коэффициенты распределения фенолов увеличиваются, а затем наступает эффект

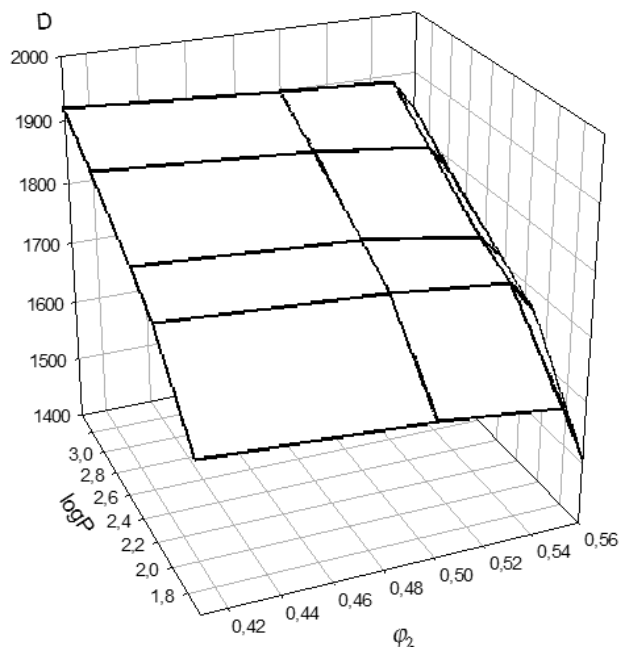


Рис. 3. Зависимость коэффициента D фенолов от объемной доли активного растворителя φ_2 для бинарных смесей вода — N-метилпирролидон и параметра гидрофобности Ганча — Лео $\log P$ фенолов

насыщения. Таким образом, насыщение водой органической фазы также способствует за счет сольватационных эффектов извлечению фенолов из водно-солевой фазы.

Были разработаны экстракционно-электрохимические и экстракционно-хроматографические способы определения различных фенолов с использованием гидрофильных систем [10, 11, 16]. Так, для отдельного определения фенола и крезолов предложен экстракционно-кондуктометрический способ. Алгоритм экстракционно-кондуктометрического способа определения заключается в следующем: 10 мл анализируемой водной пробы подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 5 мл ТБС и встряхивают на вибросмесителе. Затем отбирают 5 мл равновесной органической фазы, добавляют 1 мл дифференцирующего растворителя ДМФА и титруют фенол и крезолы кондуктометрическим методом по кислотно-основному механизму. Изомеры крезолов определяются суммарно, в тоже время известно, что *n*-крезол способен легко окисляться [17]. Возможна реализация 2 способов селективного определения *n*-крезола из смеси фенола и изомеров крезолов с учетом окислительно-восстановительных свойств этих фенолов [18].

Экстракционные системы ацетон — вода и МП — вода хорошо совместимы с потенциометрическим определением фенолов по кислотно-основному механизму. В ацетоновом экстракте возможно отдельное определение фенола, крезолов и нитрофенолов [18], а в экстракте МП — вода отдельно титруются пространственно-затрудненные фенолы (рис. 4).

Очищенные сточные воды фотолабораторий содержат восстановители — метол и гидрохинон. Раздельное определение этих соединений возможно после предварительного экстракционного раз-

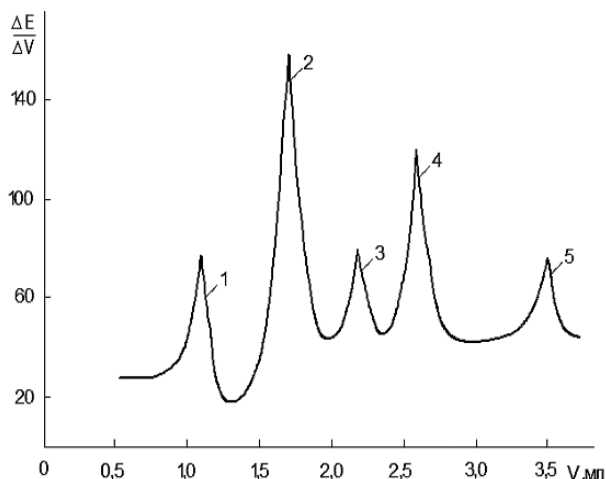


Рис. 4. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования фенола (1), 4-*tert*-бутил-фенола (2), 2,6-ди-*tert*-бутилфенола (3), 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола (4) и ионола (5) раствором КОН в ИПС (0,1 моль/л) в среде *N*-метилпирролидона

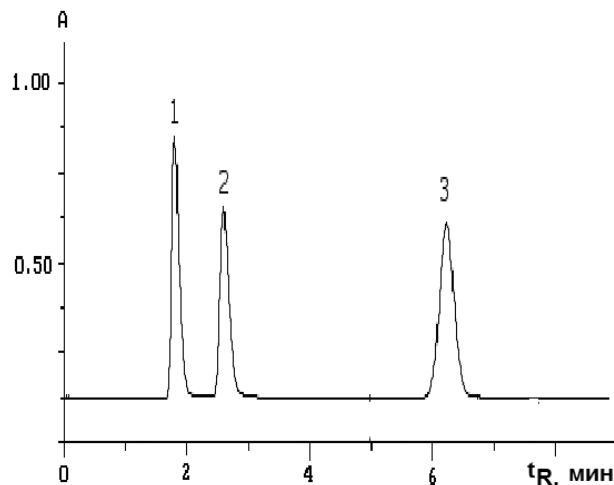


Рис. 5. Хроматографическое разделение алкилфенолов в условиях изократической обращенно-фазовой ВЭЖХ (Nucleosil 100-C18, 5 мкм, 4×250 мм, 274 нм, вода — ацетонитрил 1 : 4, расход элюента 1 мл/мин, пробы 20 мкл): 1 — фенол; 2 — *o*-*tert*-бутилфенол; 3 — ионол

деления. Ранее было установлено, что гидрохинон переходит в водно-диоксановую фазу, а метол остается в водно-солевом растворе [16,18]. Это позволяет осуществить экстракционно-вольтамперометрическое определение. Способ отдельного определения метола и гидрохинона в сточных водах фотолабораторий апробирован в ООО «Эковатер» (г. Воронеж) и подтвержден патентом РФ [19].

Отдельно следует остановиться на гидрофильных экстракционных системах вода — ИПС и вода — ацетонитрил. ИПС обладает универсальной растворимостью, так как хорошо смешивается с неполярными растворителями и водой [12, 13]. Применяя ИПС для ЖЖЭ, можно выделять гидрофобные алкилфенолы из гидрофобных матриц, например растительного или трансформаторного масла, латексов и каучуков [7—9, 22].

Нами отработан следующий алгоритм пробоподготовки методом ЖЖЭ: в 10 мл анализируемого гидрофобного образца добавляют 5 мл изопропанольного раствора NH_3 и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. После расслаивания фаз изопропанольный раствор отделяют и растворяют в воде. Затем водно-изопропанольный раствор подкисляют до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и встряхивают 15 мин. После расслаивания фаз органическую фазу отделяют и хроматографируют. Далее фенол, *o*-крезол, *o*-*tert*-бутилфенол и ионол в изопропанольном экстракте определяют методом обращенно-фазовой ВЭЖХ (рис. 5).

При анализе латексной основы перцового пластыря для ЖЖЭ вносят 0,5—1,0 г измельченного образца в 5 мл изопропанольного раствора NH_3 и встряхивают на вибросмесителе в течение 15 мин. Затем органическую фазу отделяют и растворяют в воде, подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. Полученный экстракт растворяют в воде с последующим высаливанием фенолов в водно-изопропанольную фазу и анализируют на наличие ионола и капсаициноидов (также фенольные производные) методом обращенно-фазовой ВЭЖХ [22].

Ацетонитрил, как известно, наиболее широко используемый активный компонент подвижной фазы в обращенно-фазовой ВЭЖХ [12, 13]. Установлено, что водно-ацетонитрильные смеси в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ образуют самостоятельную фазу, содержащую от 6 до 32 об. % воды, в том числе возможно получение органической фазы с азеотропным составом АН — вода (84:16) [20]. Возможность применения азеотропного состава позволяет реализовать один из критериев оптимальности экстрагента — легкая регенерация за счет простой перегонки. Нами испытаны 2 способа ЖЖЭ фенолов ацетонитрилом: путем высаливания ацетонитрила из водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [10] и методом холодной ЖЖЭ [11]. В первом способе 10 мл анализируемого раствора подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и добавляют 5 мл ацетонитрила и встряхивают на виброс-

Таблица 5. Результаты определения фенола (1), *o*-крезола (1), *m*-крезола (3), *p*-крезола (4), *o*-трет-бутилфенола (5) и ионола (6) различными способами; $n = 5$, $P = 0,95$

Введено, мг/л	Найдено, мг/л				W, %
1—6	«фенольный индекс»*				
0,100	0,590±0,010				1,7
0,010	0,060±0,002				3,3
1—6	«фенольный индекс»**				
0,100	0,570±0,040				5,0
0,010	0,058±0,005				8,6
Метод обращенно-фазовой ВЭЖХ					
1—6	1	2, 3, 4 (смесь)	5	6	
0,100	0,100±0,005	0,300±0,02	0,100±0,004	0,100±0,006	5,0
0,010	0,010±0,001	0,030±0,003	0,010±0,001	0,010±0,001	10,0

*) титриметрический метод (иодометрия); **) спектрофотометрический метод.

месителе 15 мин. После расслаивания фаз органическую фазу отделяют и хроматографируют в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ [10]. Во втором способе 10 мл анализируемой пробы подкисляют H_2SO_4 , добавляют 10 мл ацетонитрила и помещают в морозильную камеру при температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$ на 30 мин. Затем отделяют равновесную водно-ацетонитрильную фазу и хроматографируют [11]. Оба способа пробоподготовки применимы для экстракционно-хроматографического определения фенолов в водных растворах, в отделочных строительных материалах [10, 20, 21].

Метрологические исследования показали, что экстракционно-инструментальные методики определения фенолов в конденсированных средах характеризуются низкими пределами обнаружения (10^{-3} мг/л). Их правильность проверена методом «введено — найдено», суммарная относительная погрешность определения не превышает 10%, продолжительность единичного анализа составляет 30—45 мин. Установлено, что экстракционно-хроматографические методики уступают титриметрической по точности, но, как электрохимические и спектрофотометрические методики, более экспрессны и имеют существенное преимущество — высокую селективность, возможность одновременного определения нескольких фенолов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учет особенностей ЖЖЭ фенолов смешанными гидрофобно-гидрофильными и гидрофильными растворителями позволяет усовершенствовать способы экстракционно-инструментального определения фенолов в очищенных сточных водах, смывах, отделочных рулонных и плиточных материалах, полимерах, композитах, латексах, каучуках, растительных и технических маслах. Анализ базы данных по коэффициентам распределения фенольных соединений в гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных, гидрофильных экстракционных системах показывает, что для определения фенолов в конденсированных гидрофобных и гидрофильных средах наиболее эффективны гидрофобно-гидрофильные и гидрофильные смеси растворителей в комплексе с высаливателями. Они наиболее хорошо совместимы с инструментальными (электрохимическими, спектрофотометрическими и жидкостнохроматографическими) методами определения фенолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подолина Е.А., Рудаков О.Б. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 15. № 2. С. 24—36.
2. Рудаков О.Б., Хорохордина Е. А., Подолина Е. А. и др. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 18. № 8. С. 55—62.

3. Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 17. № 6. С. 60—66.
4. Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Григорьев А.М. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. № 4. С. 582—589.
5. Рудакова Л.В., Подолина Е.А., Рудаков О.Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. № 2. С. 177—190.
6. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений / Справ. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1992. 336 с.
7. Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 1. С. 141—146.
8. Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Коренман Я.И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 1. С. 45—51.
9. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 339—345.
10. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А. и др. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 5. С. 514—518.
11. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь и др. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 121—123.
12. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
13. Садек П. Растворители для ВЭЖХ / Пер. с англ. А.А. Горбатенко и Е. И. Ревинной. М.: БИНОМ, 2006. 704 с.
14. Пат. РФ №2075075// Изобретения. 1997. Бюл. № 7.
15. Рудаков О. Б., Подолина Е. А., Хорохордина Е. А. и др. // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2278—2283.
16. Подолина Е.А., Харитоновна Л.А., Рудаков О.Б. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 12. С. 9—12.
17. Френсис А. Равновесие жидкость-жидкость. М.: Химия, 1969. 238 с.
18. Подолина Е.А. Дис. ...канд. хим. наук. М.: ВЗИПП, 1995. 125 с.
19. Пат. РФ №2172952 // Изобретения. 2001. Бюл. № 24.
20. Хорохордина Е. А., Рудаков О. Б., Черепанин А. М. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Том 11. № 4. С. 344—348.
21. Фан Винь Тхинь, Хорохордина Е.А., Подолина Е. А. и др. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2008. № 1. С. 47—54.
22. Rudakov O.B., Phan Vinh Thinh, Tran Thi Hoang Quyen // Journal of Analytical Sciences (Vietnam). 2009. V. 14. № 2. P.47—50.

Подолина Елена Алексеевна — доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717617, e-mail: podolina@elpol.ru

Грошев Евгений Николаевич — начальник учебно-пожарной части Воронежского института государственной противопожарной службы МЧС России; тел.: (4732) 363305, e-mail: vigps@mail.ru

Рудаков Олег Борисович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717617, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Podolina Elena A. — PhD (chemical sciences), associate professor of the chair of physics and chemistry; Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717617; e-mail: podolina@elpol.ru

Groshev Eugeny N. — the chief of educational fire brigade of the Voronezh Institute of the State Fire-Prevention Service of the Ministry of Emergency Measures of Russia; tel.: (4732) 363305, e-mail: vigps@mail.ru

Rudakov Oleg B. — grand PhD (chemistry), professor, head of the chair of physics and chemistry; Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717617, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

МОРФОЛОГИЯ И КРИСТАЛЛОГРАФИЯ НИТЕВИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ SnO_2 , In_2O_3 И ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

© 2011 С. В. Рябцев¹, С. Б. Куцев², С. А. Солдатенко², Н. М. А. Хадия^{1,3},
А. Е. Попов¹, Э. П. Домашевская¹

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

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

³ Отделение Физики, Факультет естественных наук, Университет Сохадж, 82524, Сохадж, Египет

Поступила в редакцию: 24.10.2010 г.

Аннотация. В работе рассмотрены механизмы и особенности роста нитевидных кристаллов. Описана методика и параметры газотранспортного синтеза нитевидных кристаллов (НК) SnO_2 и In_2O_3 с микронными и субмикронными поперечными размерами. Показана зависимость морфологии полученных кристаллов от температурных режимов синтеза, состава газотранспортной среды и шихты, которая загружается в установку. Методом ПЭМ изучена кристаллография нитей SnO_2 и In_2O_3 . Ось тетрагонального НК SnO_2 ориентирована по направлению [001], боковые грани нити образованы плоскостями (100) и (010). Такую же ориентацию оси роста и плоскостей имеет НК In_2O_3 с кубической сингонией. При совместном присутствии в шихте металлического олова и индия были синтезированы гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ в виде несущей наноразмерной нити SnO_2 и ограниченных утолщений In_2O_3 на ней. Проведено кристаллографическое исследование гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, что позволило установить параметры сопряжения решеток этих двух кристаллов.

Ключевые слова: газотранспортный синтез, наноразмерные нитевидные кристаллы, SnO_2 , In_2O_3 , гетероструктура $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, морфология, сопряжение решеток.

ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные формы оксидных полупроводников обладают рядом уникальных физических свойств, которые обусловлены, прежде всего, их совершенным монокристаллическим строением и чрезвычайно выраженной анизотропией кристаллов. Соотношение длины монокристаллов к поперечному размеру достигает 10^4 , при этом диаметр полупроводниковых нитей может быть менее 10 нм, что уже сравнимо с дебройлевской длиной волны электрона в полупроводниках. Таким образом, движение электронов в полупроводниковых нанонитях при определенных условиях может приобретать одномерный квантовый характер. Отсутствие структурных дефектов в нанонитях определяет близкие к предельным характеристики, такие как механическая прочность, подвижность носителей заряда и т.д..

Большая часть научных статей посвящена нитевидным оксидам — SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , на основе которых уже в ближайшее время планируется создать высокотемпературные, радиационноустойчивые

и быстродействующие электронные и оптоэлектронные устройства [1—4].

Первоочередными задачами в области технологии нитевидных материалов являются синтез кристаллов с предсказуемыми геометрическими характеристиками и контролируемое введение примесей, которые обеспечивают их функциональные свойства. Эти задачи в полной мере позволяют решать газотранспортный синтез, основанный на переносе паров оксидного материала в потоке газаносителя из высокотемпературной зоны в зону роста кристаллов. Оптимизация параметров газотранспортного синтеза позволяет получать совершенные по структуре нитевидные монокристаллы, свободные от нежелательных технологических примесей. Целенаправленное введение в исходную шихту тех или иных примесей позволяет не только контролируемо легировать растущие кристаллы, но и получать оксидные гетероструктуры, как это было показано в работе [5].

Впервые рост нитевидных кристаллов (НК) был описан в работах Вагнера (Wagner) и Эллиса

(Ellis) [6]. Авторы провели синтез НК Si на ростовых затравках в виде островков золота. В этих работах был определен и обобщен на другие системы механизм роста НК методом газотранспортного синтеза — «пар — жидкость — кристалл». Количественные модели и основные факторы, определяющие рост нитевидных кристаллов, описаны в более поздних работах, например [7—12].

В соответствии с моделью роста «пар — жидкость — кристалл» обязательным условием роста нитевидных кристаллов является капля расплавленного металла, расположенная на вершине нити (рис. 1).

Зона роста кристалла расположена на границе жидкость — кристалл. На ней происходит двумерное послышное заращивание торца кристалла. На рис. 1 темными стрелками обозначены потоки входящего вещества, которое участвует в процессе роста нитевидного кристалла. Светлыми стрелками обозначены потоки уходящего за счет десорбции вещества. По этой модели в росте кристалла участвуют: а) вещество, непосредственно адсорбирующееся/десорбирующееся на поверхности жидкой капли металла; б) вещество, адсорбирующееся/десорбирующееся на боковой поверхности кристалла и диффундирующее к зоне роста (капле жидкого металла); в) вещество, адсорбирующееся/десорбирующееся на подложке и диффундирующее к зоне роста (капле жидкого металла) [9]. Все кинетические зависимости роста кристалла строятся в рамках модели «пар — жидкость — кристалл» на основе подсчета балансов этих потоков.

Существуют и другой механизм роста нитевидных кристаллов «пар — кристалл». Потоки при-

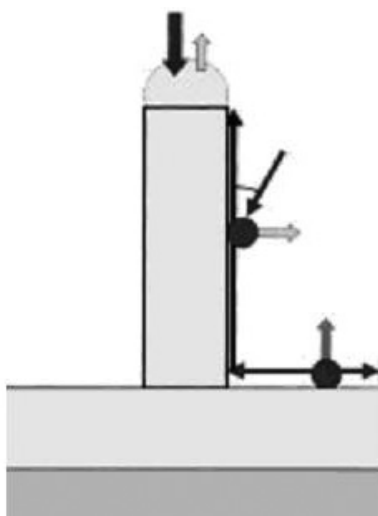


Рис. 1. Рост нитевидного кристаллита в соответствии с моделью роста «пар — жидкость — кристалл» [9]

ходящего и уходящего вещества для этого механизма остаются прежними, но в модели роста исключается капля расплава на вершине растущей нити.

Важнейшей характеристикой нитевидных кристаллов является минимально достижимый диаметр нанонити, который определяется термодинамикой системы жидкость — пар. При уменьшении диаметра нити, т.е. кривизны поверхности растущей части кристалла, давление пара над жидкостью или твердым телом возрастает, что, в конечном итоге, приводит к невозможности конденсации пара (эффект Гиббса — Томсона) [13—15]. Исходя из этих соображений, минимальный диаметр нити НК может быть порядка 10 нм. В работе [16] газотранспортным методом были получены нити ZnO со средним диаметром 5.5 нм. На этих ультратонких образцах был обнаружен размерный эффект, который заключается в смещении их спектров фотолюминесценции в коротковолновую область.

Основной задачей данной работы было определение морфологии и основных кристаллографических характеристик синтезированных НК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Техника и технология газотранспортного синтеза достаточно подробно описаны во многих работах [17—21], однако прямое воспроизведение конструкций установок и режимов синтеза, как правило, не приводит к желаемому результату. Это связано с тем, что синтез нитевидных кристаллов происходит только при определенной комбинации термодинамических и динамических параметров газотранспортной среды, которых в установке может быть реализовано множество, и некоторые из них плохо контролируемы и воспроизводимы. Например, практически невозможно проконтролировать степень ламинарности газо-парового потока, проходящего через массив растущих кристаллов, а также скорость этого потока непосредственно в области роста кристаллов (на длине эффективной диффузии металл-содержащего пара к зоне роста кристалла) и другие важные микропараметры. Поэтому получение нитевидных кристаллов высокого качества требует «подстройки» режимов синтеза для каждой конкретной газотранспортной установки.

На рис. 2 приведена схема типичной установки газотранспортного синтеза НК.

К основным параметрам синтеза НК относятся: состав загружаемой в тигель шихты, состав и давление газа-носителя, степень пересыщения паром...

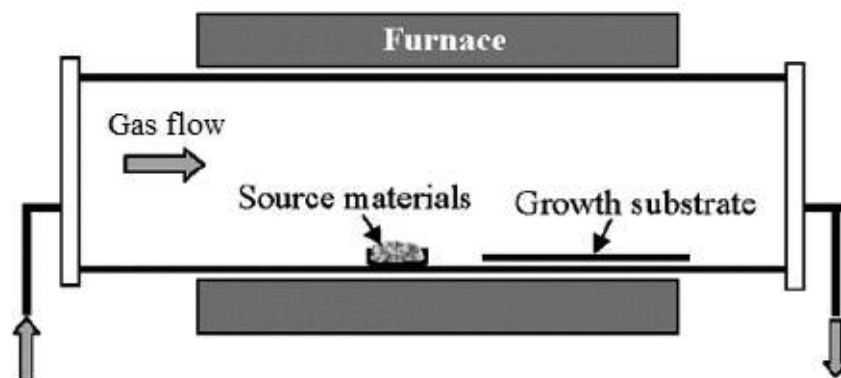


Рис. 2. Установка газотранспортного синтеза нитевидных кристаллов

бразного материала в зоне роста кристаллов. Последнее, в свою очередь, регулируется градиентом температур между зоной испарения и зоной роста кристаллов, а также скоростью потока газ-носителя. В большинстве случаев синтез НК проводят при пониженном давлении газа-носителя и на подложках с центрами зародышеобразования, например с островками золота.

В настоящей работе установка, изображенная на рис. 2, была модифицирована. Тигель с шихтой был помещен по центру кварцевой трубочки диаметром 8 мм и длиной около 100 мм, которая, в свою очередь, располагалась в высокотемпературной зоне кварцевой трубы диаметром 20 мм. Нитевидные кристаллы вырастали на внутренней поверхности меньшей трубочки в отсутствие специально созданных центров зародышеобразования. При такой конструкции установки количество получаемых НК было существенно больше, чем в других случаях.

Часто в результате газотранспортного синтеза получается неструктурированный конденсат в виде хлопковой ваты. На рис. 3а представлена микрофотография подобного образца SnO_2 . В качестве источника паров служил SnO . Синтез проводился при температуре 1100 °С и в потоке чистого аргона при атмосферном давлении.

Морфологические формы конденсата, получаемого при варьировании условий синтеза, имеют большое разнообразие: от хорошо ограненных, объемных микрокристаллов (рис. 3б) и кристаллов балочного типа (рис. 3с) до дендритоподобных кристаллов (рис. 3д). Представленные на микрофотографиях (рис. 3б—д) образцы были получены при температуре 1200 °С в газе-носителе аргоне. В данном случае морфология кристаллов определяется расстоянием от тигля со SnO до места конденсации паров (не далее 10^{-2} м). Объемные микрокристаллы (рис. 3б) были выращены непосред-

ственно в тигле, остальные по мере отдаления от него. При загрузке в тигель SnO_2 были получены кристаллы с фрактальной структурой (рис. 3е), которая подтверждается микрофотографиями на вставках (увеличение $\times 20\,000$ и $\times 100\,000$).

Дифрактометрический анализ показал присутствие во всех образцах только фазы тетрагонального SnO_2 различной степени кристалличности. Отсутствие металлического олова в образцах дает возможность утверждать, что в данном случае был реализован механизм роста «пар — кристалл», который не приводит к синтезу НК SnO_2 .

НК SnO_2 , In_2O_3 были получены в установке, описанной выше, при температуре источника паров 1150 °С. Источником паров служили металлы Sn или In марки ОСЧ. Для синтеза нитевидных гетероструктур SnO_2 — In_2O_3 в тигель были загружены Sn и In в весовом соотношении 10/1. В качестве газа-носителя использовался аргон при атмосферном давлении, предварительно насыщенный парами воды при температуре 20 °С. Пары воды в данной методике играли роль окислителя металла в соответствии с реакцией $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeOx} + \text{H}_2$. Таким образом, газовую среду правильно называть реакционно-транспортной. Расход газа носителя не превышал $(1-3) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. Конденсация оксидного материала и рост НК происходил на расстоянии не более 10^{-2} м от источника паров.

Исследование морфологии НК проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380. Фазовый состав, структура и ориентация кристаллов определялась методом ПЭМ на электронном микроскопе ЭМВ-100БР. Образцы НК для исследования методом ПЭМ были приготовлены путем ультразвукового диспергирования кристаллического материала в изопропиловом спирте с последующей седиментацией кристаллов на сетке микроскопа.

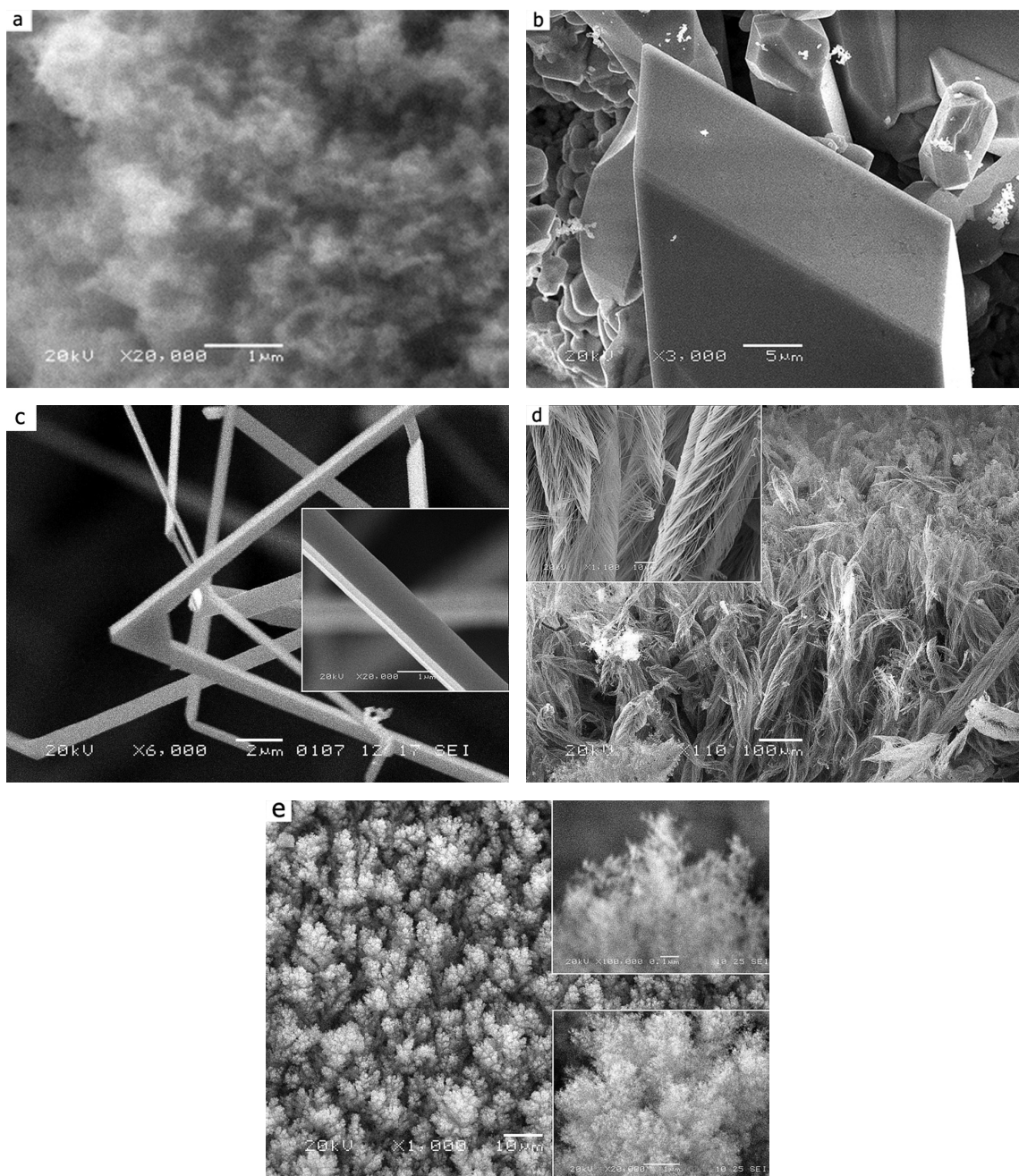


Рис. 3. Морфологические формы конденсата SnO_2 , полученного при различных условиях синтеза

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было проведено исследование морфологии, структуры и ориентации НК SnO_2 . На рис. 4 представлены РЭМ изображения, характеризующие морфологию наиболее часто встречающихся образцов НК SnO_2 .

Полученные НК можно сгруппировать по их форме следующим образом: круглые в сечении; хорошо ограниченные кристаллы; кристаллы ленто-видной формы (рис. 4*a, b, c*). Как правило, четырехгранное сечение имеют кристаллы микронного

размера. Для субмикронных, круглых в сечении кристаллов, эти грани редуцированы, очевидно, из-за большей роли поверхностной энергии в формировании тонких нитей. Начальные фазы появления граней на круглых в сечении кристаллах можно наблюдать на примере кристаллов In_2O_3 (рис. 6*b, c*).

По данным РЭМ и ПЭМ диаметр наиболее тонких нитей SnO_2 составляет 10—20 нм, минимальная ширина нанолент ~ 100 нм, а их толщина ~ 20 нм. Ленто-видная форма кристаллов может быть объяснена особенностями расположения затравоч-

ных центров кристаллов. В случае их близкого расположения капельки расплавленного металла на концах сразу нескольких растущих кристаллов коалесцируют, что обеспечивает дальнейший рост объединенного кристалла в виде ленты [21].

Поперечные полосы, наблюдаемые на плоскости лент (картина дифракции электронов на объекте различной толщины), и волнообразная форма кромки кристаллов (рис. 4*d*) свидетельствует об автоволновом характере их роста. Аналогичное явление было отмечено для нитей SnO₂ микронного размера (рис. 4*e*) и нитей In₂O₃ (рис. 6*c*).

На рис. 5 представлены ПЭМ изображения и картины микродифракции, характеризующие ориентацию НК SnO₂.

На вершине НК в большинстве случаев расположены глобулы сферической формы, на которых имеются фрагменты кристаллической огранки (рис. 4*b*, 5*b*). Рентгенофазовый анализ кристаллического вещества показал наличие двух фаз: металлического Sn_{тетр.} и SnO_{2 тетр.}. Присутствие застывших металлических капель на НК подтверждает обычный механизм роста НК SnO₂ «пар — жидкость — кристалл» (ПЖК).

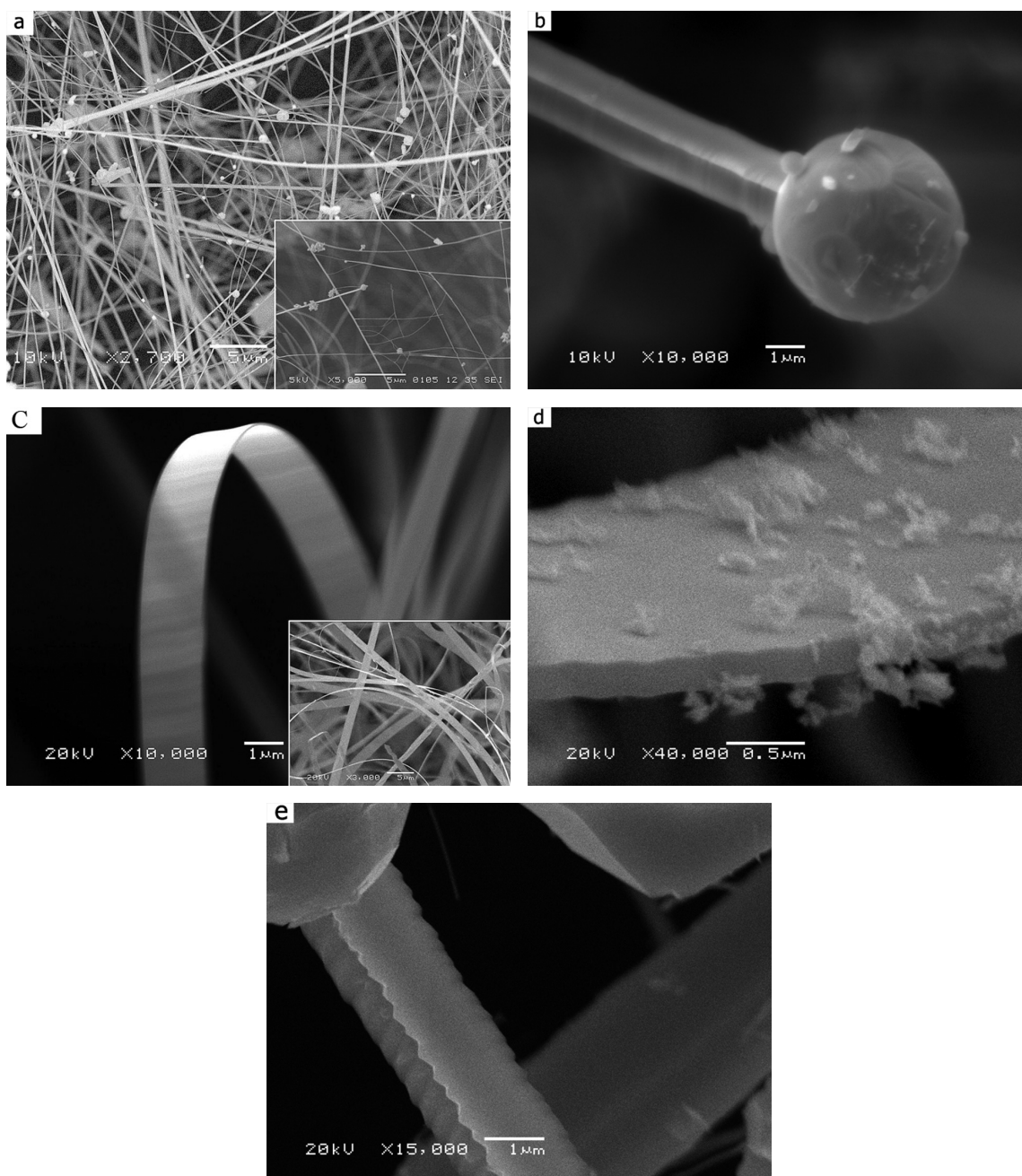


Рис. 4. РЭМ изображения нитевидных и лентовидных кристаллов SnO₂

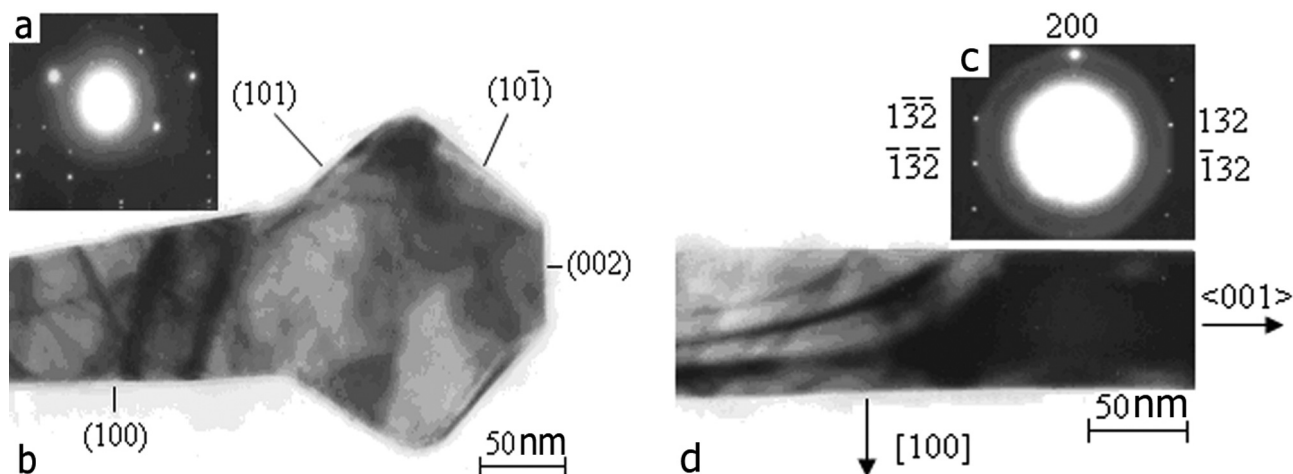


Рис. 5. ПЭМ изображения и соответствующие им картины микродифракции кристаллов SnO₂

Исследование методом ПЭМ на просвет показали, что НК SnO₂ имеют правильную кристаллографическую огранку. Ось НК ориентирована по [001], кристаллическая нить огранена по плоскостям (100) и (010), вершина — по {110} и (001) (рис. 5b).

На втором этапе были исследованы анизотропные кристаллы In₂O₃, которые формируются в виде стержней микронного размера, часто имеющих общий центр роста (рис. 6a). Углы между стержнями составляют угол 90° друг к другу, что образует оси правильного октаэдра. В отличие от НК SnO₂, на вершине стержней НК In₂O₃ формируется правильный многогранник — октаэдр.

Методом ПЭМ установлено, что НК ориентированы вдоль [001] в соответствии с кубической сингонией In₂O₃, кристаллическая нить огранена по плоскостям (100) и (010), вершина имеет форму октаэдра с гранями по {111} (рис. 6). При понижении температуры синтеза с 1150 °С до 1100 °С формируются аналогичные по форме НК с меньшими размерами 100—400 нм (рис. 6c). В сечении они имеют форму квадрата со сглаженными углами. На кристаллических гранях видна периодическая структура, свидетельствующая об автоволновом характере кристаллизации. Формирование октаэдров или пирамидок на вершинах нитей может быть связано с изменением температурного режима уже при окончании синтеза НК.

Микрофотографии НК, выращенных из газопаровой фазы, содержащей одновременно Sn и In, приведены на рис. 7. В этом случае НК растут в виде тонких нитей, на которых расположены ромбовидные кристаллы различного размера со строго определенной кристаллографической огранкой.

Анализ фазового состава и структуры методом ПЭМ с использованием селекторной диафрагмы и темнопольного изображения показали, что несущие нити состоят только из тетрагонального SnO₂, а кристаллы — из кубического In₂O₃. Нити SnO₂ диаметром от 10 до 50 нм имеют кристаллографическую огранку по плоскостям (100), (010) с осью роста [001] (рис. 7b). Кристаллы In₂O₃ имеют размеры в интервале от 30 до 300 нм и характеризуются правильной кристаллографической огранкой.

На рис. 8 приведена картина микродифракции, ее интерпретация и схема взаимной кристаллографической ориентации кристаллов SnO₂ и In₂O₃ в эпитаксиальной гетероструктуре In₂O₃/SnO₂.

Из схемы интерпретации следует, что НК In₂O₃ ориентированы относительно НК SnO₂ по соотношению:

$$(111), [1\bar{1}0] \text{ и } [11\bar{2}] \text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (010), [100] \text{ и } [001] \text{ SnO}_2(1)$$

Анализ сопряжения кристаллических решеток, показал, что данное ориентационное соотношение отвечает нескольким основным кристаллогеометрическим критериям для предпочтительных эпитаксиальных ориентаций: параллельность плотноупакованных направлений, высокая плотность решетки совпадающих узлов, хорошее согласование плотных плоскостей через межфазную границу. В данном случае несоответствие межплоскостных расстояний при согласовании плоскостей (330) In₂O₃ || (200) SnO₂ составляет малую величину $f = 0,003$.

Ранее в работе [5] были получены аналогичные по морфологии гетероструктуры In₂O₃/SnO₂, но при существенно других условиях газотранспортного синтеза: давление чистого аргона — 8×10^{-1} Торр; температура синтеза — 900 °С; шихта — In₂O₃ + С и SnO; ростовые затравки в виде островков золота.

В работе было показано, что большинство нитей SnO_2 имеют ось роста $[100]$ и они огранены по плоскостям (010) и (001) . Кристаллы In_2O_3 ориентированы относительно SnO_2 по соотношению:

$$(001), [010] \text{ и } [100] \text{In}_2\text{O}_3 \parallel (001), [010] \text{ и } [100] \text{SnO}_2 \quad (2)$$

Обращает внимание, что соотношение (2) не совпадает с аналогичным параметром, полученным в настоящей работе. Несоответствие решеток в работе [5] при согласовании плоскостей (020)

$\text{In}_2\text{O}_3 \parallel (010) \text{SnO}_2$ составляет гораздо большую величину $f=0,06$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия газотранспортного синтеза, позволяющие получать различные морфологические формы кристаллов SnO_2 и In_2O_3 , в том числе лентовидные и нитевидные кристаллы. Газотранспортным методом получены гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ из смеси металлов Sn и In в атмос-

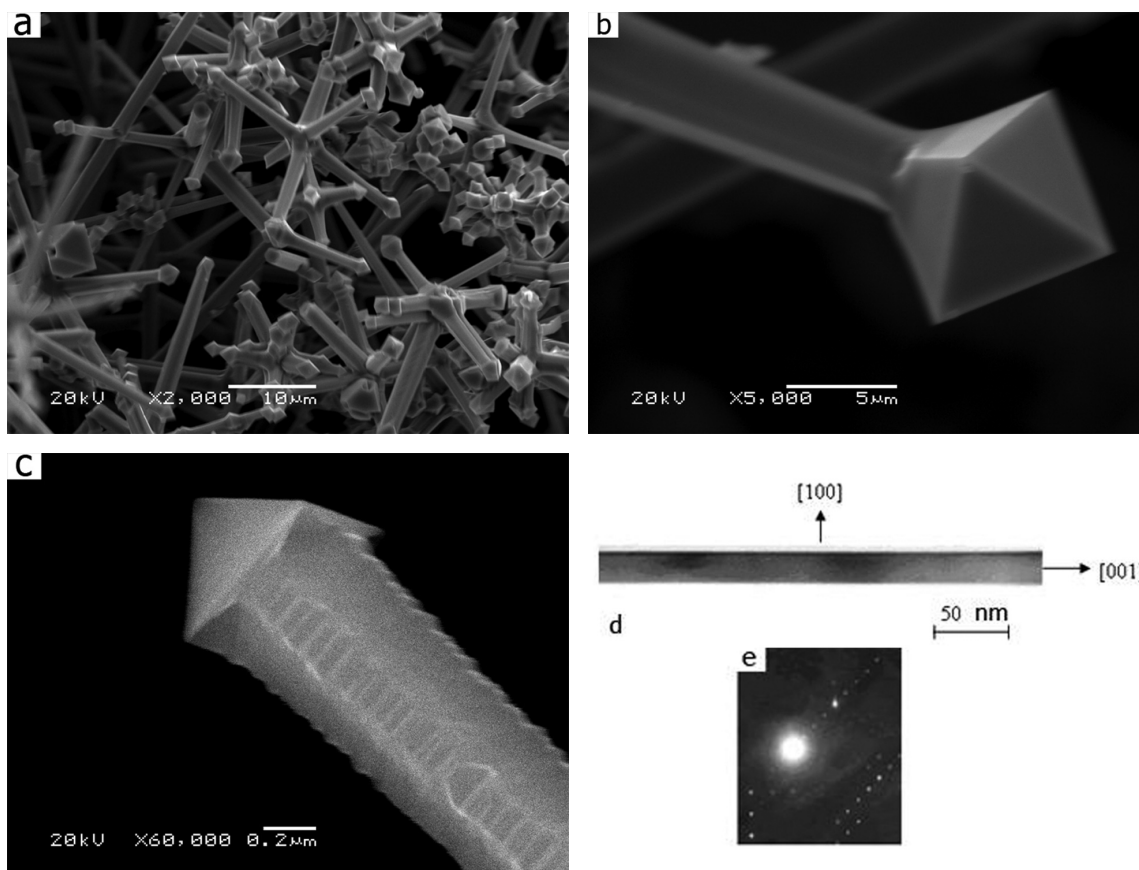


Рис. 6. РЭМ (a, b, c) и ПЭМ изображение НК (d), картина микродифракции НК In_2O_3 (e)

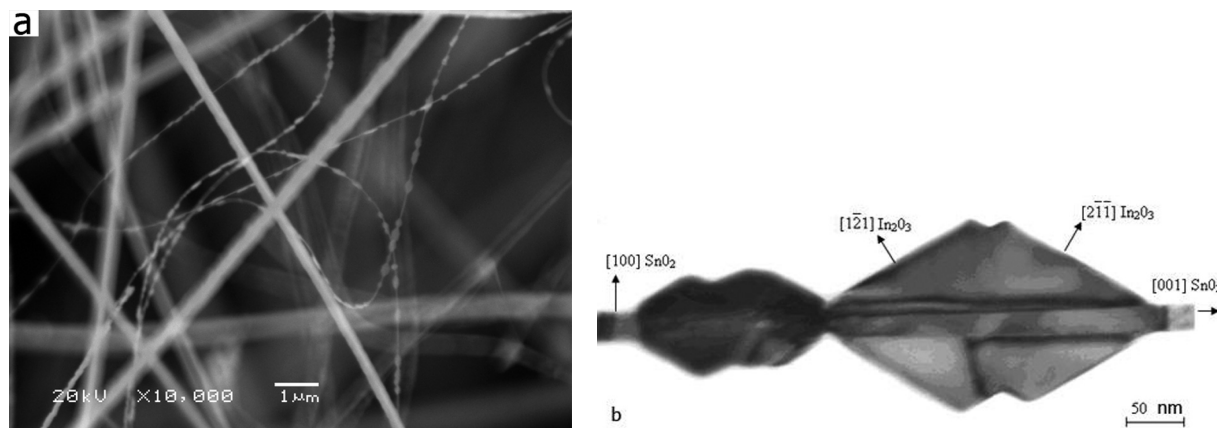


Рис. 7. РЭМ (a) и ПЭМ (b) изображения гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

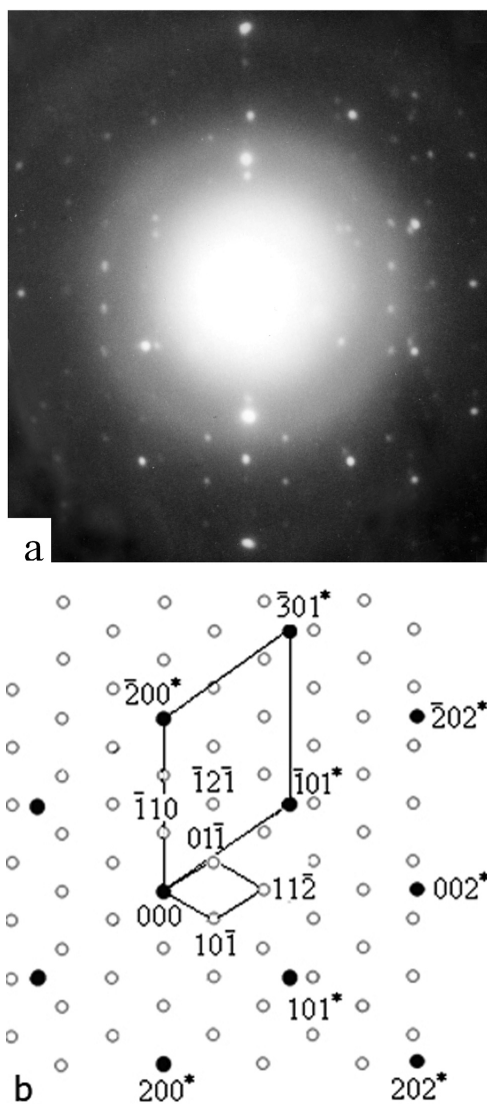


Рис. 8. Микроэлектронграмма от гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ и схема ее интерпретация

фере реакционно-транспортной среды $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$, в отсутствии специально созданных центров зародышеобразования. Исследование кристаллографии гетероструктур показало, что пространственная ориентация, ориентация роста и сопряжение кристаллических решеток на межфазной границе НК в случае гетерогенного роста могут быть различны при похожей морфологии гетероструктур. Это следует из сравнения данных настоящей работы и работы авторов [5]. Обнаруженные различия обусловлены параметрами синтеза: температурой,

давлением и составом газа-носителя, составом исходной шихты и структурой подложки (наличием ростовых затравок).

Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ (№ 08-03-99010-р_офи), ФЦП (ГК № П896), ФЦП (ГК № 14.740.11.0599).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agarwal R., Lieber C.M. // Appl. Phys. 2006. A 85. P. 209.
2. Duan X., Niu C., Sahl V., et al. // Nature. 2003. V. 425. P. 274
3. Colinge J-P., Lee Ch-W., Afzalian A., et al. // Nature nanotechnology. 2010. V. 5. P. 225.
4. Handbook of Nanotechnology. Edited by B. Brushan. Chapter 4., Nanowires, P. 113—160. 2007. Springer Berlin Heidelberg.
5. Wang J.X., Chen H.Y., Gao Y., et al. // J. Crystal Growth. 2005. V. 284. P. 73.
6. Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89.
7. Гиваргизов Е.И., Чернов А.А. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 1. С.147.
8. Kashchiev D. // Nucleation: Basic Theory with Applications, Oxford, 2000. Butterworth Heinemann.
9. Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Сурис Р.А. и др. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 10. С. 1103.
10. Дубровский В.Г., Сошников И.П., Сибирев Н.В. и др. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 7. С. 888.
11. Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Soshnikov I.P., et al. // Phys. Rev B. 2005. V. 71. P. 205325.
12. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 303 с.
13. Дубровский В.Г., Сибирев Н.В. // ПЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 24. С. 10.
14. Dubrovskii V.G., Sibirev N.V. // Journal of Crystal Growth. 2007. V. 304. P. 504.
15. Huang M. H., Wu Y., Feick H., et al. // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 2. P. 113.
16. Wang X., Ding Y., Summers V, et al. // J. Phys.Chem. B. 2004. V. 108. P. 8773.
17. Wang Z. L. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2004. V. 55. P. 59.
18. Comini V, Baratto C., Faglia G., et al. // Progress in Materials Science 2009. V. 54. P. 1.
19. Satyanarayana V.N.T. Kuchibhatla, Karakoti A.S., et al. // Progress in Materials Science 2007. V. 52. P. 699.
20. Shantha Shankar K., Raychaudhuri A.K. // Materials Science and Engineering: C 2005. V. 25. № 5—8. P. 738.
21. Wang N., Cai Y., Zhang R.Q. // Materials Science and Engineering R 2008. V. 60 P. 1.

Рябцев Станислав Викторович — к.х.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Ryabtsev Stanislav V. — PhD (chemical sciences), Voronezh State University; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Кущев Сергей Борисович — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный технический университет; тел.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич — сотрудник Воронежского государственного технического университета; тел.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

Хадиа Н.М.А. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

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

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Kushev Sergey B. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

Soldatenko Sergey A. — researcher, Voronezh State Technical University; tel.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

Hadia N. M. A. — the post graduate student of Department of physics, Faculty of Science, Sohag University; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

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

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПЬЕЗОРЕЗОНАТОРОВ

© 2011 Ю. Е. Силина¹, Б. А. Спиридонов¹, Т. А. Кучменко², Р. У. Умарханов²

¹ Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394000 Воронеж, Россия

² Воронежская государственная технологическая академия, пр-т Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 25.10. 2010 г.

Аннотация. В статье обсуждается способ формирования ультрадисперсных структур гальванических пленок серебра и палладия на поверхности пьезоэлементов. Установлено влияние продолжительности электролиза и плотности тока на сорбционные свойства пленок, определена их фрактальная размерность, показаны аналитические возможности полученных систем.

Ключевые слова: ультрадисперсные пленки серебра и палладия, электроосаждение, пьезоэлементы, фрактальная размерность, сорбционная емкость.

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия интенсивно исследуется гетерогенный катализ, ультрадисперсные (УДС) пленки и порошки. Эти исследования основаны на установлении взаимосвязи размеров изучаемых объектов с их свойствами. УДС материалы (металлические порошки и пленки, карбиды, нитриды и др.) характеризуются ценными физико-химическими свойствами: сверхпроводниковыми, магнитными, сорбционными. Представляет интерес применение УДС пленок-сорбентов различной избирательности для анализа сложных смесей легколетучих соединений. Такие системы применяются в производстве пьезосенсоров — пьезокварцевые преобразователи (ПКР) объемно-акустических волн, модифицированные сорбентами различной избирательности и разработанных на их основе приборов с методологией «электронный нос» [1, 2].

К достоинствам пьезосенсоров относится их универсальность, высокая чувствительность детектирования (10^{-9}), возможность автоматизации измерений, способность работать в режиме on-line, устойчивость к климатическим воздействиям [1]. Модель Зауэрбрея позволяет оценить массу сорбата, а селективность детектирования газов и паров варьируется путем подбора сорбентов — модификаторов электродов ПКР.

В качестве пленочных покрытий при создании пьезосенсоров используют хроматографические

фазы общего и специального назначения (скваланы, апиезоны, краун-эфир, жирные кислоты, пленки благородных металлов и т.д.), широкое практическое применение которых ограничивается сложностью методики их нанесения (термическое, ионно-плазменное, катодное напыление), неравномерностью формирования пленки сорбента (статическое испарение капли), трудностью достижения оптимальной массы (погружение в раствор), ограниченным кругом соединений для нанесения и необходимостью подбора реагентов для стабилизации структур (пленки Лэнгмюра — Блоджет, Ленгмюра — Шеффера) [3—6]. Часто эту проблему решают при использовании супрамолекулярных систем: прямые и обратные мицеллы ПАВ, везикулы, покрытия, работающие по принципу «гость — хозяин» [7]. Однако сложность применения таких систем в качестве УДС пленок заключается в широком распределении пор по размерам, неустойчивости при хранении, ограниченном времени жизни и низкой зависимости размеров образующихся структур от режимов их формирования [8]. Одним из перспективных методов целенаправленного регулирования размеров частиц в процессе синтеза является электроосаждение металлов на твердые подложки [9]. Важнейшей особенностью таких систем является их способность к самоорганизации, длительная устойчивость при хранении и работе, быстрое

время синтеза, доступное аппаратурное оформление и условия получения.

Цель работы — изучение зависимости адсорбционных свойств гальванопленок серебра и палладия, нанесенных на пьезоэлементы, от режимов электролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гальванопленки серебра и палладия осаждали в гальваностатическом режиме на потенциостате 5827 М на тонкие напыленные пленки серебра (электроды ПКР АГ-среза). Серебрение осуществляли из раствора электролита состава (г/л): — 3,0; $K_4[Fe(CN)_6]$ — 10; Na_2CO_3 — 25 при катодной плотности тока (i_k) от 0,1—0,4 А/дм² (шаг 0,05 А/дм²) и времени электролиза ($t_{эл}$) от 1 до 10 мин с шагом 60 с. Катодом служит электрод ПКР (напыленное серебро), анодом — пластина серебра (частота 99,9%). Палладирование проводили из электролита состава (г/л): H_2PdCl_4 — 3,5; $(NH_4)_2HPO_4$ — 20; $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ — 100; NH_4Cl — 25 (i_k от 0,1 до 0,4 А/дм²; $t_{эл}$ от 1 до 10 мин); анод — пластина из палладия (99,9%) [10].

Выбор серебра и палладия для формирования пленок связан с их коррозионной стойкостью, высокой каталитической активностью и способностью к образованию развитых дисперсных структур на поверхности твердых носителей [11].

Полученные пленки отжигали в течение 30—40 мин при 100—120 °С. Далее сенсоры с пленками гальванического серебра охлаждали и помещали в ультразвуковую ванну, заполненную хлороформом на 5 с (мощность 20 Вт/см²) для измельчения пленочных структур и перехода на УДС уровни с одной стороны, и уменьшения общей массы покрытия при регистрации аналитического сигнала электронной схемой возбуждения — с другой (стабильность работы системы нарушается при массах пленок разной природы более 40—100 мкг).

В случае палладиевых пленок применение ультразвука для уменьшения дисперсности структуры является нецелесообразным, т.к. при этом происходит укрупнение частиц и уменьшение площади поверхности металла. Процессы измельчения пленки без потери в чувствительности протекают при наводороживании палладия, которое проводили по отработанной методике [12].

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

Сорбционные свойства пьезосенсоров с гальванопленками серебра и палладия проводили с

применением анализатора газов «МАГ-8», организованного по методологии «электронный нос» на основе пьезокварцевого микровзвешивания. Аналитическим сигналом пьезосенсоров с гальванопленками серебра и палладия является изменение частоты колебаний кварца при сорбции легколетучих веществ:

$$\Delta F_{\max} = F_0 - F,$$

где F_0 — начальная частота колебаний пьезосенсора, Гц; F — наименьшая частота колебаний пьезосенсора при сорбции паров, Гц.

Массу сформированных пленок оценивали по уравнению Зауэрбрея [1]:

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

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

Чувствительность микровзвешивания (S_m , Гц·м³/мг) вычисляли по выражению:

$$S_m = \Delta F_{\max} / C,$$

где C — концентрация сорбата в предэлектродном слое, мг/м³; ΔF_{\max} — аналитический сигнал, Гц.

Сорбционную емкость (a) полученных гальванопленок оценивали по соотношению:

$$a = \frac{\Delta F}{\Delta F_{\text{пл.}}}.$$

Устойчивость модификатора (m_n , %) рассчитывали по относительному уменьшению массы гальванопленки после 10 циклов сорбция — десорбция:

$$m_n = \frac{\Delta m}{m} \times 100 \%,$$

где Δm — уменьшение массы пленки после ее эксплуатации, мкг; m — масса исходного покрытия, мкг.

В качестве веществ-тестеров (сорбатов) для оценки сорбционных свойств гальванопленок выбраны легколетучие соединения разной природы, наиболее часто детектируемые в воздухе для определения уровня его химического загрязнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

При электроосаждении серебра и палладия серебряные электроды ПКР не подвергали пред-

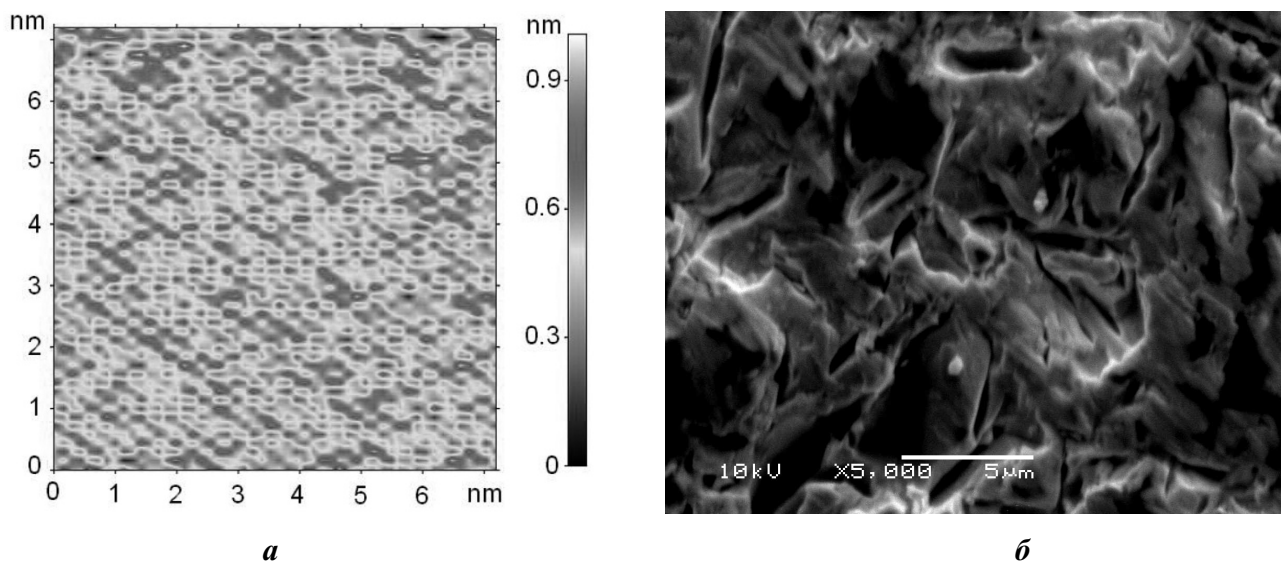


Рис. 1. АСМ-изображение (а) поверхности электрода (напыленное серебро) и его микрофотография (б)

варительной обработке из-за их хрупкости и небольшой толщины. Кроме того, установлено наличие регулярной шероховатости электродов с перепадом высот не более 0,9 нм, образующихся при промышленном изготовлении пьезорезонаторов (рис. 1).

Установлена зависимость чувствительности микровзвешивания паров веществ-тестеров от условий формирования гальванопокрытий серебра (рис. 2).

Наибольшую чувствительность и стабильность сигнала проявляют гальванопленки, сформированные при плотности тока $i_k = 0,1 \text{ А/дм}^2$ и $\tau_{эл.} = 1 \text{ мин}$ (рис. 3а). При этом размер зерен пленки составляет 100 нм; $m_{пл.} = 2\text{—}3 \text{ мкг}$. Увеличение $\tau_{эл.}$ до 10 ми-

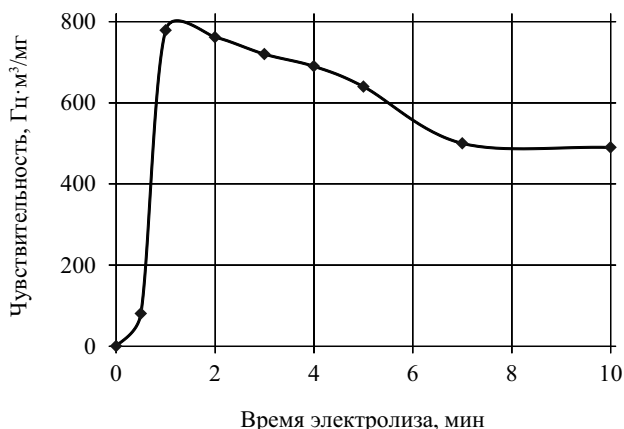


Рис. 2. Зависимость чувствительности микровзвешивания паров (на примере ацетона) от времени электролиза при формировании пленки гальваносеребра после ее обработки в ультразвуке; $i_k = 0,1 \text{ А/дм}^2$

нут сопровождается возрастанием массы пленок до 20—40 мкг и снижением их сорбционных свойств, вследствие образования крупных кристаллитов размеров до 5 мкм (серебряных «усов») на поверхности. Возрастание i_k до 0,2—0,3 А/дм² также сопровождается увеличением размера зерна более 100 нм и срывом колебаний ПКР ($m_{пл.} \geq 50\text{—}80 \text{ мкг}$), при уменьшении i_k ниже 0,1 А/дм² покрытие не осаждается. Обработка ультразвуком не нарушает геометрии и структуры пленки, происходит ее утончение и «открытие» кластерных зерен (рис. 3б). Этими процессами объясняется увеличение сорбционной емкости пленок после их ультразвуковой обработки. Гальванопленки серебра имеют сложную, взаимопроникающую, но повторяющуюся корпускулярно-регулярную структуру, как на периферии, так и в центре покрытия, рис. 3в.

Гистограмма распределения аналитических сигналов для сенсора с пленкой гальванического серебра, синтезированной в оптимальных условиях, приведена на рис. 4. Избирательность по чувствительности сенсора к некоторым растворителям связана с высокой летучестью последних, а также дополнительными специфическими взаимодействиями в системе.

Островковая структура образующихся в ходе электроосаждения покрытий с равномерными по площади и геометрии пустотами между кластерами связана с особенностями геометрии подложки (рис. 3, 5). Образующиеся в ходе промышленного напыления кристаллиты серебра служат центрами роста мономолекулярного слоя частиц при их осаждении из растворов электролитов, (рис. 1б).

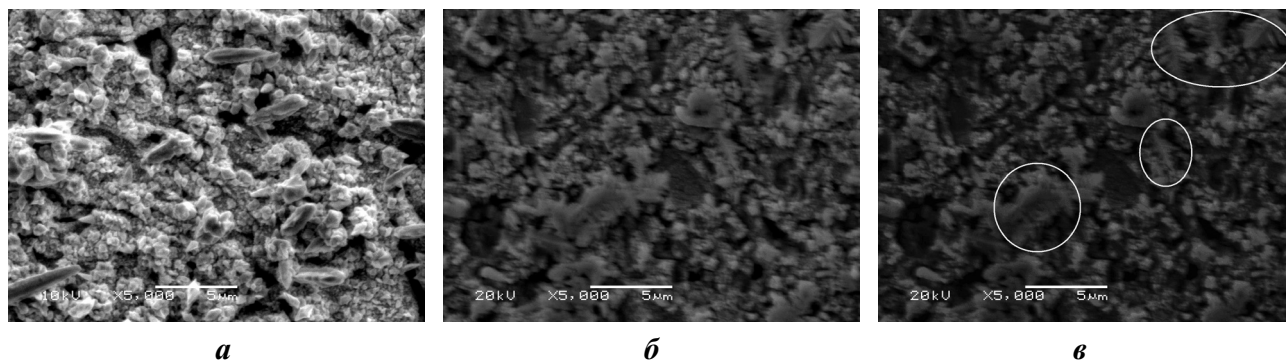


Рис. 3. Микрофотографии пленок гальванического серебра на поверхности электродов ПКР: *a* — до ультразвука, $i_k = 0,1$ А/дм², $\tau_{эл} = 1$ мин; *b* — после ультразвуковой обработки пленки, $i_k = 0,1$ А/дм², $\tau_{эл} = 1$ мин; *в* — наиболее четкие фракталоподобные области пленки (*b*)

Монослой серебра, напыленный при производстве ПКР, характеризуется высокой адгезией к подложке (такие кварцы используют в качестве стабилизаторов частоты) [13]. Так как серебро не относится к пассивирующим металлам, то и электроосаждение его на монослой также сопровождается достаточным сцеплением к подложке. Такой принцип образования пленок соответствует механизму Крастанова — Странского и имеет место в системах, где выполняется соотношение: $\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12}$ (σ_1 — поверхностная энергия подложки; σ_2 — поверхностная энергия пленки; σ_{12} — межфазная энергия границы раздела), но имеется рассогласование по периодам решетки, и возникает энергия упругой деформации, зависящая от толщины пленки [14, 15]. В этом случае в начале процесса реализуется слоиное зарождение пленки, но для компенсации возрастающей упругой энергии в дальнейшем

островковый рост оказывается предпочтительным, происходит релаксация упругих напряжений, как в самом островке, так и вокруг него. При этом образуются самособирающиеся кристаллические эпитаксиальные островки, расположение которых на подложке является контролируемым из-за регулярной шероховатости электродов ПКР (0,9 нм), служащими центрами их зарождения.

При формировании пленки гальванического палладия на поверхности электродов ПКР оптимальная плотность тока, обеспечивающая самую высокую чувствительность определения паров веществ-тестеров составляет $i_k = 0,4$ А/дм² при времени электролиза $\tau_{эл} = 5$ мин. Дальнейшее увеличение i_k и $\tau_{эл}$ сопровождается срывом колебаний пьезоэлемента, что вызвано образованием пленок с массами более 40 мкг. На рис. 5*a* хорошо видны кластеры, повторяющиеся на всей протяженности

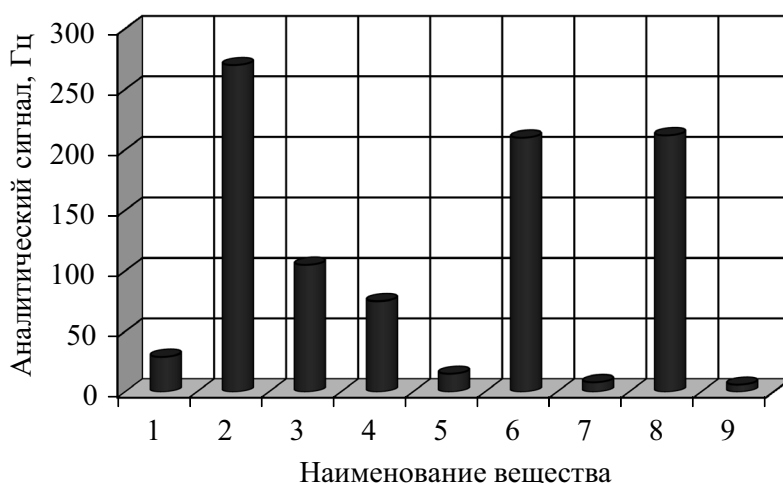


Рис. 4. Гистограмма аналитических сигналов пьезосенсора на основе гальванического серебра после обработки ультразвуком ($m_{пл.} = 2,8$ мкг) в парах: 1 — аммиака; 2 — аcetона; 3 — гептана; 4 — изопропанола; 5 — этанола; 6 — толуола; 7 — фенола; 8 — этилацетата; 9 — фона (лабораторный воздух); содержание сорбатов на уровне предельно-допустимых концентраций максимально разовых

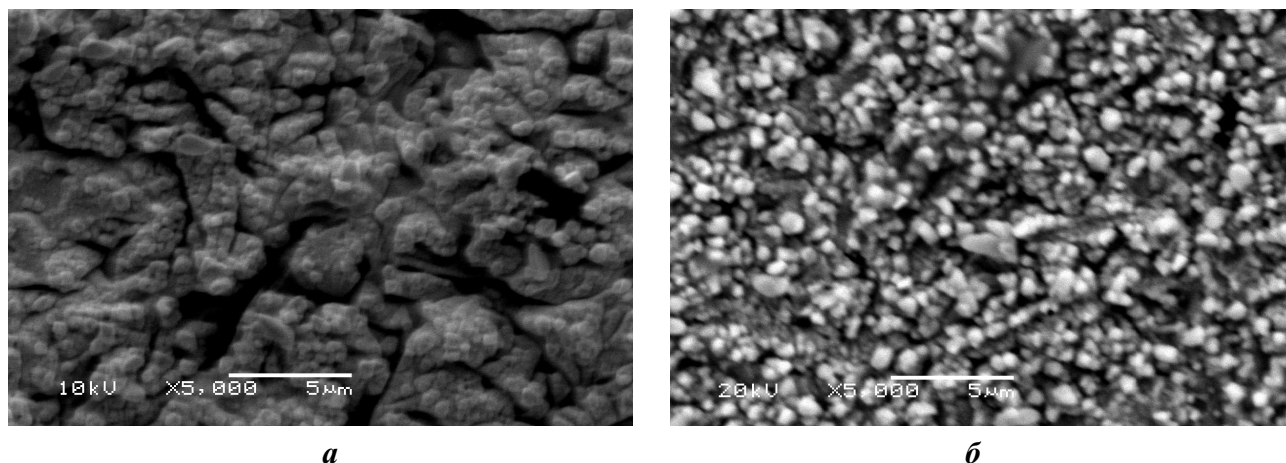


Рис. 5. Микрофотографии пленок гальванического палладия на поверхности электродов ПКР, синтезированных в оптимальных условиях до (а) и после (б) насыщения водородом

пленки. Внутри каждого кластера имеются образования, имеющие одинаковую форму и зернистость порядка 0,2—0,4 мкм.

Для сенсоров с пленками гальванического палладия характерно быстрое время отклика (5—15 с), однако, они проявляют практически одинаковую чувствительность к парам соединений различных классов в диапазоне от 1,5—15 Гц·м³/мг: аммиак — $2,5 \pm 0,8$, бутанол — $2,7 \pm 0,09$, уксусная кислота — $8,3 \pm 1$, этилацетат — $9,7 \pm 0,4$, ацетон — $3,2 \pm 0,07$ Гц·м³/мг. При сорбции водорода сенсор с пленкой палладия проявляет чувствительность в 2000 ± 10 Гц·м³/мг при времени получения аналитического сигнала 20—30 с десорбции не происходит. Каждая последующая сорбция сопровождается уменьшением чувствительности в 2 раза. При массе пленки 20 мкг количество стадий наводороживания, протекающих с изменением в ее структуре, составляет 5—6, затем происходит стабилизация системы, что связано с переходом металла в другие соединения (гидриды, оксиды, гидроксиды). При этом для пленки характерна максимальная дисперсность и стабильность сигнала. Именно такие сенсоры после всех стадий наводороживания, протекающих с перестройкой микроструктуры (происходит разрыв кристаллитов размером 0,4 мкм по границам более мелких зернистых кластеров до 0,2 мкм, рис. 5а), проявляют избирательную чувствительность к парам веществ-тестеров. После наводороживани в 1,5 раза увеличивается их избирательность к парам тест-соединений, содержащих нуклеофильные полярные функциональные группы (спирты, эфиры, альдегиды, карбоновые кислоты), при этом время сорбции возрастает до 85—150 с, что, веро-

ятно, связано с изменением механизма сорбции, образованием водородных связей и ориентационными взаимодействиями в системе сорбат — сорбент.

Это подтверждает наличие управляемой при смене условий синтеза самоорганизации островков при зарождении и формировании пленки.

Микроструктурный анализ поверхности гальванопленок позволяет по первым признакам отнести их к фрактальным образованиям:

- структура пленок самоподобна (геометрически сходные образования при различных масштабах);
- фрагменты пленок структурированы, т.е. крупные кластеры построены по тому же закону, что и мелкие;
- структура формируется в результате самоорганизованного процесса, движущей силой которого является уменьшение энтропии.

Известно, что для фрактальных систем характерны низкие значения удельной плотности и высокие значения удельной площади внутренней поверхности ($s_{уд}$):

$$s_{уд} = K/r \cdot \rho,$$

K — безразмерный коэффициент ($K = 6$ для сфер и кубов); ρ — плотность дисперсной фазы, мг/см³; r — средний радиус кластеров, нм.

Максимальное значение $s_{уд}$ для серебра достигает 11,5 м²/г и 4,0 м²/г для палладия, что не позволяет однозначно констатировать образование фрактальных структур на поверхности ПКР при электроосаждении этих металлов (хромсорб — 7 м²/г; полихром — 5,6 м²/г; силохром — 70 м²/г; алюмогели — 180—220 м²/г). Однако известны работы, в которых показана высокая сорбционная

емкость некоторых носителей, например, для комплексов пенополиуретана с Hg(II), Au(III), Fe(III), Tl(III), Sb(V), Mo(VI) и Tl(III) ~0,5—1,5 моль/кг при сравнительно малой удельной поверхности (0,03—0,08 м²/г) [16]. Кроме того, расчет $s_{уд}$ для непористых УДС не позволяет оценить их полную площадь поверхности [15].

Для более детального анализа структуры поверхности пленок рассчитывали фрактальную размерность (D) — основную характеристику самоподобных структур:

$$N = (R/a)^D,$$

где N — число частиц в кластере; R — линейный размер кластера; a — размер частиц, из которых состоит кластер [17].

Для определения D использовали метод сеток [18]. При этом поверхность представляли в виде системы двух уровней: нижнего («пусто») и верхнего («занято»). Ячейку решетки считали занятой, если высота элемента в соответствующей точке снимка больше среднего значения, в противном случае ячейку считали свободной [19, 20]. Занятые ячейки либо изолированы друг от друга, либо образуют кластеры. По яркости элементов судили об их принадлежности к тому или иному кластеру. Установлено, что графики зависимости $\ln N = f(\ln R/a)$ для обеих гальванопленок являются линейными, что служит доказательством наличия самоподобия в системах.

Средняя фрактальная размерность D для пленок напыленного серебра — немодифицированные электроды ПКР (первоначальная подложка) составляет $1,20 \leq D \leq 1,25$; D гальванопленок серебра

находится в диапазоне от 2,43 до 2,57; для палладиевых пленок $2,51 \leq D \leq 2,70$. Таким образом, в ходе электроосаждения металлов на серебряные электроды ПКР происходит упорядочение структуры пленок, увеличивается их упаковка и сорбционная емкость, достаточно высокие значения D указывают на равномерное распределение дисперсных частиц [20, 21].

Отметим, что средний линейный размер зерен пленок — это двумерная величина, не имеющая однозначной связи с объемной величиной зерна, например с его диаметром. В этом случае удельную поверхность зерен $s_{уд.з.}$ определяли как площадь поверхности зерен (мм²), приходящуюся на 1 мм³ объема образца [15]:

$$s_{уд.з.} = 4 \cdot n \cdot M/L,$$

где L — общая длина измерительных линий, наложенных на изображение исследуемой структуры, мкм; n — число точек пересечения границ зерен с измерительными линиями; M — увеличение микроскопа.

Таким образом, $s_{уд.з.}$ для гальванического палладия (после наводороживания и измельчения структуры) составила 910 мм²/мм³, а для серебра — 1500 мм²/мм³.

Характеристики сорбционных свойств полученных сенсоров к парам тест-соединений приведены в табл. 1. Для сенсоров, пленки которых сформированы методом электроосаждения металлов, характерна значительно большая стабильность базовой линии (при числе сорбций более 100 дрейф 1—2 Гц), чем для полимерных покрытий (до 300 Гц), сформированных в оптимальном для них

Таблица 1. Характеристики некоторых полимерных сорбентов, сформированных по методу статического испарения капли и металлических пленок (метод электроосаждения) на поверхности электродов ПКР

Сорбент	$m_{пл}$, мкг	S_m к А*, Гц м ³ /мг	a к А	S_m к Э**, Гц м ³ /мг	a к Э	m_n , %
Серебряные электроды ПКР	—	28,5	—	220	—	—
Электрохим. серебряная пленка после ультразвука ($i_k = 0,1$ А/дм ² ; $\tau_{эл.} = 1$ мин)	3,2	771,0	81,1	2100	21,1	0,3 ± 0,02
Электрохим. палладий после наводороживания ($i_k = 0,4$ А/дм ² ; $\tau_{эл.} = 5$ мин)	6,7	150,0	8,2	900	4,5	1,2 ± 0,05
Полиэтилен-гликоль-2000	19,3	143,0	2,3	960	5,1	14,0 ± 2,10
Полистирол	20,1	57,0	1,2	560	2,6	8,0 ± 3,40

* А — ацетон; **Э — этилацетат.

диапазоне масс (15—20 мкг) методом статического испарения капли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в оптимальных режимах электролиза при осаждении палладия и серебра на поверхность пьезоэлементов, происходит формирование фракталоподобных УДС пленок (минимальный размер зерна для серебряных — 100 нм, палладиевых — 200 нм), что позволяет целенаправленно моделировать покрытия с заданными свойствами, синтезировать перколяционные кластеры стандартных фаз, используемых в микрогравиметрии за счет повторения жидкими сорбентами формы подложки. В этом случае гальванопленки являются не только носителями неподвижной фазы, но и матрицей при формировании активных пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кучменко Т. А.* Применение метода пьезокварцевого микрозвешивания в аналитической химии: Воронеж: гос. технол. акад., 2001. 280 с.
2. *Кучменко Т. А., Коренман Я. И., Кочетова Ж. Ю. и др.* // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 8. С. 866—873.
3. *Штерн Ю.И.* // Журнал неорганический синтез и технологии неорганических производств. 2007. С. 546—549.
4. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* // Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 305—310.
5. *Петрунин В.Ф.* // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 12. С. 2—4.
6. *Петрунин В.Ф.* // Инж. физика. 2001. № 4. С. 20—27.
7. *Ларин В.К., Кондаков В.М., Малый Е.Н.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2003. № 5. С. 59—64.
8. *Doskolovich L.L., Soifer V.A., Kazanski N.L., et al.* // Proceedings of SPIE, 2004. V. 5485. P. 98—106.
9. *Серов И. Н., Жабров В. А., Марголин В. И.* // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 45—71.
10. *Алферов Ж. И., Асеев А. Л., Гапонов С. В.* // Микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3—13.
11. *Огнев А. В., Воробьев Ю. Д., Чеботкевич Л. А.* // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97. № 6. С. 47—52.
12. *Спиридонов Б. А., Соколов Ю. В.* // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 3. С. 55—57.
13. *Малов В. В.* Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
14. *Михайлов Е. А., Косилов А. Т.* // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 2. С. 397—401.
15. *Тушинский Л. И.* Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий: уч. пособие для вузов / Л.И. Тушинский, А.В. Плохов, А.О. Токарев, В. И. Синдеев. — М.: Мир, 2004. — 384 с.
16. *Пяткова Л. Н.* Сорбционно-фотометрическое определение ионогенных поверхностно-активных веществ с применением пенополиуретанов. Дисс. канд. хим. наук. М.: МГУ. 1997. 194 с.
17. *Мандельброт Б. Р.* Фрактальная геометрия природы. — М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.
18. *Золотухин И. В., Спицина С. В., Янченко Л. И.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 11. С. 2055—2061.
19. *Олемской А. И., Флат А. Я.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 12. С. 1—50.
20. *Зыков Т. Ю., Сдобняков Н. Ю., Самсонов С. М., Базулев А. Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 4. С. 309—313.
21. *Сандитов Д. С., Бартнев Г. М.* Физические свойства неупорядоченных структур. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1982. 256 с.

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

Спиридонов Борис Анатольевич — к.т.н., доцент, Воронежский государственный технический университет, тел.: (4732) 2521939, e-mail: chemvstu@mail.ru

Кучменко Татьяна Анатольевна — д.х.н., профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии, Воронежская государственная технологическая академия; тел.: (473) 2550762, e-mail: tak@vgta.vrn.ru

Умарханов Руслан Умарханович — аспирант, кафедра физической и аналитической химии, Воронежская государственная технологическая академия; тел.: (920) 2130512, e-mail: rus_270487@mail.ru

Silina Julia E. — PhD (chemical sciences), assistant professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2359168, e-mail: mssila@yandex.ru

Spiridonov Boris A. — PhD (technical sciences), assistant professor, Voronezh State Technical University; tel: (473) 2521939, e-mail: chemvstu@mail.ru

Kuchmenko Tatyana A. — grant PhD (chemical sciences), head of department of Physic and Analytical Chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel: (473) 2550762, e-mail: tak@vgta.vrn.ru

Umarhanov Ruslan Y. — the PhD student, department of Physic and Analytical Chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel: (920) 2130512, e-mail: rus_270487@mail.ru

РОЛЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ V_2O_5 В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ InP

© 2011 Б. В. Сладкопеев, Е. В. Томина, И. Я. Миттова

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

Поступила в редакцию: 30.11.2010

Аннотация. Методом электровзрыва проводника сформированы nanoостровковые структуры $(V_2O_5)_{InP}$. Установлено влияние условий электровзрывного синтеза (расстояния между взрываваемой проволокой и подложкой, длины проволоки, давления газа в системе) на характеристики полученных островков V_2O_5 . Показано, что нанесенные на поверхность InP островки оксида ванадия выступают в роли активных центров в процессе термического окисления полупроводника при температурах 400, 500 и 550 °С. Максимальное увеличение скорости роста пленок на поверхности InP с островками по сравнению с собственным окислением проявляется на начальном (до 10 минут) этапе процесса. Изучена морфология поверхности полученных слоев на фосфиде индия.

Ключевые слова: фосфид индия, оксид ванадия (V), хемостимулированное окисление, островковые nanoструктуры, электровзрыв.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов получения нанопорошков является электрический взрыв проводников, представляющий собой нагрев металлической проволоки выше температуры плавления с большой скоростью посредством пропускания через него тока большой плотности. В результате происходит диспергирование и образование частиц металла или его соединений (в зависимости от условий, в которых проводится взрыв) [1]. Средний размер и структура частиц, получаемых методом электрического взрыва проводника, зависят от условий синтеза. Это диаметр взрывающегося проводника; удельное энергосодержание (или в другой терминологии — относительный перегрев металла) E/E_c , где E — энергия, введенная в проводник, E_c — энергия сублимации металла; давление газовой атмосферы, в которой происходит взрыв; величина энергии, выделившейся в дуговом разряде [2]. Нанопорошки, полученные этим методом, обладают избыточной свободной энергией и высокой активностью в разнообразных химических процессах [3, 4].

Метод электрического взрыва проводника можно использовать для формирования nanoостровков металлов или их оксидов на поверхности полупроводника. Сформированные наноразмерные островки могут выступать в качестве активных центров, влияя тем самым на процесс термического окисле-

ния полупроводника [5]. Было показано, что присутствие на поверхности искусственных активных центров, в роли которых выступают островки ванадия и оксида ванадия (V), практически полностью подавляет рост оксидной фазы на собственных дефектах кристаллической решетки монокристалла. Процесс окисления, развиваясь в присутствии кислорода вблизи металлического или оксидного активного центра, в скором времени приводит к образованию сплошного оксидного слоя.

В работе [5] для синтеза на поверхности фосфида индия островков оксида ванадия наряду с ванадиевой проволокой использовалась проволока из платины с наплавленным на нее порошком оксида ванадия (V) — так называемый составной источник. В данном случае на поверхность, помимо оксида ванадия, осаждалась также платина. Как было показано в этой же работе, островки платины не оказывают влияния на процесс окисления, в их присутствии на поверхности полупроводника ход процесса окисления не изменяется и ничем не отличается от собственного окисления фосфида индия. Однако совместное присутствие на поверхности островков оксида ванадия (V) и платины может приводить к тому, что островки инертного компонента будут уменьшать количество активных центров на единицу площади поверхности (по сравнению с тем случаем, когда на по-

верхности находятся островки только хемостимулятора).

Цель данной работы — установление зависимости размера и концентрации островков V_2O_5 на поверхности InP от условий электровзрывного синтеза (длина взрываемого проводника, расстояние между источником и подложкой) и выяснение влияния концентрации наностроек на процесс термического окисления фосфида индия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед нанесением островков на поверхность полированных пластин InP проводилась обработка полупроводника травителем состава $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 3 : 1 : 1$ [6]. Время травления составляло 10 минут, после чего пластины промывались в дистиллированной воде и высушивались на воздухе. Использовали фосфид индия марки ФИЭ-1А ориентации (100) с концентрацией основных носителей заряда (онз) при 300 К не менее $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и *n*-типом проводимости (легирован Sn). Подвижность онз при 300 К составляла не менее 3000 см²/в·с, плотность дислокаций не более $5 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Электровзрыв проволоки из металлического ванадия (чистота 99,99%, диаметр 0,5 мм) осуществлялся в установке, описание которой приведено в [5]. Над взрываемой проволокой располагались пластины фосфида индия с площадью поверхности $\sim 1 \text{ см}^2$. Расстояние между источником и подложкой составляло 15, 20 и 25 мм. В зависимости от целей эксперимента создавалось или слабое разрежение (до 10^{-2} Торр), или атмосферное давление газовой среды.

Окисление полученных образцов при температурах 400, 500 и 550°C производилось в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500), точность регулировки температуры ± 1 °С. В реактор через шлиф подавался поток кислорода с объемной скоростью 30 л/ч (линейная скорость потока газа в реакторе составляет 10 см/мин).

Толщину растущих слоев измеряли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-753, точность измерения ± 1 нм). На начальных этапах окисления контроль толщины проводился через 1, 3, 5 и 10 минут после начала окисления (суммарное время окисления), затем — через каждые 10 минут до достижения общего времени окисления, равного 60 минутам.

Диаметр полученных островков, их концентрацию и характер распределения по поверхности в зависимости от условий осаждения, а также мор-

фология поверхности в процессе окисления образцов определяли методами растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6380 LV) и сканирующей туннельной микроскопии (комплекс нанотехнологического оборудования «УМКА»). Данный туннельный микроскоп имеет оригинальную схему входного каскада усилителя туннельного тока, работающую с пикоамперными токами в полосе частот до 100 кГц, которая позволяет исследовать слабо проводящие объекты без дополнительных технологических операций (запыление металлом и т.д.). Подложки в нашем случае являются достаточно хорошо проводящими, а пленки имеют толщину нанометрового диапазона (до 80 нм), что позволило применить метод СТМ для исследования поверхности образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе для исключения влияния компонентов источника, использовалась ванадиевая проволока. В условиях ее электровзрыва (при достаточно большом содержании кислорода в системе и при высоких температурах в момент взрыва) на поверхность большей частью осаждается оксид ванадия. Присутствие же некоторого количества островков металлического ванадия не оказывает отрицательного влияния в дальнейшем на процесс термического окисления, т.к. ванадий, так же как и его соединения, выступает в роли хемостимулятора, приводя к окислению по каталитическому механизму, что было показано на примере тонких пленок металлического ванадия на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ [7, 8]. В выбранных условиях термоокисления ванадий достаточно быстро переходит в оксидные формы.

При атмосферном давлении в системе в процессе электровзрывного синтеза чаще всего наряду с отдельными островками получают в большом количестве агломерированные объекты; при пониженном же давлении на поверхность полупроводника осаждаются отдельные наностройки с формой, близкой к сферической. Отметим, что в последнем случае в системе остается все-таки достаточно большое количество кислорода для формирования именно островков оксидной фазы на поверхности полупроводника. В дальнейшем все образцы были получены при пониженном давлении (10^{-2} торр) кислорода в системе.

Другим параметром, играющим важную роль в процессе формирования наностройковых структур на поверхности фосфида индия, является рас-

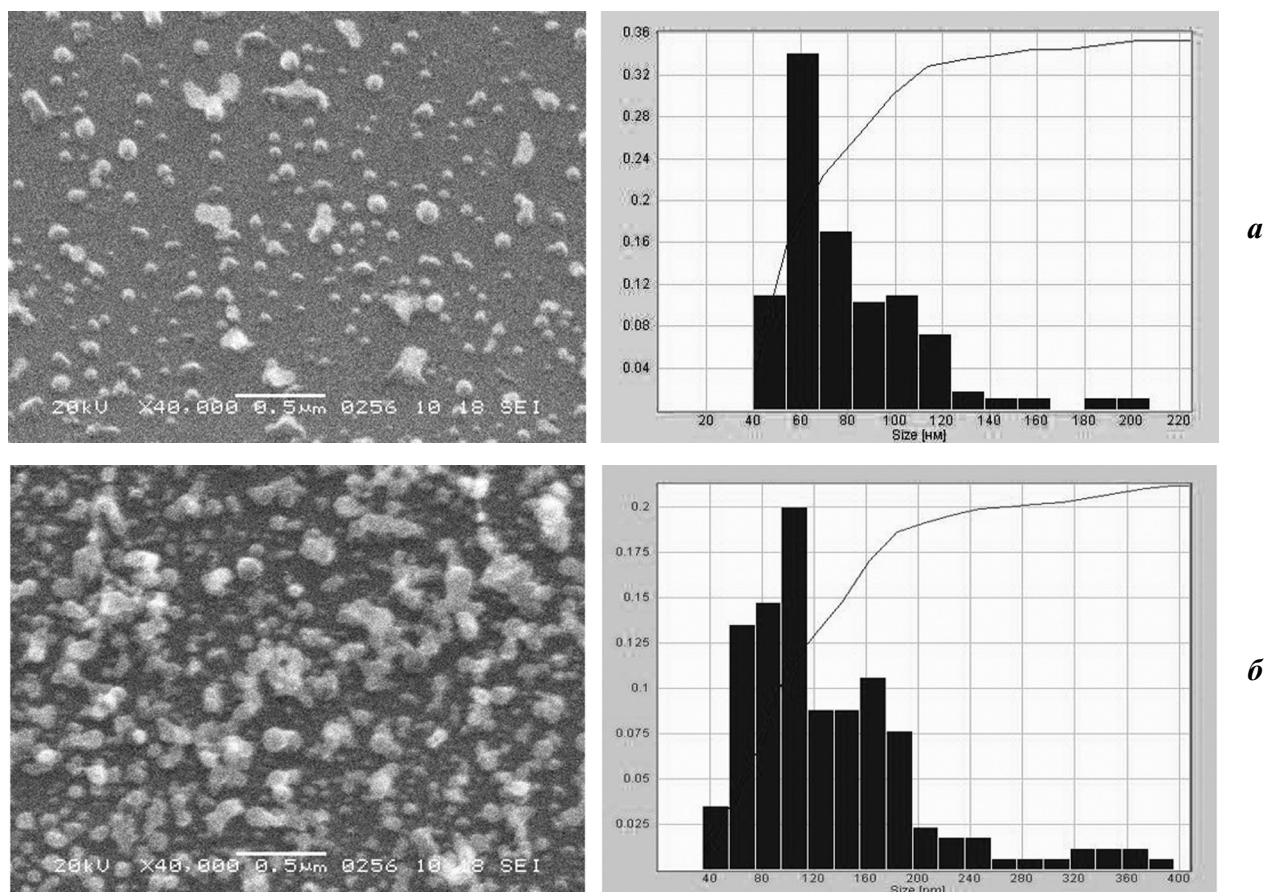


Рис. 1. Микрофотография nanoостровковой структуры и гистограмма распределения по диаметру островков (ванадиевая проволока, расстояние между источником и подложкой: *a* — 15 мм; *б* — 20 мм)

стояние между распыляемым проводником и полупроводниковой подложкой. С ним связана концентрация наносимых островков, а также их размер. В работе были выбраны расстояния между ванадиевой проволокой и фосфидом индия, равные 15, 20 и 25 мм. На рис. 1 приведены РЭМ-фотографии структур, полученных электрическим взрывом ванадиевой проволоки при расстояниях 15 и 20 мм между источником и подложкой. Для расстояния в 15 мм концентрация островков составляет около 6 мкм^{-2} , размер островков колеблется в пределах от 40 нм до 140 нм (средний размер около 60 нм), островки в большинстве своем имеют правильную форму, близкую к сферической. Помимо отдельных островков на поверхности присутствуют их агломераты. При увеличении расстояния до 20 мм концентрация островков увеличивается и составляет около 24 мкм^{-2} , средний размер островков составляет 100 нм. Характерная особенность состоит в том, что в данном случае достаточно большая часть островков агломерирована (агломераты неправильной, самой разнообраз-

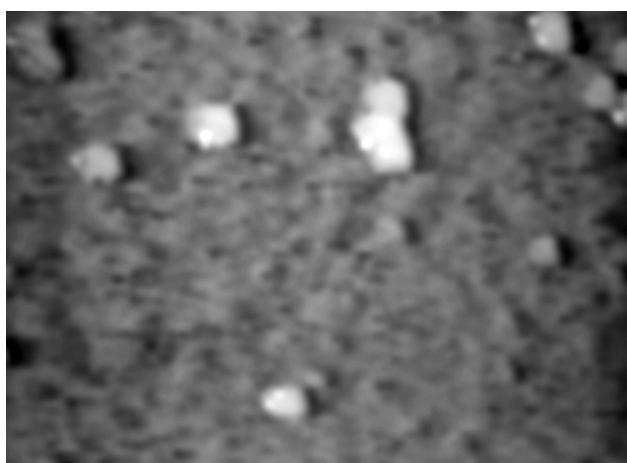
ной формы), однако имеются также островки меньшего размера сферической формы.

При увеличении расстояния между распыляемой ванадиевой проволокой и полупроводниковой подложкой до 25 мм концентрация островков заметно уменьшается и составляет около $3 \cdot 10^{-1} \text{ мкм}^{-2}$ (рис. 2). В данном случае средний размер островков увеличивается и составляет около 450 нм, они находятся достаточно обособленно друг от друга и имеют форму, отличную от сферической, что, возможно, связано с укрупнением частиц диспергированной проволоки в процессе переноса до осаждения на подложку.

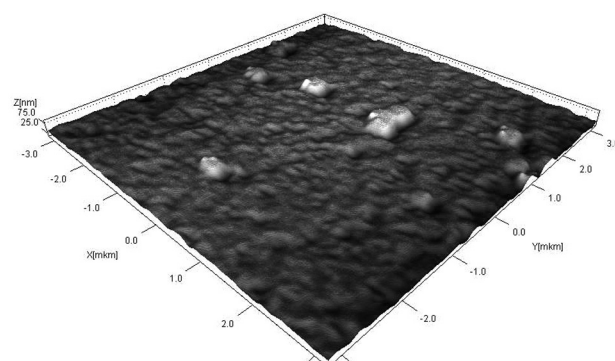
Величина энергии, выделяющейся в момент взрыва проводника, приходящейся на единицу длины проводника, также оказывает влияние на размер и концентрацию островков оксида ванадия на поверхности фосфида индия; она зависит от длины ванадиевой проволоки. На рис. 3 представлены две микрофотографии поверхностей nanoостровковых структур, полученных методом электровзрыва ванадиевой проволоки длиной 20 и

30 мм, соответственно. По данным СТМ концентрация островков в первом случае составляла $\sim 32 \text{ мкм}^{-2}$ (при среднем диаметре 80—120 нм), во втором $\sim 24 \text{ мкм}^{-2}$ (средний диаметр 150—200 нм). Поэтому, чем меньше длина взрываемой проволоки, тем больше энергии выделяется в проводнике, приводя к уменьшению среднего размера частиц. При этом их концентрация выше, чем в случае с проволокой большей длины, и они достаточно сильно агломерированы.

Для дальнейшего исследования процесса термического окисления фосфида индия с нанесенными островками оксида ванадия были выбраны образцы, полученные при пониженном давлении газов в системе электрическим взрывом проводника длиной 20 мм при трех расстояниях между взрываваемой ванадиевой проволокой и полупроводниковой подложкой (15, 20 и 25 мм). Этот выбор обусловлен тем, что при расстояниях, меньших 15 мм, получить отдельные островки достаточно

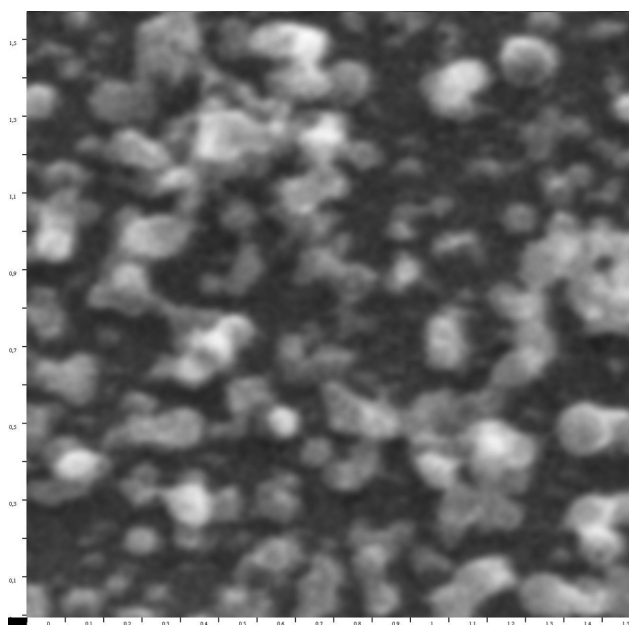


а

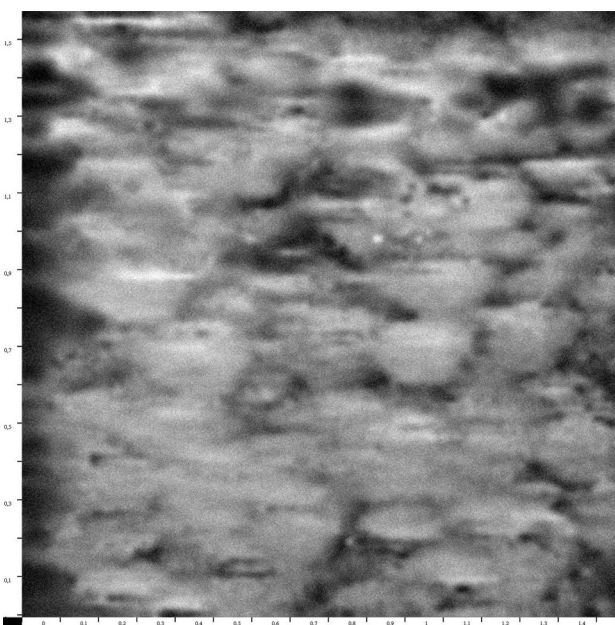


б

Рис. 2. СТМ-изображение и 3D-изображение поверхности InP с нанесенными островками оксида ванадия (расстояние между источником и подложкой — 25 мм), размер области сканирования $6,2 \times 6,2 \text{ мкм}$



а



б

Рис. 3. СТМ-изображения поверхности островковых структур (V_2O_5)/ InP , полученных методом электровзрыва ванадиевой проволоки длиной 20 мм (слева) и 30 мм (справа); концентрация островков $\sim 32 \text{ мкм}^{-2}$ и $\sim 24 \text{ мкм}^{-2}$ соответственно (размер области сканирования $1,5 \times 1,5 \text{ мкм}$)

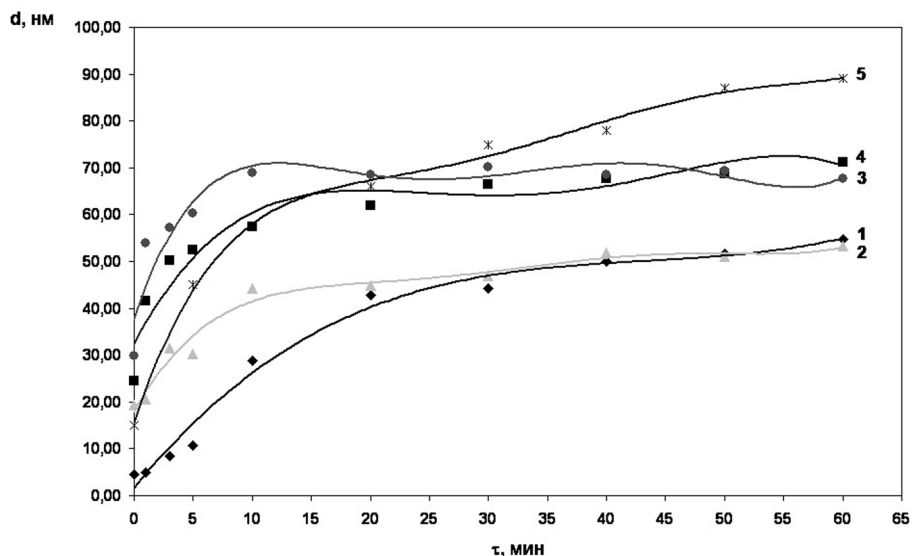


Рис. 4. Изотермы процессов собственного окисления фосфида индия (*I*) при 500 °С в кислороде и поверхности InP с нанесенными островками при концентрациях ~ 24 мкм⁻² (2), ~ 6 мкм⁻² (3), ~ 3·10⁻¹ мкм⁻² (4); с нанесенной пленкой V₂O₅ толщиной 25 нм (5, по данным работы [9])

сложно, образуется островковая пленка. Наоборот, при расстояниях, больших 25 мм, концентрация островков на поверхности очень мала. Изменяя расстояние, можно было изменять концентрацию островков. Эти условия были выбраны с учетом того, что необходимо получить отдельные островки V₂O₅, а не их агломераты.

Термическое окисление полученных структур проводили при двух температурах — 500 и 550 °С, т.к. именно в этом интервале температур обычно проводится термоокисидирование фосфида индия. Кроме того, для одного значения концентраций островков использовалась температура 400 °С для выяснения влияния островков на процесс в условиях, когда собственное окисление фосфида индия весьма незначительно.

При температуре 500 °С при собственном окислении фосфида индия прирост толщины пленки в течение часа может достигать величины 45 нм. Максимальное отличие процесса окисления фосфида индия с нанесенными островками оксида ванадия различной концентрации от собственного окисления полупроводника наблюдается на начальном этапе окисления — до 10 минут (рис. 4). Об этом свидетельствуют значения относительных ускорений процессов окисления фосфида индия с островками хемостимулятора и сплошной пленкой V₂O₅ толщиной 25 нм по сравнению с собственным окислением InP в тех же условиях (табл. 1). Значения относительных ускорений процесса показывают во сколько раз толщина слоя в присутствии островков больше толщины слоя при собственном

Таблица 1. Значения ускорений процесса окисления фосфида индия с нанесенными островками V₂O₅ при 500 °С по сравнению с собственным

500 °С	Ускорение по толщине, раз	
	5 мин	10 мин
InP с		
островками конц. ~ 3·10 ⁻¹ мкм ⁻²	3,4	1,2
островками конц. ~ 6 мкм ⁻²	4,2	1,4
островками конц. ~ 24 мкм ⁻²	—	—
сплошным слоем V ₂ O ₅ (<i>d</i> = 25 нм)	4	1,6

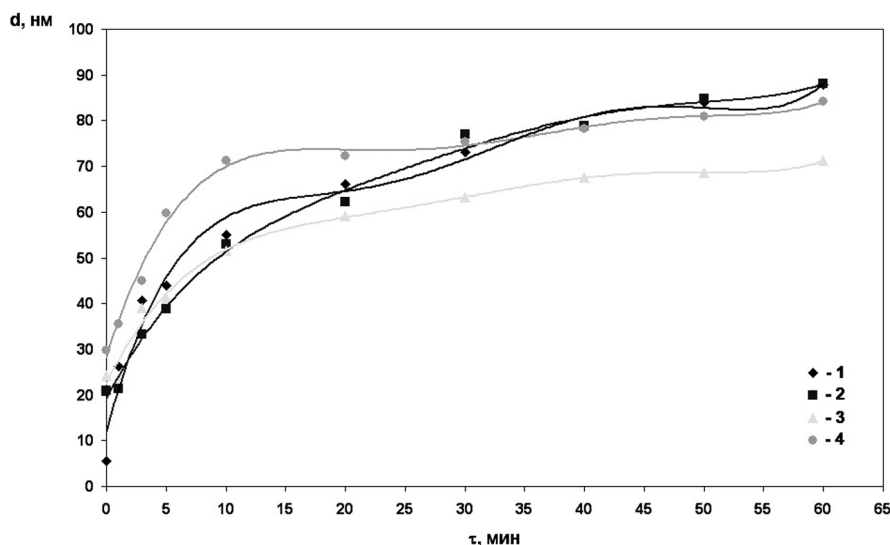


Рис. 5. Изотермы процессов собственного окисления фосфида индия (I) при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в кислороде и поверхности InP с нанесенными островками при их концентрациях: $2 \sim 3 \cdot 10^{-1}\text{ мкм}^{-2}$; $3 \sim 24\text{ мкм}^{-2}$; $4 \sim 6\text{ мкм}^{-2}$

окислении полупроводника для данного этапа времени, т.е. это значения ускорений по толщине.

Из рис. 4 следует, что наиболее интенсивно рост пленок происходит в тех случаях, когда концентрация nanoостровков составляет $\sim 0,3$ и $\sim 6\text{ мкм}^{-2}$, о чем свидетельствует характер соответствующих изотерм. При достаточно высокой концентрации, когда большинство островков агломерировано, ход кривой несколько отличается, и ускорение практически отсутствует (см. табл. 1). В случае изначально нанесенной сплошной пленки оксида ванадия значение ускорения достаточно близко к аналогичному значению для образца с концентрацией $\sim 6\text{ мкм}^{-2}$. Создание на поверхности InP островков V_2O_5 снимает определенные трудности возникновения центров реакции, и процесс окисления сразу начинает идти с большой скоростью. Однако при достаточно больших временах окисления влияние островков заканчивается, и процесс представляет собой собственное окисление фосфида индия, т.е. nanoостровки оксида ванадия являются искусственными активными центрами, на которых интенсивно начинается рост пленки.

При увеличении температуры до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ зависимость процесса окисления от концентрации островков V_2O_5 выражена не так отчетливо, как в предыдущем случае (рис. 5). Максимальный прирост толщины наблюдается для образца с концентрацией островков $\sim 6\text{ мкм}^{-2}$.

Окисление фосфида индия с нанесенными островками оксида ванадия с максимальной концентрацией отличается не только от собственного

окисления, но и от окисления образцов с другими концентрациями островков. Это, возможно, связано с тем, что в данном случае образуется неравномерная пористая пленка из-за высокой степени агломерации исходных островков.

Наибольшее влияние островков оксида ванадия на процесс термоокислирования проявляется при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда собственное окисление InP практически не происходит (рис. 6). В этом случае максимальное ускорение процесса окисления по толщине по сравнению с собственным окислением составляет ~ 6 раз.

Результаты СТМ-исследований показали, что морфология поверхности образцов после часа окисления меняется в зависимости от температуры процесса (рис. 7). При одинаковых концентрациях островков на поверхности образцов, окисленных при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, перепад высот рельефа может достигать в среднем $20\text{—}30\text{ нм}$, а при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ — порядка 35 нм (рис. 7а и 7б). Для структур с различной концентрацией островков оксида ванадия, окисленных при одной температуре, перепад высот в случае меньшей концентрации островков несколько больше (рис. 7б и 7в) и достигает 50 нм .

При окислении фосфида индия с нанесенными электровзрывом островками при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ поверхность имеет неоднородную структуру (рис. 8), что видно из результатов сканирующей электронной микроскопии. Это может быть связано как с наличием островков на поверхности фосфида индия еще до окисления, так и с высокой

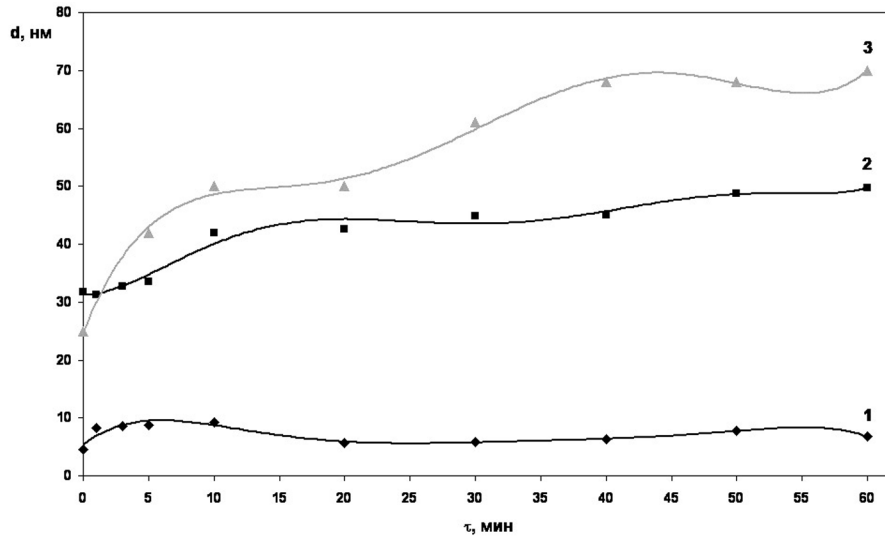


Рис. 6. Изохермы окисления фосфида индия при температуре 400 °С: 1 — собственное окисление; 2 — окисление с нанесенными островками оксида ванадия с концентрацией ~ 24 мкм⁻²; 3 — со сплошной пленкой оксида ванадия толщиной 25 нм (по данным работы [10])

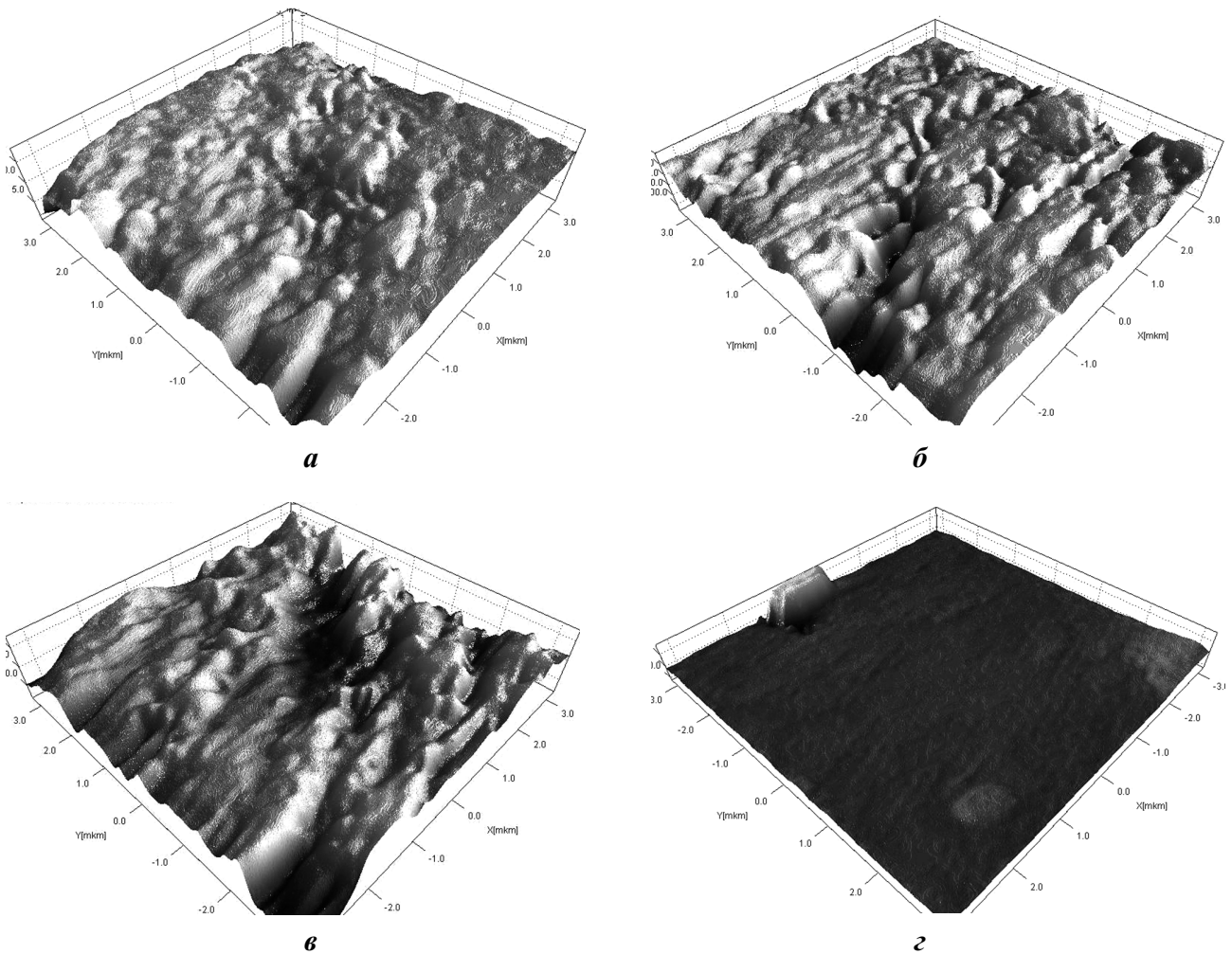


Рис. 7. СТМ-изображения InP с нанесенными островками хемостимулятора после 1 часа окисления при температурах: а — 400 °С, конц-я островков ~ 24 мкм⁻²; б — 500 °С, конц-я островков ~ 24 мкм⁻²; в — 500 °С, концентрация островков ~ 3·10⁻¹ мкм⁻²; г — 500 °С, собственное окисление InP (размер области сканирования 6,4×6,4 мкм)

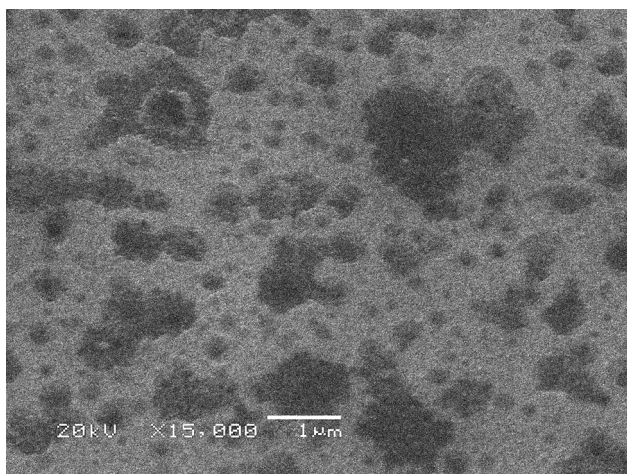


Рис. 8. SEM-изображение поверхности InP с нанесенными островками V₂O₅ (концентрация $\sim 3 \cdot 10^{-1}$ мкм⁻²) после 60 минут окисления при 550 °С (увеличение в 15000 раз)

температурой окисления, когда наблюдается заметная эрозия поверхности за счет испарения летучего компонента из подложки.

Развитие процесса окисления во времени для наноструктурных структур в общем виде происходит следующим образом. На начальном этапе окисления отчетливо видны островки оксида ванадия. После 30 минут окисления в кислороде идет процесс зарастания поверхности в латеральном направлении, а растущая пленка наследует островковую структуру исходной поверхности. После часа окисления поверхность становится достаточно однородной или в случае высоких температур может происходить эрозия поверхности.

В [5] показано, что после электровзрывного нанесения V₂O₅ на поверхности InP присутствуют в небольшом количестве продукты подокисления подложки (в частности InPO₄), обусловленные присутствием окислителя — оксида ванадия; после часа окисления тонкопленочных структур V₂O₅/InP с толщиной нанесенных пленок 15 и 25 нм были обнаружены такие продукты, как InPO₄, In(P_xO_n)_{3n+1} (с *n* от 1 до 3), InVO₄, In₄(VO₄)₃ [9]. По аналогии можно считать, что состав выращенных слоев на поверхности InP с нанесенными островками V₂O₅, будет близок к составу тонкопленочных структур, окисленных в аналогичных условиях.

Искусственно созданные островки оксида ванадия на поверхности фосфида индия в процессе окисления выступают в качестве активных центров, на которых начинается рост пленки, и значительно ускоряют сам процесс именно на начальном этапе окисления. В дальнейшем при больших временах

окисления прирост толщины пленки практически совпадает со случаем собственного термоокислирования фосфида индия. Наибольшее относительное ускорение процесса окисления отмечено на образцах с концентрацией островков ~ 6 мкм⁻², т.е. когда наноструктуры пространственно разделены (образуются именно отдельные центры).

Одним из недостатков электровзрывного синтеза является широкое распределение по диаметру островков, что видно из приведенных данных (см. рис. 1). Соответственно на данном этапе работы было затруднительно сделать вывод о влиянии диаметра получаемых островков на процесс окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние длины проволоки, давления газовой среды в системе и расстояния между источником и подложкой на концентрацию островков V₂O₅ на поверхности InP. Основными условиями, изменением которых были получены образцы с разной концентрацией островков, были выбраны длина взрывающейся проволоки и расстояние между ней и полупроводниковой подложкой. Показана эволюция поверхности исследуемых структур в зависимости от параметров их окисления. Доказано, что рассматриваемые активные центры наиболее эффективно влияют на скорость процесса формирования оксидных слоев на начальном этапе окисления (до 10 минут) и при низких температурах (~ 400 °С), когда собственное окисление практически не происходит.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00949-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурцев В. А., Калинин Н. В., Лучинский А. В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.
2. Лернер М. И., Давыдович В. И. и др. // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Специальный выпуск S2. С. 340—343.
3. Мутас И. Ю., Ильин А. П. // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 4. С. 89—92.
4. Иванов В. Г., Гаврилюк О. В. // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 6. С. 53—60.
5. Миттова И. Я. и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 441—446.
6. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. С. 496.

7. Миттова И. Я. и др. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 3. С 1—5.

8. Миттова И. Я. и др. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 5. С 519—523.

9. Лапенко А. А. и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1293—1299.

10. Иевлев В. М., Миттова И. Я. и др. // Доклады РАН. 2007. Т. 417. № 4. С. 1—5.

Сладкопеев Борис Владимирович — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (905) 6505334, e-mail: sladkopevtcev@km.ru

Томина Елена Викторовна — к.х.н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Миттова Ирина Яковлевна — д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Sladkopevtcev Boris V. — the post-graduate student; Science of Materials and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (905) 6505334, e-mail: sladkopevtcev@km.ru

Tomina Elena V. — PhD (chemical sciences), associate professor, Science of Materials and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Mittova Irina Ya. — grand PhD (chemical sciences), professor, Science of Materials and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

© 2011 Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина, Д. И. Кирдянкин, Е. В. Бушева, В. М. Новоторцев

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр. 31, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 14.02.2011 г.

Аннотация. Изучена магнитная фазовая диаграмма твердых растворов, образованных ферри-магнетиком $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_C = 347$ К) и антиферромагнетиком $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_N = 35$ К), которые кристаллизуются в структуре $F\bar{4}3m$ (T_d^2). С этой целью в широком интервале полей (0,05—40 кЭ) и температур (5—300 К) измерены магнитные свойства образцов этих твердых растворов $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, где: $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,42; 0,45; 0,46; 0,48; 0,5$.

Ключевые слова: спиновое стекло, магнитный полупроводник.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе изучена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, представляющей собой твердые растворы двух полупроводниковых соединений: ферримагнетика $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и антиферромагнетика $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Оба этих магнитных полупроводника принадлежат к широкому классу шпинельных соединений типа $\text{A}_{0,5}^{1+}\text{A}_{0,5}^{3+}\text{Cr}_2\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), где тетраэдрические А-узлы заняты равными количествами одно- и трехвалентных катионов.

А-узлы в шпинельной структуре образуют две эквивалентные гранцентрированные решетки Браве, где каждый узел одной решетки окружен четырьмя узлами другой такой же решетки [1—2]. Для разновалентных ионов A^{1+} и A^{3+} в соединениях $\text{A}_{0,5}^{1+}\text{A}_{0,5}^{3+}\text{Cr}_2\text{X}_4$ это обуславливает возможность упорядочения в тетраэдрической подрешетке по типу 1 : 1.

Свойства соединений $\text{A}_{0,5}^{1+}\text{A}_{0,5}^{3+}\text{Cr}_2\text{X}_4$ ($\text{A}^{1+} = \text{Li}^{1+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Ag}^{1+}; \text{A}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$) исследованы в работах [3—12]. Наиболее подробно изучен крайний состав обсуждаемой нами системы $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, а именно $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, который согласно данным нейтронной дифракции является антиферромагнетиком ($T_N = 35$ К [5]) с четырьмя магнитными подрешетками, намагниченности которых направлены вдоль пространственных диагоналей куба из ионов Cr^{3+} . Магнитная структура соединения соизмерима с его кристаллической структурой, при этом магнитные моменты ионов Cr^{3+} в четырех В-узлах одного октанта $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ принадлежат разным магнитным подрешеткам.

Вследствие разницы в значениях радиусов $r_{\text{Cu}^{1+}}$ и $r_{\text{In}^{3+}}$ (а также электроотрицательностей) анионные тетраэдры в $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ с центрами из катионов Cu^{1+} и In^{3+} , не являются эквивалентными. Для описания положения анионов в решетке следует брать в расчет два параметра — расстояния $\text{Cu}^{1+}\text{-S}$ и $\text{In}^{3+}\text{-S}$, различающиеся между собой. В итоге симметрия точечной группы октаэдрических узлов в $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ будет не $3\bar{m}$ (как для шпинели), а $3m$, так как окта-узел, находившийся ранее (при O_h — симметрии) на одинаковом расстоянии r_0 от ближайших соседей, делится теперь на два узла с расстояниями до соседей, равными $r_0(1 \pm \Delta_0)$.

В этом случае центральный ион Cr^{3+} в соединениях $\text{A}_{0,5}^{1+}\text{A}_{0,5}^{3+}\text{Cr}_2\text{X}_4$ будет расположен ближе к одной тройке своих ближайших соседей — ионов Cr^{3+} на расстоянии $r_0(1 - \Delta_0)$, чем к другой тройке ближайших соседей — ионов Cr^{3+} на расстоянии $r_0(1 + \Delta_0)$. Со спинами ионов Cr^{3+} , расположенных на расстоянии $r_0(1 + \Delta_0)$, данный ион будет взаимодействовать ферромагнитно, а с результирующей спинов, расположенных на расстоянии $r_0(1 - \Delta_0)$, — антиферромагнитно.

Если каждую результирующую четырех магнитных моментов ближайших ионов Cr^{3+} , которые взаимодействуют ферромагнитно в составе тетраэдра, заменить на один магнитный момент, локализованный в его центре, то такие суммарные моменты образуют в $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ниже T_N простую магнитную гранцентрированную решетку Бравэ с антиферромагнитным упорядочением первого рода.

Другому крайнему составу исследуемой системы $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, а именно $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, со-

гласно данным нейтронографии свойственен коллинеарный ферримагнетизм, как при комнатной, так и при гелиевой температурах с $T_c = 341\text{—}347\text{ К}$ [7—9]. При $x = 0$ валентное и катионное распределение в твердом растворе отвечают общей формуле соединений $A_{0,5}^{1+}A_{0,5}^{3+}Cr_2S_4$ с упорядочением ионов меди и железа в тетраэдрических позициях шпильной решетки по типу 1 : 1 [8].

В этом случае, подобно $Cu_{0,5}In_{0,5}Cr_2S_4$, тетраэдрическая и анионная подрешетки по отдельности разбиваются на две неэквивалентные подрешетки [4], в которых тетраэдрические ионы Fe^{3+} координированы с серой S1, а тетраэдрические ионы Cu^{+} — с серой S2. Длины связей Fe—S1 короче длин связей Cu—S2 в соответствии со значениями ионных радиусов $R_{Fe^{3+}} = 0,63\text{ \AA}$ и $R_{Cu^{+}} = 0,74\text{ \AA}$. Структура $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$ аналогично $Cu_{0,5}In_{0,5}Cr_2S_4$ образуется из бесконечных цепей CrS_6 -октаэдров, вершины которых соединяются с вершинами тетраэдров FeS_4 (InS_4) и CuS_4 , чередующихся в правильном порядке [7].

В соответствии со строением и химической формулой рассмотренных выше соединений в пятерном твердом растворе $Cu_{0,5}Fe_{0,5-x}In_xCr_2S_4$, объекте данного исследования, происходит статистическое замещение в тетраэдрических узлах парамагнитных ионов Fe^{3+} на диамагнитные ионы In^{3+} . Выявлению образующихся при этом магнитных структур и построению магнитной фазовой диаграммы твердых растворов $Cu_{0,5}Fe_{0,5-x}In_xCr_2S_4$ посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для получения твердых растворов $Cu_{0,5}Fe_{0,5-x}In_xCr_2S_4$ служили элементы: In-000 (99,999%), S (ос. ч.) с содержанием серы не менее 99,999%, карбонильное Fe (99,99%), порошкообразные Cu (99,99%) и Cr (99,8%) производства Koch Light. Синтезы проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-2} Па.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 с вращающимся Cu-анодом и максимальной мощностью рентгеновской трубки 18 кВт. Съемку выполняли при $2\theta = 20\text{—}70^\circ$. Полученные спектры сравнивали со спектрами из базы данных PDF2, для обработки спектров РФА использовали программу WinXpov(STOE). Точность измерения параметра решетки в среднем составляла $0,002\text{—}0,006\text{ \AA}$.

Были синтезированы образцы $Cu_{0,5}Fe_{0,5-x}In_xCr_2S_4$ следующих составов: $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,42;$

$0,45; 0,46; 0,48; 0,5$. По данным РФА в системе $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4\text{—}Cu_{0,5}In_{0,5}Cr_2S_4$ существует непрерывный ряд твердых растворов, что обусловлено достаточно близкими значениями параметров решетки граничных составов, кристаллизующихся в одной и той же структуре $F\bar{4}3m$. Линейный характер концентрационной зависимости параметра решетки по закону Vegarda свидетельствовал в пользу образования твердых растворов замещения по схеме $In \leftrightarrow Fe$ ($r_{In^{3+}} = 0,76\text{ \AA}$; $r_{Fe^{3+}} = 0,63\text{ \AA}$).

Магнитные свойства синтезированных твердых растворов измеряли с помощью сквид-магнитометра MPMS 5P Quantum Design в МТЦ СО РАН в температурном интервале $5\text{—}300\text{ К}$ в слабом (50 Э) и сильном (40 кЭ) магнитных полях. Температурную зависимость намагниченности определяли двумя способами, различающимися друг от друга тем, что исследуемый образец охлаждается в нулевом и ненулевом магнитном поле. В первом случае — ZFC-охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле порядка 50 Э и медленно поднимали температуру, регистрируя значения намагниченности. Во втором случае — FC-методика измерений отличалась тем, что образец сразу начинали охлаждать в ненулевом измерительном магнитном поле при одновременном снятии показаний. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля $H = 40\text{ кЭ}$. Температуру замораживания спинов находили по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле.

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$ — ZFC и FC-твердого раствора с $x = 0,3$ (состав $Cu_{0,5}Fe_{0,2}In_{0,3}Cr_2S_4$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 50\text{ Э}$. Как видно, зависимость $\sigma(T)$ — ZFC для данного образца характеризуется двумя максимумами производной намагниченности по температуре, первый из которых отвечает переходу твердого раствора из парамагнитного состояния в ферримагнитное состояние с температурой Кюри $T_c = 120\text{ К}$. Второй максимум отвечает переходу из ферримагнитного состояния в локальное состояние возвратного спинового стекла с температурой замораживания спинов $T_f \approx 30\text{ К}$. На вставке к рис. 1 для этого же состава приведены полевые зависимости намагниченности при температурах $T = 4, 50, 150$ и 300 К . Здесь на себя обращает внимание то, что наклон кривой $\sigma(H)$ к оси температур при

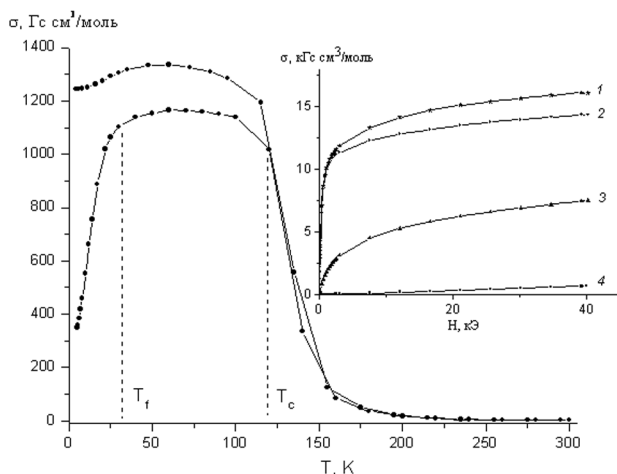


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности твердого раствора $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{In}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в магнитном поле $H = 50$ Э. На вставке приведены полевые зависимости намагниченности этого же состава при $T = 4, 50, 150$ и 300 К

$T = 4$ К под влиянием образовавшегося спинового стекла характеризуется большей величиной угла, чем в случае кривой $\sigma(H)$ при $T = 50$ К, когда спиновое стекло в системе еще не образовалось.

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$ — ZFC и FC — твердого раствора с $x = 0,4$ (состав $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,1}\text{In}_{0,4}\text{Cr}_2\text{S}_4$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры также в слабом магнитном поле $H = 50$ Э. По сравнению с рис. 1, зависимость $\sigma(T)$ в данном случае имеет совсем иной характер и наиболее отвечает магнитному переходу типа «парамагнетик — спиновое стекло» с температурой замораживания спинов $T_f = 40$ К. На вставке к рис. 2 для указанного состава приведены полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ при температурах $T = 4, 50, 150$ и 300 К, которые свидетельствуют в пользу образования в системе кластерного спинового стекла коллективного ферронного типа. В частности, об этом говорят значительная остаточная намагниченность $\sigma(H)$ при $T = 5$ К в условиях спин-стеклового состояния и быстрое возрастание зависимости $\sigma(T)$ при температурах ниже 20 К.

Температурные зависимости намагниченности (ZFC и FC) соединения $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, являющегося граничным составом твердого раствора $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0,5$), при сильном магнитном поле $H = 40$ кЭ показаны на рис. 3. Представленные зависимости $\sigma(T)$ говорят о том, что синтезированное соединение является однородным антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N \approx 28$ К. Об этом же на вставке к рис. 3 свидетельствуют по-

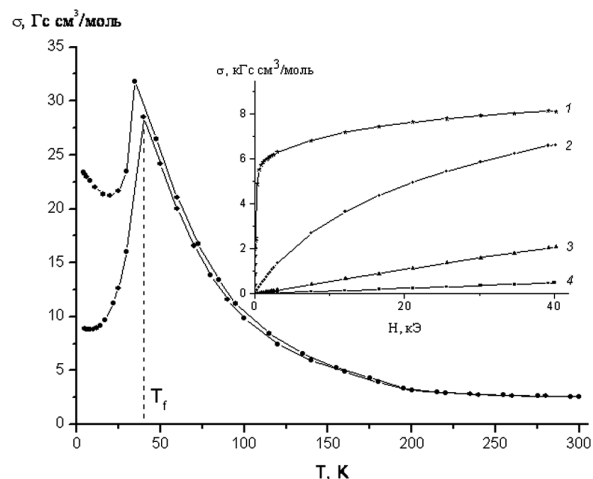


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности твердого раствора $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,1}\text{In}_{0,4}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в магнитном поле $H = 50$ Э. На вставке приведены полевые зависимости намагниченности этого же состава при $T = 4, 50, 150$ и 300 К

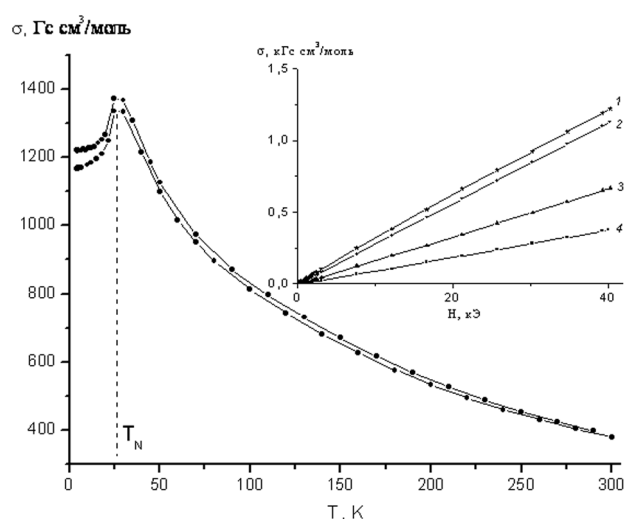


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности соединения $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в магнитном поле $H = 40$ кЭ. На вставке приведены полевые зависимости намагниченности этого же соединения при $T = 4, 50, 150$ и 300 К

левые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ данного соединения, которые сохраняют линейный характер при всех температурах измерения ($T = 4, 50, 150$ и 300 К).

На рис. 4 и 5 приведены температурные зависимости намагниченности (ZFC и FC) твердых растворов с $x = 0,42$ (состав $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,08}\text{In}_{0,42}\text{Cr}_2\text{S}_4$) и $x = 0,46$ (состав $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,04}\text{In}_{0,46}\text{Cr}_2\text{S}_4$) в слабом магнитном поле $H = 50$ Э для интервала температур от комнатной до гелиевой. Образец с $x = 0,46$ (рис. 4) располагается в достаточной близости к граничному составу с $x = 0,5$, являющемуся одно-

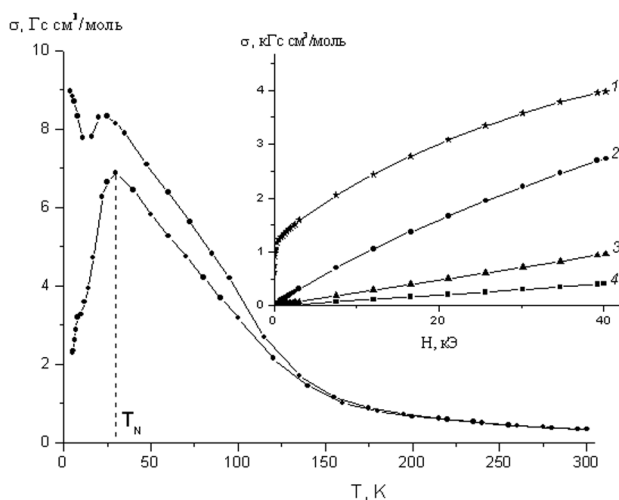


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности твердого раствора $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,04}\text{In}_{0,46}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в магнитном поле $H = 50$ Э. На вставке приведены полевые зависимости намагниченности этого же состава при $T = 4, 50, 150$ и 300 К

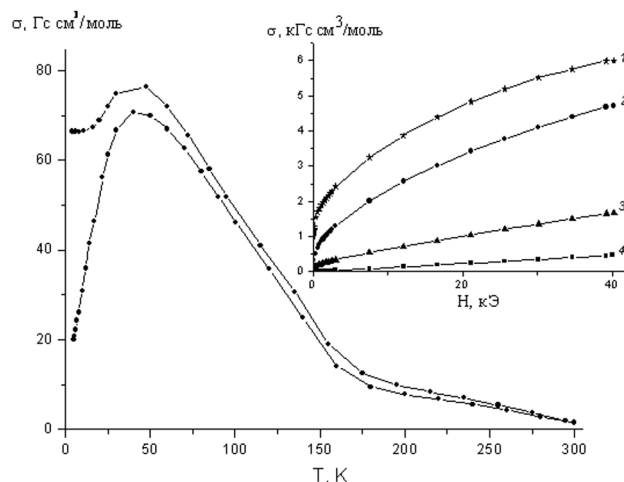


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности твердого раствора $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,08}\text{In}_{0,42}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в магнитном поле $H = 50$ Э. На вставке приведены полевые зависимости намагниченности этого же состава при $T = 4, 50, 150$ и 300 К

родным антиферромагнетиком, и сохраняет с ним много общих черт, хотя и обнаруживает заметную величину остаточной намагниченности. Это видно по вставке к рис. 4, где для данного состава приведены полевые зависимости намагниченности при различных температурах $T = 4, 50, 150$ и 300 К.

Образец с $x = 0,42$ (рис. 5) находится вблизи границы устойчивости антиферромагнитной фазы. Как видно из рис. 5, в районе данной концентрации происходит разрушение в твердом растворе дальнего антиферромагнитного порядка, свойственного для $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, и начинается переход к спин-стеклообразной фазе, которая обычно ассоциируется с ближним магнитным порядком. Однако даже в таких условиях распада структуры можно приблизительно оценить для образца значения критических температур T_N и T_f .

Проведенное экспериментальное исследование позволило построить магнитную фазовую диаграмму твердых растворов $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, показанную на рис. 6. Помимо составов, которые были рассмотрены выше, на диаграмме проставлены некоторые точки из ферримагнитной области, которым в силу ограничений формата в тексте не уделено достаточного внимания. Наибольшую площадь, как и в случае [11], на диаграмме занимают ферримагнитные составы на основе $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, в которых с понижением температуры наблюдается возвратный переход в спин-стеклообразное состояние. Далее с возрастанием содержания индия в твердых растворах происходят переходы из пара-

магнитной области в спин-стеклообразное и антиферромагнитное состояния.

Кроме этих температурно-зависимых переходов в $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с ростом x имеют место концентрационные переходы: «ферримагнетик — парамагнетик» и «парамагнетик — антиферромагнетик», а также переходы типа «ферримагнетик — спиновое стекло» в районе $x \approx 0,37$ и «спиновое стекло — антиферромагнетик» в районе $x \approx 0,42$. На магнитной фазовой диаграмме твердых растворов $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (рис. 6), таким образом, присутствуют четыре области: ферримагнитная, парамагнитная, антиферромагнитная и область спинового стекла.

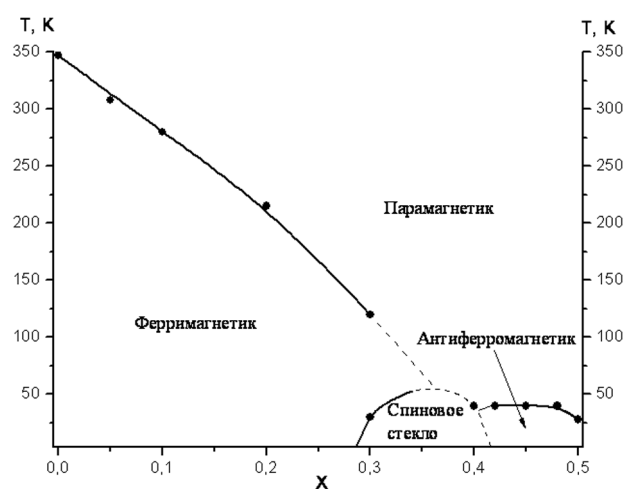


Рис. 6. Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во введении отмечалось, что из соединений типа $\text{A}_{0,5}^{1+}\text{A}_{0,5}^{3+}\text{Cr}_2\text{X}_4$ к числу наиболее изученных относится антиферромагнетик $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, крайний состав нашей системы $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ — $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Ранее для этого вещества методом нейтронографии было показано [5], что выше $T_N = 35$ К дальний антиферромагнитный порядок в соединении исчезает, но вплоть до $T = 85$ К сохраняется ближний магнитный порядок, ответственный за вероятное возникновение в данном интервале температур спин-стекольного состояния. По мнению [5 и др.], состояние спинового стекла вызывается фрустрацией магнитных связей, которая свойственна для некоторых типов кристаллических решеток. Гранецентрированная решетка, аналогичная $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, с антиферромагнитными взаимодействиями между ближайшими соседями, много большими, чем взаимодействия с соседями, следующими за ближайшими, является одной из таких решеток.

Кроме того, другая особенность соединений типа $\text{A}_{0,5}^{1+}\text{A}_{0,5}^{3+}\text{Cr}_2\text{X}_4$ и, в частности, $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, заключается в том, что здесь каждому иону Cr^{3+} , видимо, свойственны как 90-градусное ферромагнитное сверхобменное взаимодействие с тремя соседями на расстоянии $r_0(1 + \Delta_0)$, так и антиферромагнитное прямое $d-d$ обменное взаимодействие с тремя соседями на расстоянии $r_0(1 - \Delta_0)$. Формирование такой необычной магнитной структуры в соединениях $\text{A}_{0,5}^{1+}\text{A}_{0,5}^{3+}\text{Cr}_2\text{X}_4$ можно объяснить преимущественным взаимодействием каждого иона Cr^{3+} с шестью ближайшими соседями, тогда как взаимодействие с более удаленными соседями не превышает нескольких процентов [5].

Приведенные соображения служат обоснованием повышенной склонности обсуждаемых соединений к переходу в спин-стекольное состояние. Определение температуры Нееля для $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, выполненное при $H = 10\text{—}110$ кЭ [5], дало величину $T_N = 35$ К, тогда как максимуму отражения (100) на нейтронограмме соответствовала температура $T = 29$ К, практически совпадающая с нашими магнитными измерениями ($T_N = 28$ К, рис. 3). Автору [5] не удалось с помощью использованных методов определить температуру перехода соединения $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в спин-стекольное состояние. Эта задача и сейчас является трудно решаемой вследствие имеющего место перекрытия пиков антиферромагнитного и спин-стекольного переходов и т.п. Стандартный метод определения температуры замораживания спинов по максимуму на

температурной зависимости начальной намагниченности в слабом поле не полностью устраняет возникающие трудности, включая также те, которые связаны с неконтролируемыми примесями и нестехиометрией образцов или частичной раскомпенсацией спинов. В подобных ситуациях весьма желательными являются измерения динамических температурных и полевых зависимостей намагниченности при различных значениях H и T .

ВЫВОДЫ

Построена магнитная фазовая диаграмма твердых растворов ферримагнетика $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и антиферромагнетика $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, кристаллизующихся в структуре $F\bar{4}3m$ (T_d^2). В процессе исследования синтезированы образцы $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в области составов $x = 0\text{—}0,5$ и измерены их магнитные свойства в широком интервале полей и температур.

Авторы благодарны А. С. Богомякову (МТЦ СО РАН) за магнитные измерения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 09-03-00645) и Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-8503.2010.3) и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крупицка С. Физика ферритов и родственных магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 353 с.
2. Таланов В. М. Журнал структ. Химии. 1986. Т. 31. № 2. С. 172—176.
3. Lotgering F. K., van Stapele R. P., van der Steen G. H., et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. № 30. P. 799.
4. Plumier R., Sougi M., Lecomte M. // Phys. Lett. 1977. A 60. P. 341.
5. Plumier R., Sougi M., Lecomte M., et al. // Condensed Matter. B. 1980. № 40. P. 227-231.
6. Королева Л. И. Магнитные полупроводники. М.: МГУ, 2003. 312 с.
7. Palmer H. M., Greaves C. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 637-640.
8. Ковтун Н. М., Шемяков А. А., Прокопенко В. К. и др. // Физ. твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 2954—2959.
9. Зарицкий В. Н., Садыков Р. А., Костюк Я. И. и др. // Физ. твердого тела. 1986. Т. 28. № 11. С. 3292—3298.
10. Gobel H., Pink H., Treitinger L., et al. // Mat. Res. Bull. 1975. V. 10. P. 783—786.
11. Pinch H. L., Woods M. J., Lopatin E. // Mat. Res. Bull. 1970. V. 5. P. 425—429.
12. Аминов Т. Г., Шабунина Г. Г., Кирдянкин Д. И. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 3. С. 190.

Аминов Тельман Газизович — д.х.н., профессор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: aminov@igic.ras.ru

Шабунина Галина Георгиевна — к.х.н., старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Кирдянкин Денис Иванович — аспирант Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Бушева Елена Владимировна — к.х.н., старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Новоторцев Владимир Михайлович — д.х.н., академик, директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9520224, e-mail: vmnov@igic.ras.ru

Aminov Telman.G. — grand PhD (chemical sciences), professor of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; tel.: (495) 9543841, e-mail: aminov@igic.ras.ru

Shabunina Galina G. — PhD (chemical sciences), senior scientific employee of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; tel.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Kirdyankin Denis I. — PhD student of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; tel.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Busheva Elena V. — PhD (chemical sciences), senior scientific employee of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; tel.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Novotorcev Vladimir M. — grand PhD (chemical sciences), academician, director of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; tel.: (495) 9520224, e-mail: vmnov@igic.ras.ru

АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С КВАРЦЕМ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

© 2011 Г. Г. Кочегаров

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
пр-т академика Коптюга 3, 630090 Новосибирск 90, Россия*

Поступила в редакцию: 17.09.2010 г.

Аннотация. Изучается механизм адсорбции гексилсульфата натрия на кварце в процессе диспергирования. Исследование проведено с учетом электронной структуры молекул адсорбата и квантовохимических особенностей кремния. Предполагается, что молекулы гексилсульфата натрия могут взаимодействовать с координационно-ненасыщенными атомами Si ювенильной поверхности SiO₂.

Ключевые слова: гексилсульфат натрия, кварц, адсорбция, электронная структура химической связи.

Особенности гетерогенных химических процессов на поверхности твердых тел во многом определяются энергетическими характеристиками и природой активных поверхностных центров. Эти характеристики могут выступать как важный фактор во многих процессах и, в частности, при адсорбционном понижении прочности материалов.

Адсорбционное взаимодействие поверхностно-активных веществ (ПАВ) с твердым телом при механической обработке может способствовать процессу деформации и разрушения материалов при механическом воздействии. Это связано с проявлением эффекта Ребиндера: изменением механических свойств твердого тела в адсорбционно-активных средах под действием механических напряжений [1]. Ранее адсорбция анионных ПАВ на кварце изучалась во многих работах [2, 3], но механизм адсорбционного взаимодействия молекул ПАВ с учетом их электронной структуры и квантовохимических особенностей атома кремния не рассматривался. Целью работы является изучение механизма адсорбции анионного гексилсульфата натрия из водного раствора на поверхности кварца в процессе диспергирования для обоснования в дальнейших исследованиях возможного влияния адсорбционного процесса на структуру химической связи в твердом теле.

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет получить информацию о деталях механизма адсорбционного взаимодействия различных веществ с поверхностью твердых тел. В настоящей работе

методом ИК-спектроскопии проведено исследование адсорбции анионного гексилсульфата натрия из водного раствора на кварце при диспергировании и рассматривается природа адсорбционных центров на его поверхности.

При проведении исследований образцы кристаллического кварца (стандартизированный кварцевый песок Вольского месторождения с содержанием SiO₂ 99,92%) обрабатывались раствором HCl (1 : 3) и Na₂CO₃ (10%) и отмывались дистиллированной водой. Затем кварц диспергировался в дистиллированной воде и в растворе гексилсульфата натрия в идентичных условиях по методике, описанной в [4]. Тонкая фракция диспергированного кварца (удельная поверхность $S \approx 10$ м²/г) отбиралась для спектроскопического исследования и высушивалась до постоянного веса. ИК-спектры записывались на спектрометрах UR-20 (образцы в вазелиновом масле) и ИКС-14 (образцы в таблетках с KBr).

На рис. 1 приведены ИК-спектры кварца, полученного диспергированием в дистиллированной воде (*кривая 1*) и в водном растворе гексилсульфата натрия (*кривая 2*). В ИК-спектре кварца, диспергированного в дистиллированной воде, видна характерная для свободных гидроксидов полоса $\nu_{\text{OH}} = 3749$ см⁻¹. Наблюдаются также полоса валентных колебаний $\nu_{\text{b}} = 3665$ см⁻¹ и полоса деформационных колебаний $\delta = 1645$ см⁻¹ молекул воды. Наличие валентного и деформационного колебаний молекул воды позволяет сказать, что вода на по-

верхности кварца адсорбируется в молекулярной форме [5]. Полосу валентных колебаний $\nu_{\text{в}}=3665 \text{ см}^{-1}$ при малых заполнениях (p/p_s – порядка 0,3) А. Н. Сидоров [6] относит к колебаниям мономерных молекул воды, возмущенных по кислороду валентно-ненасыщенными атомами кремния на поверхности SiO_2 . В области заполнений до $\theta \sim 0,3$ вода в молекулярной форме адсорбируется по координационному механизму (теплота адсорбции $Q \sim 17\text{--}20$ ккал/моль) [7]. Этим можно объяснить в нашем случае сдвиг полосы $\nu_{\text{в}}$ ($\Delta\nu=215 \text{ см}^{-1}$) мономерных молекул H_2O в сравнении с ассоциированными молекулами в [7].

Исследования дифференциальных теплот адсорбции [7], ИК-спектров [8] и спектров ЯМР [7, 9], проведенные на образцах SiO_2 , показывают, что в области малых заполнений молекулы воды адсорбируются на координационно-ненасыщенных центрах поверхности SiO_2 . На основании полученных в работах [7–9] данных сделан вывод, что основным видом взаимодействия в этой области является образование донорно-акцепторных связей между неподеленными электронами адсорбируемых молекул лигандов и свободными орбиталями координационно-ненасыщенных атомов Si на поверхности SiO_2 .

Адсорбция гексилсульфата натрия из водного раствора на поверхности SiO_2 в процессе диспергирования кварца приводит к значительному (в ~ 2 раза) уменьшению интенсивности полосы валентных колебаний $\nu_{\text{в}}$ молекул воды (рис. 1, кривая 2). Это свидетельствует о том, что молекулы

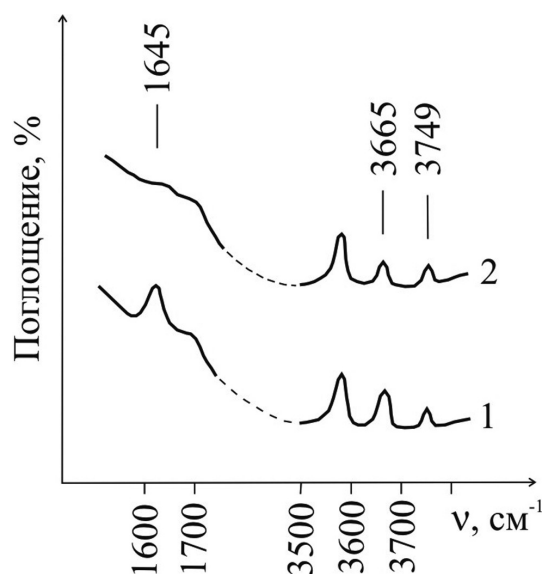


Рис. 1. ИК-спектр молекул воды на кварце, диспергированном в дистиллированной воде (1) и в растворе гексилсульфата натрия (2)

гексилсульфата натрия взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами поверхности SiO_2 с образованием донорно-акцепторных связей, вступая в своеобразную конкуренцию с молекулами воды при замещении адсорбционных центров. Этим можно объяснить уменьшение интенсивности полосы молекул воды, координационно-связанных с поверхностью кварца. Уменьшение интенсивности полосы $\nu_{\text{в}}$ сопровождается практически исчезновением полосы $\delta=1645 \text{ см}^{-1}$, что является прямым спектральным критерием дегидратации [10]. Полоса свободных гидроксильных $\nu_{\text{он}}$ при этом практически не изменяется.

Для устранения сплошного поглощения в области полос поглощения валентных колебаний связи СН молекул вазелинового масла записывался ИК-спектр адсорбента, спрессованного в таблетки с KBr, в области волновых чисел $2700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Рис. 2 отражает тот факт, что в отличие от кварца, диспергированного в дистиллированной воде (кривая 1), адсорбция гексилсульфата натрия из водного раствора на кварце в процессе диспергирования (кривая 2) приводит к появлению полос валентных колебаний связи СН адсорбированных молекул гексилсульфата натрия $\nu_1=2845$ и $\nu_2=2944 \text{ см}^{-1}$. Многократная промывка в воде после просушки кварца, диспергированного в растворе гексилсульфата натрия, не меняет ни интенсивности, ни положения, ни формы полос ν_1 и ν_2 , что свидетельствует о достаточно прочной связи адсорбированных молекул гексилсульфата натрия с поверхностью SiO_2 .

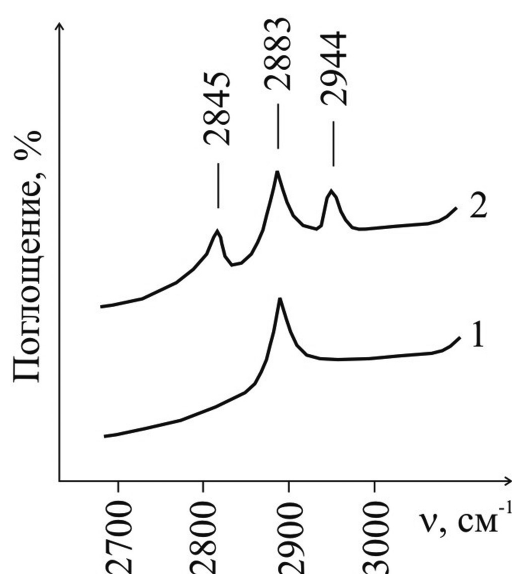


Рис. 2. ИК-спектр кварца, диспергированного в дистиллированной воде (1) и в растворе гексилсульфата натрия (2) в области $2700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$

Полученные в работе данные приводят к выводу, что кроме физической адсорбции различных молекул на поверхностных гидроксильных группах кварца, отмечавшейся во многих работах, например [9], в процессе диспергирования его в растворе гексилсульфата натрия возможна адсорбция молекул последнего с образованием донорно-акцепторных связей на центрах адсорбции второго рода [6] — координационно-ненасыщенных атомах Si поверхности SiO₂. Для объяснения этого положения рассмотрим подробнее механизм образования донорно-акцепторной связи адсорбируемых молекул на поверхности силикатов. Современная квантовая химия показывает, что роль внутренних орбиталей в образовании химических связей выходит за пределы типичных переходных элементов [11]. Для кремния характер химической связи определяется sp³-гибридными орбиталями. Но у Si имеются вакантные 3d-уровни, которые обуславливают особенности его кислородных соединений и природу многочисленного ряда силикатов [12]. Для тетраэдрических ионов кремния в его соединениях характерна большая устойчивость, что по ряду экспериментальных данных [13—15] связано с участием в образовании химической связи 3d-орбиталей, которые близки по энергии к s- и p-орбиталям внешней электронной оболочки и могут образовывать [(p → d)π]-дативные связи.

Вакантные 3d-орбитали атома кремния в кварце заселены не полностью, поэтому атом Si сохраняет акцепторную способность. На основании этого в качестве гипотезы можно предположить следующий механизм адсорбции гексилсульфата натрия из водного раствора на поверхности кварца в процессе диспергирования. Молекулы гексилсульфата натрия могут взаимодействовать с координационно-ненасыщенными атомами Si ювенильной поверхности SiO₂, (раскрывающейся в процессе диспергирования). Возможно допустить при этом, что, по-видимому, может происходить смещение электронной плотности сульфогруппы

–SO₃⁻, имеющей пирамидальную структуру с локальной симметрией C_{3v} с равноценными связями, на внешнюю d-орбиталь атома Si, что может обусловить образование донорно-акцепторной связи. Исходя из представлений о стерическом характере взаимодействия, гексилсульфат натрия может адсорбироваться на поверхности SiO₂ вследствие взаимодействия с атомом Si одним из атомов кислорода сульфогруппы с изменением ее локальной симметрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чувствительность механических свойств к действию среды / Под ред. Е. Д. Щукина. М.: Мир, 1969. 352 с.
2. Кравченко И. И., Бабалян Г. А. Адсорбция ПАВ в процессе добычи нефти. М.: Недра, 1971. 264 с.
3. Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1966. 316 с.
4. Кочегаров Г. Г. // Коллоид. ж. 1981. Т. 43. № 1. С. 29.
5. Чукин Г. Д., Игнатьева Л. А. // ЖПС. 1968. Т. 8. Вып. 5. С. 872.
6. Сидоров А. Н. // ЖФХ. 1956. Т. 30. Вып. 5. С. 995.
7. Egorov M. M., Kvlividze W. I., Kiselev V. F. // Koll. Zs. 1966. Bd. 212. S. 1269.
8. Теренин А. Н. // Проблемы кинетики и катализа. 1960. Т. 10. С. 214.
9. Манк В. В., Баран А. А., Янковская Г. Ф. // Укр. хим. ж. 1972. Т. 38. № 9. С. 729.
10. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
11. Берсукер И. А., Аблов А. В. Химическая связь в комплексных соединениях. М.: Наука, 1962. 386 с.
12. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
13. Ebsworth E. A. V. // Organometallic Compounds of the Group IV Elements. Ed. by A. G. MacDiarmid. V. 1. The Bond to Carbon. P. 1. New York: Dekker, 1968. P. 545.
14. Voronkov M. G., Feshin V. P. // Determination of Organic Structures by Physical Methods. New York: Acad. Press, 1973. V. 5. P. 169.
15. Ступов С. М., Белов Н. В. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 4. С. 951.

Кочегаров Герман Гаврилович – к.х.н., с.н.с.,
Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО
РАН; тел.: (383) 3303188; e-mail: ggkoch@ngs.ru

Kochegarov German G. — PhD (chemical sciences), senior researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS; tel.: (383) 3303188; e-mail: ggkoch@ngs.ru