

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ Ох, Red-РЕАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЩЕГО ВИДА ИЗОТЕРМ СОАДСОРБЦИИ Ох- И Red-ФОРМ

© 2011 Е. В. Бобринская, А. В. Введенский, Т. Г. Кращенко

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

Поступила в редакцию 09.03.2011 г.

Аннотация. Теория метода линейной вольтамперометрии (ЛВА) развита применительно к гетерогенной Ох, Red-реакции, сопровождающейся недиссоциативной адсорбцией реагента и продукта. Установлено, что в условиях соадсорбции основные критериальные соотношения ЛВА инвариантны к типу адсорбционной изотермы и направлению сканирования потенциала. Показано, что анализ концентрационных зависимостей параметров пика на вольтамперограмме позволяет выявить различия в адсорбционной способности участников реакции.

Ключевые слова: вольтамперометрия, окислительно-восстановительная реакция, адсорбция, соадсорбция, изотерма адсорбции, диагностические критерии.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] дана теория метода линейной вольтамперометрии (ЛВА) гетерогенной Ох, Red-реакции, протекающей кинетически необратимо либо квазиравновесно, и сопровождаемой недиссоциативной заместительной адсорбцией продукта или реагента по изотерме общего типа. Показано, что основные диагностические критерии метода ЛВА применительно к окислительно-восстановительной реакции, осложненной какой-либо одной адсорбционной стадией [2—9], инвариантны к выбору типа адсорбционной изотермы.

Задача данной работы — рассмотрение более сложной ситуации с недиссоциативной заместительной соадсорбцией Ох- и Red-форм. Полагали, следуя [10], что и в условиях, отличных от равновесных, характер функциональной связи между стандартной свободной энергией Гиббса ΔG° процесса адсорбции каждого из реагентов и степенью заполнения им поверхности электрода Θ остается таким же, что и при равновесии, когда $\Theta = \Theta^e$:

$$\Delta G^0(\Theta^e) = \Delta G^0(0) + RT\psi(\Theta^e). \quad (1)$$

Здесь $\psi(\Theta^e)$ — функция, вид которой различен для основных типов равновесных феноменологических изотерм: Ленгмюра ($\psi = 0$); Темкина ($\psi = f\Theta^e$), Фрумкина ($\psi = -2b\Theta^e$), Фольмера ($\psi = \Theta^e / (1 - \Theta^e)$) и т.д. Во всех случаях $\psi(0) = 0$, а по мере увеличения Θ^e функция $\psi(\Theta^e)$ всегда возрастает. Тем самым учитывается, что в ходе заполне-

ния поверхности электрода адсорбатом изначально отрицательное значение $\Delta G^0(\Theta^e)$ снижается.

Используемый подход не требует допущения о доминирующем адсорбционном накоплении того или иного реагента, а также свободен от каких-либо предположений по характеру межчастичных взаимодействий. Более того, он не связан с необходимостью выбора одной и той же изотермы адсорбции для Ох- и Red-форм и ограничениями по диапазону изменений Θ .

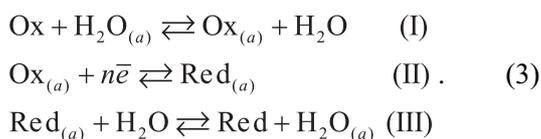
Проблема соадсорбции участников поверхностной Ох, Red-реакции применительно к задачам полярографии, циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии при наличии диффузионных затруднений в растворе ранее обсуждалось [11—14], но из-за серьезных математических трудностей рассмотрение обычно ограничивалось использованием адсорбционной модели Ленгмюра.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как и в [1], затруднения диффузионного подвода или отвода реагентов предполагались отсутствующими, а поверхность электрода считалась неизменной во времени. Полагали, что как при анодной, так и катодной поляризации потенциал электрода линейно изменяется, начиная от исходного, равновесного значения E^e :

$$E(t) = E^e \pm vt, \quad (2)$$

при этом появление на поверхности каких-либо труднорастворимых соединений, способных повлиять на адсорбцию реагентов, исключено во всем интервале изменения потенциала. Принимали для простоты, что заместительная адсорбция каждой из частиц сопровождается вытеснением одной молекулы воды с занимаемого адсорбционного центра (а), а сама поверхностная Ox, Red-реакция одностадийна:



Исходная система уравнений материального баланса для поиска текущих значений Θ_{Ox} и Θ_{Red} такова:

$$\Gamma \frac{d\Theta_{\text{Ox}}}{dt} = (\bar{v}_I - \bar{v}_I) - (\bar{v}_{II} - \bar{v}_{II}), \quad (4a)$$

$$\Gamma \frac{d\Theta_{\text{Red}}}{dt} = (\bar{v}_{II} - \bar{v}_{II}) - (\bar{v}_{III} - \bar{v}_{III}), \quad (4б)$$

$$\Theta_{\text{Ox}} + \Theta_{\text{Red}} + \Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 1. \quad (4в)$$

Она может быть существенно упрощена, если опираться на допущение о квазиравновесности обеих адсорбционных стадий во всей области изменения электродного потенциала:

$$\bar{v}_I \approx \bar{v}_I \quad (5a)$$

$$\bar{v}_{III} \approx \bar{v}_{III}. \quad (5б)$$

Здесь \bar{v} и \bar{v} — скорости прямой и обратной реакции в соответствующей стадии, а Γ — плотность активных центров адсорбции на единице истинной поверхности электрода; их природа не конкретизируется, а количество считается неизменным. Заметим, что условия (5a) и (5б) вовсе не исключают зависимости Θ_{Ox} и Θ_{Red} от E , а значит и от t , поскольку:

$$\Gamma \frac{d\Theta_{\text{Ox}}}{dt} \approx -(\bar{v}_{II} - \bar{v}_{II}), \quad (6a)$$

$$\Gamma \frac{d\Theta_{\text{Red}}}{dt} \approx (\bar{v}_{II} - \bar{v}_{II}). \quad (6б)$$

Переходя к токовым единицам скорости реакции и учитывая, что $dE = vdt$, представим (6a) и (6б) иным образом:

$$i = nF\Gamma v \frac{d\Theta_{\text{Ox}}(E)}{dE} \approx -(\bar{i} - \bar{i}), \quad (7a)$$

$$i = -nF\Gamma v \frac{d\Theta_{\text{Red}}(E)}{dE} \approx \bar{i} - \bar{i}, \quad (7б)$$

где i — результирующий ток, непосредственно измеряемый в цепи поляризации. Ясно, что при значительной анодной поляризации электрода $\bar{i} \gg \bar{i}$, а поскольку $d\Theta_{\text{Ox}}/dE > 0$ и $d\Theta_{\text{Red}}/dE < 0$, то $i \approx \bar{i} \equiv i_a > 0$. При заметной катодной поляризации характер изменения Θ_{Ox} и Θ_{Red} с потенциалом меняется на противоположный, а потому $i \approx \bar{i} \equiv i_c < 0$.

Во всем интервале изменений E выполняется важное регулирующее соотношение:

$$d\Theta_{\text{Ox}}(E)/dE = -d\Theta_{\text{Red}}(E)/dE. \quad (8)$$

Дифференцируя (4в) по потенциалу и принимая во внимание (8), приходим к заключению, что $d\Theta_{\text{H}_2\text{O}}/dE = 0$, а, следовательно, $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$. Физический смысл этого результата ясен: накопление продукта Ox, Red-реакции при любом направлении ее протекания не сопровождается изменением степени заполнения поверхности водой, если адсорбция Ox- и Red-форм не сопровождается их диссоциацией, димеризацией и т.д.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

СТАДИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА КИНЕТИЧЕСКИ НЕОБРАТИМА

Парциальные плотности токов поляризации и разряда в стадии II таковы:

$$\begin{aligned} \bar{i} &= nF\Gamma \bar{k} \Theta_{\text{Red}} \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{-\beta [\Delta G_{\text{Ox}}^0(\Theta_{\text{Ox}}) - \Delta G_{\text{Red}}^0(\Theta_{\text{Red}})]}{RT} \right\} \times \quad (9) \end{aligned}$$

$$\times \exp \left\{ \frac{\beta nF}{RT} E \right\},$$

$$\begin{aligned} \bar{i} &= nF\Gamma \bar{k} \Theta_{\text{Ox}} \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{\alpha [\Delta G_{\text{Ox}}^0(\Theta_{\text{Ox}}) - \Delta G_{\text{Red}}^0(\Theta_{\text{Red}})]}{RT} \right\} \times \quad (10) \end{aligned}$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{\alpha nF}{RT} E \right\},$$

где

$$\bar{k} = k_s^0 \exp \left\{ -\frac{\beta nF}{RT} E^0 \right\} \exp \left\{ -\frac{\beta nF}{RT} \Delta \varphi_{\text{ОНР}} \right\}, \quad (11)$$

$$\bar{k} = k_s^0 \exp \left\{ \frac{\alpha nF}{RT} E^0 \right\} \exp \left\{ \frac{\alpha nF}{RT} \Delta \varphi_{\text{ОНР}} \right\}, \quad (12)$$

$$k_s^0 = \alpha \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta \tilde{G}_\ddagger^0}{RT} \right). \quad (13)$$

Здесь α и β — коэффициенты переноса заряда в прямой и обратной реакции; E^0 — ее стандартный

потенциал; ΔG_{\ddagger}^0 — стандартная свободная энергия Гиббса процесса активации стадии II при ее нулевой стандартной энергии Гиббса; α — трансмиссионный коэффициент; k и h — постоянные Больцмана и Планка, а $\Delta\phi_{ОНР}$ — скачок внутреннего электродного потенциала между внешней плоскостью Гельмгольца и объемом раствора. Использование кажущихся формально-кинетических констант скоростей \bar{k} и \bar{k} в формулах (11) и (12) предполагает, что структура двойного слоя (при наличии фонового электролита в достаточной концентрации) практически не меняется в ходе Ox, Red -превращения, а потому влияние активностей реагентов a_{Ox} и a_{Red} , а также E на $\Delta\phi_{ОНР}$ крайне слабое.

Функции $\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox})$ и $\Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red})$, как отмечалось выше, описываются формулами типа (1), при этом $\Delta G_{Ox}^0(0) = -RT \ln B_{Ox}^0$, а $\Delta G_{Red}^0(0) = -RT \ln B_{Red}^0$, где B_{Ox}^0 и B_{Red}^0 — константы равновесия стадий (I) и (III) в рамках модели ленгмюровской заместительной адсорбции.

Из вида (9) следует наличие максимума на парциальной i, E - зависимости при некотором потенциале E_a^m . Действительно, с ростом анодного потенциала множитель $\exp(\beta nF/RT)$ растет, тогда, как степень заполнения $\Theta_{Red}(E)$ должна снижаться.

Если значения E_a^m и E^e достаточно различаются, то примерно при том же потенциале максимума можно ожидать появление пика и на анодной ветви вольтамперограммы, построенной по токам i . Отсюда следует, что в ходе анодной поляризации электрода должны одновременно выполняться два условия:

$$\frac{d\bar{i}}{dE}\Big|_{E_a^m} = 0, \quad (14a)$$

$$\frac{d\bar{i}}{dE}\Big|_{E_a^m} \approx 0. \quad (14б)$$

Отметим, что условие (14б) вовсе не отражает наличие экстремума на парциальной \bar{i}, E -кривой,

а лишь указывает, что в данном случае ток \bar{i} весьма слабо меняется с потенциалом.

Аналогичным образом резонно ожидать появления максимума на \bar{i}, E - и i, E -зависимостях, снятых при катодной поляризации электрода. Потенциал максимума E_c^m на вольтамперограмме теперь будет расположен отрицательнее E^e , соответственно:

$$\frac{d\bar{i}}{dE}\Big|_{E_c^m} = 0, \quad (15a)$$

$$\frac{d\bar{i}}{dE}\Big|_{E_c^m} \approx 0. \quad (15б)$$

Из соотношения (8) с учетом наличия максимумов тока на анодной и катодной вольтамперограммах, снятых в режиме ЛВА, следует:

$$d\Theta_{Ox} / dE\Big|_{E_a^m} = -d\Theta_{Red} / dE\Big|_{E_a^m}, \quad (16a)$$

$$d\Theta_{Ox} / dE\Big|_{E_c^m} = -d\Theta_{Red} / dE\Big|_{E_c^m}. \quad (16б)$$

Анодный процесс. Подставив (9) и (10) в (14a) и (14б) соответственно, получили с учетом (1):

$$\frac{d\Theta_{Ox}}{dE}\Big|_{E_a^m} + \left\{ \alpha \cdot \Theta_{Ox} \left[\frac{d\psi_{Ox}(\Theta_{Ox})}{d\Theta_{Ox}} \cdot \frac{d\Theta_{Ox}}{dE} - \frac{d\psi_{Red}(\Theta_{Red})}{d\Theta_{Red}} \cdot \frac{d\Theta_{Red}}{dE} \right] \right\} \Big|_{E_a^m} = \frac{\alpha nF}{RT} \Theta_{Ox} \Big|_{E_a^m} \quad (17)$$

$$\frac{d\Theta_{Red}}{dE}\Big|_{E_a^m} + \left\{ \beta \cdot \Theta_{Red} \left[\frac{d\psi_{Ox}(\Theta_{Ox})}{d\Theta_{Ox}} \cdot \frac{d\Theta_{Ox}}{dE} - \frac{d\psi_{Red}(\Theta_{Red})}{d\Theta_{Red}} \cdot \frac{d\Theta_{Red}}{dE} \right] \right\} \Big|_{E_a^m} = \frac{\beta nF}{RT} \Theta_{Red} \Big|_{E_a^m} \quad (18)$$

Обозначим для краткости: $\Theta_{Ox}(E)\Big|_{E_a^m} \equiv \Theta_{Ox}^{m,a}$; $\Theta_{Red}(E)\Big|_{E_a^m} \equiv \Theta_{Red}^{m,a}$. Заполнения поверхности реагентами при потенциале пика параметрически зависят от их объемных активностей a_{Ox} и a_{Red} , выбор которых отнюдь не является произвольным. Действи-

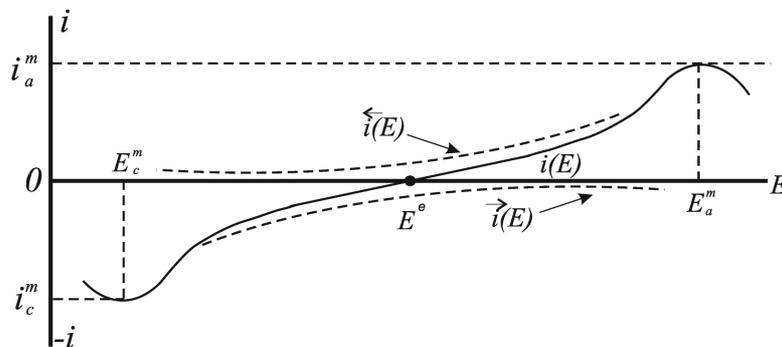


Рис. 1. Схема изменения результирующих и парциальных токов с потенциалом в условиях ЛВА

тельно, в условиях анодной поляризации электрода обязательно $\Theta_{Ox}^{m,a} > \Theta_{Ox}^e$, но $\Theta_{Red}^{m,a} < \Theta_{Red}^e$, откуда следует наличие еще одного, дополнительного, условия выявления максимума на i_a, E -зависимости: $\Theta_{Ox}^e < \Theta_{Red}^e$. Для модели ленгмюровской адсорбции оно принимает наиболее простой вид:

$$a_{Ox} B_{Ox}^0 / a_{Red} B_{Red}^0 < 1. \quad (19)$$

Выполнимость (19) обеспечивается тем обстоятельством, что обычно при течении реакции в анодном направлении $a_{Red} \gg a_{Ox}$, тогда как адсорбционная активность Ox и Red изначально считается сопоставимой. Однако в случае, когда адсорбционная активность Ox все же заметно выше, чем Red, то условие (19) нарушается, и характерный адсорбционный максимум тока на анодной вольтамперограмме вообще будет отсутствовать.

Умножим (17) на $\beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a}$, а (18) — на $\alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,a}$ и сложим. В итоге приходим к соотношению, справедливому лишь при потенциале максимума:

$$\frac{(d\Theta_{Ox} / dE) \Big|_{E_a^m}}{(d\Theta_{Red} / dE) \Big|_{E_a^m}} = -\frac{\alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,a}}{\beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a}}, \quad (20)$$

из которого, с привлечением (16а), следует:

$$\alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,a} = \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a}. \quad (21)$$

Сочетая (20) и (21), найдем из (17):

$$\begin{aligned} d\Theta_{Red}(E) / dE \Big|_{E_a^m} = \\ = -\beta \frac{nF}{RT} \Theta_{Red}^{m,a} / (1 + \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m), \end{aligned} \quad (22)$$

где $A_a^m = (d\psi_{Ox} / d\Theta_{Ox} + d\psi_{Red} / d\Theta_{Red}) \Big|_{E_a^m}$. Подставив (22) в (7б), получим формулу для амплитуды анодного пика:

$$i_a^m = q_{mon} \frac{nF}{RT} v \cdot \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} / (1 + \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m), \quad (23)$$

где $q_{mon} = nF\Gamma$ — заряд, отвечающий монослойному заполнению поверхности адсорбатом. Сочетание (9) с (23) приводит к выражению для потенциала пика:

$$\begin{aligned} E_a^m = \frac{RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,a}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,a})] + \\ + \frac{2,3RT}{\beta nF} \lg \left[\frac{\beta q_{mon} v}{kRT\Gamma B_{Ox}^\beta B_{Red}^{-\beta} (1 + \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m)} \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Из (23) и (24) следует, что $i_a^m \sim v$, а $E_a^m \sim \lg v$ лишь в случае, если значения $\Theta_{Ox}^{m,a}$ и $\Theta_{Red}^{m,a}$ не зависят от скорости сканирования потенциала. В этом можно убедиться, переписав условие (4в) применительно к E_a^m и учитывая, что при a_{Ox} и $a_{Red} = \text{const}$ значение Θ_{H_2O} остается постоянной величиной при любом

потенциале, в том числе и равновесном:

$$\Theta_{Ox}^{m,a} + \Theta_{Red}^{m,a} = 1 - \Theta_{H_2O}^e. \quad (25)$$

Подставив (21) в (25), получим

$$\Theta_{Ox}^{m,a} = \beta(1 - \Theta_{H_2O}^e), \quad (26a)$$

$$\Theta_{Red}^{m,a} = \alpha(1 - \Theta_{H_2O}^e), \quad (26б)$$

т. е. заполнения поверхности электрода реагентами при потенциале анодного пика действительно постоянны.

Характер изменения степени заполнения поверхности адсорбатом и скорости реакции с потенциалом для случая $\alpha = \beta = 1/2$ отражен на рис. 2.

Катодный процесс. Поскольку при катодной реакции $\Theta_{Ox}^e < \Theta_{Ox}^{m,c}$, а $\Theta_{Red}^e > \Theta_{Red}^{m,c}$, то условие выявления катодного максимума на i_c, E -зависимости теперь таково: $\Theta_{Ox}^e > \Theta_{Red}^e$, соответственно знак неравенства (19) будет противоположным. Заметим, что даже в случае $a_{Ox} \gg a_{Red}$ данное условие может оказаться невыполнимым, если $B_{Ox}^0 \ll B_{Red}^0$, т.е. адсорбция Ox-формы очень слабая; пик на катодной вольтамперограмме при этом вообще будет отсутствовать.

Для получения параметров пика исходными теперь являются формулы (15а) и (15б). Подставив в них выражения (9) и (10) для парциальных токов и проведя ряд преобразований, приходим к соотношению, аналогичному (21). Опуская детали последующих преобразований, получим в конечном итоге:

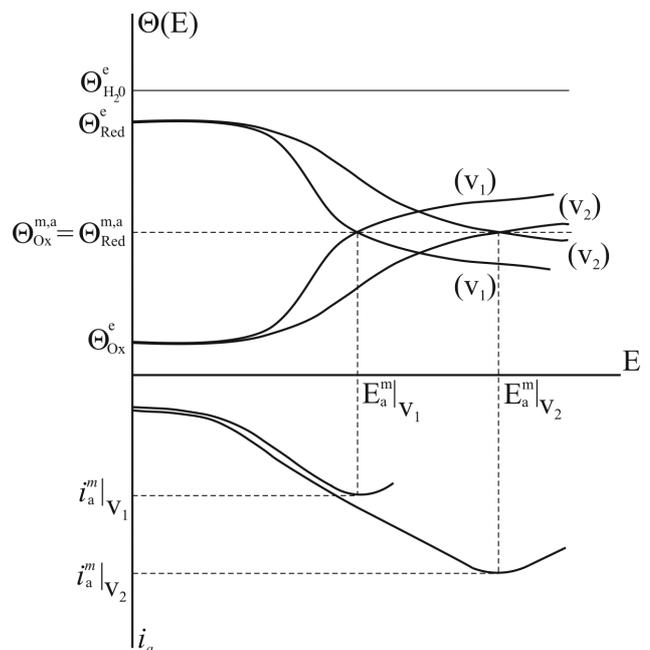


Рис. 2. Схема влияния v на заполнение поверхности электрода реагентами, ток и потенциал анодного пика для случая, когда $\alpha = \beta = 1/2$, а $v_2 > v_1$

$$|i_c^m| = q_{mon} \frac{nF}{RT} v \cdot \alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,c} / (1 + \alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,c} \cdot A_c^m) \quad (27)$$

$$E_c^m = \frac{RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,c}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,c})] - \frac{2,3RT}{\alpha nF} \lg \left[\frac{\alpha q_{mon} v}{\bar{k} RT \Gamma B_{Ox}^{-\alpha} B_{Red}^{\alpha} (1 + \alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,c} \cdot A_c^m)} \right] \quad (28)$$

При записи (27) и (28) использованы следующие обозначения: $\Theta_{Ox}(E)|_{E_c^m} = \Theta_{Ox}^{m,c}$; $\Theta_{Red}(E)|_{E_c^m} = \Theta_{Red}^{m,c}$; $A_c^m = (d\psi_{Ox}/d\Theta_{Ox} + d\psi_{Red}/d\Theta_{Red})|_{E_c^m}$.

Степени заполнения поверхности реагентами при потенциале катодного пика $\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Theta_{Red}^{m,c}$ связаны между собой соотношениями типа (21) и (25), а значит, не зависят от v . Последнее позволяет считать, что и в случае катодной OX, Red-реакции, осложненной адсорбцией, критериальные соотношения ЛВА остаются инвариантны к типу изотермы.

**СТАДИЯ ПЕРЕХОДА ЗАРЯДА
КВАЗИРАВНОВЕСНА**

Вновь обратимся к формулам (9) и (10) для парциальных токов стадии II, но примем во внимание, что теперь $\bar{i} \approx \bar{i}$. Отсюда сразу следует:

$$\frac{\Theta_{Ox}(E)}{\Theta_{Red}(E)} = \frac{\bar{k} B_{Ox}^0}{\bar{k} B_{Red}^0} \times \exp\left\{-[\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red})]\right\} \exp\left\{\frac{nF}{RT} E\right\} \quad (29)$$

Дифференцируя (29) по потенциалу и привлекая соотношение (8), которое выполняется в данном случае, приходим к базовой формуле:

$$\frac{d\Theta_{Ox}(E)}{dE} = \frac{nF}{RT} \frac{\Theta_{Ox}(E)}{1 + \frac{\Theta_{Ox}(E)}{\Theta_{Red}(E)} + A \cdot \Theta_{Ox}(E)}, \quad (30)$$

где $A = (d\psi_{Ox}/d\Theta_{Ox} + d\psi_{Red}/d\Theta_{Red})$.

Анодный процесс. Из (7а) с учетом (30) сразу получим:

$$i_a(E) = q_{mon} v \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\Theta_{Ox}(E)}{1 + \frac{\Theta_{Ox}(E)}{\Theta_{Red}(E)} + \Theta_{Ox}(E) \cdot A} \quad (31)$$

Если предположение о наличии максимума на i_a, E -зависимости справедливо, то $(di_a/dE)|_{E_a^m} = 0$. Данное условие при подстановке (31) приводит к соотношению:

$$\Theta_{Ox}(E)|_{E_a^m} \approx \Theta_{Red}(E)|_{E_a^m}, \quad (32)$$

совпадающему с (21), если $\alpha = \beta = 1/2$. При этом (31) приобретает окончательный вид:

$$i_a^m = q_{mon} v \frac{nF}{RT} \cdot \Theta_{Red}^{m,a} / (2 + \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m), \quad (33)$$

а формула (29) может быть преобразована следующим образом:

$$E_a^m = \frac{2,3RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,a}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,a})] - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\bar{k} B_{Ox}}{\bar{k} B_{Red}} \quad (34)$$

Поскольку равенство (25) остается справедливым, то из него с учетом (32) следует:

$$\Theta_{Ox}^{m,a} = \Theta_{Red}^{m,a} = \frac{1}{2} (1 - \Theta_{H_2O}^e). \quad (35)$$

Катодный процесс. Плотность катодного тока $i_c(E)$ определяется теми же соотношениями (7а) и (7б), меняется лишь знак производных $d\Theta_{Ox}/dE$ и $d\Theta_{Red}/dE$. В итоге формулы (33) и (34) остаются справедливыми и для параметров катодного тока:

$$|i_c^m| = q_{mon} v \frac{nF}{RT} \cdot \Theta_{Ox}^{m,c} / (2 + \Theta_{Ox}^{m,c} \cdot A_c^m) \quad (36)$$

$$E_c^m = \frac{2,3RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,c}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,c})] - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\bar{k} B_{Ox}^0}{\bar{k} B_{Red}^0}, \quad (37)$$

а заполнения $\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Theta_{Red}^{m,c}$ также связаны формулой типа (35).

Отсутствие влияния v как на $\Theta_{Ox}^{m,a}$, $\Theta_{Red}^{m,a}$, так и $\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Theta_{Red}^{m,c}$ означает, что и при обратимом протекании стадии разряда/ионизации, осложненной адсорбцией реагентов, значения $i_a^m \sim v$, $i_c^m \sim v$, однако теперь положение пика не зависит от скорости сканирования потенциала.

Формулы (23), (24), а также (33), (34) — для параметров анодного пика, как и формулы (27), (28) и (36), (37) — для катодного являются наиболее общими. При $\psi_{Ox} = 0$ и $\psi_{Red} = 0$, а, значит, и $A_a^m = A_c^m = 0$, они характеризуют высоту и положение пика на вольтамперограмме в рамках наиболее простой модели ленгмюровской адсорбции. В этом случае, приняв упрощенное условие $\alpha = \beta = 1/2$, можно оценить и поверхностную концентрацию адсорбата при потенциале соответствующего пика:

$$\Gamma_{Ox}^{m,a} = \Gamma_{Red}^{m,a} = \frac{2RT}{(nF)^2} \left(\frac{di_a^m}{dv} \right) \quad (38a)$$

$$\Gamma_{Ox}^{m,c} = \Gamma_{Red}^{m,c} = \frac{2RT}{(nF)^2} \left(\frac{d|i_c^m|}{dv} \right). \quad (38б)$$

Более точный расчет значений Γ_{Ox}^m и Γ_{Red}^m требует знания Γ , а также конкретизации вида зависимо-

Таблица 1. Влияние скорости сканирования потенциала на амплитуду и потенциал пика при $a_{Ox} = const$ и $a_{Red} = const$

Критерий	реакция необратима		реакция квазиравновесна	
	ан.	кат.	ан.	кат.
$\frac{d \lg i^m }{d \lg v}$	1	1	1	1
$\frac{dE^m}{d \lg v}, B$	$\frac{2,3RT}{\beta nF}$	$-\frac{2,3RT}{\alpha nF}$	0	0

стей $\psi_{Ox}(\Theta_{Ox})$ и $\psi_{Red}(\Theta_{Red})$. Следует также учитывать, что по формулам (38а) и (38б) можно найти суммарную величину $\Gamma - \Gamma_{H_2O}^e = \Gamma_{Ox}^e + \Gamma_{Red}^e$, т.е. суммарную равновесную поверхностную концентрацию Ох- и Red-форм.

ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЛВА ДЛЯ ОХ, RED-РЕАКЦИИ С СОАДСОРБЦИЕЙ РЕАГЕНТОВ

Влияние v на параметры пика задается полученными выше формулами, учитывающими степень обратимости электрохимической стадии и направление сканирования потенциала; найденные из них критерии сведены в табл. 1.

Видно, что степень обратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена по уровню воздействия v на потенциал пика, но не по влиянию скорости сканирования на пиковый ток.

Характер концентрационной зависимости параметров пика рассмотрим на примере анодной реакции. Привлекая (23) и (33), используя (26а) и (26б), а также условие $\beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m \ll 1$, получим, что вне зависимости от степени кинетической обратимости электрохимической стадии:

$$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg a_{Red}} \Big|_{a_{Ox}, v} = \frac{d \lg \Theta_{Red}^{m,a}}{d \lg a_{Red}} = -\frac{a_{Red}}{(1 - \Theta_{H_2O}^e)} \cdot \frac{d \Theta_{H_2O}^e}{da_{Red}} \quad (39)$$

Влияние активности Red на E_a^m оценивали, опираясь на (24) и (34):

$$\frac{dE_a^m}{d \lg a_{Red}} \Big|_{a_{Ox}, v} = -\frac{2,3RT}{nF} a_{Red} \frac{d \Theta_{H_2O}^e}{da_{Red}} \times \left\{ \begin{aligned} &\left(\beta \frac{d \psi_{Ox}}{d \Theta_{Ox}} - \alpha \frac{d \psi_{Red}}{d \Theta_{Red}} \right) \Big|_{E_a^m} \quad (\text{необр.}) \\ &\left(\frac{d \psi_{Ox}}{d \Theta_{Ox}} - \frac{d \psi_{Red}}{d \Theta_{Red}} \right) \Big|_{E_a^m} \quad (\text{квазиравн.}) \end{aligned} \right. \quad (40)$$

Полученные формулы применимы и для катодной реакции, но требуют формальной замены: $\Theta_{Red}^{m,a} \rightarrow \Theta_{Ox}^{m,c}$; $E_a^m \rightarrow -E_c^m$; $i_a^m \rightarrow |i_c^m|$, а подстановка a_{Ox} в (39) и (40) вместо a_{Red} приводит к выражениям, отражающим влияние активности Ох-формы.

Совместное использование условий (5а) и (5б) позволяет найти $\Theta_{H_2O}^e$:

$$\Theta_{H_2O}^e = \left[1 + \frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}} \times \exp \left\{ -\frac{[\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox}^e) + z_{Ox} F \psi_{OHP}]}{RT} \right\} \right]^{-1} + \left[\frac{a_{Red}}{a_{H_2O}} \exp \left\{ -\frac{[\Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red}^e) + z_{Red} F \psi_{OHP}]}{RT} \right\} \right]^{-1} \quad (41)$$

откуда следует, что $d \Theta_{H_2O}^e / da_{Red} > 0$ и $d \Theta_{H_2O}^e / da_{Ox} > 0$.

Диагностические критерии ЛВА, найденные из (39) и (40) с учетом (41), приведены в табл. 2.

Видно, что с ростом концентрации любого из участников реакции ток в пике вольтамперограммы увеличивается, причем независимо от направления сканирования потенциала, степени обратимости электрохимической стадии и модели адсорбционных взаимодействий. Более специфичным является изменение потенциала пика: с ростом как a_{Red} , так и a_{Ox} он облагораживается в анодной реакции и разлагается в катодной, если влияние поверхностной концентрации Ох на ψ_{Ox} выражено резче, чем Red на ψ_{Red} . Последнее имеет место, к примеру, в рамках темкинской модели адсорбции, когда $\psi_{Ox} = f_{Ox} \cdot \Theta_{Ox}$ и $\psi_{Red} = f_{Red} \cdot \Theta_{Red}$, но при этом $f_{Ox} > f_{Red}$.

Показательно, что если независимость E^m от a_{Ox} или a_{Red} еще не может служить критерием адсорбционной модели, реализуемой в ходе Ох, Red-реакции, то уже сам факт изменения потенциала

Таблица 2. Влияние активностей Ох- и Red-форм на параметры пика при $v = \text{const}$

Критерий	Модель адсорбционных взаимодействий			
	ленгмюровская		неленгмюровская	
	$\left(\psi = 0; \frac{d\psi}{d\Theta} = 0\right)$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} > \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} = \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} < \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$
$\left. \frac{d \lg i^m}{d \lg a_{\text{Red}}} \right _{a_{\text{Ox}}}; \left. \frac{d \lg i^m}{d \lg a_{\text{Ox}}} \right _{a_{\text{Red}}}$	>0	>0	>0	>0
$\left. \frac{d \lg E_a^m}{d \lg a_{\text{Red}}} \right _{a_{\text{Ox}}}; \left. \frac{d \lg E_a^m}{d \lg a_{\text{Ox}}} \right _{a_{\text{Red}}}$	0	>0	0	<0
$\left. \frac{d \lg E_c^m}{d \lg a_{\text{Red}}} \right _{a_{\text{Ox}}}; \left. \frac{d \lg E_c^m}{d \lg a_{\text{Ox}}} \right _{a_{\text{Red}}}$	0	<0	0	>0

пика с концентрацией указывает на неленгмюровский характер адсорбции хотя бы одного из реагентов.

В заключение отметим, что все полученные результаты могут быть использованы и в случае, если на поверхности электрода присутствуют и иные частицы (анионы и катионы фонового электролита, ПАВ и т.д.), которые, однако, не принимают непосредственного участия в электрохимической стадии. В этом случае условие (4в) принимает вид:

$$\Theta_{\text{Ox}} + \Theta_{\text{Red}} + \Theta_{\text{H}_2\text{O}} + \sum \Theta_k = 1, \quad (42)$$

а применимость найденных уравнений для параметров пика обеспечивается заменой $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^e$ в формулах (25), (26) и (35) на сумму $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^e + \sum \Theta_k^e$; последняя характеристика также находится по (42).

ВЫВОДЫ

Основные критериальные соотношения метода линейной вольтамперометрии Ох, Red-процесса, осложненного недиссоциативной соадсорбцией реагента и продукта (либо интермедиата), инвариантны к реализуемому типу адсорбционной изотермы, т.е. к природе межчастичных взаимодействий.

Степень необратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена по величине наклона линейной E^m , $\lg v$ -зависимости, но не из зависимости i^m от v .

В рамках феноменологической модели процесса, когда в заместительной адсорбции Ох- или Red-форм принимает участие одинаковое число молекул воды либо иных, электрохимически индифферентных поверхностно-активных частиц, найденные теоретически степени заполнения поверхности электрода при потенциале максимума тока Θ_{Ox}^m и Θ_{Red}^m очень близки (необратимая Ох, Red-реакция) или совпадают (квазиравновесный электродный процесс).

Увеличение активности как Ох-, так и Red-формы в растворе (при $v = \text{const}$) приводит к росту пикового тока i^m вне зависимости от выбора изотермы адсорбции, степени обратимости электрохимической стадии и направления сканирования потенциала.

Потенциал пика E^m не зависит от объемных концентраций участников реакции лишь при их ленгмюровской адсорбции, либо неленгмюровской, но с однотипной зависимостью стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции $\Delta G^\circ(\Theta)$ от заполнения поверхности по Ох и Red.

Изменение E^m с a_{Ox} или a_{Red} отражает наличие заметных различий в моделях адсорбционного накопления реагентов, причем направление смещения потенциала пика позволяет судить, адсорбция которого из них более выражена.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, проект 08-03-0194а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Введенский А. В., Карташова Т. В., Бобринская Е. В.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 12. С. 1473.
2. *Barnartt S.* // J. Electrochem. Soc. 1952. V. 99. P. 549.
3. *Srinivasan S., Gileadi E.* // Electrochim. Acta. 1966. V. 11. P. 321.
4. *Wopschall R., Shain I.* // J. Anal. Chem. 1967. V. 39. P. 1541.
5. *Майрановский С. Г.* Кинетические и каталитические волны в полярографии. М.: Наука, 1966. 288 с.
6. *Bockris J. O' M, Khan S. U. M.* Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach, N.-Y., London: Plenum press, 1993. 1014 p.
7. *Bard A. J., Faulkner L. R.* Electrochemical Methods: Fundamental and Applications, N.-Y., Chichester, Brisbane, Toronto: J. Wiley and Sons, 2001. 833 p.
8. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications* / Ed. by F. Scholz. Berlin, Heidelberg. Springer-Verlag. 2002.
9. *Galus Z.* Fundamental of Electrochemical Analysis, N.-Y., London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore. Ellis Horwood. 1994.
10. *Gileadi E., Conway B. E.* Modern Aspects of Electrochemistry. No. 3 / Ed. by J. O' M. Bockris and B. E. Conway. London, Butterworths, 1964.
11. *Wang J.* Analytical Electrochemistry. N.-Y., Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. J. Wiley and Sons, 2001.
12. *Laviron E.* // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 52. P. 355.
13. *Laviron E.* // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 63. P. 245.
14. *Laviron E.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 382. P. 111.

Бобринская Елена Валерьевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

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

Кращенко Татьяна Геннадьевна — аспирант, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Bobrinskya Elena V. — PhD (chemistry sciences), lecturer of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Krashchenko Tatyana G. — post-graduate student, physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И УРОВНЯ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ НА СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА

© 2011 Б. Ж. Джангуразов, Г. В. Козлов, Е. Н. Овчаренко, А. К. Микитаев

ООО «ТД ПолиХимГрупп», Москва, Россия

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14.03.2011 г.

Аннотация. Выполнен анализ факторов, влияющих на степень усиления нанокomпозитов полимер/органоглина. Этот анализ позволяет ранжировать указанные факторы по степени их важности и дает возможность теоретического предсказания максимальной степени усиления.

Ключевые слова: нанокomпозит, органоглина, диспергирование, межфазная адгезия, характеристическое отношение, усиление.

ВВЕДЕНИЕ

Слоевые силикаты, в частности, Na^+ -монтмориллонит (природная глина) являются перспективными природными материалами для использования в качестве нанонаполнителей при получении полимерных нанокomпозитов [1, 2]. Как правило, введение небольших количеств органоглины (до 10 масс %) в полимерную матрицу приводит к существенному повышению модуля упругости получаемых таким образом нанокomпозитов. Хотя в настоящее время существуют теоретические модели для описания изменения модуля упругости нанокomпозитов, наполненных органоглиной, основанные на понятии так называемой «эффективной частицы» [3], но эти модели не учитывают ряда факторов, наиболее важных при теоретическом описании многофазных полимерных систем и в первую очередь уровня межфазной адгезии. Последний из указанных факторов приобретает особое значение в силу обнаружения эффекта наноадгезии, который предполагает наличие гораздо более высокого уровня межфазной адгезии в полимерных нанокomпозитах по сравнению с традиционными композитами, наполненными частицами (волокнами) микронных размеров [4]. Поэтому целью настоящей работы является теоретическое исследование повышения модуля упругости нанокomпозитов полимер/органоглина как функции степени диспергирования органоглины и уровня межфаз-

ной адгезии нанонаполнитель-полимерная матрица.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), имеющий показатель текучести расплава ~ 1 г/10 мин и плотность 960 кг/м^3 . В качестве нанонаполнителя использован слоевой силикат монтмориллонит марки Cloisite 15A (ММТ). ПЭВП, привитый малеиновым ангидридом (ПЭВП-МА), применялся как связующий агент для усиления взаимодействия полимер-органоглина. Условные обозначения исследуемых нанокomпозитов, содержание ММТ и ПЭВП-МА приведены в табл. 1 [5].

Все составы нанокomпозитов были получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Haake TW100 с профилем температур 380, 390, 400 и 410 К для зон 1—4. Затем нанокomпозиты гранулировались и из гранул получали пленки толщиной 0,5 мм для изготовления образцов для механических испытаний [5].

Испытания на одноосное растяжение выполнены на приборе Rheometric Scientific Instrument (RSA III) при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [5].

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Siemens D500 в интервале углов сканирования $2\theta=2\text{—}70^\circ$. Для исследования сте-

Таблица 1. Структурные и механические характеристики нанокompозитов ПЭВП/ММТ

Условное обозначение образца	Тип структуры органоглины	Содержание ММТ, масс %	Содержание ПЭВП-МА, масс %	E_n , ГПа	b
A	—	—	—	0,58	—
B	—	—	1,0	0,46	—
C	интеркалированная	1,0	—	0,50	-0,85
D	интеркалированная	2,5	—	0,65	0,72
E	интеркалированная	5,0	—	0,80	1,41
F	эсфолированная	1,0	1,0	1,40	12,80
G	интеркалированная	2,5	2,5	1,10	6,07
H	интеркалированная	5,0	5,0	0,89	2,40
I	интеркалированная	2,5	5,0	1,30	7,11

пени диспергирования органоглины использованы образцы толщиной 1 мм [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от многих минеральных наполнителей, используемых при производстве пластмасс (тальк, слюда и т.п.), органоглины, в частности, монтмориллонит, способны расслаиваться и диспергироваться в отдельные пластины толщиной примерно 1 нм [1]. Пачки пластин монтмориллонита, не разделяющиеся после введения в полимер, часто называют тактоидами. Термин «интеркаляция» описывает случай, когда небольшие количества полимера проникают в галереи между пластинами силиката, что вызывает разделение этих пластин на величину $\sim 2-3$ нм. Эсфолиация или расслоение происходит при расстоянии между пластинами (в рентгеноструктурном анализе это расстояние принято называть межслоевым интервалом d_{001}) порядка 8—10 нм. Хорошо расслоенный и диспергированный нанокompозит включает отдельные пластины органоглины, однородно распределенные в полимерной матрице [1]. Соответственно авторы [2] предложили два уравнения для теоретической оценки степени усиления нанокompозитов полимер/органоглина E_n/E_m :

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 (1,955 \varphi_n b)^{1,7} \quad (1)$$

для интеркалированной органоглины и

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 (2,910 \varphi_n b)^{1,7} \quad (2)$$

для эсфолированной, где φ_n — объемное содержание органоглины, b — параметр, описывающий уровень межфазной адгезии и определяемый из уравнения [2]:

$$\alpha_n = \alpha_n^{cm} - b(\alpha_n^{cm} - \alpha_n^T), \quad (3)$$

где α_n , α_n^{cm} и α_n^T — коэффициенты теплового расширения нанокompозита, полученные экспериментально и рассчитанные согласно правилу смесей и уравнению Тернера, соответственно. В настоящей работе в качестве первого приближения объемное содержание нанонаполнителя принято равным массовому.

Как показали данные рентгеноструктурного анализа [5], для всех исследуемых нанокompозитов, за исключением образца F, наблюдались четко выраженные пики в области углов сканирования $2\theta=2-3^\circ$. Это означает, что все образцы, за исключением образца F, обладают интеркалированной структурой органоглины с межслоевым интервалом порядка 4—5 нм, тогда как образец F обладает эсфолированной структурой органоглины. Далее уравнение (2) было использовано для оценки параметра в случае образца F и уравнение (1) — для оценки этого же параметра в случае остальных образцов нанокompозитов. Полученные указанным образом значения b приведены в табл. 1. Как и

следовало ожидать, наименьшие значения b получены для образцов, не имеющих совмещающего агента (ПЭВП, привитого малеиновым ангидридом, ПЭВП-МА) и наибольшие — для образцов с указанным агентом. Отметим, что наибольшая величина b получена для образца F, содержащего всего 1 масс % ММТ и ПЭВП-МА, но обладающего эсфолированной структурой органоглины. Увеличение содержания ММТ до 5 масс % приводит к существенному снижению уровня межфазной адгезии — уменьшению b от 12,8 до 2,40. Увеличение содержания ПЭВП-МА до 5 масс % также не дает положительного эффекта (образец Н). Таким образом, следует предположить, что положительный эффект достигается не просто увеличением содержания совмещающего агента, а правильным выбором соотношения концентраций органоглина-совмещающий агент. При этом для образца F с эсфолированной структурой органоглины это соотношение близко к 1 : 1, а для образца I, имеющего сравнимые характеристики, но интеркалированную структуру органоглины, это отношение уже близко к 1 : 2 (см. табл. 1).

Отметим, что абсолютная величина b дает достаточно четкую качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, отрицательные значения b указывают на отсутствие межфазной адгезии полимер-органоглина, $b = 1$ означает совершенную (по Кернеру) адгезию и $b > 1$ предполагает наличие эффекта наноадгезии [2, 4]. Данные табл. 1 показали явное снижение уровня межфазной адгезии по мере роста содержания органоглины, что обусловлено сильным влиянием агрегации пластин монтмориллонита [1].

На рис. 1 приведена зависимость степени усиления E_n/E_m от уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b , в форме $E_n/E_m(b^{1/2})$. Такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линеаризации. Аналитически эту зависимость можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,6b^{1/2}. \quad (4)$$

Зависимость E_n/E_m от b дает четкое представление о влиянии уровня межфазной адгезии на степень усиления нанокompозитов полимер/органоглина. Так, для $b < 0$ (образец С) $E_n/E_m < 1$, т.е. при отсутствии межфазной адгезии модуль упругости нанокompозита ниже модуля матричного полимера [6]. Достижение совершенной адгезии ($b = 1$) позволяет получить величину $E_n/E_m \approx 1,56$,

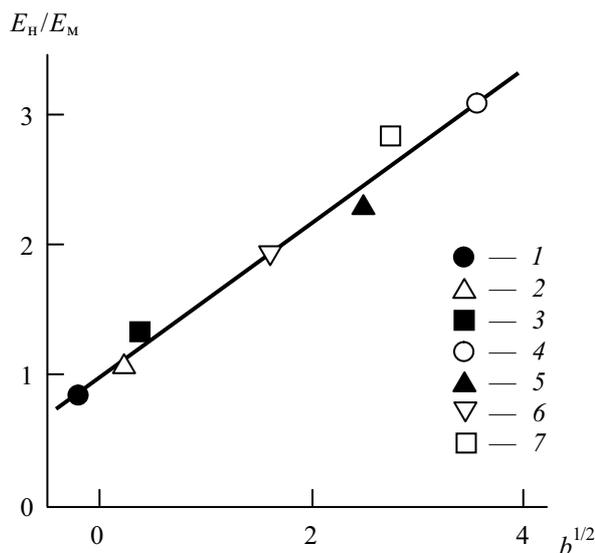


Рис. 1. Зависимость степени усиления E_n/E_m от параметра b для образцов нанокompозитов ПЭВП/ММТ С (1), D (2), E (3), F (4), G (5), H (6) и I (7)

что близко к данным для образцов E и H, а реализация эффекта наноадгезии ($b = 6,07—12,8$) позволяет получить величины E_n/E_m в интервале 2,40—3,05.

Сравним предложенную трактовку с моделью, данной в работе [7]. Авторы [7] рассмотрели три основных случая зависимости степени усиления E_k/E_m (где E_k и E_m — модули упругости композита и матричного полимера, соответственно) от объемного содержания наполнителя φ_n . Они показали, что существуют следующие основные типы зависимостей $E_k/E_m(\varphi_n)$:

идеальная (совершенная) адгезия между наполнителем и полимерной матрицей, описываемая уравнением Кернера, которая может быть аппроксимирована следующим соотношением:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 11,6\varphi_n - 44,4\varphi_n^2 + 96,3\varphi_n^3; \quad (5)$$

нулевая адгезионная прочность при большом коэффициенте трения между наполнителем и полимерной матрицей, которая описывается уравнением:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + \varphi_n; \quad (6)$$

полное отсутствие взаимодействия (адгезии) и идеальное проскальзывание между наполнителем и полимерной матрицей, когда модуль упругости композита практически определяется поперечным сечением полимера и связан со степенью наполнения уравнением:

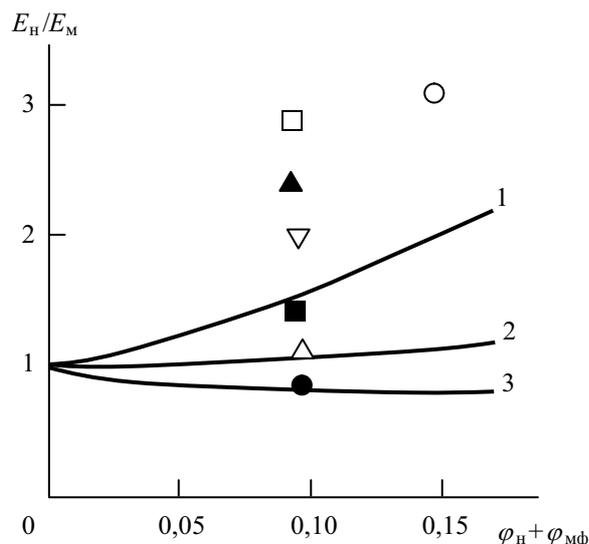


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (точки) и рассчитанных согласно уравнениям (5) (1), (6) (2) и (7) (3) зависимостей степени усиления E_n/E_m от суммы содержания нанонаполнителя и межфазных областей ($\varphi_n + \varphi_{mf}$) для нанокompозитов ПЭВП/ММТ. Обозначения экспериментальных точек те же, что и на рис. 1.

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 - \varphi_n^{2/3} \quad (7)$$

На рис. 2 сплошными кривыми показан расчет степени усиления E_n/E_m как функции суммарной доли нанонаполнителя и межфазных областей ($\varphi_n + \varphi_{mf}$), поскольку именно эти элементы структуры нанокompозита являются армирующими компонентами [1, 2]. Указанная сумма определена следующим образом [2]:

$$\varphi_n + \varphi_{mf} = 1,955 \varphi_n b \quad (8)$$

для интеркалированной органоглины и

$$\varphi_n + \varphi_{mf} = 2,910 \varphi_n b \quad (9)$$

для эсфолированной.

Как можно видеть, экспериментальные данные для образца С ($b = -0,85$) совпадают с расчетом по уравнению (7) (отсутствие межфазной адгезии), для образца D ($b = 0,72$) — с расчетом по уравнению (6) (сильное трение между полимерной матрицей и нанонаполнителем), для образцов Е и Н ($b = 1,41$ и $2,40$, соответственно) — с расчетом по уравнению (5) (совершенная адгезия), а для образцов F, G и I ($b = 12,8$, $6,07$ и $7,11$, соответственно, что означает реализацию эффекта наноадгезии) экспериментальные данные расположены существенно выше кривой 1, рассчитанной по уравнению (5), что и следовало ожидать. Таким образом, предложенная в настоящей работе трактовка полностью согласуется с моделью [7].

Теперь, используя полученные результаты, можно выделить основные факторы, влияющие на степень усиления нанокompозитов полимер/органоглина. Наиболее важным фактором следует считать степень диспергирования органоглины. Из данных табл. 1 следует, что 1 масс % эсфолированной органоглины дает степень усиления в $\sim 1,5$ раза выше, чем 5 масс % интеркалированной. Отметим, что этот фактор является специфическим для органоглин. Вторым по важности и общим для всех композитов (нанокompозитов) является уровень межфазной адгезии, характеризуемый параметром b . Следует ожидать, что указанные выше факторы взаимосвязаны между собой. Далее следует выбор правильного соотношения органоглина-совмещающий агент (сравните данные для образцов Н и I в табл. 1). Увеличение содержания нанонаполнителя дает скорее отрицательный эффект, чем положительный (увеличение содержания органоглины от 1 до 5 масс % приводит к снижению E_n от 1,40 до 0,89 ГПа (см. табл. 1).

Однако увеличение содержания органоглины может дать решающий положительный эффект, если достаточно большие ее количества (порядка 5—10 масс. %) будут иметь эсфолированную структуру. Так, для нанокompозитов на основе ПЭВП при введении 5 масс % эсфолированной органоглины и, как следствие, реализации эффекта наноадгезии ($b = 10$) может быть получена степень усиления $E_n/E_m = 20,8$ и модуль упругости $E_n = 9,6$ ГПа, что показал расчет согласно уравнению (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная трактовка позволяет проанализировать факторы, влияющие на степень усиления нанокompозитов полимер/органоглина. Ее результаты качественно и количественно согласуются с моделью Тугова и Шаулова. Применение предложенной трактовки позволило выявить основные факторы, влияющие на степень усиления нанокompозитов полимер/органоглина, расположить их по степени важности и прогнозировать теоретически достижимую степень усиления. Этот прогноз продемонстрировал, что возможности нанокompозитов полимер/органоглина реализованы далеко не полностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маламатов А. X., Козлов Г. В., Микитаев М. А. Механизмы упрочнения полимерных нанокompозитов. М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. 240 с.

2. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 319 p.

3. Sheng N., Boyce M. C., Parks D. M., et al. // Polymer. 2004. V. 45. № 2. P. 487.

4. Козлов Г. В., Буря А. И., Яновский Ю. Г. и др. // Нанотехника. 2008. № 1. С. 81.

5. Ranade A., Nayak K., Fairbrother D., et al. // Polymer. 2005. V. 46. № 21. P. 7323.

6. Кнунянц Н. Н., Ляпунова М. А., Маневич Л. И. и др. // Механика композитных материалов. 1986. № 2. С. 231.

7. Тузов И. И., Шаулов А. Ю. // Высокомолек. соедин. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 527.

Джангуразов Борис Жуашевич — к.э.н., с.н.с. ООО «ТД ПолиХимГрупп»; тел.: (495) 5041739, e-mail: mikitaev@mail.ru

Dzhangurazov Boris Zh. — PhD (Economic sciences), senior scientific employee, ООО «TD PolyChemGroup»; tel.: (495) 5041739, e-mail: mikitaev@mail.ru

Козлов Георгий Владимирович — с.н.с., УНИИД Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова; тел.: (8662) 424144, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Kozlov Georgii V. — senior scientific employee, UNIID of the Berbekov Kabardino-Balkarian State University; tel.: (8662) 424144, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Овчаренко Елена Николаевна — к.х.н., с.н.с., Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; тел.: (495) 9397365, e-mail: ollen@chph.ras.ru

Ovcharenko Elena N. — PhD (chemistry science), senior scientific employee, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS; tel.: (495) 9397365, e-mail: ollen@chph.ras.ru

Микитаев Абдулах Казбулатович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова; тел.: (495) 9789737, e-mail: mikitaev@mail.ru

Mikitaev Abdulakh K. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of a faculty of High-molecular Compounds of the Berbekov Kabardino-Balkarian State University; tel.: (495) 9789737, e-mail: mikitaev@mail.ru

РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА, ОСЛОЖНЕННОЕ КОНКУРЕНТНОЙ АДСОРБЦИЕЙ АНИОНОВ И АКТИВАЦИЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

© 2011 И. Д. Зарцын, Д. О. Федянин

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

Поступила в редакцию 24.06.2011 г.

Аннотация. Растворение металлов подгруппы железа, осложненное конкурентной адсорбцией анионов и активацией анодного процесса кислородсодержащими окислителями, описано с помощью метода кинетических диаграмм. Анодный процесс на железе представлен механизмом Бокриса, а также параллельно протекающими реакциями с участием анионов. Взаимосвязь реакций ионизации металла и восстановления кислородсодержащего окислителя обусловлена наличием общих промежуточных поверхностных ионов гидроксила. Получены уравнения анодных поляризационных кривых и определены порядки реакций по компонентам электролита. Показано, что активация поверхности электрода в процессе восстановления окислителя не меняет форму поляризационной кривой, но приводит к ее смещению в область отрицательных потенциалов и больших токов. Влияние состава раствора на активирующее действие окислителя представлено как следствие нейтрализации поверхностных гидроксил-ионов, а также их вытеснения с поверхности анионами электролита.

Ключевые слова: конкурентная адсорбция, кислородсодержащие окислители, метод кинетических диаграмм.

ВВЕДЕНИЕ

Растворение металла обычно представляет собой совокупность последовательных и параллельных стадий. В этих стадиях могут принимать участие различные анионы [1]. Причем каждый анион может оказывать как активирующее, так и ингибирующее действие на процесс ионизации металла. Новый аспект влияния состава раствора на кинетику ионизации появляется в том случае, когда электродные реакции сопряжены за счет общих поверхностных частиц [2]. Например, сопряжение анодных и катодных реакций реализуется в присутствии в растворе кислородсодержащих окислителей [3]. В процессе их восстановления образуются ионы гидроксила, активирующие ионизацию металла [4]. Наличие общих промежуточных частиц для различных электродных реакций можно трактовать как химическое сопряжение [2]. Эти анодно-активные частицы конкурируют с компонентами электролита за места на поверхности электрода и участвуют в процессе анодного растворения металла, что приводит к зависимости скорости анодного процесса от состава электролита. Действительно, изменение концентрации

анионов и pH раствора могут значительно влиять на активирующее действие кислородсодержащих окислителей, а иногда и полностью его подавлять [3—5]. При объяснении данного явления можно исходить из влияния строения двойного электрического слоя на скорость электрохимических реакций, используя уравнения равновесной электростатической адсорбции компонентов электролита [5]. Однако поверхностная концентрация анионов, скорее всего, определяется: скоростями их адсорбции, десорбции, а также расходом их в процессе растворения. Если считать, что анодно-активные частицы расположены на внутренней плоскости Гельмгольца, то их адсорбция должна быть обусловлена специфическим адсорбционно-химическим взаимодействием с поверхностью электрода. Поэтому представлений о равновесной электростатической адсорбции недостаточно для описания этих явлений.

Целью данной работы является построение кинетической модели растворения металла подгруппы железа, осложненного конкурентной адсорбцией анионов и ионов гидроксила, а также активацией кислородсодержащими окислителями.

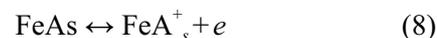
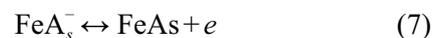
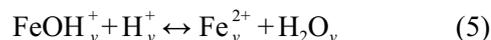
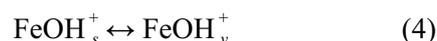
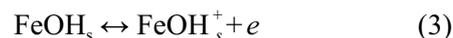
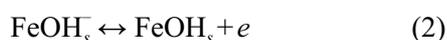
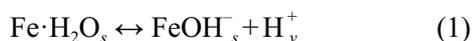
КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В основу модели положены представления о конкурентной адсорбции компонентов электролита. При этом полагали, что изменения в строении двойного электрического слоя не оказывают определяющего влияния на исследуемые закономерности. Экспериментальную основу составили следующие факты [3—5]: анионы электролита (Cl^- , SO_4^{2-}) могут как ускорять, так и замедлять ионизацию металла; порядок реакции относительно концентрации анионов, как правило, нецелочисленный; введение в раствор кислородсодержащих окислителей приводит к резкому (на несколько порядков) увеличению скорости анодного растворения. В исследуемой области потенциалов (вблизи потенциала коррозии) кислородсодержащие окислители восстанавливаются в предельном диффузионном режиме. Увеличение концентрации анионов (Cl^- , SO_4^{2-} -ионы) приводит к подавлению активирующего действия кислородсодержащих окислителей. Активация наблюдается в определенном интервале кислотности раствора. Сделаем следующие допущения: система находится в стационарном состоянии; адсорбированные на поверхности электрода частицы не взаимодействуют друг с другом; энергия адсорбции постоянна при изменении доли занятой поверхности; скорости всех элементарных стадий описываются кинетическими уравнениями первого порядка относительно поверхностных концентраций:

$$v_{ij} = k_{ij}N_i - k_{ji}N_j = N(k_{ij}\theta_i - k_{ji}\theta_j),$$

где v_{ij} — скорость стадии, при которой вещество i на поверхности заменяется на j , k_{ij} — соответствующие константы скорости, θ_i — степень заполнения поверхности электрода веществом i . Она равна $\theta_i = N_i/N$, где N_i — число адсорбированных частиц сорта i , N — общее число мест на поверхности, доступных для адсорбции.

Для растворения металлов подгруппы железа предложено несколько механизмов [6]. Кинетическая модель на основе вышеприведенных предположений может быть построена для любого из них. Наиболее известными для железа являются механизмы Бокриса и Хойслера. Остановимся на первом из них. Первоначально рассмотрим влияние конкурентной адсорбции анионов A^- и OH^- на анодное растворение железа, описываемое следующим механизмом:



Символ s относится к поверхности, v — к прилегающему слою электролита. Полагаем, что стадии (5) и (10) протекают в приэлектродном слое, квазиобратимы и в дальнейшем при построении модели не учитываются.

Поверхностные состояния пронумеруем: $\text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}_s$ — 1, FeOH_s^- — 2, FeOH_s — 3, FeOH_s^+ — 4, FeA_s^- — 5, FeA_s — 6, FeA_s^+ — 7 и представим их в виде кинетической диаграммы (рис. 1).

Для нахождения θ_i составим систему уравнений:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \sum_j (\theta_j k_{ji} - \theta_i k_{ij}),$$

индексы i и j принимают значения от одного до семи. В стационарных условиях эти уравнения превращаются в алгебраические, решение которых дает θ_i как функцию констант скоростей k_{ij} , а затем

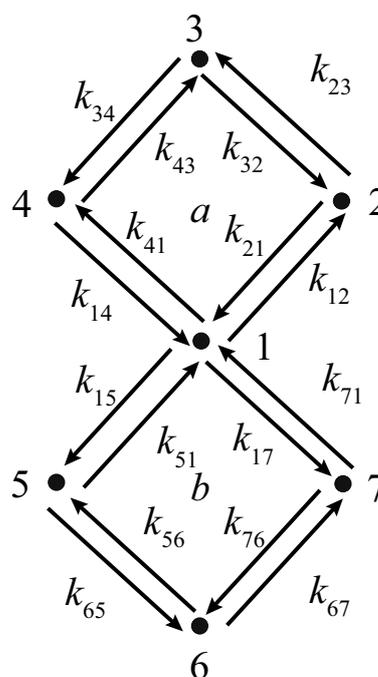


Рис. 1. Кинетическая диаграмма растворения железа, осложненного конкурентной адсорбцией анионов

находим скорости всех элементарных стадий v_{ij} . Соотношения для k_{ij} определяются в соответствии с законами химической и электрохимической кинетики. Например, для стадий (1—4):

$$k_{12} = k_{12}^0, \quad k_{21} = k_{21}^0 C_{H^+}, \quad k_{23} = k_{23}^0 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right),$$

$$k_{32} = k_{32}^0 \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right),$$

где k_{ij}^0 — величина, не зависящая от состава раствора и потенциала электрода. В дальнейшем полагаем, что для всех стадий коэффициенты переноса α и β равны 0,5.

Для решения вышеприведенных уравнений воспользуемся методом диаграмм [7—9], приняв скорость ионизации железа равной сумме скоростей десорбции ионов $FeOH^+$ и FeA^+ . Тогда

$$v_{71} = J_b, \quad v_{41} = J_a, \quad i_{Fe} = 2F(v_{71} + v_{41}) =$$

$$= 2F(J_b + J_a) = i_{A^-} + i_{OH^-}, \quad (11)$$

где $i_{A^-} = 2FJ_b$, $i_{OH^-} = 2FJ_a$

$$J_a = \frac{\Sigma_a}{\Sigma} (k_{12}k_{23}k_{34}k_{41} - k_{14}k_{43}k_{32}k_{21}), \quad (12)$$

$$J_b = \frac{\Sigma_b}{\Sigma} (k_{15}k_{56}k_{67}k_{71} - k_{17}k_{76}k_{65}k_{51}), \quad (13)$$

$$\Sigma_a = k_{56}k_{67}k_{71} + k_{76}k_{65}k_{51} + k_{67}k_{71}k_{51} + k_{65}k_{51}k_{71},$$

$$\Sigma_b = k_{43}k_{32}k_{21} + k_{23}k_{34}k_{41} + k_{34}k_{41}k_{21} + k_{32}k_{21}k_{41}.$$

Нормирующий множитель Σ содержит 32 слагаемых, каждое из которых представляет собой произведение шести констант скоростей. Соотношения (11—13) — решение задачи описания кинетики ионизации железа, в предположении, что скорости всех стадий сравнимы между собой. В методе диаграмм величины J_a и J_b называются циклическими потоками. Рассмотрим физико-химический смысл этих потоков. Каждому циклу на кинетической диаграмме (рис. 1) соответствует определенная последовательность образующих его стадий. Каждый цикл представляет один из возможных маршрутов протекания реакции. Циклический поток определяет вклад данного маршрута в общую скорость процесса. Циклический поток J_a определяет скорость ионизации железа с участием OH^- , а J_b — с участием A^- ионов. Отметим, что два слагаемых в уравнении (11) не являются независимыми друг от друга. В выражение для J_a входят константы скорости стадий, образующих цикл b (Σ_a) и, соответственно, в выражение для J_b — кон-

станты скорости стадий, дающих цикл a (Σ_b). Кроме того, знаменатель содержит константы скоростей всех стадий. Соотношения $\frac{\Sigma_a}{\Sigma}$ и $\frac{\Sigma_b}{\Sigma}$, обуславливающие взаимозависимость величин i_{A^-} и i_{OH^-} , описывают конкурентную адсорбцию OH^- и A^- ионов.

Упростим выражение (11) на основе следующих предположений: концентрация ионов железа в растворе мала и скоростью обратного процесса их восстановления можно пренебречь ($k_{43}, k_{76} = 0$); наиболее медленными стадиями являются (3) и (8), ($k_{34}, k_{67} \ll k_{ij}$); концентрации всех адсорбированных частиц малы по сравнению с единицей, а $\theta_1 \approx 1$. При этом будем иметь: $\Sigma_a = k_{65}k_{51}k_{71}$, $\Sigma_b = k_{32}k_{21}k_{41}$, $\Sigma = k_{65}k_{51}k_{71}k_{32}k_{21}k_{41}$. Подставляя эти выражения, а также значения для k_{ij} в уравнение (11) получим скорость анодного растворения железа:

$$i_{Fe} = 2F(K_{A^-}C_{A^-} + K_{OH^-}C_{OH^-}) \exp\left(\frac{(1+\alpha)FE}{RT}\right), \quad (14)$$

где $K_{A^-} = K_{15}^0 K_{56}^0 k_{67}^0$, $K_{OH^-} = K_{12}^0 K_{23}^0 k_{34}^0 / K_w$, $K_{ij}^0 = \frac{k_{ij}^0}{k_{ji}^0}$, K_w — ионное произведение воды. Это уравнение представляет ионизацию железа как результат двух параллельных независимых реакций. Порядок по каждому аниону равен 1, конкурентная адсорбция не оказывает влияния на скорость ионизации. В полулогарифмических координатах уравнение (14) описывается прямой линией с наклоном 0,04 В.

Далее рассмотрим конкурентную адсорбцию A^- и OH^- . Примем, что $\theta_2 + \theta_5 + \theta_1 \approx 1$. Преобразуя соотношения для Σ_a , Σ_b , Σ , приведем (11) к виду (для удобства концентрацию гидроксил ионов заменим на концентрацию ионов водорода):

$$i_{Fe} = 2F \left[\frac{K_1 + K_2 C_{H^+} C_{A^-}}{K_3 + K_4 C_{H^+} C_{A^-} + K_5 C_{H^+}} \right] \times$$

$$\times \exp\left(\frac{3\alpha F\phi}{RT}\right), \quad (15)$$

где $K_1 = k_{12}^0 k_{23}^0 k_{34}^0 k_{41}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{71}^0$, $K_2 = k_{15}^0 k_{56}^0 k_{67}^0 k_{71}^0 k_{32}^0 k_{21}^0 k_{41}^0$, $K_3 = k_{32}^0 k_{41}^0 k_{12}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{71}^0$, $K_4 = k_{32}^0 k_{21}^0 k_{41}^0 k_{65}^0 k_{15}^0 k_{71}^0$, $K_5 = k_{41}^0 k_{32}^0 k_{21}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{71}^0$.

Уравнение (15) в полулогарифмических координатах также описывается прямой с наклоном 0,04 В, но зависимость от состава раствора в данном случае более сложная. Как ионы H^+ , так и A^- могут оказывать и ускоряющее и замедляющее действие на процесс растворения. Порядок реакции по компонентам электролита будут:

$$\left(\frac{\partial i_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{A}^-}}\right)_\phi = \left(1 + \frac{1}{K_{12}}\right) \frac{K_{56}k_{67}C_{\text{H}^+}}{K_{23}k_{34}} - 1,$$

$$\left(\frac{\partial i_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{H}^+}}\right)_\phi = \frac{K_{15}K_{56}C_{\text{A}^-}}{K_{23}} - K_{15} - 1.$$

Таким образом, порядки реакции по ионам водорода и анионам зависят от соотношения констант равновесия и констант скоростей различных поверхностных стадий. Например, экспериментально установлено, что порядок реакции ионизации железа по Cl^- -ионам положительный [4]. Следовательно, $K_{56}k_{67}C_{\text{H}^+} > K_{23}k_{34}$. В случае сульфат-ионов реализуется обратная ситуация, и скорость ионизации уменьшается при увеличении их концентрации. Порядок реакции по ионам водорода также отрицательный. При $K_{56}C_{\text{A}^-} \approx K_{23}$ порядок реакции по ионам водорода будет близок к -1 , что соответствует экспериментальным данным [3, 4]. Следует отметить, что порядок реакции по анионам может иметь нецелочисленное значение, что также наблюдается в эксперименте [6].

С увеличением потенциала электрода будет возрастать доля окисленных состояний поверхности. Поэтому рассмотрим кинетические закономерности, реализующиеся при $\theta_3 \approx \theta_1 \approx \theta_6$. Рассуждая так же, как и в предыдущем случае, получим уравнение для скорости ионизации железа:

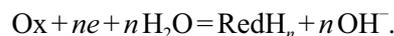
$$i_{\text{Fe}} = 2F \left[\frac{K_1 + K_2 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+}}{K_6 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_7 + K_5 C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-2\alpha FE}{RT}\right)} \right] \times \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right), \quad (16)$$

где $K_6 = k_{15}^0 k_{56}^0 k_{71}^0 k_{32}^0 k_{21}^0 k_{41}^0$, $K_7 = k_{12}^0 k_{23}^0 k_{41}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{71}^0$. Наклон поляризационной кривой в этом случае в полулогарифмических координатах меняется от

$$0,04 \text{ В при } K_5 C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-2\alpha FE}{RT}\right) \gg K_6 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_7,$$

до 0,12 В при пренебрежимо малой величине последнего слагаемого в знаменателе. Экспериментально наблюдается увеличение наклона поляризационной кривой до значений 0,08—0,1 В с ростом потенциала [3, 4]. Эти значения соответствуют промежуточному соотношению параметров в уравнении (16), порядок реакции по компонентам электролита определяется так же, как и в предыдущем случае. Теперь, наконец, рассмотрим активацию анодной реакции в присутствии кислородсо-

держащих окислителей. Примем, в согласии с [3—5], что восстановление окислителя протекает в предельном диффузионном режиме, и при этом образуются ионы гидроксила:



Часть гидроксил-ионов появляется непосредственно на внутренней плоскости Гельмгольца, и поверхность электрода переходит из состояния 1 в 2. Примем, что константа k_{12}^{Ox} , соответствующая вышеназванному переходу, определяется соотношением:

$$k_{12}^{\text{Ox}} = k_{12}^{0\text{Ox}} \frac{D_{\text{Ox}} n C_{\text{Ox}}}{\delta}, \quad (17)$$

где δ — толщина диффузионного слоя, D_{Ox} — коэффициент диффузии. Величина k_{12}^{Ox} не является константой скорости элементарной стадии и отличается по физическому смыслу от остальных k_{ij} . Множитель $k_{12}^{0\text{Ox}}$ определяет долю гидроксил-ионов, образующихся на внутренней плоскости Гельмгольца, и зависит от механизма восстановления окислителя. Пусть $k_{12}^{0\text{Ox}}$ не зависит от потенциала электрода, тогда можно полагать, что k_{12}^{Ox} определяет скорость перехода поверхности из состояния 1 в 2, вызванное воздействием потока свободной энергии постоянной интенсивности. Поток свободной энергии обусловлен реакцией восстановления окислителя. Переносчиками свободной энергии выступают поверхностные ионы OH^- . Аналогичное расширенное применение кинетических методов предложено в [9] для описания кинетики светочувствительных биохимических реакций. В присутствии окислителя на кинетической диаграмме появится дополнительный цикл (рис. 2), а в кинетическом уравнении растворения железа дополнительное слагаемое — циклический поток J_c :

$$i_{\text{Fe}} = 2F(J_a + J_b + J_c), \quad (18)$$

$$\text{где } J_c = \frac{\sum_A k_{12}^{\text{Ox}} k_{23} k_{34} k_{41}}{\Sigma}.$$

Теперь состояние FeOH_s^- может образовываться двумя путями: за счет стадии (3) и как промежуточная частица в процессе восстановления окислителя. В связи с двумя путями образования FeOH_s^- возникают и два слагаемых в кинетическом уравнении. С формальной точки зрения это можно рассматривать как протекание реакции по двум различным механизмам. Один представлен сходной последовательностью стадий и состояний, что и в отсутствие других реакций на электроде. Другой реализуется лишь при совместном протекании ионизации металла и восстановления окислителя.

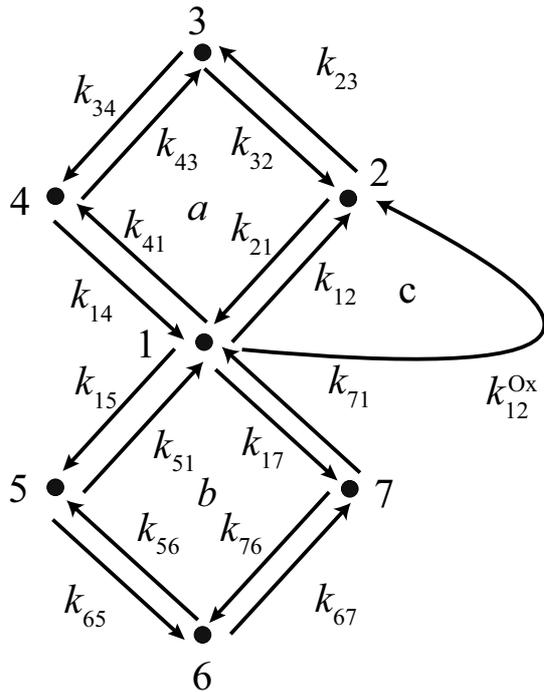


Рис. 2. Кинетическая диаграмма растворения железа в присутствии кислородсодержащих окислителей

Упростим уравнение (18), принимая $\theta_1 + \theta_2 + \theta_5 \approx 1$ и тогда:

$$i_{\text{Fe}} = (K_{\text{Fe}} + K_{\text{Ox}}) \exp\left(\frac{3\alpha F\phi}{RT}\right), \quad (19)$$

где
$$K_{\text{Fe}} = \frac{K_1 + K_2 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+}}{K_3 + K_4 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_5 C_{\text{H}^+} + k_{12}^{\text{Ox}} K_8},$$

$$K_{\text{Ox}} = \frac{k_{12}^{\text{Ox}} K_9}{K_3 + K_4 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_5 C_{\text{H}^+} + k_{\text{Ox}} K_8}.$$

Уравнение анодной поляризационной кривой для железа в предположении, что $\theta_1 + \theta_6 + \theta_3 = 1$, будет иметь вид:

$$i_{\text{Fe}} = (K_{\text{Fe}}^1 + K_{\text{Ox}}^1) \exp\left(\frac{\alpha F\phi}{RT}\right), \quad (20)$$

где

$$K_{\text{Fe}}^1 = \frac{K_1 + K_2 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+}}{K_7 + K_6 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_5 C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-2\alpha F\phi}{RT}\right) + k_{\text{Ox}} K_{10}},$$

$$K_{\text{Ox}}^1 = \frac{k_{12}^{\text{Ox}} K_9}{K_7 + K_6 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_5 C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-2\alpha F\phi}{RT}\right) + k_{12}^{\text{Ox}} K_{10}}.$$

Величины K_8, K_9, K_{10} определяются выражениями: $K_8 = k_{71}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{41}^0 k_{32}^0$, $K_9 = k_{23}^0 k_{34}^0 k_{41}^0$, $K_{10} = k_{71}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{41}^0 k_{23}^0$.

В уравнениях (15) и (19) потенциал электрода одинаковым образом влияет на скорость растворения. Однако при постоянном потенциале электрода в присутствии окислителя (уравнение (19)) скорость ионизации больше на величину K_{Ox} . Следовательно, в полулогарифмических координатах эти соотношения представляют собой параллельные прямые. Активация поверхности электрода в процессе восстановления окислителя не меняет форму поляризационной кривой, но приводит к ее смещению при постоянном потенциале в сторону больших токов. А в гальваностатических условиях она смещена в область отрицательных потенциалов, при этом металл может растворяться при потенциалах более отрицательных, чем равновесный потенциал металла в данных условиях. Это происходит за счет передачи свободной энергии реакции ионизации металла от реакции восстановления окислителя [2]. Эти выводы справедливы и по отношению к уравнению (20). В данном случае при активации скорость растворения металла возрастает на величину K_{Ox}^1 . Учитывая, что при введении в раствор окислителя величина i_{Fe} возрастает на несколько порядков, можно предположить, что $K_{\text{Ox}}, K_{\text{Ox}}^1 \gg K_{\text{Fe}}, K_{\text{Fe}}^1$. Принимая во внимание (17), представим (19) и (20) в виде:

$$i_{\text{Fe}} = \frac{2Fk_{12}^{\text{Ox}} D_{\text{Ox}} n_1 C_{\text{Ox}} K_{\text{Ox}}}{\delta} \exp\left(\frac{3\alpha F\phi}{RT}\right),$$

$$i_{\text{Fe}} = \frac{2Fk_{12}^{\text{Ox}} D_{\text{Ox}} n_1 C_{\text{Ox}} K_{\text{Ox}}^1}{\delta} \exp\left(\frac{\alpha F\phi}{RT}\right).$$

Скорость ионизации в потенциостатических условиях прямо пропорциональна концентрации окислителя, интенсивности перемешивания раствора, числу поверхностных OH^- ионов, образующихся при восстановлении одной частицы окислителя. Величины K_{Ox} и K_{Ox}^1 обратно пропорциональны концентрации анионов и ионов водорода. Это обусловлено нейтрализацией и вытеснением с поверхности гидроксил-ионов, образующихся при восстановлении окислителя. Величины K_{Ox} и K_{Ox}^1 в большей степени зависят от концентрации компонентов электролита, чем K_{Fe} и K_{Fe}^1 . поэтому при увеличении концентрации аниона и кислотности раствора активирующее действие окислителя на анодный процесс подавляется.

ВЫВОДЫ

Основываясь на представлениях о конкурентной адсорбции компонентов электролита с привлечением метода кинетических диаграмм, описа-

но влияние состава раствора и потенциала электрода на кинетику ионизации железа.

Активирующее действие кислородсодержащих окислителей на ионизацию железа интерпретировано на основе представлений о химическом сопряжении электродных реакций за счет общих поверхностных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Флорианович Г. М., Лазаренко-Маневич Р. М.* // Итоги науки и техники. Сер.: Коррозия и защита от коррозии. М. ВИНТИ, 1990. Т. 16. С. 3.

2. *Зарцын И. Д., Маршаков А. И.* // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 4. С. 422.

3. *Михайловский Ю. Н.* // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 2. С. 179.

4. *Маршаков А. И., Михайловский Ю. Н.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 476.

5. *Михайловский Ю. Н., Попова В. М.* // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 4. С. 526—533.

6. *Wolfgang J. Lorenz, Konrad Heusler E.* // Chemical Industries. Corrosion Mechanism. N. York. 1987. V. 28. P. 1.

7. *King E. L., Altman C.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 1375.

8. *Hill T. L.* // J. Theoret. Biol. 1966. V. 10. P. 442.

9. *Кеплен С. Р., Эссуз Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов // Пер. с англ. М.: Мир, 1986. С. 84.

Федянин Дмитрий Олегович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (950) 7795498, e-mail: wsptsky@yandex.ru

Fedjanin Dmitry O. — post graduate student of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (950) 7795498, e-mail: wsptsky@yandex.ru

Зарцын Илья Давидович — д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2516860, e-mail: zamet@comch.ru

Zartsyn Ilya D. — grand PhD (chemistry sciences), professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2516860, e-mail: zamet@comch.ru

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ $K||F, I, \text{ЭО}_4$ ($\text{Э} — \text{Cr, Mo, W}$)

© 2011 Е. О. Игнатъева, Е. М. Дворянова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, 443100 Самара, Россия

Поступила в редакцию 02.12.2010 г.

Аннотация. Проведен анализ фазовых равновесий в ряду трехкомпонентных систем $K||F, I, \text{ЭО}_4$ ($\text{Э} — \text{Cr, Mo, W}$). Методом дифференциального термического анализа исследована трехкомпонентная система $K||F, I, \text{WO}_4$, определены температуры плавления, составы, энтальпии плавления тройных эвтектических смесей, описаны нон- и моновариантные равновесия.

Ключевые слова: фазовые равновесия, T - x -диаграмма, дифференциальный термический анализ (ДТА).

ВВЕДЕНИЕ

Изучение многокомпонентных солевых систем позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на использовании ионных расплавов. Соли щелочных металлов, содержащие сложные ионы являются малоизученными, и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций. Следовательно, изучение многокомпонентных солевых систем является на сегодняшний день актуальным. Построение T - x -диаграмм разрезов позволяет выявлять составы, отвечающие точкам нонвариантных равновесий, например, эвтектики, которые широко используются в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов [1, 2].

АНАЛИЗ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 приведен ряд трехкомпонентных систем $K||F, I, \text{ЭО}_4$ ($\text{Э} — \text{Cr, Mo, W}$). Системы $\text{K}_2\text{CrO}_4 — \text{KF} — \text{KI}$ и $\text{K}_2\text{MoO}_4 — \text{KF} — \text{KI}$ изучены ранее авторами данной статьи. Как видно из рис. 1, в системе $\text{K}_2\text{CrO}_4 — \text{KF} — \text{KI}$ двойное соединение $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 (D_1)$ внутри трехкомпонентной системы меняет характер плавления с конгруэнтного на инконгруэнтный, что приводит к образованию тройных перитектической и эвтектической точек в одном симплексе системы: $\text{KF} — D_1 — \text{KI}$. Как показало исследование трехкомпонентной системы $\text{K}_2\text{MoO}_4 — \text{KF} — \text{KI}$, присутствующее на бинарной стороне соединение $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4 (D_2)$ более устой-

чиво и сохраняет свой характер плавления внутри трехкомпонентной системы, на что указывают обнаруживающиеся две тройные эвтектические точки: в симплексе $\text{K}_2\text{MoO}_4 — D_2 — \text{KI} — E_2$, в симплексе $\text{KF} — D_2 — \text{KI} — E_3$. Трехкомпонентная система $\text{K}_2\text{WO}_4 — \text{KF} — \text{KI}$ ранее не исследована. Предположив, что с увеличением порядкового номера элемента от Cr до W, устойчивость соединений возрастает в ряду: $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{KF} \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{KF} \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$, можно сделать прогноз поверхности ликвидуса трехкомпонентной системы $\text{K}_2\text{WO}_4 — \text{KF} — \text{KI}$ (на рис. 1 нанесен пунктиром).

С целью подтверждения результатов прогноза и нахождения характеристик точек нонвариантного равновесия экспериментально исследована трехкомпонентная система $\text{K}_2\text{WO}_4 — \text{KF} — \text{KI}$, треугольник составов которой представлен на рис. 2.

Элементами ограничения тройной системы являются три двухкомпонентные системы (рис. 2). Проведенный обзор литературы показал, что в системе $\text{KF} — \text{KI}$ образуется эвтектика [3]. Система $\text{K}_2\text{WO}_4 — \text{KI}$, исследованная авторами ранее [4], также эвтектического типа. В системе $\text{K}_2\text{WO}_4 — \text{KF}$ присутствует двойное соединение $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{WO}_4 (D_3)$ конгруэнтного плавления, разбивающее двухкомпонентную систему на две подсистемы, в которых отмечено образование двух эвтектических точек [5]. Трехкомпонентную систему $\text{K}_2\text{WO}_4 — \text{KF} — \text{KI}$ соединение D_3 разбивает на два симплекса: $\text{KF} — \text{KI} — D_3$ и $\text{K}_2\text{WO}_4 — \text{KI} — D_3$, в каждом из которых прогнозируется наличие тройной эвтектики.

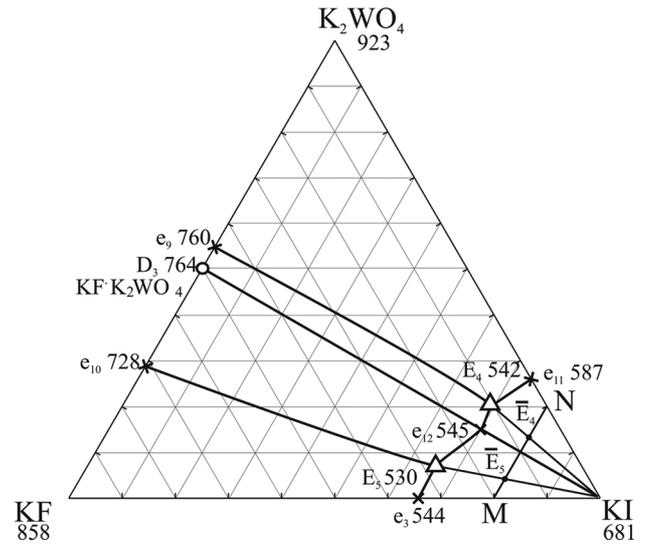
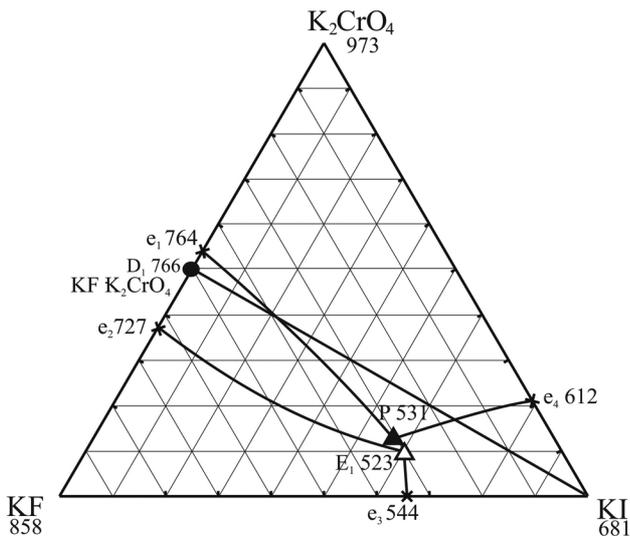
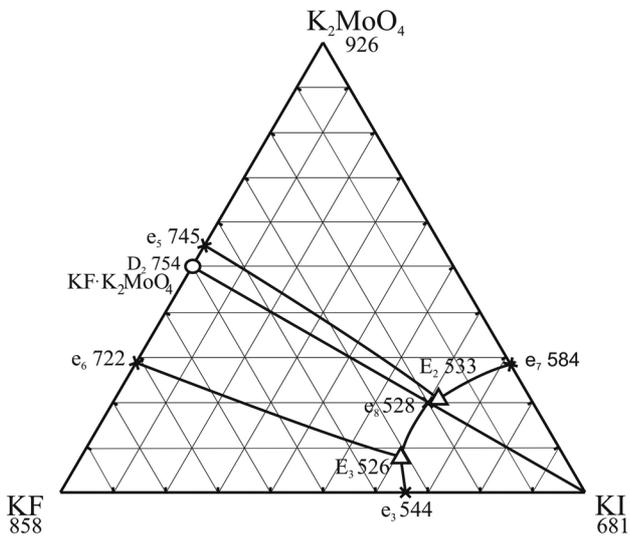


Рис. 2. Треугольник составов системы K_2WO_4 — KF — KI и расположение политермического разреза М — N



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [6]. Исходные реактивы квалификации «чда» (K_2WO_4 (наблюдается 2 полиморфных превращения при температурах 375 °С и 455 °С)), «хч» (KF, KI) были предварительно обезвожены прокаливанием. Температуры плавления веществ и полиморфных превращений соответствовали справочным данным [7]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Составы выражены в мол. %.

Для подтверждения разбиения системы на два симплекса изучена секущая KI — D_3 , T-x-диаграмма которой (рис. 3) указывает на ее квазибинарный характер. Из диаграммы определены характеристики квазидвойной эвтектики: e_{12} 545 °С, 70 % KI, 30 % D_3 .

Для нахождения точек невариантных равновесий в трехкомпонентной системе K_2WO_4 — KF — KI в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [8] выбран политермический разрез М [KF — 20 %; KI — 80 %] — N [K_2WO_4 — 20 %; KI — 80 %], проходящий через оба симплекса системы.

Экспериментальное исследование разреза М-N позволило определить направления на две трехкомпонентные эвтектические точки \bar{E}_4 542 и \bar{E}_5 530 (рис. 4).

Изучением разрезов, выходящих из вершины KI и проходящих через точки пересечения ветвей

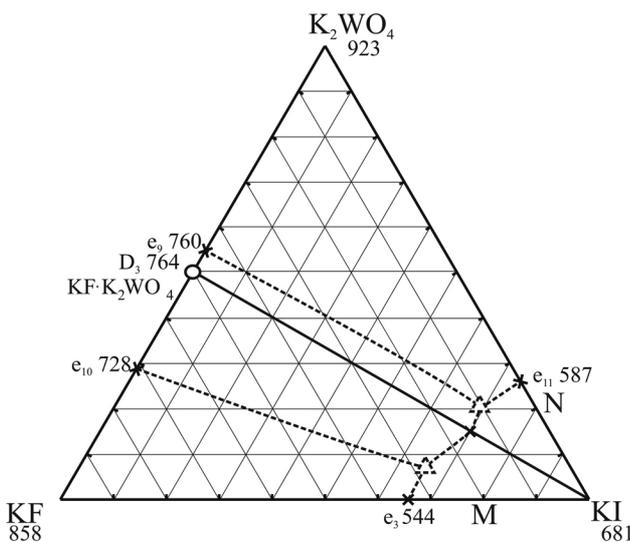


Рис. 1. Трехкомпонентные системы $K_2\text{Э}O_4$ — KF — KI (Э — Cr, Mo, W)

вторичной кристаллизации \bar{E}_4 и \bar{E}_5 на разрезе М — N, определены характеристики трехкомпонентных эвтектик (рис. 5, 6). E_4 542 °С при содержании компонентов 10,3 % KF, 68,0 % KI, 21,7 %, α -K₂WO₄; температура плавления эвтектики E_5 составила 530 °С при содержании компонентов 28,5 % KF, 64,0 % KI, 7,5 % α -K₂WO₄. Для каждого элемента ликвидуса системы K₂WO₄ — KF — KI выявлены фазовые реакции (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе проведен анализ фазовых равновесий в ряду однотипных трехкомпонентных систем K||F,I,ЭO₄ (Э — Cr, Mo, W). На основании последовательной оценки типа T-x-диаграмм систем рассматриваемого ряда сделан вывод об образовании двух тройных эвтектик в системе K₂WO₄ — KF — KI.

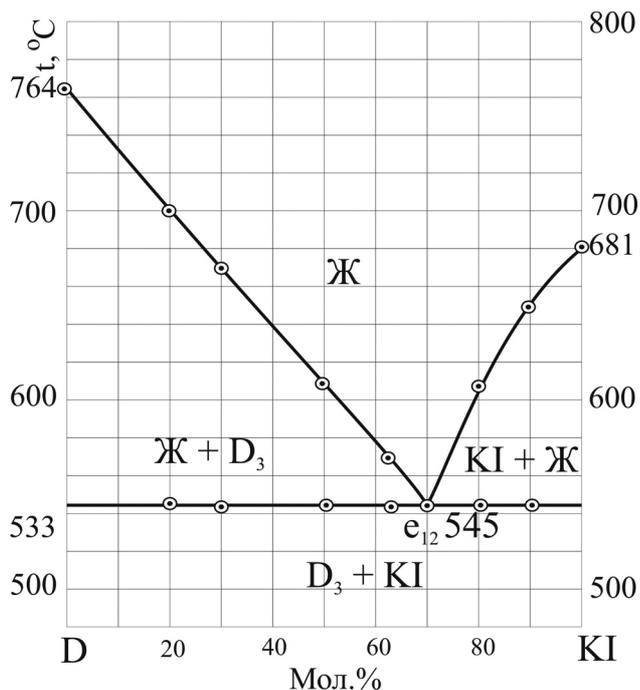


Рис. 3. T-x-диаграмма квазибинарной системы D₃ — KI

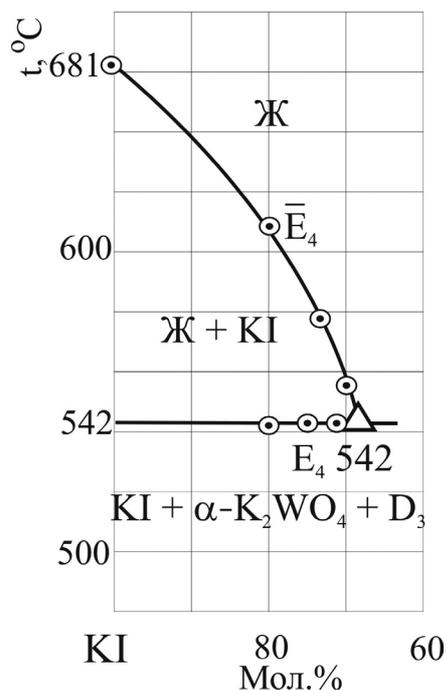


Рис. 5. T-x-диаграмма политермического разреза KI — \bar{E}_4 — E_4 системы K₂WO₄ — KF — KI

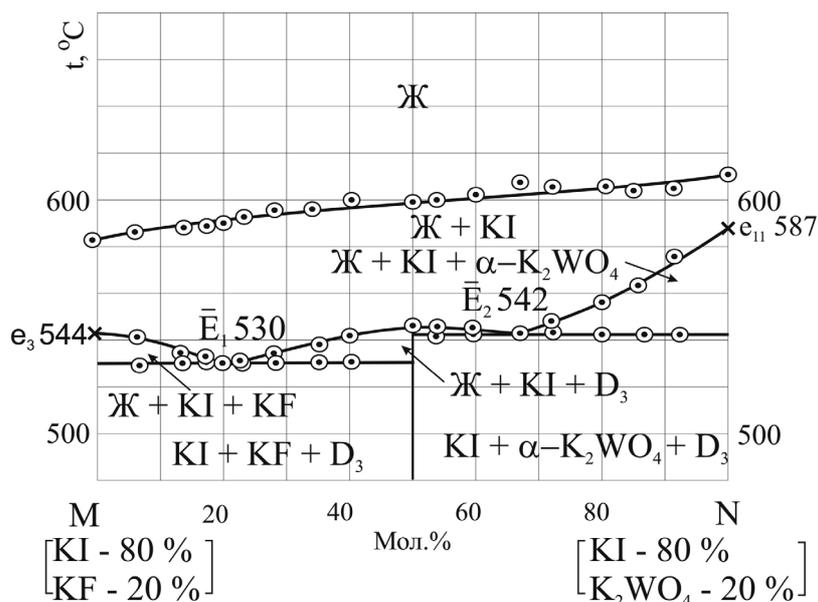


Рис. 4. T-x-диаграмма политермического разреза М — N системы K₂WO₄ — KF — KI

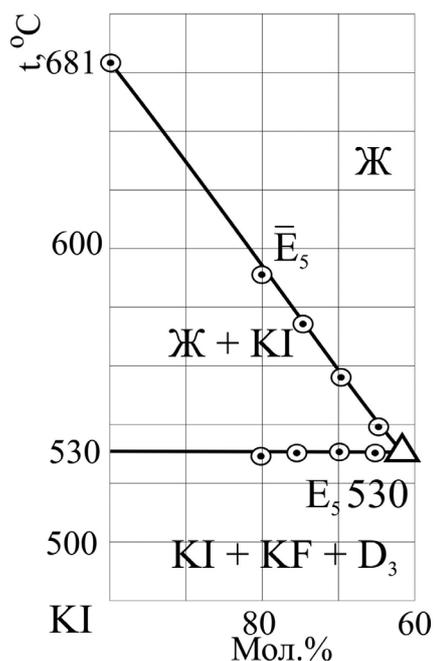


Рис. 6. *T*-*x*-диаграмма политемпературного разреза KI — \bar{E}_5 — E_5 системы K_2WO_4 — KF — KI

Экспериментально изучен фазовый комплекс трехкомпонентной системы K_2WO_4 — KF — KI. Треугольник составов разбивается на две подсистемы KF — KI — D_3 и K_2WO_4 — KI — D_3 , секущей KI — D_3 ($KF \cdot K_2WO_4$) имеющей квазибинарный характер с перевальной точкой e_{12} при 545 °С.

Установлено, что ликвидус системы представлен четырьмя полями кристаллизующихся фаз: KF, KI, D_3 и α - K_2WO_4 , которые пересекаются по пяти моновариантным кривым, сходящимся в двух эвтектических точках E_4 542 и E_5 530.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.

Таблица 1. Фазовые равновесия в системе K_2WO_4 — KF — KI

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие
Кривая e_9E_4	$Ж \rightleftharpoons \alpha\text{-}K_2WO_4 + D_3$
Кривая $e_{10}E_5$	$Ж \rightleftharpoons KF + D_3$
Кривая $e_{11}E_4$	$Ж \rightleftharpoons \alpha\text{-}K_2WO_4 + KI$
Кривая $e_{12}E_4E_5$	$Ж \rightleftharpoons KI + D_3$
Кривая e_3E_5	$Ж \rightleftharpoons KF + KI$
Эвтектика E_4	$Ж \rightleftharpoons \alpha\text{-}K_2WO_4 + KI + D_3$
Эвтектика E_5	$Ж \rightleftharpoons KF + KI + D_3$

2. Варыпаев Н. Н. Химические источники тока: учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высшая школа, 1990. 240 с.

3. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.

4. Игнатьева Е. О., Дворянова Е. М., Гаркушин И. К. // Неорганические соединения и функциональные материалы : сб. материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. техн. ун-т. Казань: КГТУ, 2010. С. 15.

5. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 2. 585 с.

6. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара: ПО «СамВен», 1996. 270 с

7. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В. П. // М.: ВИНТИ, Вып. X. Ч 2. 1981. 300 с.

8. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. — Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372—77.

Игнатьева Елена Олеговна — аспирант кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (927) 6088452, e-mail: windy22@mail.ru

Дворянова Екатерина Михайловна — к.х.н., старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Ignatieva Elena O. — post-graduate student, general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (927) 6088452, e-mail: windy22@mail.ru

Dvoryanova Ekaterina M. — grand PhD (chemistry sciences), senior teacher, general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

Garkusnin Ivan K. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

АДСОРБЦИОННАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ β -ФРУКТОФУРАНОЗИДАЗЫ НА ВОЛОКНИСТОМ ИОНООБМЕННИКЕ ФИБАН А-6

© 2011 Е. В. Калач¹, М. Е. Балакина²

¹Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394006 Воронеж, Россия

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

Поступила в редакцию 22.03.2011 г.

Аннотация. Получен иммобилизованный препарат β -фруктофуранозидазы на волокнистом ионообменнике ФИБАН А-6. Подобраны оптимумы концентрации ионообменника ФИБАН А-6 и фермента, исследованы термостабильность, рН-оптимум, температурный оптимум иммобилизованной β -фруктофуранозидазы, реакция гидролиза сахарозы. Показано, что адсорбция β -фруктофуранозидазы на волокнистом ионообменнике ФИБАН А-6 приводит к получению наиболее стабильного иммобилизованного ферментного препарата по сравнению с чистым ферментом.

Ключевые слова: иммобилизация, волокнистый ионообменник, углеводы.

ВВЕДЕНИЕ

В России в течение последних лет одной из динамичных и развивающихся отраслей является кондитерская, в частности, производство шоколада и шоколадных изделий. Однако шоколадные конфеты представляют собой высококалорийные продукты с высоким содержанием сахара и жира и, тем самым, составляют потенциальную опасность для здоровья населения страны [1].

Кроме того, с каждым годом на земле увеличивается количество людей страдающих ожирением или избыточным весом, и сегодня в результате многочисленных эпидемиологических исследований абсолютно точно доказана связь между питанием и развитием различных заболеваний [2].

Совершенствование качества кондитерских изделий путем улучшения их потребительских свойств за счет снижения содержания сахарозы является актуальной задачей, имеющей практическое значение. Снижение энергетической ценности кондитерских изделий возможно путем замены сахарозы функциональными ингредиентами, например, фруктозой или глюкозо-фруктозным сиропом [3].

Фруктозные сиропы занимают далеко не последнее место в ряду заменителей сахара. Это обусловлено и тем, что фруктоза в полной мере удовлетворяет медико-биологическим требованиям диетического питания, и тем, что фруктозные сиропы на 40 % дешевле сахара [4].

Целью исследования являлось получение иммобилизованного препарата β -фруктофуранозидазы на волокнистом ионообменнике ФИБАН А-6.

Адсорбционная иммобилизация β -фруктофуранозидазы, расщепляющего сахарозу на глюкозу и фруктозу, на неорганических носителях позволяет сохранить стабильность фермента за счет ограничения его способности денатурировать при изменениях рН, температуры и растворителей, что приводит к удешевлению процесса получения фруктозы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовали очищенный ферментный препарат β -фруктофуранозидазу, выделенный из дрожжей *Kluyveromyces marxianus Y-303*. Культивирование дрожжей *Kl. marxianus* осуществляли глубинным способом. Для выделения ферментного препарата использовали осаждение различными органическими растворителями, фракционирование сульфатом аммония, ионообменную хроматографию DEAE-целлюлозе, гель хроматографию на сефадексе G-25 и G-150. Гомогенность полученных фракций определяли модифицированным методом электрофореза в полиакриламидном геле [5, 6]. Содержание белка в препарате свободного фермента определяли методом Лоури [7], в иммобилизованной β -фруктофуранозидазе — модифицированным ме-

тодом Лоури [8]. Определение активности свободной β -фруктофуранозидазы осуществляли методом Бертрана [9] и методом Сомоджи-Нельсона [10], иммобилизованной β -фруктофуранозидазы — спектрофотометрически резорциновым методом. За единицу активности принимали такое количество фермента, которое катализирует 1 мМ редуцирующих веществ за 1 мин в стандартных условиях.

В качестве носителя для иммобилизации фермента β -фруктофуранозидазы *Kluyveromyces marxianus* Y-303 использовали волокнистый ионообменник ФИБАН А-6. Подготовку ионита к иммобилизации осуществляли путем кондиционирования ионообменника и перевода его в нужную ионообменную форму [11]. Фермент иммобилизовали адсорбционным методом.

Термоинактивацию растворимой β -фруктофуранозидазы изучали в диапазоне температур 30—80 °С. Влияние рН на активность β -фруктофуранозидазы изучали в интервале 3,0—7,0. Аналогично поступали в случае иммобилизованного фермента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения сорбционной иммобилизации β -фруктофуранозидазы 1 г носителя оставляли на ночь при комнатной температуре в 50 мл ацетатного буфера (рН 4,0), затем сливали избыточную жидкость и добавляли растворы ферментов различных концентраций (от 0,1 до 1 мг/мл, рН 4,0), перемешивали в колбе с помощью электрической мешалки в течение 1,5 часов при температуре 25 °С. Количество несвязавшегося с носителем фермента определяли спектрофотометрически на СФ-1000 через разные промежутки времени.

Для определения каталитической активности свободной и иммобилизованной β -фруктофуранозидазы проводили реакцию гидролиза сахарозы (60 %-раствор) в двух ферментерах, помещенных на магнитную мешалку и соединенных с термостатом. В одном ферментере проводили инкубацию β -фруктофуранозидазы с субстратом в течение 20 мин при температуре 50 °С и рН 4,0, в другой — вместо фермента помещали такое же количество ацетатного буфера, рН 4,0 при определении каталитической активности иммобилизованной β -фруктофуранозидазы температура гидролиза субстрата составила 70 °С.

Для гидролиза субстрата в непрерывном режиме использовали стеклянный реактор, представляющий собой термостатируемую колонку высотой 40 см и диаметром 1,5 см. При подготовке к работе реактор промывали ацетатным буфером (рН 4,0).

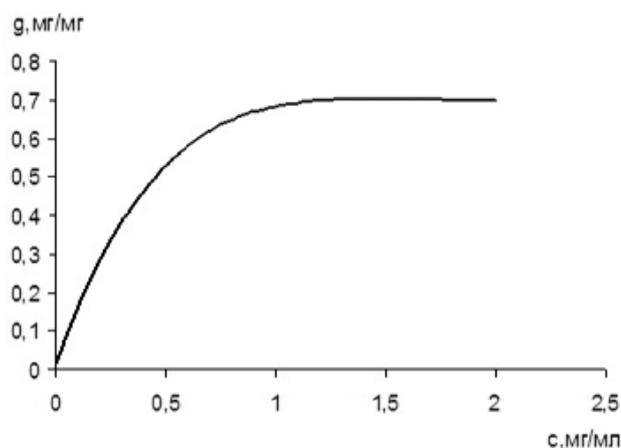


Рис. 1. Кривая сорбции β -фруктофуранозидазы на волокнистом носителе ФИБАН А-6: g — масса белка, связавшегося с носителем, c — концентрация водного раствора фермента

В среднем 1 г сорбента содержал 0,7 мг иммобилизованной инвертазы, выход иммобилизованной инвертазы лежал в диапазоне 68—71 % (рис. 1). Одновременно с опытами по определению сорбционной способности ионообменника по отношению к β -фруктофуранозидазе контролировали активность свободного и иммобилизованного фермента.

С ростом содержания белка в препарате удельная (на единицу количества белка) активность монотонно падает. Такое понижение активности, наблюдаемое для многих ферментов, объясняется кооперативным эффектом сорбции, т.е. взаимным воздействием рядом расположенных на сорбенте молекул белка, что приводит к экранированию активного центра фермента. Были установлены наиболее оптимальные для практических целей условия функционирования (рН, температура) полученных препаратов. У свободного фермента максимальная активность проявляется при рН 4,0 и температуре 50 °С.

Для определения рН-оптимума иммобилизованной β -фруктофуранозидазы гидролиз сахарозы осуществляли в интервале рН 3,0—7,0. Заданное значение рН субстрата поддерживали с помощью 0,1 М ацетатного буфера. Гидролиз проводили при температуре 50 °С в течение 10 мин.

Как видно из рис. 2, иммобилизованная β -фруктофуранозидаза проявляет максимальную активность при рН 4,0—4,1.

Влияние температуры на активность ферментов объясняется тем, что она, с одной стороны, воздействует на белковую часть фермента, приводя

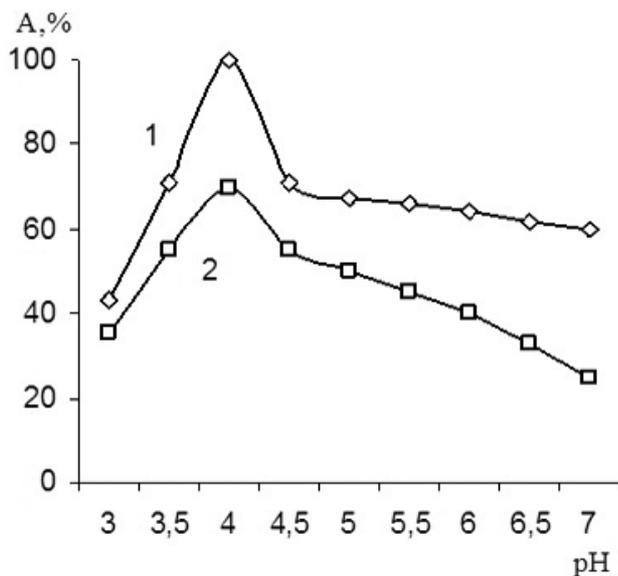


Рис. 2. Зависимость 1-свободной и 2 — иммобилизованной β-фруктофуранозидазы (% от максимальной) при температуре 50 °C от величины pH

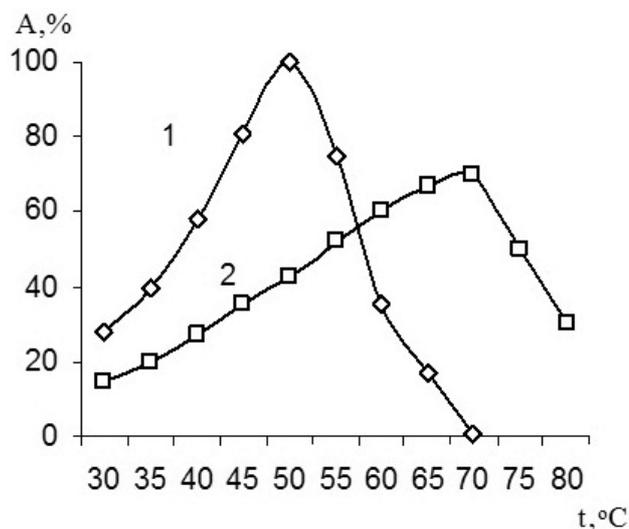


Рис. 3. Влияние температуры на активность свободной (1) и иммобилизованной (2) β-фруктофуранозидазы (% от максимальной) при оптимальной величине pH

его к денатурации и снижению каталитической функции, а с другой стороны — интенсифицирует скорость реакции образования фермент-субстратного комплекса и все последующие этапы преобразования субстрата. При низких температурах снижение скорости ферментативной реакции связано с уменьшением доли активных молекул фермента, при высоких температурах — с глубокими конформационными изменениями активного центра.

Установлено, что для иммобилизованной β-фруктофуранозидазы оптимальная температура гидролиза субстрата смещается в сторону более высоких значений с максимальной активностью при 70 °C (рис. 3), что на 20 °C выше, чем для свободного фермента. Максимальная активность свободного фермента при оптимальных для него температуре и pH составила 9978,0 ед/мг белка, а иммобилизованной β-фруктофуранозидазы — 6984,6 ед/мг белка.

Можно предположить, что повышение оптимальной температуры реакции гидролиза сахарозы для иммобилизованной β-фруктофуранозидазы обусловлено тем, что при присоединении к носителю происходит повышение жесткости третичной структуры, ответственной за каталитическое превращение субстрата. Чем больше образовано связей между носителем и ферментом, тем стабильность белковой молекулы выше по отношению к температуре [12, 13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеева Н. К.* // Хранение и переработка сельхозсырья. 2008. № 10. С. 72—73.
2. *Петрович Ю. А., Зубцов В. А., Трусова Н. Ф.* // Стоматология. 1991. Т. 70. № 3. С. 76—80.
3. *Тырсин Ю. А.* Использование полидекстрозы и инулина в приготовлении кремовых начинок для шоколадных изделий // VI Междунар. научно-практ. конф. «Технологии и продукты здорового питания. Функциональные пищевые продукты». Сборник докладов. Ч. 2. Москва: Издательский комплекс МГУПП, 2008. С. 36—39.
4. *Шереметова С. Г., Полянский К. К., Котов В. В.* // Молочная промышленность. 2008. № 3. С. 74.
5. *Жеребцов Н. А., Абрамова И. Н., Шеламова С. А.* // Биотехнология. 2002. № 3. С. 13—20.
6. *Davies R.* // J. Gen. Microbiol. 1971. V. 66. № 1. P. 37.
7. *Lowry O. H., Resebrough N. J., Farr A. L., et al.* // J. Biol. chem. 1951. V. 193. № 1. P. 265—275.
8. *Chibata I.* // Pure and Appl. Chem. 1978. V. 50. № 7. P. 667—675.
9. Методы биохимических исследований растений / Под ред. Ермакова А. И., 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Агропромиздат Ленинградское отделение? 1987. С. 430.
10. *Somogyi M. J.* Determination of reducing sugar // J. Biol. Chem. 1952. V. 195. № 1. P. 19—28.
11. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию.
12. Иммобилизованные ферменты. Современное состояние и перспективы: В 2 т / Под ред. И. В. Березина, В. К. Антонова, К. Мартинек. М.: Изд-во МГУ, 1976. Т 1. 296 с.
13. *Тривен М.* Иммобилизованные ферменты. М.: Мир, 1983. 213 с.

Калач Елена Владимировна — аспирант, кафедра пищевой биотехнологии и переработки животного и рыбного сырья, Воронежская государственная технологическая академия; тел.: (473) 2553751, e-mail: a_kalach@mail.ru

Балакина М. Е. — магистр, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208932

Kalach Elena V. — post-graduate student, chair of food biotechnology and processing of animal and fish raw materials, Voronezh State Technological Academy; tel.: (473) 2553751, e-mail: a_kalach@mail.ru

Balakina M. E. — master, analytical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208932

РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ И ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ ИМПУЛЬСНЫМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2011 О. А. Козадеров, И. А. Гуторов, А. В. Введенский

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

Поступила в редакцию 09.02.2011 г.

Аннотация. Разработан метод определения парциальных потоков фазообразования и фарадеевского процесса на твердом электроде при катодной и анодной поляризации. На примере реакции выделения водорода на переходных металлах и анодного селективного растворения гомогенных золотосодержащих сплавов выявлен эффект гетерогенной газо- и твердофазной нуклеации в кинетике брутто-процесса. Найдено, что нуклеационная стадия в обеих модельных реакциях контролируется латеральной диффузией ад-атома к растущему трехмерному зародышу новой фазы, при этом активация потенциальных центров зародышеобразования протекает мгновенно. Добавление поверхностно-активных веществ в раствор электролита снижает скорость нуклеации, однако не изменяет кинетическую ситуацию в целом.

Ключевые слова: фазовые превращения, реакция выделения водорода, селективное растворение сплавов, гетерогенная нуклеация, хроноамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Образование новой фазы на электроде при определенных условиях может лимитировать электрохимический процесс в целом. Такая ситуация часто реализуется, например, при катодном электроосаждении металлов и сплавов [1], а также при их анодном электроокислении в щелочных средах [2]. Кинетика фазообразования, в основном, изучается в рамках детерминированных моделей роста двумерного (2D) и трехмерного (3D) зародыша новой фазы. Предполагается, что активация центров образования этих зародышей может происходить одновременно (мгновенно) либо в прогрессирующем режиме, когда концентрация этих центров непрерывно увеличивается во времени. Процесс фазообразования в большинстве случаев является нестационарным, а потому основной метод его изучения — хроноамперометрия [1].

При изучении кинетики процесса, контролируемого образованием новой фазы, экспериментальные временные i, t -зависимости тока (так называемые транзиентные токи, transient currents в англоязычной литературе) перестраивают в координатах, критериальных для различных детерминированных моделей нуклеации. Затем определяют лимитирующую стадию процесса (которой может быть, например, диффузия ад-атома к зародышу

или встраивание ад-атома в растущий зародыш) и ее кинетические параметры.

Ситуация существенно осложняется, если фазообразование протекает одновременно с нестационарным электрохимическим процессом на электроде. В этом случае общая скорость процесса зависит от потоков двух одновременных стадий, т. е. $i(t) = f[J_{\text{нукл}}(t); J_{\text{эп}}(t)]$. Возникает проблема разделения парциальных нестационарных потоков нуклеации/роста новой фазы $J_{\text{нукл}}(t)$ и электродной реакции $J_{\text{эп}}(t)$.

Так, в ходе катодной реакции выделения водорода (РВВ) образование газового пузырька $\{H_2^{3D}\}_n$ из n молекул H_2 в общем случае осложняется, очевидно, фарадеевским восстановлением ионов H^+ , абсорбцией атомарного водорода материалом катода, адсорбцией молекул H_2 с их растворением в жидкой фазе электролита, а также поверхностной диффузией ад-атомов $H_{\text{адс}}$ либо молекул H_2 .

Фазообразование зачастую осложняется одновременной электродной реакцией и при анодной поляризации. Так, нуклеация идет параллельно с диффузионным массопереносом, например, при анодном селективном растворении (СР) гомогенного металлического А,В-сплава. Действительно, окисление электроотрицательного металла А протекает в режиме взаимной диффузии и приводит к

образованию огромного числа неравновесных вакансий $\square_{(s)}$ в поверхностном слое сплава. При этом образуется метастабильный нанопористый слой, состоящий из практически чистого, но энергонасыщенного электроположительного металла V^* . Стабилизация этого слоя обеспечивается фазовой перегруппировкой, т. е. рекристаллизацией адатомов вначале в зародыш новой фазы V^{3D} , а затем в собственную фазу V^0 . При этом электродная поверхность претерпевает значительные морфологические изменения: идет ее развитие [3—5].

Процессы газофазного и твердофазного фазообразования при РВВ и СР, несмотря на существенные отличия в природе участников и механизме реакции, принципиально сходны в следующем. Фазовая перегруппировка как молекул H_2 , так и атомов металла V в собственную фазу возможна лишь по достижении некоторого критического перенапряжения $\eta_{кр}$. При катодном РВВ этому перенапряжению, видимо, отвечает достижение критического размера зародыша новой фазы $\{H_2^{3D}\}_{n=n_{кр}}$. В ходе анодного СР при $\eta = \eta_{кр}$ достигается критическая вакансионная дефектность поверхностного слоя растворяющегося сплава [5].

Задачи работы:

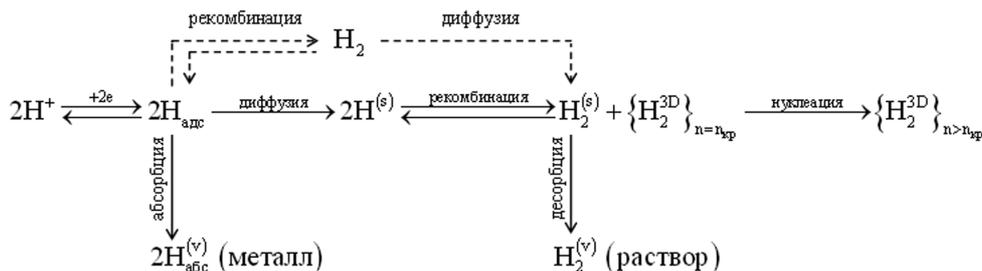
1. Теоретический анализ баланса потоков газофазной (при РВВ) или твердофазной (при СР) нуклеации и электродной реакции при потенциостатической поляризации, а также разработка процедуры разделения парциальных транзиентных токов этих процессов.

2. Экспериментальное выявление эффектов гетерогенных нуклеационных процессов в кинетике катодного выделения водорода на переходных металлах (Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt) из водных сульфатных растворов и анодного селективного растворения Ag,Au- и Cu,Au-сплавов в кислых средах.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Реакция катодного выделения водорода.

Пусть процесс протекает по наиболее вероятному маршруту Фольмера-Тафеля и может быть представлен следующей схемой:



Здесь индексы (s) и (v) отвечают положению молекулы H_2 или ад-атома H непосредственно у поверхности зародыша критического ($n_{кр}$) или за-критического ($n > n_{кр}$) размера и в объеме раствора (металла) соответственно. Стадия Фольмера рассматривается кинетически обратимой. Предполагается, что образованию молекулы $H_2^{(s)}$ (а значит, и газового пузырька $\{H_2^{3D}\}$) может предшествовать поверхностная диффузия ад-атома $H_{алс}$ или молекулы H_2 (пунктир).

Баланс потоков разряда/ионизации (J_{H^+}), рекомбинации ($J_{рек}$), десорбции молекул H_2 ($J_{дес}$), абсорбции атомарного водорода ($J_{абс}$) и газофазной нуклеации ($J_{нукл}$) определяет изменение числа молей n_{H_2} и $n_{H_{алс}}$ во времени:

$$\frac{dn_{H_2}(t)}{dt} = J_{рек}(t) - J_{дес}(t) - J_{нукл}(t), \quad (1)$$

$$\frac{dn_{H_{алс}}(t)}{dt} = 2J_{H^+}(t) - 2J_{абс}(t) - J_{рек}(t). \quad (2)$$

Примем общие условия квазистационарности для стадий разряда/ионизации и рекомбинации:

$$\frac{dn_{H_2}(t)}{dt} \approx 0; \quad \frac{dn_{H_{алс}}(t)}{dt} \approx 0.$$

Кроме того, предположим $J_{дес} \cong \text{const}$ и $J_{абс} \cong \text{const}$. В таком случае из уравнений (1) и (2) получим:

$$J_{H^+}(t) = J_{абс} + \frac{J_{дес}}{2} + \frac{J_{нукл}(t)}{2}. \quad (3)$$

Принимая, что плотность тока катодной поляризации дается соотношением:

$$i_H(t) = \frac{2F \cdot J_{H^+}(t)}{S_0}, \quad (4)$$

где S_0 — площадь катода, запишем хроноамперограмму РВВ в соответствии с (3) в следующей форме:

$$i_H(t) = i_H(0) + i_{нукл}(t). \quad (5)$$

Здесь $i_H(0) = \frac{2F}{S_0} \left[J_{абс} + \frac{J_{дес}}{2} \right]$ — ток разряда ионов H^+ в момент начала нуклеационного процес-

са $t=0$, когда ток нуклеации водорода $i_{\text{нукл}}(t) = \frac{F \cdot J_{\text{нукл}}(t)}{S_0}$ равен нулю. Таким образом, вне зависимости от природы частицы ($\text{H}_{\text{адс}}$ или H_2), перемещающейся по поверхности катода к растущему пузырьку водорода, уравнение хроноамперограммы содержит независимую нуклеационную составляющую $i_{\text{нукл}}(t)$. Найти ее нетрудно, экстраполируя экспериментальную $i_{\text{н}}, t$ -зависимость к $t \rightarrow 0$ и выделяя $i_{\text{н}}(0)$:

$$i_{\text{нукл}}(t) = i_{\text{н}}(t) - i_{\text{н}}(0). \quad (6)$$

Явный вид зависимости $i_{\text{нукл}}(t)$ можно установить, принимая, что известные закономерности 3D-нуклеации и роста зародышей твердой фазы на инертной подложке в условиях потенциостатической поляризации [1] применимы к процессу образования пузырьков газовой фазы. В таком случае спрямление экспериментальных $i_{\text{нукл}}, t$ -кривых в критериальных координатах медленной 3D-нуклеации (табл. 1) позволяет выявить природу ограничений процесса и характер активации потенциальных центров.

Тангенс угла наклона линейного участка перестроенной хроноамперограммы $di_{\text{нукл}}/dt^n = K$ равен эффективной константе скорости нуклеационного процесса. Параметр K зависит от константы скорости стадии встраивания частицы в растущий зародыш (в кинетическом режиме роста) или коэффициента поверхностной диффузии молекулы H_2 (в диффузионном режиме роста), а также от плотности центров нуклеации и поверхностной концентрации $\text{H}_{\text{адс}}$ или H_2 .

Анодное селективное растворение сплавов. Примем, что растворение гомогенного А,В-сплава осложняется твердофазным массопереносом компонентов и может быть описано следующей схемой:

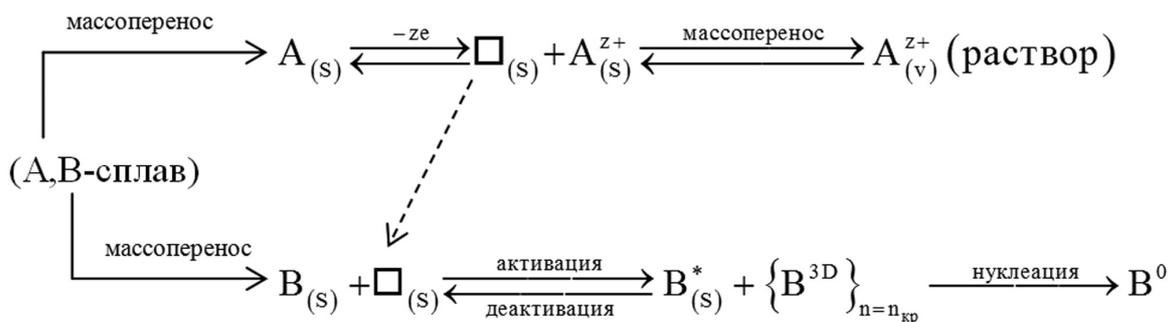


Таблица 1. Координаты линеаризации $i_{\text{нукл}}, t$ -кривых для различных моделей газовой и твердофазной нуклеации 3D-зародышей [1]

Режим роста	Активация центров зародышеобразования	
	мгновенная	непрерывная
Кинетический	$i_{\text{нукл}} = K \cdot t^2$	$i_{\text{нукл}} = K \cdot t^3$
Диффузионный	$i_{\text{нукл}} = K \cdot t^{1/2}$	$i_{\text{нукл}} = K \cdot t^{3/2}$

Здесь индексы (s) и (v) характеризуют поверхность и объем сплава (раствора) соответственно. Предположим, что сплав растворяется селективно при закритических перенапряжениях $\eta > \eta_{\text{кр}}$ и зарядах $q > q_{\text{кр}}$, когда восстановлением ионов A^{z+} можно пренебречь. При этом в поверхностном слое, насыщенном неравновесными вакансиями $\square_{(s)}$, ад-атомы $\text{B}_{(s)}$ квазиобратимо переходят в активированное состояние, получают возможность перегруппировываться с образованием трехмерных зародышей критического размера, а затем островков собственной фазы B^0 . Кинетические затруднения предполагаются связанными с необратимой стадией нуклеации/роста этой фазы. Система уравнений массообмена по частицам $\text{A}_{(s)}$, $\text{B}_{(s)}$ и $\text{B}_{(s)}^*$ в таком случае примет вид:

$$-\frac{dn_{\text{A}(s)}}{dt} = J_{\text{масс,А}}(t) - J_{\text{ион}}(t), \quad (7)$$

$$\frac{dn_{\text{B}(s)}}{dt} = J_{\text{масс,В}}(t) - J_{\text{акт}}(t) + J_{\text{деакт}}(t), \quad (8)$$

$$\frac{dn_{\text{B}(s)}^*}{dt} = J_{\text{акт}}(t) - J_{\text{деакт}}(t) - J_{\text{нукл}}(t). \quad (9)$$

Поток массопереноса i -го компонента в твердой фазе сплава складывается из потоков диффузии и конвекции [6]:

$$J_{\text{масс},i} = J_{\text{диф},i} + J_{\text{конв},i}$$

которые для электрохимически стабильного металла В направлены в противоположные стороны и компенсируют друг друга, поэтому $J_{\text{масс},B} = 0$. Объединяя (8) и (9), учитывая условие квазистационарности селективного растворения по интермедиатам $dn_{B(s)}^*/dt = 0$, получим:

$$\frac{dn_{B(s)}}{dt} = -J_{\text{нукл}}(t). \quad (10)$$

В системе А-В-□ число узлов кристаллической решетки постоянно, однако доля вакансий $x_{\square} \ll x_A + x_B$, поэтому $x_A + x_B \approx \text{const}$. Дифференцируя это выражение по времени, переходя к молям n_A и n_B и учитывая (10), получим:

$$\frac{dn_{A(s)}}{dt} = J_{\text{нукл}}(t). \quad (11)$$

Введем парциальный фарадеевский ток растворения А из сплава:

$$i_A(t) = \frac{zF}{S(t)} \cdot J_{\text{ион}}(t). \quad (12)$$

Здесь $S(t)$ — площадь межфазной границы, изменяющаяся во времени из-за развития электродной поверхности. Однако на начальной стадии селективного растворения, когда фазообразование еще не приводит к значительным морфологическим изменениям, можно считать $S(t) \approx S_0$, где S_0 — исходная площадь анода.

Согласно (7) и (11), поток ионизации:

$$J_{\text{ион}}(t) = J_{\text{масс}}(t) + J_{\text{нукл}}(t), \quad (13)$$

следовательно,

$$i_A(t) = i_{\text{масс}}(t) + i_{\text{нукл}}(t), \quad (14)$$

где

$$i_{\text{масс}}(t) = \frac{zF}{S_0} \cdot J_{\text{масс}}(t), \quad (15)$$

$$i_{\text{нукл}}(t) = \frac{zF}{S_0} \cdot J_{\text{нукл}}(t). \quad (16)$$

Согласно имеющимся данным [7—9], изменение $i_{\text{масс}}$ во времени при докритической анодной потенциостатической поляризации сплава удовлетворяет обобщенному модифицированному уравнению Коттреля:

$$i_{\text{масс}}(t) = \frac{\text{const}}{t^k}, \quad 0 < k < 1. \quad (17)$$

Здесь параметр const включает в себя диффузионную подвижность и концентрацию компонен-

тов сплава. Отклонение k от теоретического значения 0,5, справедливого для линейной полубесконечной диффузии, наблюдается из-за работы каналов ускоренного массопереноса в твердом теле (межзеренные границы, сетка дислокаций и т. д.), а также вследствие некоторой зависимости коэффициента взаимодиффузии от времени [10].

Показано [11], что кинетика растворения А из сплава какое-то время остается твердофазной диффузионной и при закритических потенциалах, при этом отличие $S(t)$ от S_0 мало [12], а потому формула (17) должна быть верна при небольших отклонениях $\Delta\eta = \eta - \eta_{\text{кр}}$. В этом случае уравнение транзитного тока (14) примет вид:

$$i_A(t) = \frac{\text{const}}{t^k} + i_{\text{нукл}}(t), \quad (18)$$

тогда парциальный ток нуклеации может быть рассчитан по формуле:

$$i_{\text{нукл}}(t) = i_A(t) - \frac{\text{const}}{t^k}. \quad (19)$$

Для поиска кинетической $i_{\text{нукл}}, t$ -зависимости необходимо:

- перестроить экспериментальную i_A, t -кривую в двойных логарифмических координатах;
- выявить на ней линейный участок, отвечающий единственному процессу при докритических потенциалах — растворению металла А из сплава и удовлетворяющий уравнению (17);
- определить наклон этого участка (k) и значение const, с использованием которых по формуле (17) рассчитать $i_{\text{масс}}$ для $t > t_{\text{кр}}$, где $t_{\text{кр}}$ — момент начала нелинейного отклонения билигарифмической экспериментальной кривой;
- рассчитать транзитный ток фазообразования $i_{\text{нукл}}(t > t_{\text{кр}}) = i_A(t > t_{\text{кр}}) - i_{\text{масс}}(t > t_{\text{кр}})$ и построить зависимость $i_{\text{нукл}}$ от времени фазообразования $t_{\text{нукл}} = t - t_{\text{кр}}$.

Кинетический анализ процесса (определение лимитирующей стадии и эффективной константы скорости K) следует вести по формулам кристаллизационной кинетики, приведенным в табл. 1.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакция катодного выделения водорода. Использована стеклянная ячейка с разделенными пространствами рабочего и вспомогательного (Pt(Pt)) электродов. Электродом сравнения служила пластинка из Pt(Pt), на которой реализовали устойчивый потенциал равновесного водородного электрода (р.в.э.). Использовали растворы (0,5– x)

$M H_2SO_4 + x M Na_2SO_4$ ($x=0 \div 0.45$). Рабочие электроды (металлы Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt чистотой 99,99 мас. %) армировали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Перед опытом электроды механически зачищали, полировали на замше с водной суспензией MgO и тщательно промывали бидистиллятом, после чего в течение 30 мин подвергали катодной предполяризации при потенциале на 0,13 В отрицательнее потенциала р.в.э., непрерывно пропуская через ячейку молекулярный водород. Перед снятием i, t -кривой поверхность рабочего электрода электрохимически стандартизировали, выдерживая в течение 3 минут при $\eta = 0$ В.

Анодное селективное растворение Au-содержащих сплавов при закритических потенциалах. Исследования выполнены на поликристаллических Ag,Au- и Cu,Au-сплавах ($X_{Au} \leq 0,35$; получены прямым сплавлением компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах в печи сопротивления) в электрохимической ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами. Деаэрированные аргоном растворы 0,1 М $NaNO_3 + 0,001$ М $HNO_3 + x$ М $AgNO_3$ ($x=10^{-4} \div 10^{-2}$) и 0,05 М $Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4}$ М $H_2SO_4 + y$ М $CuSO_4$ ($y=0,01 \div 0,05$) не перемешивались. Электрод сравнения — хлоридсеребряный или медносульфатный; вспомогательный электрод — Pt. Для исследования роли поверхностно-активных веществ в кинетике фазовой перегруппировки выбраны бензойная, валериановая и капроновая кислоты, устойчивые к электроокислению на Au в изучаемом диапазоне анодных потенциалов.

Кинетику фазообразования изучали методом хроноамперометрии при помощи компьютеризированного потенциостатического комплекса РС-Сомраст. Токи отнесены к истинной исходной поверхности электрода, значение которой найдено по методике [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция выделения водорода. Нуклеационный максимум на $i_{нукл}, t$ -кривых, полученных на переходных металлах I и VIII групп в растворах H_2SO_4 , появляется сразу после включения катодной поляризации, но только при определенном критическом перенапряжении $\eta_{кр}$ (рис. 1а). Участки хроноамперограмм до максимума, рассчитанные по уравнению (6), обработаны по критериальным координатам, представленным в табл. 1. Обнаружено, что транзиентные токи $i_{нукл}(t)$, полученные при разных перенапряжениях на различных элект-

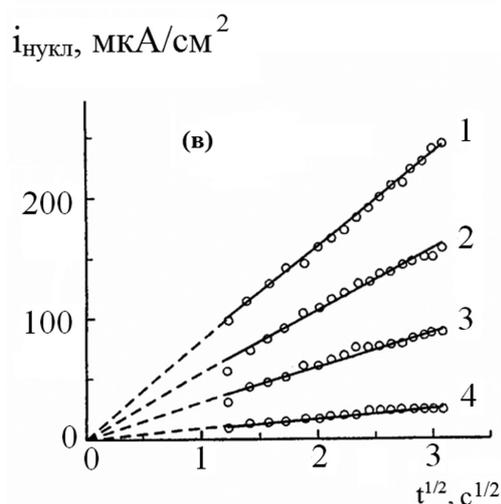
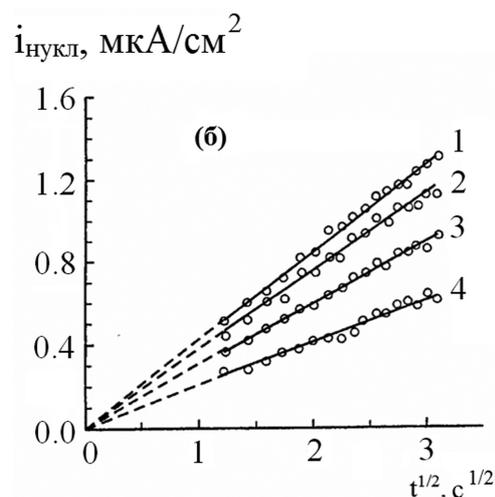
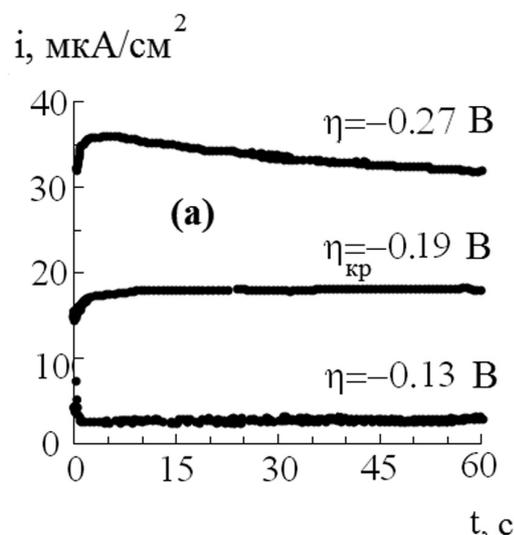


Рис. 1. Хроноамперограммы катодного выделения водорода на Ag в 0,5 М H_2SO_4 (а); токи катодного выделения водорода, полученные на Pt в 0,4 М $H_2SO_4 + 0,1$ М Na_2SO_4 (б) при $\eta = -0,17$ (1); $-0,15$ (2); $-0,13$ (3); $-0,11$ В (4); токи катодного выделения водорода, полученные на Au в $(0,5 - x)$ М $H_2SO_4 + x$ М Na_2SO_4 (в) при $\eta = -0,65$ и $x = 0,20$ (1); 0,25 (2); 0,30 (3); 0,35 В (4)

Таблица 2. Опытные значения параметров $d\lg K/d\lg c_{H^+}$ и $(d\lg K/d\eta)^{-1}$, В

Катод	Параметр	
	$d\lg K/d\lg c_{H^+}$	$(d\lg K/d\eta)^{-1}$, В
Ni	0,82	0,082
Pd	1,08	0,081
Pt	1,54	0,179
Cu	3,95	0,088
Au	4,63	0,106
Ag	4,42	0,082

тродных системах и в растворах с разной концентрацией серной кислоты, надежно могут быть линеаризованы лишь в координатах, соответствующих модели 3D-нуклеации с диффузионно-контролируемым ростом зародыша и мгновенной активацией нуклеационных центров (рис. 1б и 1в). Допущение о доминирующем кинетическом контроле роста не подтверждается, поскольку коэффициент корреляции спрямленных $i_{\text{нукл}}, t$ -кривых ниже. Модели, отвечающие непрерывному росту газовых зародышей, отвергнуты по результатам графического анализа, ибо хроноамперограммы вообще не спрямляются в соответствующих координатах.

Вне зависимости от природы изученных электродных систем наклон спрямленных зависимостей, равный эффективной константе скорости нуклеации $K = di_{\text{нукл}}/dt^{1/2}$, увеличивается с ростом перенапряжения (рис. 1б) и концентрации кислоты (рис. 1в). Зависимости $\lg K$ от η и $\lg c_{H^+}$ оказались линейными, при этом параметр $d\lg K/d\eta$ практически не чувствителен к материалу металлического катода (табл. 2) за исключением платины. Степень влияния c_{H^+} на K для переходных металлов I и VIII групп различна: в случае Cu, Ag и Au оно весьма резкое, в отличие от Ni, Pd и Pt (табл. 2). Влияние перенапряжения и концентрации кислоты на константу скорости нуклеации, видимо, сложным образом реализуется через плотность активных центров нуклеации, коэффициент поверхностной диффузии и концентрацию диффузанта (H_2 или $H_{\text{адс}}$).

Селективное растворение золотосодержащих сплавов. Потенциостатические i, t -кривые Ag, Au- и Cu, Au-сплавов линеаризуются в коттре-

левых координатах только при перенапряжениях ниже критического значения $\eta_{\text{кр}}$ (рис. 2а), значение которого (табл. 3) зависит от природы электроотрицательного металла (серебросодержащим сплавам отвечают значительно большие $\eta_{\text{кр}}$ по сравнению с медьсодержащими сплавами) и состава сплава (с увеличением X_{Au} растет и $\eta_{\text{кр}}$).

Согласно процедуре разделения потоков селективного растворения и нуклеации найдены транзитные токи фазовой перегруппировки золота (рис. 2б). Форма $i_{\text{нукл}}, t$ -кривых соответствует нуклеационным зависимостям с максимумом или плато (как в случае множественной нуклеации). Спрявление их начальных участков наблюдается для обеих изучаемых металлических систем Ag-Au (рис. 2в) и Cu-Au (рис. 2г) лишь в координатах, критериальных для диффузионного контроля роста 3D-зародыша с мгновенной активацией центров нуклеации, причем при относительно больших временах фазообразования. Значения тангенса угла наклона этих линейных $i_{\text{нукл}}, t^{1/2}$ -зависимостей, равного эффективной константе скорости процесса K , приведены на рис. 3.

Обнаружено, что концентрация золота в сплаве сложным образом влияет на $i_{\text{нукл}}$ (рис. 2б) и K (рис. 3), тогда как критическое перенапряжение монотонно увеличивается по мере роста X_{Au} (табл. 3). Так, зависимость тока фазовой перегруппировки от атомной доли золота экстремальная, с минимумом 10 ат. % (Cu-Au) и 15 ат. % (Ag-Au). Сложный характер $i_{\text{нукл}}, X_{\text{Au}}$ - и K, X_{Au} -зависимостей, скорее всего, обусловлен различиями во влиянии состава сплава на концентрацию активных центров нуклеации, диффузионную подвижность и поверхностную концентрацию ад-атомов золота.

Найдено, что с ростом превышения потенциала над критическим $\Delta\eta$ и при переходе к Cu, Au-сплавам (при $\Delta\eta = \text{const}$) увеличивается как скорость нуклеационного процесса, так и константа скорости. Видимо, оба фактора (природа электроотрицательного компонента А сплава и значение $\Delta\eta$) влияют на достижение критической вакансионной дефектности поверхностного слоя, при которой становится возможной фазовая перегруппировка. Действительно, увеличение $\Delta\eta$ приводит к росту скорости растворения электроотрицательного компонента А из сплава и, следовательно, увеличению концентрации неравновесных вакансий и накоплению ад-атомов В*. Аналогичный эффект вызывает замена Ag на Cu: критическая дефектность достигается в Cu, Au-сплавах раньше, видимо, из-за более значительных напряжений, связан-

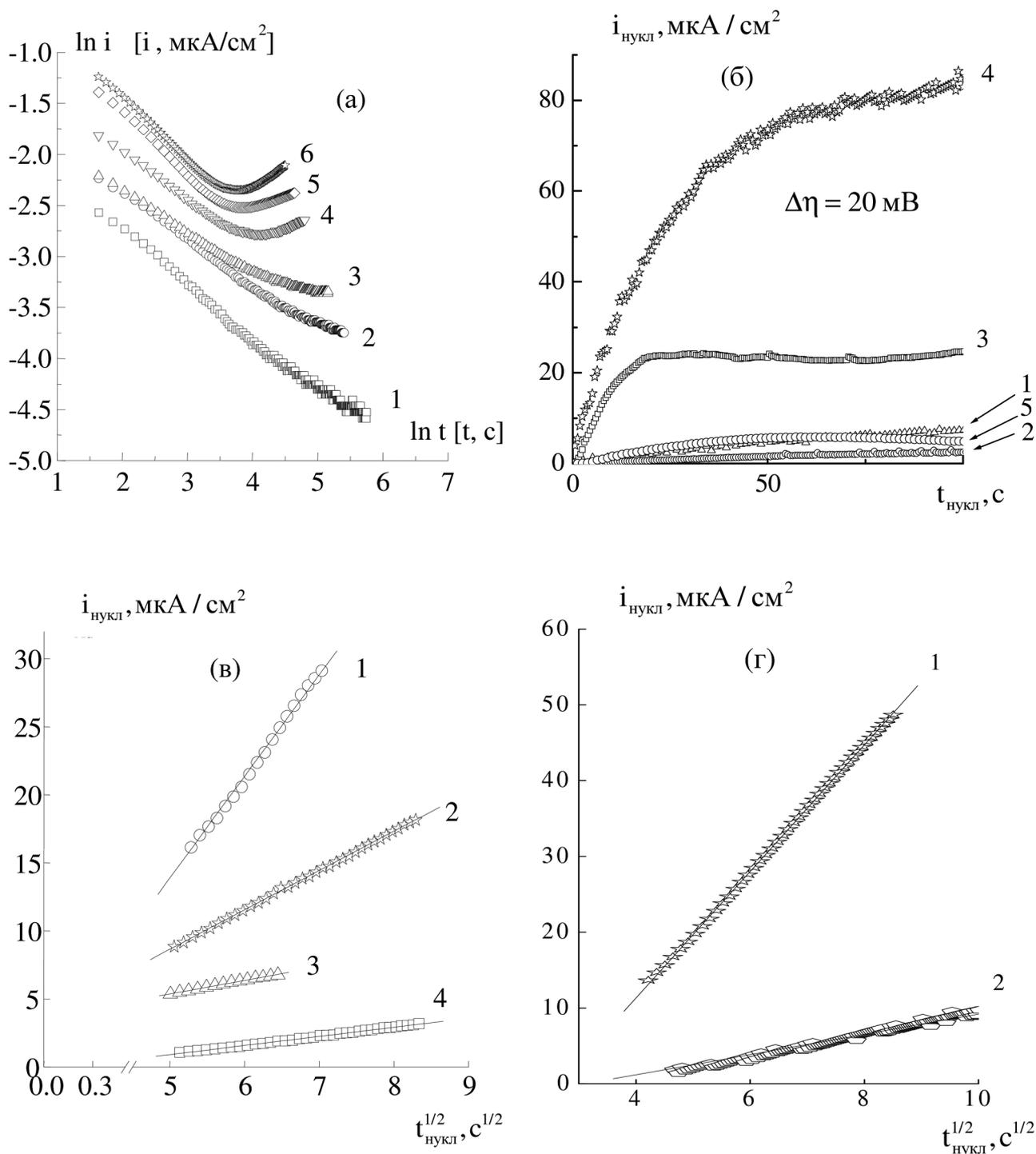


Рис. 2. Анодные хроноамперограммы селективного растворения Cu,Au-сплавов в $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M CuSO}_4$ (а) при $\Delta\eta = 0$ (1); 0,010 (2); 0,020 (3); 0,030 (4); 0,035 (5) и 0,04 В (6); токи нуклеации золота при селективном растворении сплавов (б) Cu4Au (1); Cu10Au (2); Cu15Au (3); Cu20Au (4) в растворе $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M CuSO}_4$ и сплава Ag20Au (5) в $0,1 \text{ M NaNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 0,001 \text{ M AgNO}_3$; хроноамперограммы сплавов (в) Ag10Au (1, 3), Ag15Au (2) и Ag15Au0,5Ni (4), полученные при $\Delta\eta = 20$ мВ в $0,1 \text{ M NaNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 0,001 \text{ M AgNO}_3$ (1, 2, 4), а также в присутствии 0,001 М валериановой кислоты (3); хроноамперограммы сплава Cu4Au, полученные при $\Delta\eta = 35$ мВ в $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M CuSO}_4$ (з) без ПАОВ (1) и в присутствии 0,001 М бензойной кислоты (2)

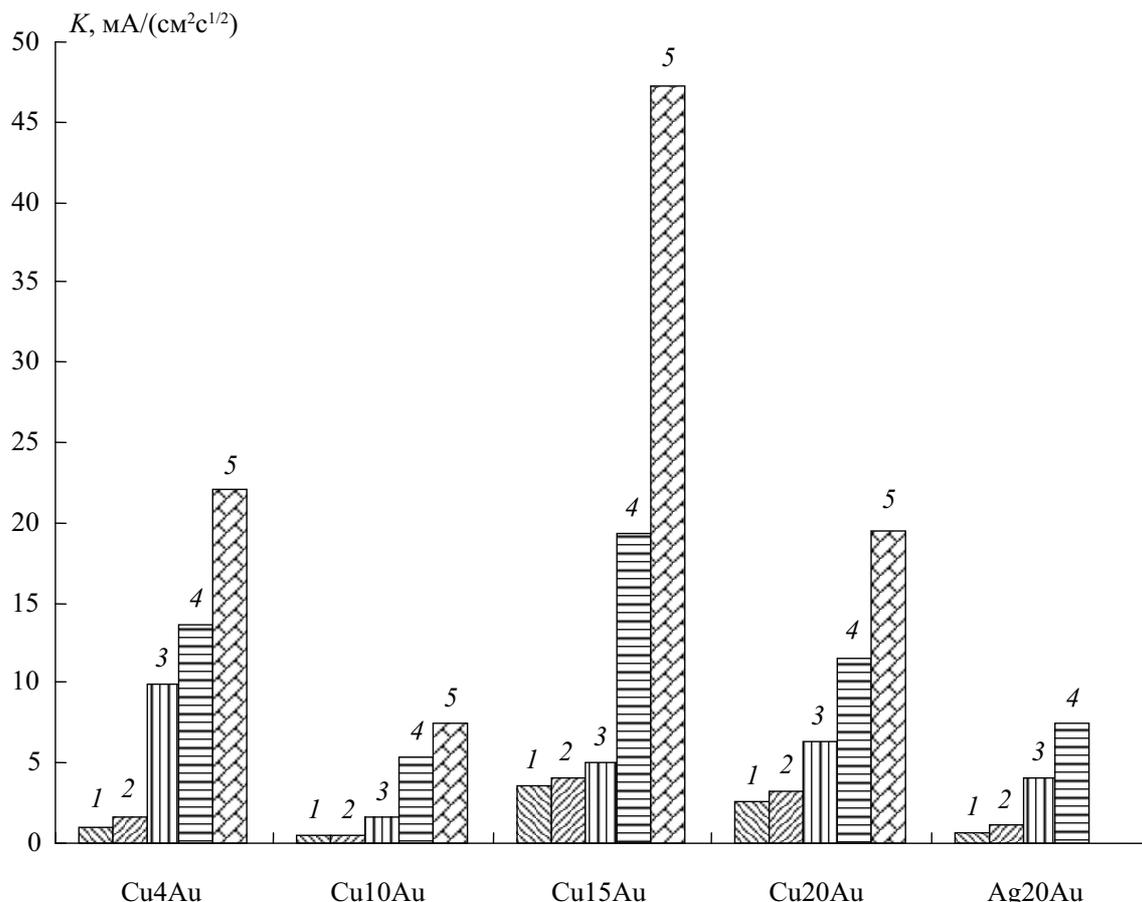


Рис. 3. Влияние X_{Au} на эффективную константу скорости нуклеации при селективном растворении Cu,Au-сплавов в $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M CuSO}_4$ и сплава Ag20Au в $0,1 \text{ M NaNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 0,001 \text{ M AgNO}_3$ при $\Delta\eta = 10$ (1); 20 (2); 30 (3); 35 (4) и 40 мВ (5); изменение параметра K для сплава Cu4Au в присутствии ПАОВ; $\Delta\eta = 30 \text{ мВ}$ (a)

ных с большим различием атомных радиусов компонентов. Более низкие значения критического перенапряжения для Cu,Au-сплавов косвенно подтверждают это (табл. 3).

Добавление в раствор поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) и легирование сплава, напротив, снижают токи твердофазной нуклеации (рис. 2в and 2г) и соответствующую константу скорости K (рис. 3). Видимо, молекулы ПАОВ, адсорбируясь на активных центрах поверхности, уменьшают подвижность ад-атомов золота и (или) концентрацию потенциальных центров нуклеации, тем самым затрудняя фазовую перегруппировку золота. По этой же причине, вероятно, снижается скорость селективного растворения сплава, что приводит к замедлению генерации неравновесных вакансий, росту критического перенапряжения (табл. 3) и, в конечном итоге, затруднениям фазовой перегруппировки в целом. Анало-

Таблица 3. Критическое перенапряжение $\eta_{кр}$ Ag,Au-сплавов (в $0,1 \text{ M NaNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 0,001 \text{ M AgNO}_3 + x \text{ M C}_4\text{H}_9\text{COOH}$) и Cu,Au-сплава (в $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,005 \text{ M CuSO}_4$)

Сплав	x	$\eta_{кр}$, В
Cu4Au	0	0,023
Ag5Au	0	0,155
Ag10Au	0	0,185
	0,001	0,210
Ag15Au	0	0,275
Ag15Au0,5Ni	0	0,300

гичный эффект выявляется при легировании Ag,Au-сплава добавками Ni, Ti и Si (рис. 2в). Видимо, легирующие компоненты при потенциалах растворения серебра окисляются, образуя оксиды, которые, скорее всего, и играют роль «стопоров» в процессе $Au_{(s)}^* \rightarrow Au^0$, увеличивая критическое перенапряжение сплава (табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. Теоретический анализ кинетики 3D-нуклеации, осложненной электродной реакцией, применительно к процессам катодного выделения водорода и анодного селективного растворения бинарного сплава, показал, что в обоих случаях общий транзиентный ток включает независимую нуклеационную составляющую. Это позволяет использовать метод хроноамперометрии для выявления кинетических ограничений, связанных со стадией зародышеобразования.

2. Нуклеационные процессы могут быть выявлены лишь при достижении определенного критического перенапряжения как в случае катодного выделения водорода, так и при анодном селективном растворении сплавов. Найдено, что на всех изученных электродных системах образование зародыша газового пузырька водорода лимитируется поверхностной диффузией молекулы H_2 или ад-атома H_{ads} . Активация потенциальных центров 3D-нуклеации осуществляется мгновенно после начала катодной поляризации. Аналогичный характер кинетических ограничений и активации выявлен и для твердофазной нуклеации золота при анодном селективном растворении Ag,Au- и Cu,Au-сплавов. Однако в данном случае диффу-

зантом являются ад-атомы золота, а центры нуклеации активируются лишь по достижении критического момента времени $t_{кр}$, отвечающего растворению критического количества Cu или Ag и достижению критической дефектности поверхностного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус, 1997. 384 с.
2. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., et al. // Corrosion Science. 2007. V. 49. № 12. P. 4523.
3. Pickering H. W. // Corrosion Science. 1983. V. 23. № 10. P. 1107.
4. Маршаков И. К., Вязовикина Н. В. // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 410.
5. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 3.
6. Бокштейн Б. С., Ярославцев А. Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСиС, 2005. 362 с.
7. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698.
8. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
9. Пчельников А. П. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 4. С. 592.
10. Введенский А. В., Маршаков И. К., Стороженко В. Н. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459—472.
11. Введенский А. В., Королева О. В., Козадеров О. А. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 28—37.
12. Введенский А. В., Бобринская Е. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 4. С. 561.
13. Щеблыкина Г. Е., Бобринская Е. В., Введенский А. В. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 11.

Козадеров Олег Александрович — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Гуторов Илья Александрович — аспирант, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ximikus@rambler.ru

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

Kozaderov Oleg A. — PhD (chemistry sciences), lecturer of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Gutorov Ilya A. — post-graduate student, physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ximikus@rambler.ru

Vvedenskii Alexander V. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

ОБЪЕДИНЕННЫЙ СТАБИЛЬНЫЙ ТЕТРАЭДР LiF — Li₂MoO₄ — KCl — K₂MoO₄ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, K || F, Cl, MoO₄

© 2011 Е. И. Малышева, И. К. Гаркушин, Т. В. Губанова, Е. И. Фролов

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, 443100 Самара, Россия

Аннотация. Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в объединенном стабильном тетраэдре LiF — Li₂MoO₄ — KCl — K₂MoO₄ четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, MoO₄. Разграничены объемы кристаллизующихся фаз, описаны фазовые реакции для каждого элемента фазовой диаграммы.

Ключевые слова: термический анализ, фазовые равновесия, эвтектика.

ВВЕДЕНИЕ

Большое значение для разработки новых материалов различного функционального назначения имеет исследование свойств смесей на основе галогенидов щелочных элементов. Прежде, чем изучить свойства, необходимо исследовать фазовые равновесия в системах с целью выявления солевых составов, которые могут быть рекомендованы к использованию в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока или теплоаккумулирующих веществ. Таким образом, целью данной работы явилось изучение фазовых реакций протекающих в системе и выявление характеристик невариантных точек.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Термоаналитические исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) [1] в платиновых микротиглях с использованием комбинированной Pt-Pt/Rh-термопары в интервале температур 300...900 °С. Холодные спаи термопар термостатировали при 0 °С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10—15 К/мин и регулировалась терморегулятором. Масса навесок составляла 0.3 г. Исходные соли, предварительно обезвоженные, были следующих квалификаций: LiF и K₂MoO₄ — «хч», KCl и Li₂MoO₄ — «чда», индифферентное вещество — свежeproкаленный оксид алюминия. Все составы выражены в мольных процентах, температура — в °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходной информацией для проведения исследований стабильного тетраэдра явилось разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, MoO₄ на симплексы, приведенное в [2]. На основании проведенного исследования были выявлены стабильные секущие и стабильные элементы данной четырехкомпонентной системы. Данная работа посвящена исследованию стабильного сечения LiF — Li₂MoO₄ — KCl — K₂MoO₄, представляющего собой два объединенных стабильных тетраэдра LiF — Li₂MoO₄ — KCl — D₁ и LiF — KCl — K₂MoO₄ — D₁ (D₁ — Li₂MoO₄·K₂MoO₄), элементами ограничения которого являются стабильные треугольники: LiF — Li₂MoO₄ — KCl, LiF — Li₂MoO₄ — K₂MoO₄, LiF — KCl — K₂MoO₄, KCl — Li₂MoO₄ — K₂MoO₄, а также секущий треугольник LiF — KCl — D₁. На рис. 1 приведена развертка граневых элементов стабильного тетраэдра LiF — Li₂MoO₄ — KCl — K₂MoO₄ четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, MoO₄. Все граневые элементы были изучены нами ранее за исключением двойных систем, исследованных в [3, 4]. Как видно из рис. 1, все бинарные и квазитройные системы являются эвтектическими.

Для нахождения и определения характеристик точек невариантных равновесий в стабильном тетраэдре в объеме хлорида калия для экспериментального изучения выбрано двумерное политермическое сечение *abc* (*a* — 85 % KCl + 15 % LiF, *b* — 85 % KCl + 15 % Li₂MoO₄, *c* — 85 % KCl + 15 % K₂MoO₄), представленное на рис. 2.

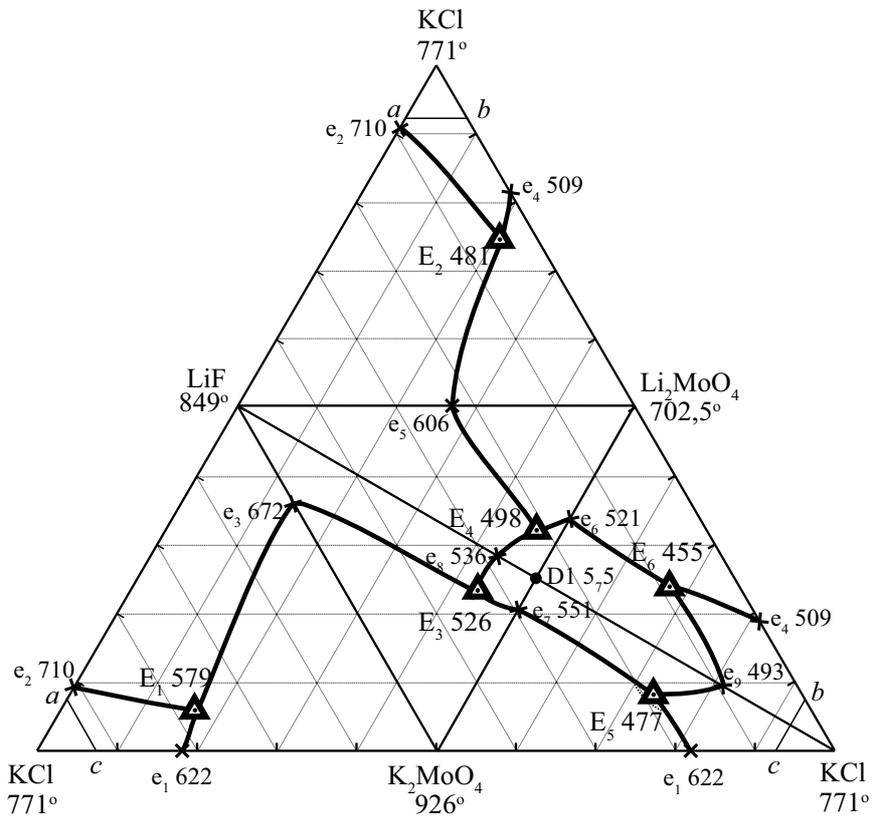


Рис. 1. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, MoO}_4$ и расположение сечения abc

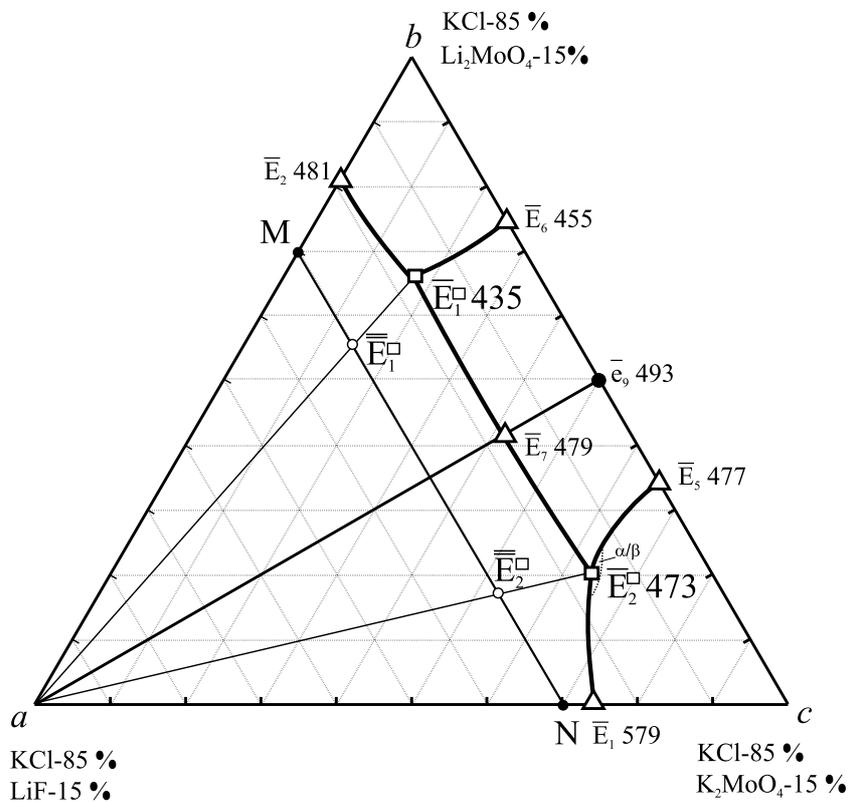


Рис. 2. Сечение abc стабильного тетраэдра $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, MoO}_4$

Точки $\bar{E}_1, \bar{E}_2, \bar{E}_5, \bar{E}_6$ являются проекциями соответствующих эвтектик, нанесенных из вершины хлорида калия на стороны сечения abc . В двумерном политермическом сечении abc выбран для экспериментального изучения одномерный политермический разрез MN: М — 85 % KCl+4,5 % LiF+10,5 % Li₂MoO₄; N — 85 % KCl+4,5 % LiF+10,5 % K₂MoO₄.

Фазы, кристаллизующиеся на $T-x$ диаграмме разреза MN, показаны на рис. 3. Пересечение ветвей третичной кристаллизации определило положение проекций \bar{E}_1 и \bar{E}_2 четверных эвтектических точек. Изучением политермических разрезов

$a \rightarrow \bar{E}_1 \rightarrow \bar{E}_1$ и $a \rightarrow \bar{E}_2 \rightarrow \bar{E}_2$ найдены точки \bar{E}_1 и \bar{E}_2 соответственно, которые являются проекциями четверных эвтектик на двумерное сечение abc . Таким образом, определено соотношение компонентов фторида лития, хлорида калия и молибдатов лития и калия в четверной эвтектике.

Определение состава четырехкомпонентных эвтектик сводилось к постепенному уменьшению концентрации хлорида калия без изменения известных соотношений других компонентов по разрезу, выходящему из вершины хлорида калия через точки \bar{E}_1 и \bar{E}_2 . Состав эвтектик: E_1 435 °С, 28 % KCl+13,32 % LiF+46,94 % Li₂MoO₄+11,74 %

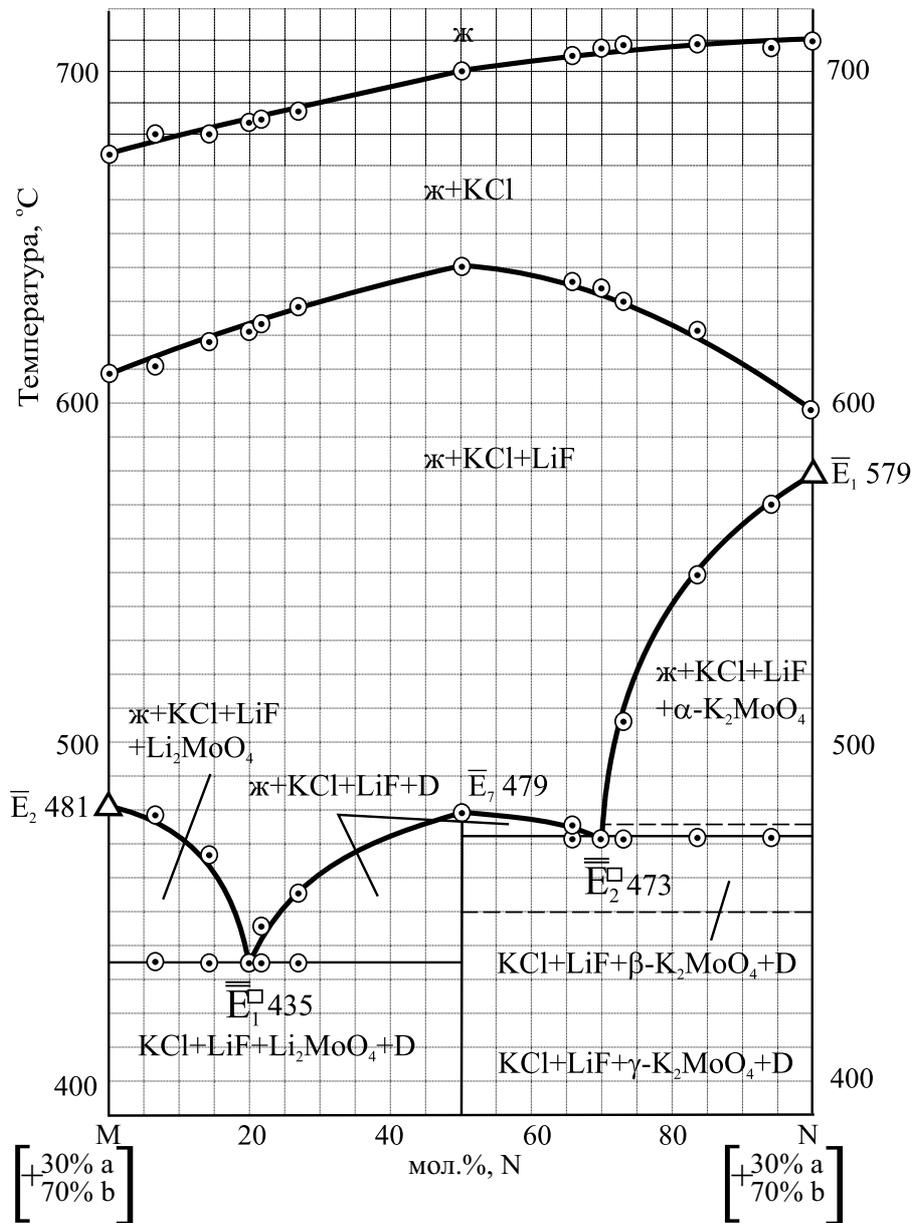


Рис. 3. $T-x$ -диаграмма политермического разреза MN сечения abc тетраэдра LiF — Li₂MoO₄ — KCl — K₂MoO₄

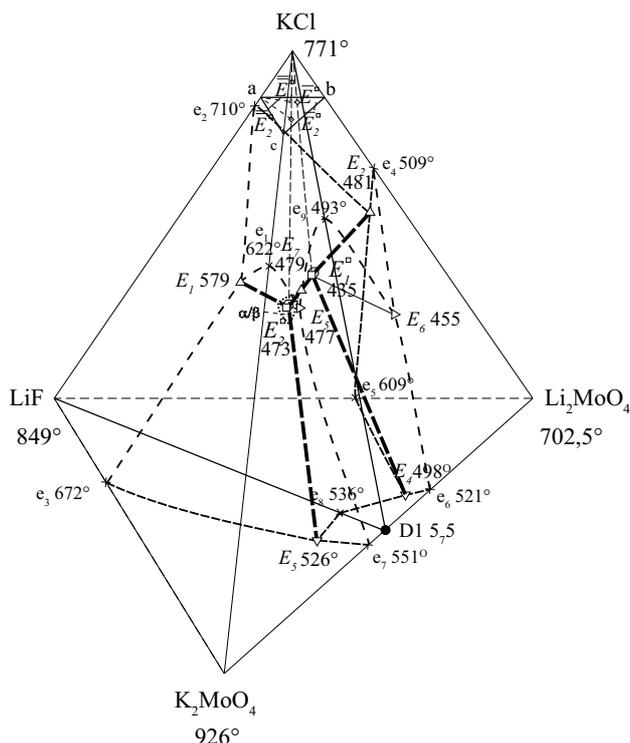


Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF — Li₂MoO₄ — KCl — K₂MoO₄

K₂MoO₄; E₂ 473 °C, 26 % KCl + 8,88 % LiF + 19,54 % Li₂MoO₄ + 45,58 % K₂MoO₄.

На рис. 4 представлен эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF — Li₂MoO₄ — KCl — K₂MoO₄ четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, MoO₄. Объемы кристаллизации молибдата калия и фторида лития являются преобладающими. Для дивариантных плоскостей, линий моновариантного равновесия и четверных эвтектик объединенного тетраэдра приведены фазовые реакции (табл. 1).

ВЫВОДЫ

1. Изучена диаграмма плавкости стабильного сечения LiF — Li₂MoO₄ — KCl — K₂MoO₄ четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, MoO₄. Определены температура и состав двух четверных эвтектик. Минимальная температура эвтектики соответствует эвтектике E₁ — 435 °C.

2. Объем стабильного тетраэдра представлена пятью объемами кристаллизации: фторида и молибдата лития, хлорида и молибдата калия, а также соединения LiKMoO₄.

Статья написана в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы, номер контракта П985 от 27 мая 2010 г.

Таблица 1. Характеристики фазовых равновесий в объединенном стабильном тетраэдре LiF — Li₂MoO₄ — KCl — K₂MoO₄

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
поверхности: e ₃ E ₁ E ₂ [□] E ₅ e ₃ E ₅ E ₂ [□] E ₃ e ₇ E ₅ e ₁ E ₁ E ₂ [□] E ₃ E ₄ E ₁ [□] E ₆ e ₆ E ₆ E ₁ [□] E ₂ e ₄ E ₅ E ₂ [□] E ₁ [□] E ₄	дивариантные: ж ⇌ β-K ₂ MoO ₄ + D ₁ ж ⇌ β-K ₂ MoO ₄ + LiF ж ⇌ β-K ₂ MoO ₄ + KCl ж ⇌ D ₁ + Li ₂ MoO ₄ ж ⇌ KCl + Li ₂ MoO ₄ ж ⇌ LiF + D ₁
линии: E ₂ E ₁ [□] E ₄ E ₁ [□] E ₆ E ₁ [□] E ₁ [□] E ₂ [□] E ₁ E ₂ [□] E ₃ E ₂ [□] E ₅ E ₂ [□]	моновариантные: ж ⇌ KCl + Li ₂ MoO ₄ + LiF ж ⇌ D ₁ + Li ₂ MoO ₄ + LiF ж ⇌ KCl + Li ₂ MoO ₄ + D ₁ ж ⇌ KCl + D ₁ + LiF ж ⇌ KCl + β-K ₂ MoO ₄ + LiF ж ⇌ D ₁ + β-K ₂ MoO ₄ + KCl ж ⇌ D ₁ + β-K ₂ MoO ₄ + LiF
точки: E ₁ [□] E ₂ [□]	нонвариантные: Ж ⇌ Li ₂ MoO ₄ + KCl + LiF + D ₁ Ж ⇌ KCl + D ₁ + LiF + β-K ₂ MoO ₄

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Езунов, В. П. Введение в термический анализ // Самара, 1996. 270 с.
2. Малышева Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. Фазовый комплекс системы Li, K|| F, Cl, MoO₄// Неорганич. соединения и функциональные материалы: сб. материалов Всеросс. конф. с элементами научн. школы для молодежи — Казань, КГТУ, 2010. 128 с.

3. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III // Под ред. Посыпайко В. И., Алексеевой Е. А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
4. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С., Анитченко Б. В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение-1», 2005. 118 с.

Малышева Елена Игоревна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; e-mail: malle-na_05@mail.ru

Malysheva Elena I. — post-graduate student of the general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; e-mail: baschem@sstu.samara.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

Garkusnin Ivan K. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

Губанова Татьяна Валерьевна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет

Gubanova Tatyana V. — PhD (chemistry sciences), associate professor of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University

Фролов Евгений Игоревич — младший научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет

Frolov Evgenie I. — younger scientific employee of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ В РАМКАХ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2011 А. В. Матвеев

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

Поступила в редакцию 26.01.2011 г.

Аннотация. В рамках метода функционала электронной плотности проведен самосогласованный расчет геометрических и энергетических характеристик широкого ряда хемосорбционных структур из атомов металлов на металлических подложках. В вычислениях осуществлен учет решеточной релаксации приповерхностных слоев подложки и адсорбционного слоя. Проанализировано влияние этих эффектов на различные структуры неактивированной, активированной и заместительной адсорбции.

Ключевые слова: метод функционала плотности, адсорбция, хемосорбция, моделирование, решеточная релаксация, металл.

ВВЕДЕНИЕ

За последние 50 лет произошел значительный прогресс в исследовании объемных электронных свойств твердых тел. В отношении поверхностных свойств кристаллических материалов и адсорбции на них подобная тенденция наметилась только в конце XX века [1]. В результате развития техники сверхвысокого вакуума появились образцы с монокристаллическими поверхностями, близкими к идеальным, и были разработаны тонкие количественные методы анализа свойств поверхностей. В то же время вклад теоретической физики в развитие теории поверхностных свойств твердых тел и адсорбционных систем, на основе которой должны осуществляться расчеты их электронных, геометрических и энергетических характеристик, остается все еще незначительным.

Однако даже при рассмотрении относительно простых моделей поверхности исследователь сталкивается с фундаментальными трудностями, которые отсутствуют или которыми пренебрегают при изучении объемных свойств твердых тел: нарушение трансляционной симметрии кристалла, сильная неоднородность электронного газа, решеточная релаксация (смещение приповерхностных ионных плоскостей из их положений равновесия, характерных для объема материала) [1, 2]. При этом может происходить изменение параметра решетки либо возникновение других структур на поверхности, что существенно сказывается на

геометрических и энергетических характеристиках адсорбционных систем.

Кроме того, в последние два десятилетия интерес к хемосорбции металлов увеличился в связи с открытием новых адсорбционных структур на их основе с реализацией активированной, заместительной и островковой видов адсорбции [1, 3, 4]. Поэтому, несмотря на многочисленные теоретические исследования физико-химических свойств наночастиц, нанонитей и тонких пленок адсорбатов металлов и сплавов, поверхностные и энергетические характеристики адсорбционных систем изучены пока недостаточно [1, 5].

Информация о таких поверхностных характеристиках, как распределение электронной плотности вблизи поверхности, длина химической связи, приповерхностные межплоскостные расстояния, места локализации атомов на поверхности, межфазная энергия, энергия адсорбции, работа выхода электронов с поверхности и др. позволяет понять и объяснить сущность выявленных поверхностных явлений в адсорбционных системах и предсказать их новые свойства. Данная работа посвящена расчету этих поверхностных характеристик с целью теоретического описания хемосорбции атомов металлов на основе предложенной нами многопараметрической модели адсорбции металлов [6] с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности.

В настоящее время для теоретического описания адсорбционных систем применяются различ-

ные подходы и концепции (формализм функционала плотности [7], метод суперячеек [8], метод псевдопотенциала [9], метод функций Грина [10] и др.), разработанные ранее для описания объемных свойств твердых тел. Такие работы, как правило, основанные на квантово-механическом методе Ланга и Кона [11], позволяют сегодня довольно хорошо описать и предсказать свойства многих простых адсорбционных систем. К их недостаткам следует отнести значительные математические трудности, связанные с численными методами решения уравнения Шредингера. Поэтому их прогресс, несомненно, связан с развитием компьютерной техники. В данной работе для описания поверхностных свойств адсорбционных систем применен квантово-статистический метод функционала плотности, развитый в работе Смита [12]. Он использовал вариационный принцип минимизации функционала полной энергии электронного газа. Данный подход к описанию адсорбции не требует значительных вычислительных ресурсов и является с этой точки зрения менее трудоемким [4].

В соответствии с работой [6] адсорбция рассматривалась нами как частный случай более общего явления — адгезии. Система задавалась в виде адсорбированной пленки металла, отделенной вакуумным зазором от полубесконечной металлической подложки. Введение вакуумного зазора, величина которого определяется из минимума полной энергии адсорбционной системы, позволяет учесть эффекты относительного смещения ионных плоскостей в поверхностном слое и слое адсорбата. Также учитывалось одновременное смещение атомов первого и второго приповерхностных слоев подложки (решеточная релаксация поверхности). В отличие от других теоретических работ (см. [3] и ссылки в ней) для описания возникающей сильной неоднородности электронной системы в приповерхностной области мы вышли за рамки приближения локальной плотности, и был осуществлен учет градиентных поправок, как для кинетической, так и для обменно-корреляционной энергий вплоть до четвертого порядка [6]. Для расчета влияния электрон-ионного взаимодействия на энергетические характеристики был использован псевдопотенциал Ашкрофта [1, 4, 6].

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим полубесконечный металл со средней плотностью заряда n_S , ограниченный бесконечной плоской поверхностью и занимающий область $z < -D$. Пленка адсорбата с плотностью заряда n_A

и толщиной h занимает область $D < z < D+h$. Между подложкой (S) и адсорбатом (A) в данной модели задается вакуумный зазор шириной $2D$. Положительный заряд фона, таким образом, оказывается распределен в соответствии с формулой:

$$n_+(z) = n_S \theta(-z - D) + n_A \theta(z - D) \theta(D + h - z),$$

где $\theta(z)$ — ступенчатая функция [4]. Решение линеаризованного уравнения Томаса-Ферми с использованием граничных условий, отражающих непрерывность электростатического потенциала $\varphi(z)$ и его первой производной $d\varphi/dz$ при $z = \pm D$ и $z = D + h$, а также конечность потенциала при $z \rightarrow \pm\infty$, позволяет при связи $\varphi(z) = -4\pi n(z)/\beta^2$ получить следующее выражение для плотности электронного распределения $n(z, \beta)$ в заданной системе [6]:

$$n(z, \beta) = \begin{cases} n_S [1 - 0.5e^{\beta(z+D)}] + \\ + 0.5n_A e^{\beta(z-D)} [1 - e^{-\beta h}], & z < -D; \\ 0.5n_S e^{-\beta(z+D)} + \\ + 0.5n_A e^{\beta(z-D)} [1 - e^{-\beta h}], & |z| < D; \\ n_A [1 - 0.5e^{\beta(z-D-h)}] - \\ - 0.5[n_A - n_S e^{-2\beta D}] e^{-\beta(z-D)}, & D < z < D+h; \\ 0.5e^{-\beta(z-D-h)} [n_S e^{-\beta(2D+h)} - \\ - n_A e^{-\beta h} + n_A], & z > D+h. \end{cases} \quad (1)$$

В дальнейшем параметр β в выражении (1) считался вариационным. С физической точки зрения величина β^{-1} представляет собой характерную толщину поверхностного слоя, на котором резко меняется электронная плотность [4].

Определим полную энергию адсорбционной системы (межфазная энергия взаимодействия подложки с пленкой адсорбата, приходящаяся на единицу площади контакта [6]) в следующем виде:

$$\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, D) = \sigma_0(\beta, D) + \sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, D) + \sigma_{ii}(\delta_1, \delta_2, D), \quad (2)$$

где σ_0 — вклад от электронной системы в рамках модели «желе», σ_{ii} — возникает от электростатического взаимодействия ионов между собой, σ_{ei} — связан с разностью в электростатическом взаимодействии электронов с дискретными ионами и с однородным фоном «желе». Вариационные параметры δ_1 и δ_2 задают смещения первой и второй приповерхностных ионных плоскостей подложки, соответственно [13].

Составляющая σ_0 полной энергии в выражении (2) может быть выражена через интеграл по z от объемной плотности энергии w основного состояния электронного газа, т. е.

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \{w[n(\beta, z)] - w[n_+(z)]\} dz. \quad (3)$$

В рамках модели «желе» объемная плотность энергии неоднородного электронного газа может быть представлена в виде градиентного разложения [4, 6, 13]:

$$w[n(z)] = w_0[n(z)] + w_2[n(z), |\nabla n(z)|^2] + w_4[n(z), |\nabla n(z)|^4] + O(\nabla^6), \quad (4)$$

где $w_0[n(z)]$ — есть плотность энергии однородного электронного газа, включающая электростатическую, кинетическую, обменную и корреляционную энергии, а w_2 и w_4 учитывают неоднородность электронного газа и включают поправки на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий. В работах [4, 6, 13] приведены выражения для составляющих градиентного разложения плотности энергии и выявлено их влияние на значения поверхностной энергии различных металлов в зависимости от вида приближений. В соответствии с результатами работы [6] для обменно-корреляционных поправок на неоднородность мы использовали приближение Вашишты-Сингви. Лишь учет данных поправок позволил получить в работах [4, 13] значения поверхностной энергии и работы выхода электронов для большинства металлов, хорошо согласующиеся с экспериментом.

При вычислении вклада от электрон-ионного взаимодействия был использован псевдопотенциал Ашкрофта [4]. В соответствии с работой [14] поправка σ_{ei} вычисляется следующим образом:

$$\sigma_{ei} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta V(z) \{n(z) - n_0 \theta(-z)\} dz, \quad (5)$$

где $\delta V(z)$ — величина, имеющая смысл среднего по плоскостям от суммы ионных псевдопотенциалов за вычетом потенциала однородного фона положительного заряда. С использованием методики, развитой в наших работах [4, 6, 13], для σ_{ei} мы получили следующее выражение:

$$\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, D) = \sigma_{ei}(\beta, D) + \Delta\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, D), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma_{ei}(\beta, D) = & \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta d_s \exp(-\beta d_s / 2)}{1 - \exp(-\beta d_s)} ch(\beta r_s) \right\} \times \\ & \times \left(n_s^2 - n_s n_A \exp(-2\beta D) (1 - \exp(-\beta h)) \right) + \\ & + \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta d_A \exp(-\beta d_A / 2)}{1 - \exp(-\beta d_A)} ch(\beta r_A) \right\} \times \\ & \times \left(2n_A^2 - n_s n_A \exp(-2\beta D) \right) (1 - \exp(-\beta h)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, D) = & \frac{2\pi n_s^2}{\beta^2} d_s \exp(-\beta d_s / 2) ch(\beta r_s) \times \\ & \times \left(1 - \frac{n_A}{n_s} (1 - \exp(-\beta h)) \exp(-2\beta D) \right) \times \\ & \times \left\{ \frac{1 - \exp(-2\beta d_s)}{1 - \exp(-\beta d_s)} - \exp(-\beta(d_s - \delta_2)) - \exp(\beta \delta_1) \right\} + \\ & + 2\pi n_s^2 d_s (\delta_1^2 + \delta_2^2 \exp(-\beta d_s)) \end{aligned}$$

В выражении (6) r — радиус обрезания псевдопотенциала, d — межплоскостное расстояние. Параметры, относящиеся к подложке, обозначены индексом S, к пленке адсорбата — A.

С использованием метода, изложенного в работе [15], и методики, развитой в наших работах [4, 6, 13], для σ_{ii} нами было получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} = & \sqrt{3} \frac{Z_s^2}{c_s^3} \exp\left(-\frac{4\pi(d_s - 2\delta_2)}{\sqrt{3}c_s}\right) + \\ & + 2\sqrt{3} \frac{Z_s^2}{c_s^3} \exp\left(-\frac{4\pi(d_s - 2\delta_1)}{\sqrt{3}c_s}\right) (1 - \exp(-\frac{4\pi d_s}{\sqrt{3}c_s})) - \\ & - 2\sqrt{3} \frac{Z_s^2}{c_s^3} \exp\left(-\frac{4\pi(d - \delta_1 - \delta_2)}{\sqrt{3}c_s}\right) (1 - \exp(-\frac{4\pi d_s}{\sqrt{3}c_s})) + \\ & + 2\sqrt{3} \frac{Z_A^2}{c_A^3} \exp\left(-\frac{4\pi d_A}{\sqrt{3}c_A}\right) (1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_A})) - \\ & - 2\sqrt{3} \frac{Z_s Z_A}{(c_s c_A)^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_s - 2\delta_1 + D}{c_s} + \frac{d_A + D}{c_A} \right)\right) \times \\ & \times (1 - \exp(-\frac{4\pi d_s}{\sqrt{3}c_s})) (1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_A})) - \\ & - 2\sqrt{3} \frac{Z_s Z_A}{(c_s c_A)^{3/2}} \times \\ & \times \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{3d_s / 2 - 2\delta_2 + D}{c_s} + \frac{d_A + d_s / 2 + D}{c_A} \right)\right) \times \\ & \times (1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_A})) \end{aligned} \quad (7)$$

где $h = N_L d_A$ — толщина адсорбционной пленки, Z — заряд ионов, c — расстояние между ближайшими атомами в плоскости, параллельной поверхности металла, для адатомов $c_A = c_s / \sqrt{\Theta}$ (при дублировании адатомами симметрии приповерхностной грани подложки, в других случаях c_A является более сложной функцией параметра покрытия Θ). Параметр покрытия Θ задается нами таким образом, чтобы при $\Theta = 1$ число адатомов равнялось числу атомов на поверхностной грани подложки [6].

В результате полная энергия адсорбционной системы $\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, D)$ как функция вариационных параметров определяется суммой вкладов, задаваемых выражениями (3), (6) и (7), с плотностью энергии неоднородного электронного газа $w[n(z)]$ из (4). В соответствии с методом функционала электронной плотности значения вариационных параметров $\beta_{\min}, \delta_1^{\min}, \delta_2^{\min}, D_{\min}$, используемые при определении величины полной энергии, находятся из условия ее минимальности [4]. В итоге величины $\beta_{\min}, \delta_1^{\min}, \delta_2^{\min}$ и D_{\min} приобретают явную функциональную зависимость от параметров $n_s, n_A, r_s, r_A, Z_s, Z_A, d_s, d_A, c_s, c_A$, характеризующих электронные свойства металлов, симметрию поверхностной грани подложки и геометрию адсорбционной структуры из адатомов при фиксированном значении параметра Θ , а также неявную зависимость друг от друга.

Одной из важных энергетических характеристик адсорбционной системы является энергия адсорбции (хемосорбции) E_{ads} [6, 16]. В соответствии с нашими работами [4, 16] она определяется следующим образом:

$$E_{\text{ads}} = [\sigma_s + \sigma_A - \sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, D)] / (\alpha n_s^a), \quad (8)$$

где σ_s и σ_A — поверхностные энергии подложки и пленки адсорбата, а $\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, D)$ — полная энергия, определяемая выражением (2). Величина n_s^a в выражении (8) задает поверхностную концентрацию адатомов на подложке, а параметр α учитывает адсорбат-адсорбционное взаимодействие между адатомами в пленке [4]. Оба они являются функциями геометрических параметров решетки подложки и параметра покрытия Θ .

Другой важной энергетической характеристикой адсорбционной системы является работа выхода электронов с поверхности подложки. Природа работы выхода связана с существованием потенциального барьера вблизи поверхности металла, возникающего вследствие туннелирования электронов за пределы кристалла. Энергия этого потенциального барьера превышает энергию, соответствующую уровню Ферми. Даже при комнатной температуре электроны не покидают металлы и для наблюдения заметной термоэлектронной эмиссии требуются более высокие температуры. Обозначим высоту данного дипольного потенциального барьера — Φ . Потенциал поверхности обычно принимают за нуль, и вследствие этого потенциальная энергия электронов является отрицательной. Потенциал, соответствующий уровню Ферми, ниже нулевого потенциала, соответ-

ствующего вершине потенциального барьера. Поэтому величину работы выхода W определяют следующим образом [4]

$$W = \Phi - \mu, \quad (9)$$

где $\mu = E_F$ — химический потенциал (выражение для него приводится в наших работах [4, 6, 13, 16]).

С использованием методики, развитой в наших работах [4, 6], для дипольного потенциального барьера мы получили следующее выражение:

$$\Phi_0 = 4\pi n_s / \beta^2. \quad (10)$$

Выражение (10) для дипольного потенциального барьера, соответствующее модели «желе», необходимо дополнить поправками на электрон-ионное взаимодействие при учете дискретного распределения заряда ионов в узлах кристаллической решетки. Влияние электрон-ионного взаимодействия на работу выхода связано с разностью в электростатическом взаимодействии ионов с электронной плотностью в основном состоянии и в состоянии с одним удаленным электроном. Опуская громоздкие промежуточные формулы, приведем лишь окончательные выражения (с методикой расчета электрон-ионных поправок к дипольному потенциальному барьеру можно ознакомиться, например, в работе [6]):

$$\Phi_{ei}^A = -\frac{4\pi n_A}{\beta^2} \exp(-\beta d_A / 2) \times \frac{\beta d_A \text{ch}(\beta r_A) - 2 \text{sh}(\beta d_A / 2)}{2 - \exp(-\beta(2D + h + d_s))}$$

— в области пленки адсорбата,

$$\Phi_{ei}^{S1} = -\frac{4\pi n_s \exp(\beta(\delta_1 - d_s / 2))}{\beta^2 (2 - \exp(-2\beta(D + d_s)))} \exp(-2\beta D) \times \{ \beta d_s \text{ch}(\beta r_s) - 2 \exp(-\beta \delta_1) \text{sh}(\beta d_s / 2) \} + 4\pi n_s d_s \delta_1 \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_1 - d_s / 2))}{2 - \exp(-2\beta(D + d_s))} \exp(-2\beta D) - 1 \right\}$$

и

$$\Phi_{ei}^{S2} = -\frac{4\pi n_s \exp(\beta(\delta_2 - d_s / 2))}{\beta^2 (2 - \exp(-2\beta(D + d_s)))} \times \exp(-\beta(2D + d_s)) \times \{ \beta d_s \text{ch}(\beta r_s) - 2 \exp(-\beta \delta_2) \text{sh}(\beta d_s / 2) \} + 4\pi n_s d_s \delta_2 \exp(-\beta d_s) \times \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_2 - d_s / 2)) \exp(-2\beta D)}{2 - \exp(-2\beta(D + d_s))} - 1 \right\}$$

— в области первой и второй приповерхностных ионных плоскостей подложки, соответственно. В

результате величина дипольного потенциального барьера в выражении (9) определяется суммой вкладов:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_{ei}^A + \Phi_{ei}^{S1} + \Phi_{ei}^{S2}.$$

Значения параметров β , δ_1 , δ_2 и D , от которых в соответствии с приведенными выражениями также зависит величина работы выхода, определялись из условия минимума полной энергии адсорбционной системы (2).

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АТОМОВ ЗОЛОТА НА АЛЮМИНИИ

Адсорбционная система Au/Al(100) является хорошей модельной системой для описания и исследования широкого диапазона поверхностных свойств, присущих многим другим системам [8]. Во-первых, свойства поверхности Al(100) хорошо изучены теоретически и экспериментально [1, 13, 17]. Во-вторых, геометрические характеристики кристаллов Au и Al являются близкими по значениям [18, 19]. Кроме того, в данной системе реализуется целое множество адсорбционных структур в зависимости от степени покрытия Θ , что, по-видимому, является следствием хорошей адгезии золота к алюминию [4, 8].

При изучении свойств адсорбционной системы Au/Al(100) и влияния на них эффектов решеточной релаксации подложки нами были рассмотрены различные структуры при параметрах покрытия $\Theta = 0.11, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$. Также были исследованы полиатомные покрытия с числом слоев $N_L = 1, 2, 3, 4$. С целью определения энергетически выгодных мест локализации атомов Au на поверхности Al(100) мы рассмотрели при покрытии $\Theta = 0.25$ два возможных варианта: адсорбция атома Au непосредственно над атомом Al (top-адсорбция) и адсорбция атома Au в междоузельном положении (hollow-адсорбция). Именно эти два места локали-

зации адатомов наиболее часто реализуются в действительности для большинства адсорбционных систем [3, 8]. Для top-адсорбции вычисленная нами энергия адсорбции равна 3.20 эВ, тогда как для hollow-адсорбции она составляет 3.83 эВ. Таким образом, для системы Au/Al(100) hollow-адсорбция является наиболее выгодной, что также подтверждается результатами другой теоретической работы [8]. Поэтому в дальнейшем при всех значениях параметра покрытия Θ для адсорбционной системы Au/Al(100) мы рассматриваем только этот вид локализации адатомов на подложке. Соответствующие адсорбционные структуры и их геометрия показаны на рис. 1.

Мы также проверили возможность реализации заместительной адсорбции атомов Au на подложке Al(100) в рамках разработанной нами ранее модели заместительной адсорбции металлов [16]. Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик различных структур заместительной адсорбции выявили невозможность реализации заместительной адсорбции в системе Au/Al(100). Данный вывод также подтверждается результатами другой теоретической работы [8]. Таким образом, заместительная адсорбция атомов Au на подложке Au(100) в данной работе исключалась.

При изучении геометрических свойств адсорбционной системы Au/Al(100) мы используем следующие характеристики: L — длина субстрат-адсорбционной связи; H — кратчайшее расстояние между монослоем адатомов и первым приповерхностным слоем подложки, $H = d_s/2 - \delta_1 + 2D + d_A/2$; d_{12} — кратчайшее расстояние между первой и второй приповерхностными плоскостями подложки, $d_{12} = d_s + \delta_1$; d_{23} — кратчайшее расстояние между второй и третьей приповерхностными плоскостями подложки, $d_{23} = d_s + \delta_2$. Вследствие решеточной релаксации поверхности подложки $\delta_1 \neq 0$, $\delta_2 \neq 0$ и значения параметров d_{12} , d_{23} отличаются от их

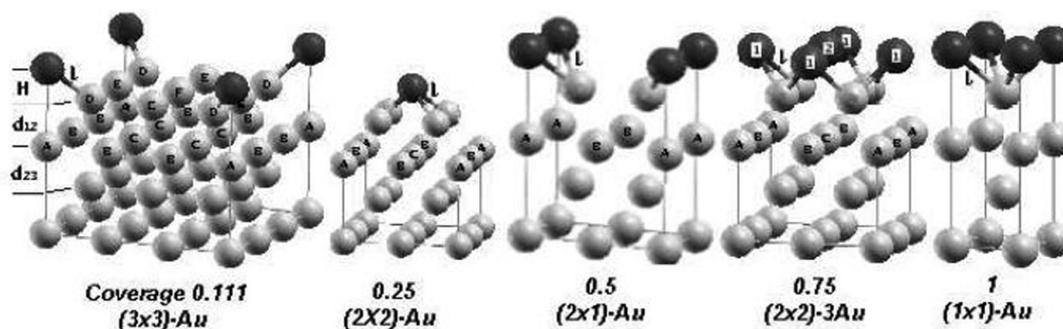


Рис. 1. Геометрическое изображение адсорбционных структур системы Au/Al(100) при различных значениях параметра покрытия Θ (Coverage)

Таблица 1. Результаты расчета геометрических характеристик (в ангстремах, Å) адсорбционной системы Au/Al(100) для монослойного покрытия при различных значениях параметра Θ . Значения при $\Theta=0$ соответствуют чистой поверхности Al(100)

	$\Theta=0$	0.11	0.25	0.50	0.75	1.00
Без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta_1=0, \delta_2=0$)						
H		1.762	1.788	1.801	1.722	1.854
L		2.896	2.945	2.820	2.706	2.789
d_{12}	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963
d_{23}	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963
С учетом эффектов поверхностной релаксации ($\delta_1 \neq 0, \delta_2 \neq 0$)						
H		1.684	1.719	1.754	1.680	1.817
L		2.768	2.831	2.747	2.640	2.733
d_{12}	2.020	2.041	2.032	2.010	2.005	1.999
d_{23}	2.017	2.072	2.064	2.037	2.030	2.017
Supercell method, DFT-GGA [8]						
H		1.547	1.543	1.674	1.665	1.796
L		2.543	2.542	2.622	2.617	2.702
d_{12}	2.037	2.056	2.037	2.018	1.975	1.994
d_{23}	2.024	2.000	2.008	2.027	2.048	2.019

равновесного значения d_s , определяющего межплоскостное расстояние в кристалле Al. Данные характеристики показаны на рис. 1 слева.

В табл. 1 представлены результаты расчетов перечисленных выше геометрических характеристик адсорбционной системы Au/Al(100) для монослойного покрытия как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки ($\delta_1=0, \delta_2=0$), так и с учетом этих эффектов. Также в табл. 1 с целью сравнения приведены результаты расчетов в рамках метода суперячеек (supercell method in DFT-GGA) авторов другой теоретической работы [8].

Анализ межплоскостной релаксации приповерхностных граней подложки (d_{12}, d_{23}) показывает, что для первой ионной плоскости (d_{12}) при $\Theta=0.11$ и 0.25 имеет место эффект расширения (данная плоскость смещается наружу относительно ее положения для чистой поверхности Al(100)), в то время как при более высоких значениях параметра покрытия $\Theta=0.50, 0.75$ и 1 происходит сжатие (плоскость смещается внутрь металла). Получен-

ная нами зависимость межплоскостного расстояния d_{12} от параметра Θ прекрасно согласуется с результатами DFT-GGA [8] (см. табл. 1). Для второй ионной плоскости подложки (d_{23}) наши расчеты выявили эффект расширения при всех значениях параметра покрытия Θ , в то время как квантово-механические расчеты в работе [8] дают осциллирующее поведение d_{23} с увеличением параметра покрытия Θ . К сожалению, отсутствие экспериментальных значений d_{23} для адсорбционной системы Au/Al(100) [1] в настоящее время не позволяет сделать более строгие выводы.

Сравнивая наши результаты для d_{12}, d_{23} , полученные с учетом и без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки, можно сделать вывод об увеличении расстояний d_{12} и d_{23} при всех значениях параметра покрытия Θ (без учета эффектов релаксации во всех случаях $d_{12}=d_{23}=1.963$ Å). Кроме того, низкие покрытия ($\Theta < 0.50$) вызывают более высокую решеточную релаксацию подложки, чем высокие монослойные покрытия ($\Theta \geq 0.50$).

Расстояние между монослоем адатомов и первой приповерхностной плоскостью подложки H , а также длина субстрат-адсорбционной связи L имеют осциллирующее поведение с ростом параметра покрытия Θ . При $\Theta = 1$, когда расположение адатомов Au в монослое полностью повторяет геометрию атомов плоскости Al(100), расстояние H (1.817 \AA — с учетом эффектов релаксации, 1.854 \AA — без учета релаксации) близко к значению первого межплоскостного расстояния d_{12} (1.999 \AA). Аналогичная тенденция выявлена и в работе [8] в рамках метода суперячеек (см. табл. 1).

В табл. 2 представлены результаты расчетов геометрических характеристик адсорбционной системы Au/Al(100) для полислойных покрытий с числом слоев $N_L = 1, 2, 3, 4$ с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности подложки и без учета этих эффектов, а также результаты расчетов в рамках метода суперячеек [8].

Увеличение числа слоев в пленке адсорбата оказывает заметно меньшее влияние на решеточную релаксацию поверхности подложки, по сравнению с монослойной адсорбцией (табл. 1). Так, для первой ионной плоскости подложки (d_{12}) мы

Таблица 2. Результаты расчета геометрических характеристик (в ангстремах, \AA) адсорбционной системы Au/Al(100) для покрытий с различным значением числа слоев N_L . Значения при $N_L=0$ соответствуют чистой поверхности Al(100)

	$N_L=0$	1	2	3	4
Без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta_1=0, \delta_2=0$)					
H_1		1.854	1.968	1.902	1.870
H_2			2.250	2.200	2.200
H_3				2.200	2.200
H_4					2.200
d_{12}	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963
d_{23}	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963
С учетом эффектов поверхностной релаксации ($\delta_1 \neq 0, \delta_2 \neq 0$)					
H_1		1.817	1.927	1.867	1.838
H_2			2.250	2.200	2.200
H_3				2.200	2.200
H_4					2.200
d_{12}	2.020	1.999	2.004	1.998	1.995
d_{23}	2.017	2.017	2.021	2.016	2.014
Supercell method, DFT-GGA [8]					
H_1		1.796	1.821	1.817	1.818
H_2			2.241	2.256	2.251
H_3				2.134	2.150
H_4					2.130
d_{12}	2.037	1.994	2.003	2.013	1.989
d_{23}	2.024	2.019	2.004	2.019	1.994

имеем эффект сжатия при всех значениях N_L , т. е. $d_{12} < d_{12}(\text{Al}(100))$. Тогда как значения параметра d_{23} для второй ионной плоскости остаются примерно такими же, как и для чистой поверхности $\text{Al}(100)$, т. е. $d_{23} \approx 2.017 \text{ \AA}$ при всех значениях N_L . Однако, расчеты в рамках метода суперячеек [8] выявляют более сильное осциллирующее поведение d_{23} (см. табл. 2).

Параметр H_1 , задающий кратчайшее расстояние между первым слоем адатомов в пленке и первой приповерхностной плоскостью подложки, изменяется незначительно с увеличением числа адслоев в пленке и его значения остаются близкими к значениям d_{12} для каждого случая с N_L . Параметры H_i ($i=2, 3, 4$) задают кратчайшие расстояния между первым и вторым, вторым и третьим, третьим и четвертым слоями адатомов в пленке, соответственно. Их значения оказываются близкими к значениям межплоскостного расстояния d_{23} .

Результаты расчетов энергетических характеристик адсорбционной системы $\text{Au}/\text{Al}(100)$ при различных значениях параметра покрытия Θ для монослойного покрытия, а также для полислойных покрытий с числом слоев $N_L=2, 3, 4$ представлены в табл. 3. Также в табл. 3 с целью сравнения приведены результаты расчетов в рамках метода суперячеек (supercell method in DFT-GGA) авторов теоретической работы [8].

Результаты расчетов энергии адсорбции показывают, что монослойные покрытия ($\Theta \leq 1$) харак-

теризуются близкими значениями E_{ads} . Исключение составляет случай с учетом эффектов решеточной релаксации подложки при $\Theta=0.11$ с $E_{\text{ads}}=4.45 \text{ эВ}$, что, скорее всего, объясняется некомпетентностью нашей обобщенной модели адсорбции при очень низких покрытиях ($\Theta \ll 1$). В этом случае совокупность адатомов на поверхности может не образовывать монослойной пленки и их нужно рассматривать как изолированные одиночные атомы. Однако без учета эффектов решеточной релаксации наша модель в этом случае приводит к вполне приемлемому значению энергии адсорбции $E_{\text{ads}}=3.72 \text{ эВ}$, которое в точности совпадает с DFT-GGA расчетами [8]. Для монослойных покрытий при $\Theta=0.50, 0.75$ и 1 мы получили одинаковые значения энергии адсорбции (3.77 эВ , с учетом эффектов релаксации), что прекрасно согласуется с квантово-механическими расчетами авторов работы [8]. Для этих покрытий активная поверхностная концентрация адатомов (αn_s^a , см. формулу (8)) оказывается меньше истинной n_s^a ($\alpha=0.42, 0.30$ и 0.65 соответственно), что указывает на огромную роль адсорбат-адсорбционного взаимодействия в пленке при таких покрытиях [1]. В остальных случаях $\alpha \approx 1$. Для полислойных покрытий энергия адсорбции значительно уменьшается, причем для $N_L=3$ и 4 ее значения очень близки.

В табл. 3 также представлены результаты расчетов работы выхода электронов с чистой и адсорбированных поверхностей $\text{Al}(100)$. Для чистой

Таблица 3. Результаты расчета энергии адсорбции и работы выхода электронов (в эВ) адсорбционной системы $\text{Au}/\text{Al}(100)$ для монослойного (при различных значениях параметра Θ) и полислойных покрытий. Значения при $\Theta=0$ соответствуют чистой поверхности $\text{Al}(100)$

	$\Theta=0$	0.11	0.25	0.50	0.75	1.00	$N_L=2$	3	4
α		1.64	1.00	0.42	0.30	0.65	1.09	1.06	1.04
Без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta_1=0, \delta_2=0$)									
E_{ads}		3.72	3.42	3.63	3.63	3.78	3.13	3.25	3.25
W	5.35	5.42	5.43	5.55	6.22	6.67	6.54	6.00	5.78
С учетом эффектов поверхностной релаксации ($\delta_1 \neq 0, \delta_2 \neq 0$)									
E_{ads}		4.45	3.83	3.77	3.77	3.77	3.11	3.23	3.22
W	4.93	4.32	4.31	4.58	4.80	5.20	5.27	5.14	5.16
Supercell method, DFT-GGA [8]									
E_{ads}		3.72	3.73	3.78	3.77	3.76	3.11	3.23	3.22
W	4.24	4.30	4.32	4.57	4.70	4.81	5.14	5.13	5.14

поверхности Al(100) мы получили $W=4.93$ эВ [13] с учетом решеточной релаксации, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 4.41 эВ [18]. Без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки все значения работы выхода в нашей модели оказываются завышенными, в то время как учет этих эффектов позволяет получить хорошо согласующиеся значения работы выхода как с экспериментальными значениями [4, 18], так и с расчетными значениями, полученными в рамках других теоретических методов [8]. Таким образом, эффекты решеточной релаксации поверхности имеют важное значение в расчете работы выхода электронов [13, 20]. Однако, как можно видеть из табл. 3, при расчете энергии адсорбции эти эффекты играют незначительную роль. Более подробную информацию и выводы о роли эффектов решеточной релаксации поверхности на энергетические характеристики можно найти в наших работах [13, 20].

С учетом эффектов решеточной релаксации поверхности для низких монослойных покрытий ($\Theta=0.11$ и 0.25) мы получили минимальные значения работы выхода (4.32 и 4.31 эВ). Далее с ростом Θ работа выхода монотонно увеличивается и достигает значения 5.20 эВ при заполнении адатомами Au всей поверхности Al(100) ($\Theta=1$). С увеличением числа слоев N_L ее значения остаются близкими друг к другу и сравнимы с работой выхода электронов с чистой поверхности золота $W_{\text{эсп}}(\text{Au}) \approx 5.2$ эВ [18]. С другой стороны, энергия адсорбции монослоя Au на поверхности Au(100) составляет 3.22 эВ, как дают наши расчеты, т.е. ее значение аналогично таковому для системы Au/Al(100) при $N_L > 2$. Поэтому мы полагаем, что после отложения двух монослоев Au на поверхности Al(100), начинают доминировать свойства поверхности Au(100) и практически мы имеем работу выхода электронов с этой поверхности.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Адсорбция и коадсорбция щелочных металлов на металлических подложках занимает важное место в химической физике поверхности уже более 70 лет [21]. Огромный интерес к этим системам обусловлен многими обстоятельствами [1, 3, 22]. Например, адсорбаты из щелочных металлов сильно изменяют физико-химические свойства поверхности подложки (значительно понижают работу выхода электронов, вызывают изменение активности и селективности катализаторов и т.д.). Это

обуславливает их широкое применение в различных технологиях. Щелочные металлы, сплавы и адсорбаты на их основе используются в термо- и фотокатодах, в гетерогенном катализе, при создании химических источников тока, в качестве модификаторов при конструировании новых металлических сплавов и композиционных материалов, теплоносителей в атомных реакторах и т.д. В связи с простой электронной структурой адсорбционные системы со щелочными металлами легче поддаются физико-математическому моделированию [3, 4] и, с этой точки зрения, выступают базисом для изучения основных механизмов хемосорбции на металлических подложках [3].

Однако, щелочные металлы, сплавы и адсорбаты на их основе являются химически активными, что осложняет экспериментальное исследование их поверхностных свойств. Поэтому существуют расхождения экспериментально найденных изотерм поверхностной энергии, энергии адсорбции и данных о работе выхода электронов как между собой, так и с теоретическими результатами моделирования [5]. По этой же причине в современной литературе пока еще недостаточно экспериментальных данных об энергетических характеристиках этих систем [1].

При изучении свойств хемосорбционных систем и влиянии на них эффектов решеточной релаксации подложки нами были рассмотрены различные структуры из адатомов щелочных металлов (Li, Na, K). В качестве адсорбентов мы выбрали подложки из алюминия и никеля с различными ориентациями поверхностных граней, поскольку существует достаточное количество экспериментальных и теоретических работ по исследованию хемосорбции щелочных металлов на монокристаллических поверхностях этих подложек [1, 3, 4, 20, 22—32]. С целью определения активных центров хемосорбции (энергетически выгодных мест локализации адатомов) мы рассмотрели два возможных варианта: top-адсорбция (активным центром выступает приповерхностный атом подложки) и hollow-адсорбция (активным центром является междоузельное положение). Наши расчеты и последующее сравнение значений энергии хемосорбции выявили, что для Li и Na наиболее выгодной является hollow-адсорбция, а для K — top-адсорбция. Данная закономерность подтверждается результатами многих теоретических и экспериментальных исследований [22, 24—32]. В качестве примера, на рис. 2 показаны адсорбционные структуры hollow-адсорбции и их геометрия для системы Na/Al(100).

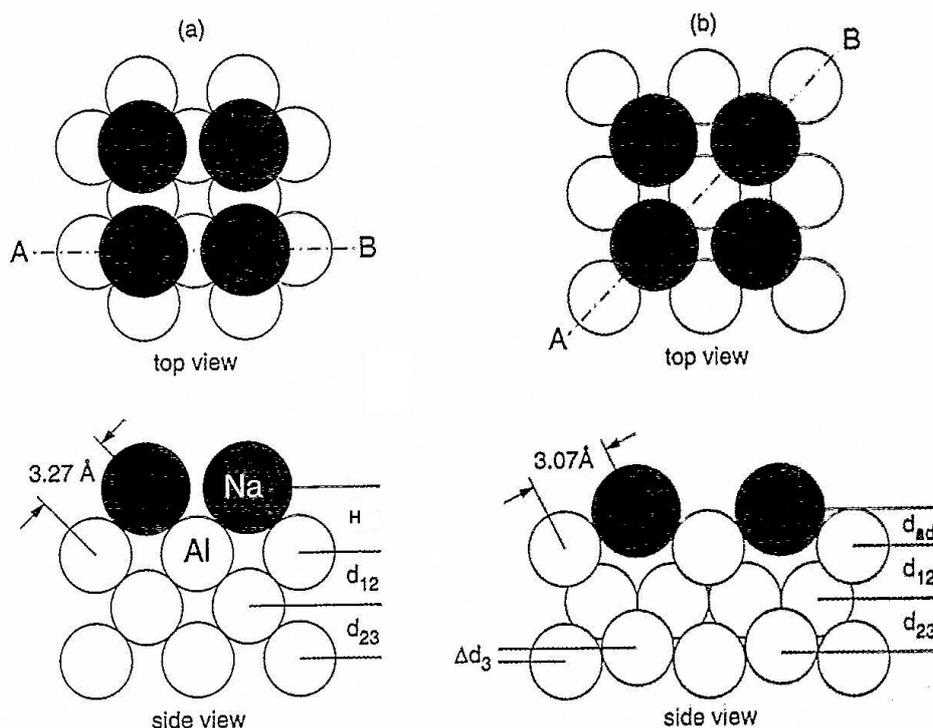


Рис. 2. Геометрическое изображение адсорбционных структур $c(2 \times 2)$ системы Na/Al(100): *a* — неактивированная адсорбция ($L=3.27 \text{ \AA}$, метод LEED [24]); *b* — заместительная адсорбция ($L=3.07 \text{ \AA}$, LEED [24])

Для большинства адатомов щелочных металлов характерна активированная и заместительная адсорбция с возникновением более прочных хемосорбционных связей с приповерхностными атомами подложки [3, 22, 24—32]. В этом случае в приповерхностной области адсорбционной системы происходит образование бинарных сплавов металлов с общей формулой: A_xS_{1-x} , где x — приповерхностная концентрация адатомов в адсорбционном слое. При описании поверхностного бинарного сплава из атомов щелочного металла (A) и атомов подложки (S) мы использовали нашу модель поверхностных бинарных сплавов, изложение которой дано в работах [16, 33].

При изучении геометрических свойств адсорбционных систем со щелочными металлами мы используем следующие характеристики: L — длина субстрат-адсорбционной связи; H — кратчайшее расстояние между монослоем адатомов и первым приповерхностным слоем подложки, d_{12} — кратчайшее расстояние между первой и второй приповерхностными плоскостями подложки, d_{23} — кратчайшее расстояние между второй и третьей приповерхностными плоскостями подложки. Определение этих параметров дано нами ранее. В случае активированной и заместительной адсорбции целесообразно ввести еще одну характеристику d_{ad} —

перпендикулярное поверхности подложки расстояние между адатомами щелочного металла и атомами приповерхностного слоя (см. рис. 2), определяемое из соотношения: $d_{ad}=2(H-d_{12})$.

В табл. 4 представлены результаты расчетов геометрических и энергетических характеристик монослойных адсорбционных систем с различными структурами из адатомов щелочных металлов как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки ($\delta_1=0$, $\delta_2=0$), так и с учетом этих эффектов. Также в табл. 4 с целью сравнения приведены результаты расчетов, взятые из других теоретических работ [8, 22, 24—32], и доступные нам экспериментальные данные [22, 24—32].

Анализ межплоскостной релаксации приповерхностных граней подложек (d_{12} , d_{23}) из Al и Ni показывает, что для первой ионной плоскости (d_{12}) всех рассмотренных нами адсорбционных систем имеет место эффект сжатия, т.е. данная плоскость смещается внутрь металла-подложки. Выявленная нами тенденция уменьшения расстояния d_{12} в адсорбционных системах хорошо согласуется с экспериментальными данными и результатами других теоретических работ (см. табл. 4 и ссылки в ней). Для второй ионной плоскости подложки (d_{23}) наши расчеты не выявили существенного изменения ее положения в процессах хемосорбции по сравнению

Таблица 4. Результаты расчета геометрических характеристик (в ангстремах, Å), энергии адсорбции и работы выхода электронов (в эВ) для монослойных адсорбционных систем с различными структурами из атомов щелочных металлов и для соответствующих монокристаллических граней подложек

	Al (100)	Na/Al(100) $c(2 \times 2)$	Li/Al(100) $c(2 \times 2)$	Al(111)	Na/Al(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	K/Al(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	Ni(111)	K/Ni(111) $p(2 \times 2)$
Без учета эффектов поверхностной релаксации								
<i>H</i>		2.568	2.224		2.589	2.986		2.870
<i>L</i>		3.274	2.837		3.071	2.986		2.870
d_{12}	1.963	1.963	1.963	2.269	2.269	2.269	2.037	2.037
d_{23}	1.963	1.963	1.963	2.269	2.269	2.269	2.037	2.037
E_{ads}		1.62 $\alpha=0.59$	2.00 $\alpha=0.64$		1.46 $\alpha=0.89$	1.21 $\alpha=0.84$		1.83 $\alpha=0.84$
<i>W</i>	5.35	4.78	4.83	4.20	3.30	3.34	7.43	4.71
С учетом эффектов поверхностной релаксации								
<i>H</i>		2.620	2.232		2.567	3.017		2.847
<i>L</i>		3.339	2.847		3.045	3.017		2.847
d_{12}	2.020	2.007	2.008	2.298	2.291	2.291	2.080	2.059
d_{23}	2.017	2.017	2.020	2.298	2.301	2.291	2.077	2.065
E_{ads}		1.59	1.96		1.41	1.19		1.65
<i>W</i>	4.93	3.09	3.37	4.93	2.20	2.33	5.14	3.56
Результаты расчета авторов других теоретических работ								
<i>H</i>		2.35 [24]			2.58 [28]	3.22 [28]		
<i>L</i>	[8]		2.85 [27]		3.06			
d_{12}	2.037	1.95	1.89		2.28			
d_{23}	2.024	1.97						
E_{ads}		1.59			1.42	1.21		
<i>W</i>					2.40	2.60		
Экспериментальные данные								
<i>H</i>		2.565 [24]	2.25 [25]			2.98 [31]		2.82 [29] 2.87 [30]
<i>L</i>		3.270	2.87					
d_{12}		2.032	1.85 [26]			2.21		1.98 [29]
d_{23}	[18]	2.022				2.33		2.05
<i>W</i>	4.41			4.24 [18]			5.22 [18]	

с чистой поверхностью металла-подложки. Однако стоит отметить, что адатомы К (в отличие от Li и Na) все же вызывают незначительный эффект сжатия этой ионной плоскости (напр., для K/Ni(111) $d_{23} = 2.065 \text{ \AA}$, а для чистой поверхности Ni(111) $d_{23} = 2.077 \text{ \AA}$). Наши расчеты параметра d_{23} хорошо согласуются с известными нам экспериментальными данными (см. табл. 4 и ссылки в ней). Заметим также, что лучшее количественное согласие наших расчетных значений параметра d_{12} с экспериментальными данными и результатами других теоретических работ получено в случае без учета эффектов решеточной релаксации, в то время как для параметра d_{23} таковым является случай с учетом этих эффектов.

Для всех адсорбционных систем, приведенных в табл. 4, нами также рассчитаны кратчайшее расстояние между монослоем адатомов щелочного металла и первым приповерхностным слоем атомов металла-подложки H , а также длина химической связи адатома щелочного металла с атомом подложки L (субстрат-адсорбционная связь). В случае тор-адсорбции атомов калия $L=H$, для hollow-адсорбции атомов лития и натрия $L>H$. С ростом радиуса адатома щелочного металла уменьшается его электроотрицательность и, как следствие, увеличивается длина субстрат-адсорбционной связи в процессе хемосорбции. Например, для hollow-адсорбции на Al(100) мы получили значения $L(\text{Li}) = 2.837 \text{ \AA}$, $L(\text{Na}) = 3.274 \text{ \AA}$ без учета эффектов решеточной релаксации и $L(\text{Li}) = 2.847 \text{ \AA}$, $L(\text{Na}) = 3.339 \text{ \AA}$ с учетом эффектов релаксации, т.е. $L(\text{Li}) < L(\text{Na})$. Учет эффектов решеточной релаксации приводит к незначительным изменениям значений параметров H и L адсорбционных систем. Наши расчетные значения H и L хорошо согласуются с экспериментальными данными и результатами других теоретических работ [8, 22, 24–32].

В табл. 4 также представлены результаты расчета энергетических характеристик адсорбционных систем — энергии адсорбции атомов щелочных металлов и работы выхода электронов с поверхности подложки. Рассчитанные значения энергии адсорбции хорошо согласуются с результатами других теоретических работ (см. табл. 4 и ссылки в ней), причем учет эффектов решеточной релаксации приводит лишь к их незначительному понижению. Энергия адсорбции сильно зависит от химических свойств адатомов щелочных металлов. Так, с ростом электроотрицательности адатома уменьшается длина его субстрат-адсорбционной связи с атомом подложки, что приводит к суще-

ственному повышению значения энергии адсорбции этого атома. Например, на подложке из Al для атомов К мы получили $E_{\text{ads}} = 1.19 \text{ эВ}$, для Na — 1.41 и 1.59 эВ, для Li — 1.96 эВ. Для всех рассмотренных адсорбционных систем активная поверхностная концентрация адатомов (αn_s^a , см. формулу (8)) оказывается меньше истинной n_s^a ($\alpha < 1$), что указывает на огромную роль адсорбат-адсорбционного взаимодействия в данных адсорбционных структурах. Причем при более высоких покрытиях Θ параметр α принимает меньшие значения: при $\Theta = 1/2$, Li, Na/Al(100), $\alpha = 0.64, 0.59$, в то время как при $\Theta = 1/3$, Na, K/Al(111), K/Ni(111), $\alpha = 0.89, 0.84$. Для работы выхода электронов с поверхности адсорбционных систем выявлена тенденция понижения значений при всех видах хемосорбции щелочных металлов по сравнению со значениями работы выхода с чистой поверхности подложки. Учет эффектов решеточной релаксации поверхности подложки сильно влияет на расчетные значения работы выхода: значения работы выхода электронов в этом случае существенно ниже значений, полученных без учета эффектов релаксации.

В табл. 5 представлены результаты расчетов геометрических и энергетических характеристик адсорбционных систем заместительного и активированного типа с различными структурами из бинарных сплавов адатомов щелочных металлов и атомов подложки как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки ($\delta_1 = 0$, $\delta_2 = 0$), так и с учетом этих эффектов. Также в табл. 5 приведены результаты расчетов, взятые из других теоретических работ, и доступные нам экспериментальные данные по этим системам [22, 24–32].

Структуры $c(2 \times 2)$ и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ образуются из соответствующих структур с монослойным покрытием (см. табл. 4) в результате процесса замещения адатомами щелочного металла атомов первого приповерхностного слоя металла-подложки. Пример такой структуры ($c(2 \times 2)$, Na/Al(100)) изображен на рис. 2b. Также в рамках нашей модели мы сделали попытку описать более сложную с геометрической точки зрения структуру 2×2 активированной адсорбции атомов Na на поверхности Al(111) (геометрическая модель приведена на рис. 3). В отличие от предыдущих адсорбционных структур эта структура образуется в результате процессов перемешивания адатомов натрия с атомами алюминия двух приповерхностных слоев подложки, что также приводит к возникновению бинарного сплава в этой системе.

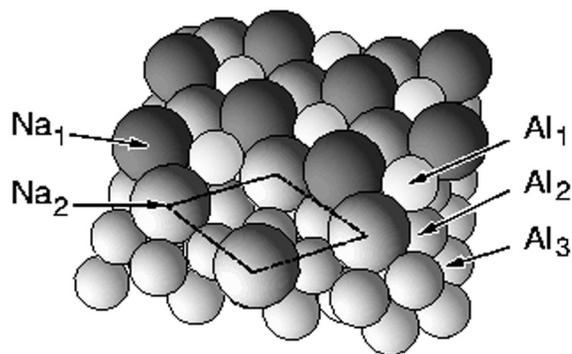


Рис. 3. Геометрическое изображение адсорбционной структуры 2×2 системы Na/Al(111) с параметром покрытия $\Theta = 1/2$

Анализ рассчитанных нами характеристик структур заместительной адсорбции показывает, что процессы замещения в hollow-структурах ($c(2 \times 2)$, Na/Al(100) и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, Na/Al(111)) являются энергетически выгодными по сравнению с неактивированной адсорбцией. Эти заместительные структуры обладают меньшей длиной субстрат-адсорбционной химической связи и, как следствие, более высокими значениями энергии адсорбции. Меньшие значения активной поверхностной концентрации (параметра α) указывают на более высокую роль и адсорбат-адсорбционных связей в таких структурах — это более прочные химические связи между атомами Na и атомами Al первого приповерхностного слоя подложки. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний в адсорбционном слое d_{ad} и в приповерхностных слоях металла-подложки d_{12} , d_{23} , d_{34} свидетельствуют о более сильной решеточной релаксации (эффекте сжатия) приповерхностных слоев адсорбционных систем в результате процессов замещения по сравнению с монослойным покрытием (см. табл. 5 и 4).

Напротив, для адсорбционной структуры тор-адсорбции ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, K/Al(111)) с монослойным покрытием и с замещением мы получили близкие по значению энергии адсорбции и межплоскостные расстояния. Кроме того, длина субстрат-адсорбционной связи L в заместительной структуре $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ системы K/Al(111) ($L = 3.43 \text{ \AA}$ с учетом решеточной релаксации) больше, чем в соответствующем монослойном покрытии ($L = 2.85 \text{ \AA}$ с учетом решеточной релаксации). Это указывает на то, что процессы замещения в тор-структурах энергетически невыгодны. И, прежде всего, это обусловлено большим радиусом атома калия, который в данном случае несовместим с размерами атомов металла-подложки. Рассчитанные нами значения

работы выхода электронов для hollow- и тор-структур заместительной адсорбции имеют сильно завышенные значения в случае без учета эффектов решеточной релаксации и удовлетворительно согласующиеся значения с результатами других теоретических работ в случае с учетом этих эффектов (см. табл. 5 и ссылки в ней).

В последнее десятилетие внимание ученых привлекают более сложные с геометрической точки зрения структуры активированной адсорбции металлов [1, 3, 4, 22, 27], к которым относится структура 2×2 системы Na/Al(111) (см. рис. 3). Значительную реконструкцию в этой системе испытывают несколько приповерхностных слоев, характеризующихся межплоскостными расстояниями d_{12} , d_{23} , d_{34} . Для них наши расчеты дают значения, плохо согласующиеся с экспериментальными данными, даже с учетом эффектов решеточной релаксации. Однако для глубоких межплоскостных расстояний d_{45} , d_{56} мы получаем уже хорошо согласующиеся с экспериментом значения (см. табл. 5). Этот факт объясняется некорректностью нашей модели для описания именно полислойных поверхностных бинарных сплавов, образованных атомами не одного, а сразу нескольких приповерхностных слоев металла-подложки. По этой же причине, мы получили для данной структуры завышенное значение работы выхода электронов 6.99 эВ с учетом эффектов релаксации.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные в рамках метода функционала плотности расчеты геометрических и энергетических характеристик адсорбции атомов металлов на монокристаллических подложках из Al и Ni выявили важную роль эффектов поверхностной релаксации при расчете работы выхода электронов. Однако их вклад в геометрические характеристики хемосорбционных связей, энергию адсорбции имеет гораздо меньшее значение и при расчете длины химической связи, расстояния между приповерхностными атомами, энергии адсорбции этими эффектами можно пренебречь.

2. Получены и проанализированы зависимости энергии адсорбции и работы выхода электронов для адсорбционной системы Au/Al(100) от параметров покрытия Θ и N_L как без учета, так и с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности подложки.

3. В случае неактивированной адсорбции щелочных металлов (Li, Na, K) происходит эффект сжатия только первой приповерхностной ионной

Таблица 5. Результаты расчета геометрических характеристик (в ангстремах, Å), энергии адсорбции и работы выхода электронов (в эВ) активированных адсорбционных систем с различными бинарными структурами из адатомов щелочных металлов и атомов подложки.

	Na/Al(100) c(2×2), Θ=1/2	Na/Al(111) √3×√3, Θ=1/3	Na/Al(111) 2×2, Θ=1/2	K/Al(111) √3×√3, Θ=1/3
<i>l</i>	2	3	4	5
Без учета эффектов поверхностной релаксации				
<i>L</i>	3.073	3.214		3.537
<i>d_{ad}</i>	0.894	1.382		2.176
<i>d₁₂</i>	1.963	2.269	0.742	2.269
<i>d₂₃</i>	1.963	2.269	0.742	2.269
<i>d₃₄</i>	1.963	2.269	2.269	2.269
<i>d₄₅</i>			2.269	
<i>d₅₆</i>			2.269	
<i>E_{ads}</i>	1.83 α=0.46	1.61 α=0.57	1.76 α=0.50	1.20 α=0.70
<i>W</i>	5.93	5.31	7.46	5.61
С учетом эффектов поверхностной релаксации				
<i>L</i>	3.052	3.199		3.431
<i>d_{ad}</i>	1.100	1.360		2.150
<i>d₁₂</i>	1.844	2.266	0.900	2.266
<i>d₂₃</i>	1.990	2.290	0.900	2.290
<i>d₃₄</i>	1.970	2.280	1.920	2.280
<i>d₄₅</i>			2.310	
<i>d₅₆</i>			2.300	
<i>E_{ads}</i>	1.70	1.58	1.76	1.17
<i>W</i>	4.23	3.34	6.99	2.51
Результаты расчета авторов других теоретических работ				
<i>L</i>		3.13 [28]		3.70 [28]
<i>d_{ad}</i>	1.10 [24]	1.36		2.39
<i>d₁₂</i>	1.81		0.72 [22]	
<i>d₂₃</i>	1.99		0.62	
<i>d₃₄</i>	1.97		1.46	
<i>d₄₅</i>			2.20	
<i>d₅₆</i>			2.32	
<i>E_{ads}</i>	1.70	1.58		1.17
<i>W</i>		2.60		2.30

Окончание табл. 5.

Экспериментальные данные				
1	2	3	4	5
L	3.07 [24]	3.21 [22, 32]		3.58 [22, 31]
d_{ad}	1.10			2.16
d_{12}	1.84		0.85 (0.75) [22]	2.29
d_{23}	2.04		0.55 (0.70)	2.34
d_{34}			1.52 (1.50)	
d_{45}			2.25	
d_{56}			2.38	

плоскости металла-подложки, в то время как последующие ионные плоскости не претерпевают значительных изменений по сравнению с их положением в чистом металле. Для структур заместительной и активированной адсорбции щелочных металлов имеет место более сильная решеточная релаксация с вовлечением в процесс сжатия нескольких приповерхностных ионных плоскостей в результате процессов замещения адатомами атомов подложки.

4. Процессы замещения в hollow- структурах $c(2 \times 2)$, Na/Al(100) и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, Na/Al(111) являются энергетически выгодными по сравнению с неактивированной адсорбцией. Эти заместительные структуры обладают меньшей длиной субстрат — адсорбционной химической связи и более высокими значениями энергии адсорбции. Напротив, процессы замещения в top-структуре $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ системы K/Al(111) энергетически невыгодны, что обусловлено большим радиусом атома калия.

5. Выявлено хорошее согласие наших квантово-статистических расчетов геометрических и энергетических характеристик адсорбции металлов с известными из литературы экспериментальными данными и результатами других теоретических работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оура К, Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
 2. Jona F. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. P. 4271.
 3. Scheffler M., Stampfl C. // Handbook of Surface Science: Electronic Structure / Ed. by Horn K., Scheffler M. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 286.

4. Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Матвеев А. В. и др. Теоретические модели и методы в физике поверхности: Учеб. Пособие. Омск: Омский госуниверситет, 2005. 212 с.

5. Созаев В. А., Лошицкая К. П., Чернышова Р. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 9. С. 104.

6. Мамонова М. В., Матвеев А. В., Прудников В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 3. С. 263.

7. Ухов В. Ф., Кобелева Р. М., Дедков Г. В. и др. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982. 160 с.

8. Dehnavi Z. N., Payami M. // Int. J. Mod. Phys. C. 2008. V. 19. № 10. P. 1563.

9. Ястребов Л. И., Кацнельсон А. А. Псевдопотенциальная теория кристаллических структур. М.: Изд-во МГУ, 1981. 192 с.

10. Stampfl C., Scheffler M. // Surf. Rev. and Lett. 1995. № 2. P. 317.

11. Lang N. D. // Solid State Phys. 1973. V. 28. № 4. P. 225.

12. Smith J. R. // Phys. Rev. 1969. V. 181. № 2. P. 522.

13. Матвеев А. В. // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 5. С. 459.

14. Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф. // Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 45. № 1. С. 25.

15. Ferrante J., Smith J. R. // Surf. Sci. 1973. V. 38. № 1. P. 77.

16. Матвеев А. В., Мамонова М. В., Прудников В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 4. С. 401.

17. Silva J. L. F. D. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 195416.

18. Физические величины: Справочник / Ред. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

19. *Kittel Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
20. *Матвеев А. В.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 8. С. 89.
21. *Gurney R. W.* // Phys. Rev. 1935. V. 47. P. 2798.
22. *Diehl R. D., McGrath R.* // Surf. Sci. Rep. 1996. V. 23. P. 43.
23. *Мамонова М. В., Матвеев А. В., Прудников В. В.* // Вестник Омского университета. 2000. № 2. С. 30.
24. *Berndt W., Weick D., Stampfl C., et al.* // Surf. Sci. 1995. V. 330. P. 182.
25. *Petersen J. H., Mikkelsen A., Nielsen M. M., et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 5963.
26. *Petersen J. H., Sondergard C., Hoffmann S. V., et al.* // Surf. Sci. 1999. V. 437. P. 317.
27. *Rusina G. G., Ereemeev S. V., Borisova S. D., et al.* // J. Phys.: Cond. Matter. 2007. V. 19. P. 266005.
28. *Neugebauer J., Scheffler M.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 24. P. 16067.
29. *Kaukoasoina P., Lindroos M., Diehl R. D.* // J. Phys.: Cond. Matter 1993. V. 5. P. 2875.
30. *Davis R., Xu X., Woodruff D. P., et al.* // Surf. Sci. 1994. V. 307—309. P. 632.
31. *Stampfl C., Scheffler M., Over H., et al.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 4959.
32. *Burchhardt J., Nielsen M. M., Adams D. L., et al.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 4718.
33. *Матвеев А. В.* // Известия вузов. Физика. 2007. № 7. С. 14.

Матвеев Александр Викторович — к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной и медицинской физики, Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского; тел.: (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru

Matveev Aleksander V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer of applied and medical physics chair, Omsk State University named after F. M. Dostoevsky; tel.: (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ МАССИВНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$

© 2011 А. С. Макаров¹, С. В. Хоник¹, В. А. Хоник^{1,2}, Н. А. Дивакова¹, Г. В. Афонин²

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

²Воронежский государственный педагогический университет, ул. Ленина, 86 394043 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 21.02.2011 г.

Аннотация. Проведено исследование температурной зависимости электросопротивления массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ в интервале от комнатной температуры до 873 К. Показано, что на температурной зависимости электросопротивления металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ хорошо идентифицируются состояние переохлажденной жидкости и последующая продолжительная кристаллизация. Рентгеноструктурные исследования подтвердили длительный многостадийный кристаллизационный процесс исследуемого металлического стекла.

Ключевые слова: металлические стекла, электросопротивление, кристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

Первые составы так называемых массивных (объемных, bulk) металлических стекол (МС), критические скорости закалки которых составляют 10^2 — 0.1 К/с, были разработаны полтора десятка лет назад. Дальнейшее развитие представлений о стеклообразующей способности металлических сплавов наряду с разработкой новых методов очистки их расплавов позволили перевести минимальный размер получаемых полностью аморфных образцов в сантиметровую область [1—3], открыв, таким образом, новые перспективы практического применения уникального комплекса высоких физико-механических свойств МС. В настоящий момент наиболее широкое распространение получили массивные МС, изготавливаемые из сплавов на основе Zr, в связи с относительно низкой стоимостью компонентов и высокой стеклообразующей способностью расплава. Исследуемые в данной работе МС типа ZrCuAl характеризуются выдающимися механическими свойствами и коррозионной устойчивостью, вследствие чего являются одними из главных претендентов в качестве перспективных некристаллических инженерных материалов [4].

Однако основные вопросы, касающиеся структуры МС, ее эволюции в результате термообработки и, соответственно, свойств на данный момент остаются практически нерешенными. Использо-

мый в настоящей работе метод измерения электрического сопротивления очень чувствителен к структурному состоянию материала и поэтому может быть использован для изучения эволюции исследуемого МС в процессе нагрева выше температуры кристаллизации.

Целью данной работы было экспериментальное исследование температурной зависимости электросопротивления массивного МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ (ат. %) в процессе изохронного нагрева выше температуры кристаллизации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав подвергался закалке в медную изложницу, имеющую полость размером $5 \times 2 \times 60$ мм³. Скорость закалки, измеренная путем высокоскоростной оцифровки сигнала термопары, помещенной в центр этой закалочной полости, составляла ≈ 200 К/с вблизи температуры стеклования T_g . Полученные отливки указанного размера разрезались далее алмазным диском и механически шлифовались до толщины 70—80 мкм. Требуемая ширина (0.3—0.5 мм) образцов для измерений электросопротивления обеспечивалась применением специальных гильотинных пресс-ножниц. Активная длина образцов при измерениях составляла 20—25 мм, так что абсолютное значение электросопротивления лежало в пределах 2—5 Ом. Измерения электросопротивления проводились в вакууме с остаточным давлением $\approx 10^{-3}$ Па на по-

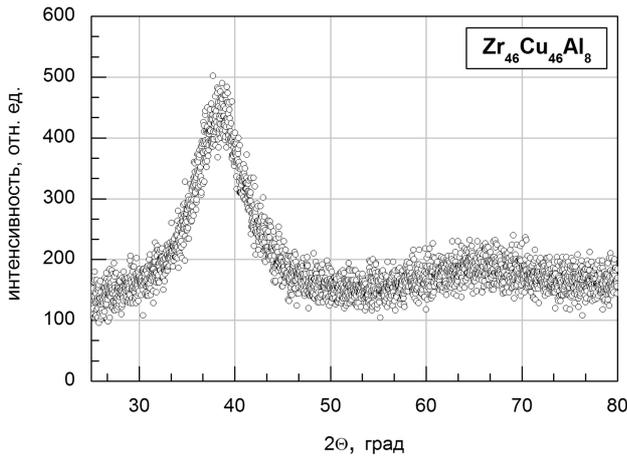


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$

стоянном токе мультиметром Keithley Integra 2700 стандартным четырехзондовым методом с относительной точностью $\approx 10^{-4}$ в режиме компенсации паразитных термоэдс. Калориметрические температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_c определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК Mettler-Toledo DSC1). Структурные исследования исходных и отожженных образцов проводились с помощью рентгеновского дифрактометра THERMO ARL 'XTRA с использованием $Cu-K_\alpha$ излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма свежезакаленного массивного МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$. Два размытых гало интенсивности идентифицируют полную аморфность исходных образцов. Температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_c исследуемого МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, определенные посредством термограммы ДСК, представленной на рис. 2, составляют, соответственно, 700 и 755 К.

Общий характер изменения электросопротивления $R(T)/R_0$ (R_0 — исходное электросопротивление при 293 К, $R(T)$ — текущее электросопротивление) исходного образца МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ при линейном нагреве выше температуры кристаллизации со скоростью 5 К/мин и последующем охлаждении проиллюстрирован рис. 3. Известно [5—7], что структура аморфных материалов обладает только ближним порядком, следовательно, удельное электросопротивление МС велико по сравнению с соответствующим кристаллом, а температурный коэффициент $R(T)$ в зависимости от химического состава стекла может иметь как положительные, так

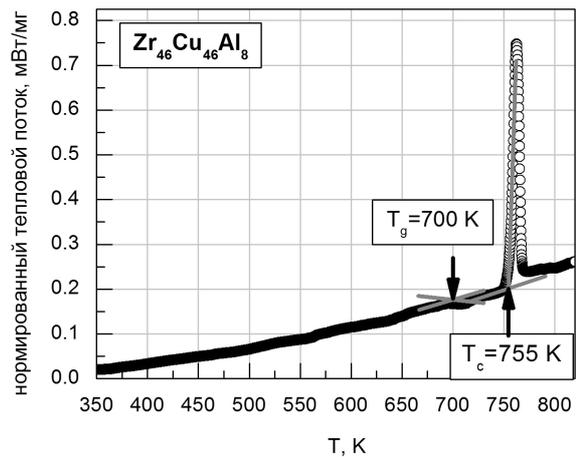


Рис. 2. Термограмма ДСК массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$

и отрицательные значения [8], что лишь весьма предположительно интерпретируется в рамках модели Займана как результат изменения значения структурного фактора [9]. Из рис. 3 следует, что нагрев исходного МС выше температуры кристаллизации вызывает более чем двукратное падение величины электросопротивления. В пределах аморфного состояния зависимость $R(T)$ МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ характеризуется малым отрицательным температурным коэффициентом. В состоянии переохлажденной жидкости (выше температуры стеклования) наблюдается более интенсивное снижение $R(T)$, а при нагреве выше калориметрической температуры на-

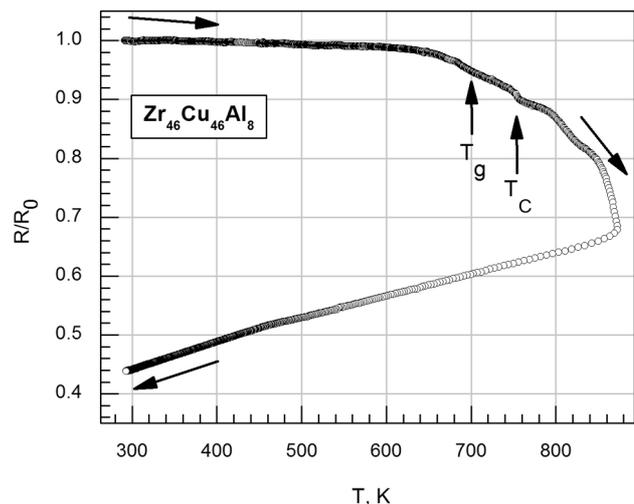


Рис. 3. Относительное изменение электросопротивления R/R_0 массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ в процессе изохронного нагрева (5К/мин) до 873 К и последующего охлаждения. Стрелками показаны калориметрические температуры стеклования и начала кристаллизации

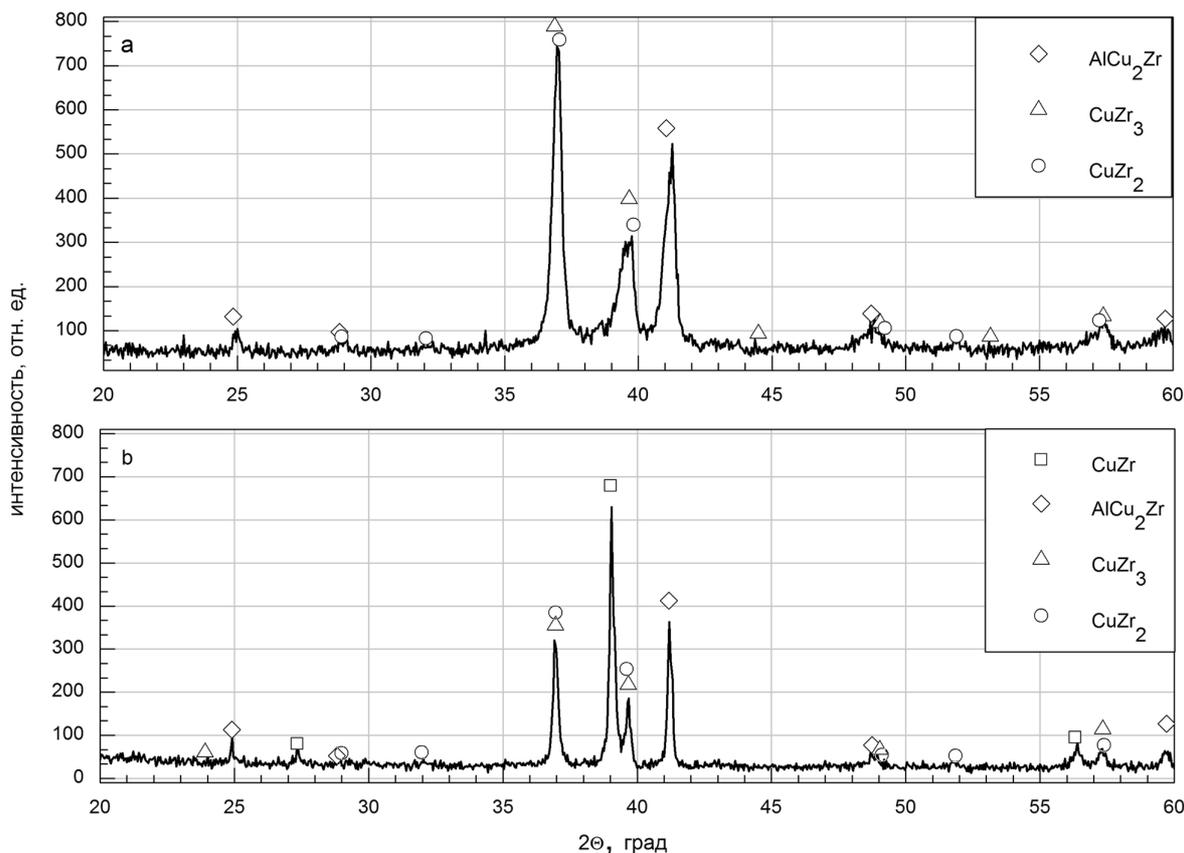


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, отожженного до температур: *a* — 873 К, *b* — 973 К. Различными символами обозначены отражения от указанных кристаллических фаз

чала кристаллизации T_c скорость падения $R(T)$ становится еще больше. Интенсивное падение $R(T)$ при нагреве выше T_c отражает многостадийные кристаллизационные процессы, растянутые по температурной шкале более чем на 100 К. Последующее охлаждение нагретого выше T_c образца исследуемого МС демонстрирует положительный знак температурного коэффициента зависимости $R(T)$, что соответствует кристаллическому состоянию.

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов массивного МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, предварительно отожженных до температур 873 и 973 К при идентичных измерению электросопротивления условиях. Нагрев МС до температуры 873 К (рис. 4*a*) приводит к полной кристаллизации аморфного образца с формированием трех фаз $AlCu_2Zr$, $CuZr_3$ и $CuZr_2$. При повышении температуры отжига на 100 К (973 К) наблюдается уже четыре кристаллические фазы $AlCu_2Zr$, $CuZr_3$, $CuZr_2$ и $CuZr$, что подтверждает протекание наблюдаемых на зависимости $R(T)$ кристаллизационных процессов при температурах, существенно превышающих T_c .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование температурной зависимости электрического сопротивления МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ выявило, что аморфное состояние характеризуется малым отрицательным температурным коэффициентом, тогда как кристаллизация меняет его знак на положительный. Электросопротивление очень чувствительно к эволюции структуры в процессе термообработки: нагрев до состояния переохлажденной жидкости проявляется как начало интенсивного снижения электросопротивления, а дальнейшее увеличение скорости падения $R(T)$ возникает после нагрева выше температуры начала кристаллизации и продолжается до температур, существенно превышающих T_c . Рентгеноструктурные исследования подтверждают наличие кристаллизационных процессов при отжиге при температурах, существенно превышающих calorиметрическую температуру начала кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант №10-02-00502-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnson W. L.* // Current Opinion in Solid State & Materials Science. 1996. V. 1. P. 383—386.
2. *Inoue A.* // Switzerland: Materials Science Foundation, Transtech. 1999. P. 234.
3. *Chen Q., Shen J., Zhang D., et al.* // Materials Science and Engineering. 2000. V. 433. P. 155—160.
4. *Jiang Q. K., Wang X. D., Nie X. P., et al.* // Acta Materialia. 2008. P. 1785—1796.
5. *Mooij J. H.* // Phys. Status Solidi. 1973. V. 17. P. 521—530.
6. *Момм Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М: Мир, 1982.
7. *Muzutani U.* // Prog. in Materials Science. 1983. V. 28. P. 97—228.
8. *Muzutani U.* // J.Non-Cryst. Sol. 1984. V. 61—62. P. 1313—1318.
9. *Ziman J. M.* // Phil. Mag. 1961. V. 6. P. 1913.

Макаров Андрей Сергеевич — магистрант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1351407, e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

Хоник Светлана Витальевна — к.физ.-мат.н., старший научный сотрудник ЦКПНО, Воронежский государственный университет; тел.: (951) 5638617, e-mail: skhonik@mail.ru

Хоник Виталий Александрович — д.ф.-мат.н., заведующий кафедрой общей физики Воронежского государственного педагогического университета, профессор кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2390433, e-mail: khonik@ac.vspu.ru

Дивакова Наталья Александровна — к.х.н., старший научный сотрудник Технопарка, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208445, e-mail: nada@mail.ru

Афонин Геннадий Витальевич — аспирант кафедры общей физики, Воронежский государственный педагогический университет; тел.: (473) 2390433, e-mail: afoningv@gmail.com

Makarov Andrey S. — master student of solid state physics department, Voronezh State University; tel.: (908) 1351407, e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

Khonik Svetlana V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior staff scientist, Voronezh State University; tel.: (951) 5638617, e-mail: skhonik@mail.ru

Khonik Vitaly A. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, department of general physics, Voronezh State Pedagogical University, department of experimental physics, Voronezh State University; tel.: (473) 2390433, e-mail: khonik@ac.vspu.ru

Divakova Natalia A. — PhD (chemistry sciences), senior staff scientist, Technopark, Voronezh State University; tel.: (473) 2208445, e-mail: nada@mail.ru

Afonin Gennady V. — post-graduate student, department of general physics, Voronezh State Pedagogical University; tel.: (473) 2390433, e-mail: afoningv@gmail.com

ВЛИЯНИЕ АНИОНА НА ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2011 Е. С. Машкина

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

Поступила в редакцию 09.03.2011 г.

Аннотация. Выявлено влияние аниона на переходные процессы при плавлении ионных кристаллов KCl, KBr и KI. Установлено, что увеличение радиуса аниона приводит к увеличению температурно-временных интервалов существования переходных процессов пред- и постплавления и уменьшению интенсивности тепловых флуктуаций. Методом вейвлет-анализа проведена параметризация процессов формирования переходных фаз при плавлении ионных кристаллов. Проанализированы зависимости меры устойчивости кластерных структур переходных фаз при плавлении. Сценарий эволюции кластерной структуры имеет колебательный характер и зависит от радиуса аниона.

Ключевые слова: ионные кристаллы, предплавление, постплавление, тепловые флуктуации, вейвлет-анализ, кластер, устойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

В теоретических работах, начиная с работы Френкеля Я. И., показано, что коллективное поведение флуктуаций вблизи температуры плавления T_m приводит к разрушению кристаллической фазы и образованию особого фазового состояния, часто называемого фазой предплавления [1]. С помощью моделирования плавления методом Монте Карло проанализировано возникновение особых областей вблизи T_m . Показано, что термическое возбуждение линейных и точечных дефектов приводит к образованию кластеров различных размеров [2]. При моделировании плавления кластеров методами молекулярной динамики также показана принципиальная роль коллективных переходных процессов, динамический характер возбужденных состояний [3, 4]. Получено достаточно большое количество экспериментальных данных, подтверждающих наличие особых областей вблизи температуры плавления. Переходные области при плавлении идентифицируются по аномалиям структурных, термодинамических, электрофизических, оптических, акустических свойств [5—8].

При изучении кинетики плавления веществ с различным типом химической связи методом ДТА при $T \geq 0.9 T_m$ нами выявлены термодинамические условия образования фаз пред- и постплавления [9—11]. Кооперативные переходные эффекты име-

ют экзотермический, скачкообразный, флуктуационный характер и рассматриваются как новый тип неравновесных фазовых переходов. Выделяемая теплота на этапе предплавления является теплотой диссипации $\Delta Q_{\text{pre-m}}$, а флуктуации выделяющегося тепла — флуктуациями теплоты диссипации. Низкочастотные макроскопические флуктуации теплоты диссипации переходных процессов при плавлении связаны с возникновением в системе долгоживущих временных корреляций, приводящих к структурированию вблизи T_m [12].

Целью настоящей работы является изучение влияния аниона на динамику структурирования фаз предплавления ионных кристаллов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования переходных процессов при плавлении были выбраны ионные кристаллы с различным анионом: KCl, KBr, KI. Кинетика плавления KCl, KBr, KI изучалась методом цифрового ДТА [9—11], который визуализирует динамику изменения тепловыделения при равновесных и неравновесных фазовых переходах вдоль температурно-временной шкалы, включающая как мелко- так и крупномасштабные эффекты. Контролируемая полоса пропускания низких частот позволяет идентифицировать экзотермические, скачкообразные, флуктуационные переходные процессы при плавлении.

Термографирование проводилось в кварцевых сосудах Степанова, откачанных до вакуума 10^{-4} мм. рт.ст. при скорости нагрева $\nu = 5$ К/мин, в качестве датчика использовались Pt-Pt/Rh (10 %) термопары. В эксперименте использовались ионные кристаллы KCl, KBr, KI с навесками 2 г марки ХЧ.

Типичные кривые ДТА пред- и постплавления KCl, KBr, KI представлены на рис. 1. Как видно пред- и постпереходные эффекты имеют одинаковые признаки: экзотермичность пред- и постплавления, выделение тепла происходит в виде флуктуационных «прямоугольных» импульсов с резкими фронтами начала и конца эффекта.

Количество теплоты, выделяемое при пред- и постплавлении, оценивалось относительно основного эффекта и определялось как модуль отношения площадей пред- и постэффекта P_1 и P_3 к площади основного эффекта P_2 . Расчет площади пика ДТА пред- и постэффекта проводился методом трапеции. Затем площади приводились на единицу массы.

Переходные состояния характеризуются системой неравновесных термодинамических параметров: T'_{pre-m} , T''_{pre-m} — температуры начала и конца эффекта предплавления; δT_{pre-m} — температурный интервал предплавления; T'_{post-m} , T''_{post-m} — температуры начала и конца эффекта постплавления;

δT_{post-m} — температурный интервал постплавления; $\Delta\tau_{pre-m}$, $\Delta\tau_{post-m}$ — длительности тепловых импульсов пред- и постплавления; ΔQ_{pre-m} , ΔQ_{post-m} — теплота диссипации предплавления и постплавления, соответственно.

Хотя переходные процессы имеют одинаковое проявление для KCl, KBr и KI, выявляется существенная роль аниона в пред- и постплавлении. Судить о влиянии иона на переходные процессы при плавлении позволяют полуэмпирические корреляции между термодинамическими параметрами пред- и постплавления и отношением радиусов катиона и аниона (r^+/r^-) (рис. 2—3). Так, увеличение радиуса аниона в ряду кристаллов KCl, KBr, KI приводит к увеличению температурных интервалов переходных процессов δT_{pre-m} , δT_{post-m} и теплот диссипации пред- и постплавления ΔQ_{pre-m} , ΔQ_{post-m} . При этом выявлено, что в случае предплавления зависимости $\delta T_{pre-m}(r^+/r^-)$, $\Delta Q_{pre-m}(r^+/r^-)$ имеют линейный характер, а в случае постплавления $\delta T_{post-m}(r^+/r^-)$, $\Delta Q_{post-m}(r^+/r^-)$ — нелинейный. Таким образом, выявляется существенная роль анионной подрешетки в большей степени в переходных процессах постплавления.

Временные ряды флуктуаций теплоты диссипации предплавления исследовались методом вейвлет-анализа, который позволяет выявлять ло-

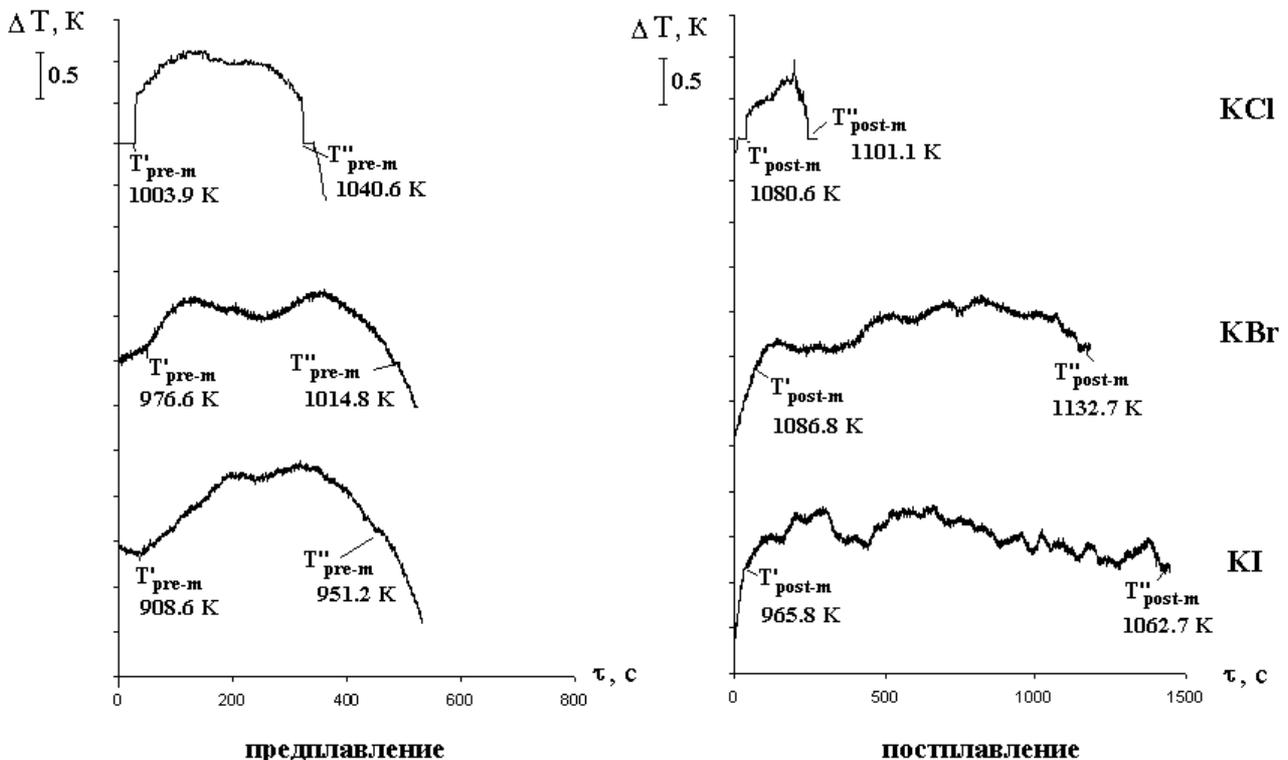


Рис. 1. Кривые ДТА переходных процессов при плавлении ионных кристаллов с общим катионом

кальные особенности сигнала на разных масштабах, а, следовательно, изучать локальные свойства процесса, выделяя характеристические частоты флуктуационного процесса [13]. Каждый масштаб содержит информацию о сигнале в виде вейвлет-коэффициентов $W(a, b)$, где b — параметр сдвига вейвлет-преобразования (или время τ), a — частотный масштаб вейвлета. В качестве базисной функции был выбран вейвлет Symlet8.

С помощью спектра энергии коэффициентов (интенсивности) вейвлет-преобразования $E_w(a, b) = W^2(a, b)$ — скейлограммы определялся коэффициент самоподобия β как угол наклона зависимости $\lg(E_w)$ к $\lg(a)$ (рис. 4). Скейлограмма соответствует сглаженному спектру мощности Фурье-преобразования. Для исследуемой группы веществ коэффициент самоподобия $\beta \sim 2$, что характерно для нелинейного броуновского шума [14]. Представление скейлограмм в линейном масштабе

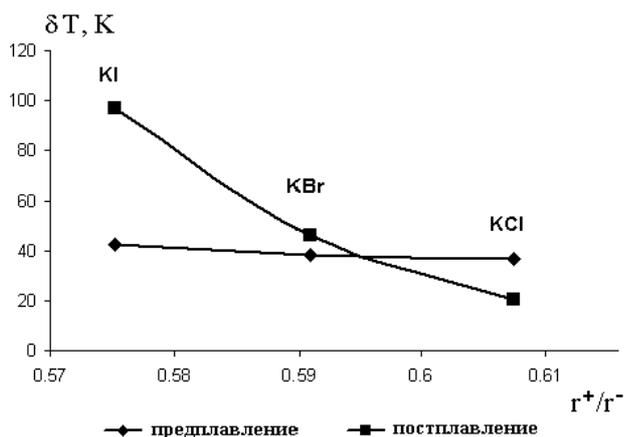


Рис. 2. Корреляции между температурным интервалом пред- и постплавления KCl, KBr, KI и отношением радиусов катиона и аниона (r^+/r^-)

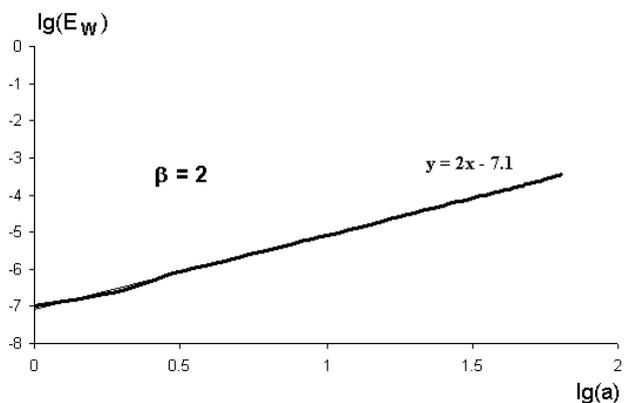


Рис. 4. Скейлограмма флуктуаций теплоты диссипации предплавления KCl ($\nu=5$ К/мин)

позволило выявить различие интенсивности процессов диссипации в исследуемых веществах (рис. 5). Полученные данные показывают, что с увеличением радиуса аниона в ряду KCl, KBr, KI интенсивность флуктуаций теплоты диссипации закономерно уменьшается.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для моделирования фаз пред- и постплавления ионных кристаллов будем использовать подход, основанный на приближении Френкеля-Хайта [15] и развитый нами в [9—11, 16]. В основе данного подхода лежат представления о коллективных процессах, возбужденных состояниях и структурных перестройках в конденсированных средах вблизи точки плавления.

Перераспределение энергии вблизи T_m происходит спонтанно в малых объемах δV_i , в результате возникновения коррелированных тепловых

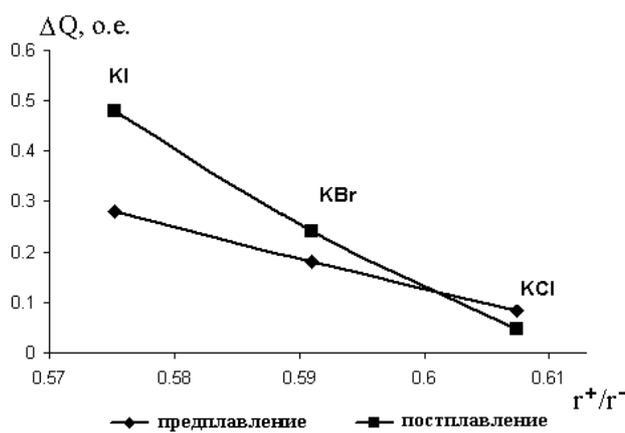


Рис. 3. Корреляции между теплотой диссипации пред- и постплавления KCl, KBr, KI и отношением радиусов катиона и аниона (r^+/r^-)

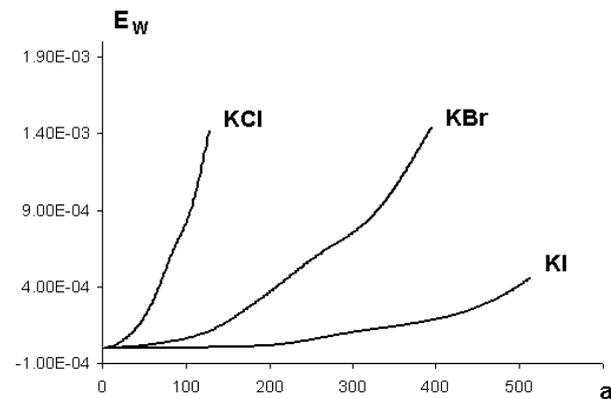


Рис. 5. Временная эволюция интенсивности флуктуаций теплоты диссипации эффектов предплавления ионных кристаллов

флуктуаций. Частота тепловых флуктуаций определяется через их время жизни:

$$f = \Delta t_{01}^{-1} \exp \left[-\frac{3A_i^3 z(T) \left(\frac{\delta T_{pre-m}}{T} \right)^2}{2} \right], \quad (1)$$

$$\Delta t_{01} \approx \frac{A_i^2 a}{c_0},$$

где t_{01} — время жизни тепловой флуктуации, A_i — характеристическая длина корреляции, z — теплоемкость на одну степень свободы, a — межатомное расстояние, δT_{pre-m} — температурный интервал предплавления, c_0 — скорость перераспределения энергии.

Через характеристическую длину корреляции A_i оценивался средний радиус кластеров r :

$$A_i = \sqrt[3]{\frac{(T'_{pre-m})^2}{\delta T_{pre-m}^2 z(T'_{pre-m})}}, \quad (2)$$

$$r = A_i \cdot a.$$

где T'_{pre-m} — температура начала эффекта предплавления.

Поскольку $f \sim A_i$, то изменение частоты f будет характеризовать изменение размеров кластеров. При температурах ниже точки плавления $T \ll T'_{pre-m} < T_m$ время жизни тепловых флуктуаций Δt_{01} мало и существуют только единичные тепловые флуктуации. При возрастании температуры частота тепловых флуктуаций возрастает экспоненциально, в результате возникающих корреляций в фононной подсистеме происходит формирование кластеров объемом $\delta V_i \approx (A_i a)^3$. Оценки параметров фаз предплавления по формуле (1) для единичного объема при экспериментально определяемом нами $\delta T_{pre-m} = 30\text{—}50$ К дают следующие значения интервала частот тепловых флуктуаций $f \sim 0.02\text{—}9$ Гц.

Увеличение радиуса аниона r^- в ряду ионных кристаллов KCl ($r^- = 1.81$ Å), KBr ($r^- = 1.96$ Å), KI ($r^- = 2.2$ Å) приводит к уменьшению радиусов кластеров в предплавлении. Радиус кластеров, формирующихся на этапе предплавления, рассчитанный по (2), составляет 23.1 Å (KCl), 21.4 Å (KBr), 20.4 Å (KI). Частотный интервал тепловых флуктуаций, рассчитанный по (1), совпадает частотным интервалом флуктуаций теплоты диссипации предплавления, определяемым методом вейвлет-анализа. В фазе постплавления ионных кристаллов KCl, KBr и KI происходит незначительное ослабление корреляций и уменьшение размеров кластеров. Для расчета радиусов кластеров, формирующихся на этапе постплавления, в (2) подставляем T'_{post-m} ,

δT_{post-m} и $z(T'_{post-m})$. Радиус кластеров постплавления KCl составляет в среднем ~ 20 Å, радиус кластеров постплавления KBr $r \sim 19$ Å, радиус кластеров постплавления KI $r \sim 17$ Å. Следовательно, кластерные структуры пред- и постплавления достаточно близки между собой. Таким образом, частота тепловых флуктуаций отражает структурирование переходных фаз при плавлении и ее можно рассматривать как управляющий параметр.

Переход системы в неравновесное состояние связан с нарушением устойчивости системы. Для количественного описания устойчивости и адаптивности кластеризованных фаз предплавления к структурным перестройкам нами использован универсальный алгоритм самоорганизации структур в системах с управляемой обратной связью, примененный Ивановой В. С. для конденсированных сред [17]. Диссипативное состояние характеризуется функцией самоподобия F , определяемой через меру устойчивости системы Δ_i и показатель способности структуры к перестройке m :

$$F = \Delta_i^{1/m} \quad (3)$$

Функция самоподобия $\Delta_i^{1/m}$ базируется на законе деления целого на части и законе кумулятивной обратной связи. В качестве меры устойчивости структуры Δ_i , определяющей бифуркационные переходы, выделяется ряд универсальных мер устойчивости, отвечающих спектру чисел обобщенной золотой пропорции (обратные величины): 0.618, 0.465, 0.38, 0.324, 0.285, 0.255, 0.232, 0.213. Функция самоподобия контролирует адаптивность структуры к внешнему воздействию. Значение $m = 1$ отвечает линейной обратной связи, при которой реализуются мультипликативные свойства системы, а $m \geq 2$ — нелинейной обратной связи, при которой реализуются репликативные свойства системы.

Выберем в качестве управляющего параметра частоту тепловых флуктуаций f . В этом случае мера устойчивости кластерной структуры фаз пред- и постплавления представляется в виде:

$$\Delta_i^{1/m} = f_i / f_{i+1}, \quad (4)$$

где f_i и f_{i+1} — предыдущее и последующее значение характерной частоты флуктуаций теплоты диссипации; m — показатель способности структуры к перестройке. Характерные частоты определяются программно сечением вейвлет-диаграммы по экстремумам для каждого временного интервала (рис. 6).

Определим меру устойчивости Δ_i и показатель обратной связи m кластерной структуры фазы пред-

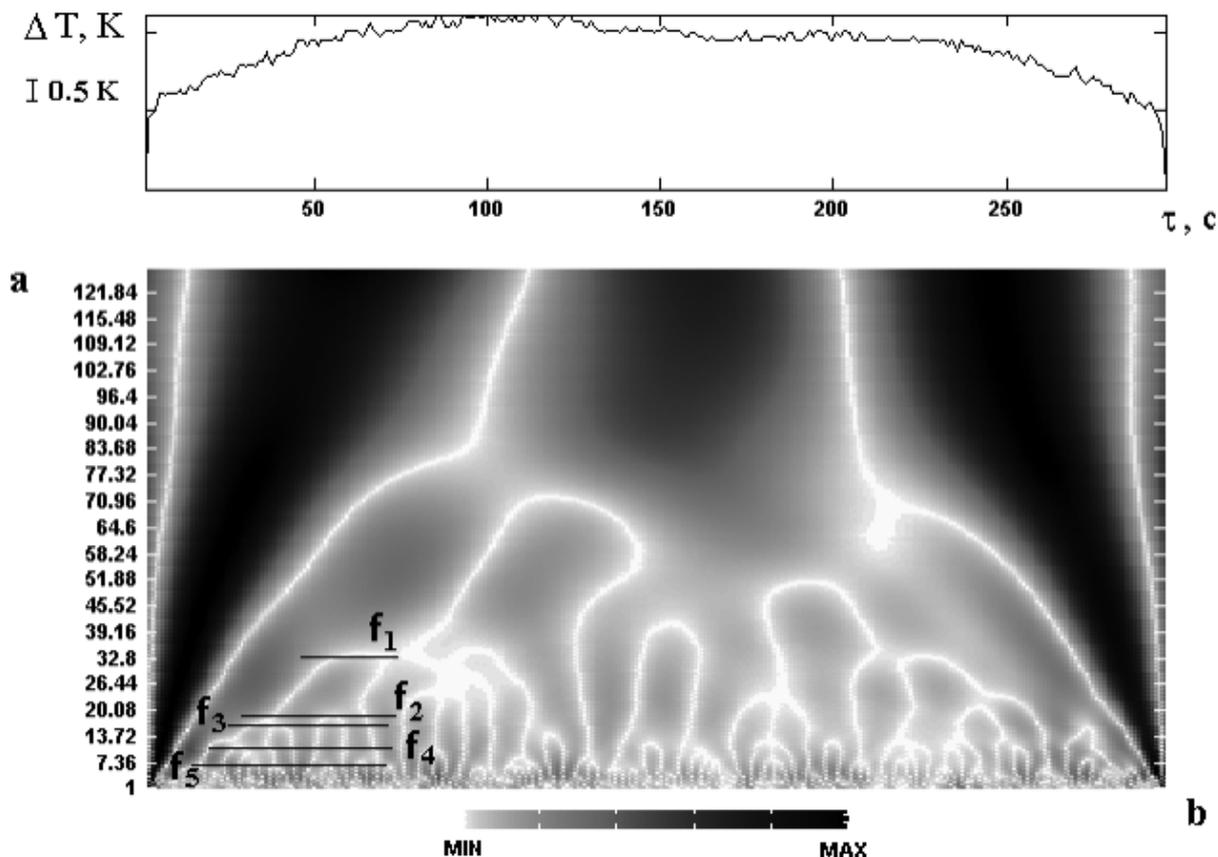


Рис. 6. Кривая ДТА эффекта предплавления КСl и вейвлет-диаграмма флуктуаций теплоты диссипации ($v=5$ К/мин)

плавления ионных кристаллов КСl, КВr, Кl. На рис. 7 приведены изменение меры устойчивости Δ_i кластерной структуры предплавления КСl, КВr, Кl. Как видно из рис. 7, значения Δ_i , характеризующие образование кластерной структуры предплавления, имеют осциллирующий характер и отвечают спектру чисел обобщенной золотой пропорции. Для всех ионных кристаллов $\Delta_{i\text{cp}}=0.324$.

Для выявления влияния аниона на формирование кластерной структуры предплавления ионных кристаллов КСl, КВr и Кl проанализируем зависимости меры устойчивости Δ_i от f_i/f_{i+1} , т.е. спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления, отражающий тип обратной связи. Анализ спектра мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления КСl показывает, что показатель обратной связи m изменяется в пределе от 2 до 8. Значения показателя обратной связи $m \geq 2$ свидетельствуют о возникновении нелинейной обратной связи и образовании структур предплавления КСl в условиях сильной корреляции по репликативному механизму (с улучшением структуры). Для КВr показатель обратной связи m изменяется в пределе от 2 до 16, т.о. для КВr также

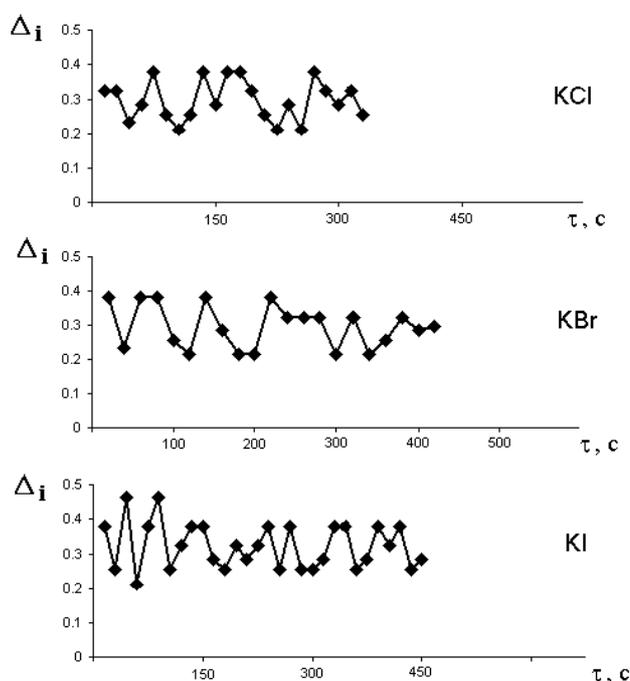


Рис. 7. Зависимость управляющего параметра Δ_i кластерной структуры фаз предплавления ионных кристаллов КСl, КВr, Кl от показателя способности структуры к перестройке m

характерно образование кластерных структур предплавления по репликативному механизму, как и в случае КС1. Дальнейшее увеличение радиуса аниона приводит к изменению спектра мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления. Для К1, имеющим наибольший радиус аниона, помимо нелинейной ($m \geq 2$) обратной связи возникает линейная ($m = 1$) и образование структур предплавления К1 происходит как по репликативному, так и мультипликативному механизмам.

Как и в случае предплавления значения Δ , характеризующие образование кластерной структуры постплавления КС1, КВг и К1, отвечают спектру чисел обобщенной золотой пропорции и имеют колебательный характер. Анализ мер устойчивости кластерной структуры фаз постплавления ионных кристаллов показал, что при переходе кристалл-расплав уменьшение радиусов кластеров связано с понижением устойчивости системы. Так для КС1 и КВг средняя мера устойчивости кластеров в постплавлении становится 0.285. Однако для К1 средняя мера устойчивости при переходе кристалл-расплав остается неизменной $\Delta_{i\text{cp}} = 0.324$, что вероятно связано с достаточно протяженной температурной областью существования эффекта постплавления.

Спектры мер устойчивости кластерных структур фаз постплавления ионных кристаллов КС1, КВг и К1 показывают, что в фазе постплавления КС1, КВг наряду с нелинейной обратной связью ($m \geq 2$) возникает линейная обратная связь ($m = 1$), которая в случае предплавления отсутствует. Для К1 характерно существование нелинейной и линейной обратной связи и для пред-, и для постплавления. Следовательно, в фазе постплавления у ионных кристаллов кластерная структура формируется по двум механизмам — репликативному и мультипликативному.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение радиуса аниона в ряду ионных кристаллов КС1, КВг, К1 приводит к уменьшению радиусов кластеров, формирующихся в пред- и постплавлении. При этом в условиях сильной кор-

реляции значения показателя обратной связи $m \geq 2$, что свидетельствует о возникновении нелинейной обратной связи и образовании кластерных структур переходных процессов, происходит по репликативному механизму (качественное изменение структуры вещества). В условиях слабой корреляции возникает как линейная ($m = 1$), так и нелинейная ($m \geq 2$) обратная связь, и образование кластерных структур пред- и постплавления происходит как по мультипликативному (геометрическое подобие системы), так и репликативному механизмам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Л.: 1975. 592 с.
2. Gomez L., Dobry A., Geuting Ch., et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 9. P. 095701-1—095701-4.
3. Dinda P. T., Vlastou-Tsinganos G., Flytsanis N., et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 19. P. 13697—13704.
4. Иванов-Шуц А. К., Мазо Г. Н., Поволоцкая Е. С. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 3. С. 498—501.
5. Жукова Л. А., Манов В. П., Попель С. И. и др. // Расплавы. 1992. № 5. С. 15—20.
6. Hiroaki K. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 8. P. 2784—2789.
7. Kojima S. // Jap J. Appl. Phys. Pt. 1. 1989. V. 28. P. 228—230.
8. Майборода В. П., Шнак А. П., Куницкий Ю. А. // Успехи физ. мет. 2003. Т. 4. № 3. С. 123—233.
9. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. // Phase Transition. 2000. V. 71. P. 317—330.
10. Битоцкая Л. А., Машкина Е. С. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 57—61.
11. Битоцкая Л. А., Машкина Е. С. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 7. С. 1189—1194.
12. Grigera T. S., Israeloff N. E. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 24. P. 5038—5041.
13. Астафьева Н. М. // УФН. 1996. Т. 166. № 11. С. 1145—1170.
14. Малинецкий Г. Г., Подлазов А. В. // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1997. Т. 5. № 5. С. 89—106.
15. Khait Yu.L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 131. P. K19-K22.
16. Lev B., Yokoyama H. // Int. J. Modern Physics B. 2003. V. 17. № 27. P. 4913—4933.
17. Иванова В. С. Введение в междисциплинарное материаловедение. М.: Сайнс-пресс. 2005. 208 с.

Машкина Екатерина Сергеевна — к.ф.-м.н, доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Mashkina Ekaterina S. — PhD (physical and mathematical sciences), lecturer of semiconductor physic chair, Voronezh State University; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ИСПАРЕНИЯ ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2011 С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков

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

Поступила в редакцию 08.02.2011 г.

Аннотация. Изучены фазовые равновесия в системах вода — валериановая кислота, этанол — вода — валериановая кислота, определены предельные коэффициенты испарения валериановой кислоты при различной концентрации этанола, получены аналитические зависимости, позволяющие рассчитывать предельные коэффициенты испарения валериановой кислоты в функции мольной доли этанола.

Ключевые слова: фазовые равновесия, валериановая кислота, вода, этанол, предельные коэффициенты испарения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время к качеству этанола, используемого в медицине и ликероводочной продукции, предъявляются очень высокие требования, что вызывает необходимость совершенствования существующих технологий брагоректификации. Данные о парожидкостном равновесии в бинарных и тройных системах, встречающихся в спиртовом производстве, имеют первостепенное значение для расчетов, разработки и оптимизации ректификационных процессов. С точки зрения физической химии в этой области до сих пор остается нерешенным ряд задач, связанных с созданием теоретически обоснованных моделей, способных с удовлетворительной точностью описывать свойства равновесных фаз, используя минимум экспериментальных данных [1]. Изучению фазового равновесия между жидкостью и паром в системах, включающих наряду с этанолом и водой другие летучие примеси, посвящены работы ряда отечественных и зарубежных исследователей, которые отражены в обзорной части публикаций [1, 2]. Отметим, что до сих пор не изучены коэффициенты испарения ряда вредных микропримесей пищевого этанола. К числу таких примесей можно отнести органические кислоты, оказывающие отрицательное влияние на потребительские свойства ректифицированного этанола.

В связи с этим в настоящей работе проведены экспериментальные исследования фазовых равновесий в системах из этанола, воды и валериановой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в модифицированном приборе циркуляционного типа, схема которого приведена на рис. 1. Прибор представлял собой цилиндрический сосуд **1**, нижняя часть которого служила кубом и была снабжена гильзой для термометра **7** и краном Маевского **8** для отбора жидкой фазы. Верхняя часть имела термостатирующую рубашку **2** с отверстием для термометра **7** и штуцерами **12** для ввода и вывода термостатирующей жидкости. Прибор соединялся с холодильником Либиха **5** с расширителем **11** и счетчиком капель **6**. Весь аппарат был заключен в теплоизоляционную оболочку **3** из листового и шнурового асбеста, внутри которой располагались нагревательные элементы **10** из нихромовой проволоки, питающиеся от лабораторных автотрансформаторов. Нижний нагреватель служил для кипячения жидкости в кубе, верхний для предотвращения частичной конденсации пара на стенках сосуда.

Исследуемый раствор заливали в куб прибора и нагревали до кипения при перемешивании магнитной мешалкой **4**, что исключало возможность перегрева жидкости, пары кипящей жидкости конденсировались в холодильнике, дистиллят возвращался в куб прибора. Нагрев вели таким образом, чтобы циркуляция составляла 30—40 капель в минуту, время циркуляции 30 мин. При установившемся равновесии, признаком которого служили постоянство состава фаз, а также неизменность

температуры кипения исследуемой смеси, производили отбор проб на анализ.

Состав жидкой и паровой равновесных фаз анализировали на газовом хроматографе Цвет 800 с пламенно-ионизационным детектором. Процентное содержание компонентов находили методом абсолютной калибровки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесие между жидкостью и паром было исследовано в системах вода — валериановая кислота и этанол — вода — валериановая кислота (содержание кислоты изменялось от 0,001 до 0,004 % мол., мольная доля этанола варьировалась от 0 до 39,32 %).

Численные значения предельных коэффициентов испарения валериановой кислоты K_3^0 (при стремящейся к нулю концентрации этой кислоты) получены экстраполяцией на нулевую концентрацию зависимостей коэффициентов испарения кислоты от ее содержания в жидкой фазе. Эти зависимости (рис. 2) определялись по экспериментальным данным.

Предельные коэффициенты испарения примесей в функции содержания этанола в жидкой фазе представлены на рис. 3. Как видно, с повышением содержания этилового спирта наблюдается значительное снижение коэффициентов испарения кислоты.

Для получения аналитических зависимостей, позволяющих рассчитывать предельные коэффициенты испарения органических кислот в функции мольной доли этилового спирта, использовали соотношение:

$$K_i^0 = \frac{P_i^0}{P} \gamma_i^0, \quad (1)$$

где P_i^0 — давление насыщенных паров i -го компонента, γ_i^0 — предельный коэффициент активности i -го компонента; P — давление в системе. Для i -го компонента индекс 1 был присвоен этанолу, 2 — воде, 3 — валериановой кислоте.

Для расчета γ_3^0 применяли интерполяционное уравнение, связывающее коэффициент активности i -го компонента и состав раствора n -компонентной системы:

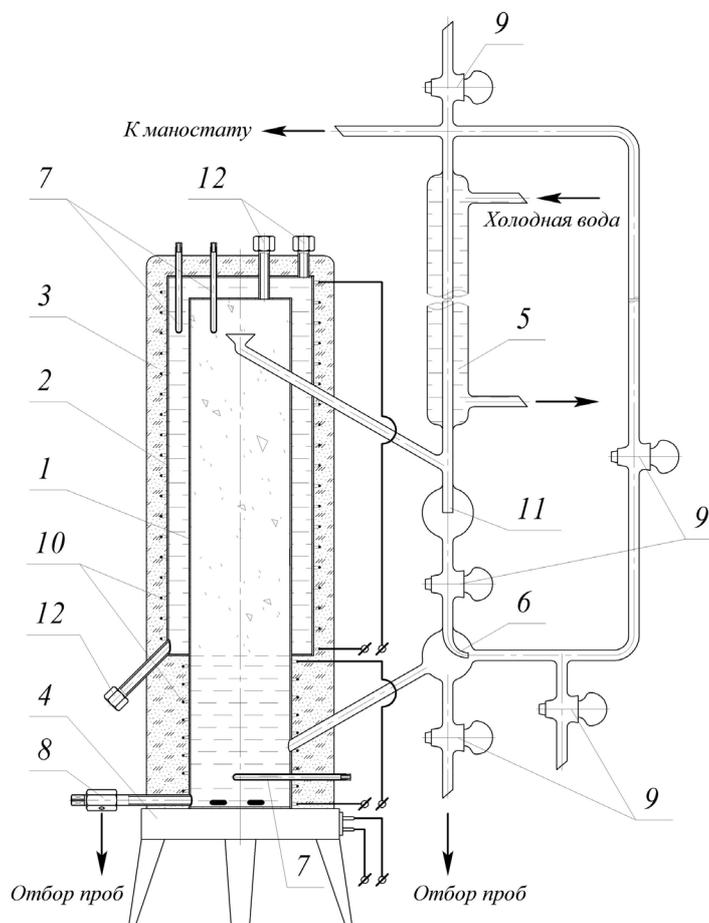


Рис. 1. Модифицированный прибор циркуляционного типа

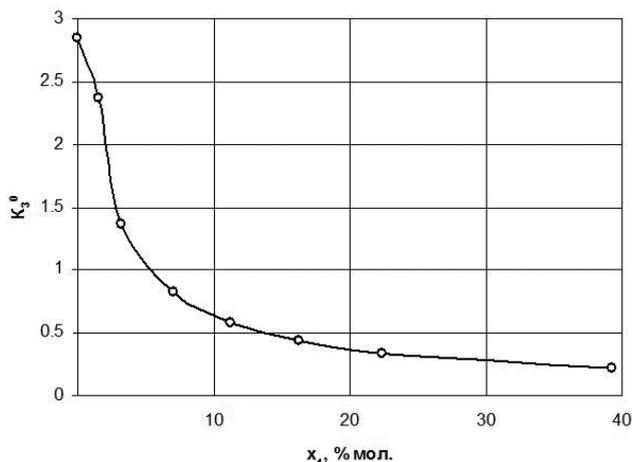


Рис. 2. Зависимость коэффициентов испарения валериановой кислоты от содержания кислоты в жидкой фазе: 1 — $x_1=0$; 2 — $x_1=1,59$; 3 — $x_1=3,28$; 4 — $x_1=7,03$; 5 — $x_1=11,31$; 6 — $x_1=16,32$; 7 — $x_1=22,36$

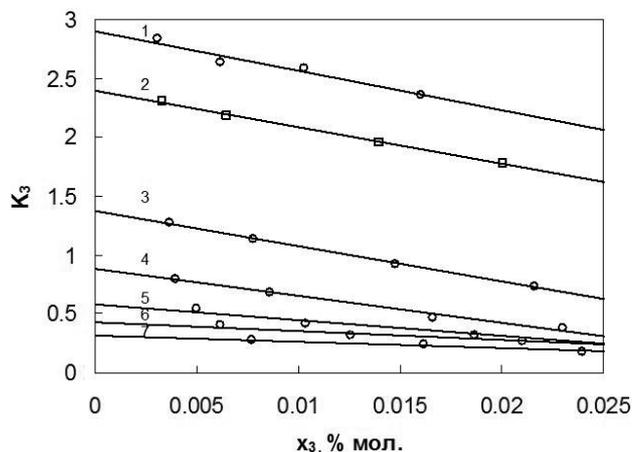


Рис. 3. Зависимость предельных коэффициентов испарения валериановой кислоты от содержания этанола в жидкой фазе

$$\lg \gamma_i = \frac{\left[(A_i + B_i x_i)(x_i^2 + C_i x_i + D_i) + B_i(D_i - x_i^2) - A_i(2x_i + C_i) \right]}{(x_i^2 + C_i x_i + D_i)^2}, \quad (2)$$

где $A_i = \sum_{jk} c_{jk} b_{jk} a_{ij} x_j x_k$; $B_i = \sum_{j=i}^n c_{ij} b_{ij} x_j$;
 $C_i = \sum_{j \neq i}^n b_{ij} x_j$; $D_i = \sum_{j \neq i}^n a_{ij} x_j^2 + \sum_{jk} b_{jk} a_{ij} x_j x_k$.

Выражение (2) преобразовывали к виду:

$$\lg \gamma_3^0 = \frac{\left[(a_{32} x_2^2 + a_{31} x_1^2 + a_{32} b_{21} x_1 x_2) \times \right. \\ \left. \times (c_{21} b_{21} a_{32} x_1 x_2 + c_{32} b_{32} x_2 + c_{31} x_1) - \right. \\ \left. - c_{21} b_{21} a_{32} x_1 x_2 (b_{32} x_2 + b_{31} x_1) \right]}{(a_{32} x_2^2 + a_{31} x_1^2 + a_{32} b_{21} x_1 x_2)^2}, \quad (3)$$

где константы a_{21} , b_{21} , c_{21} характеризуют фазовое равновесие в системе вода — этанол; a_{31} , b_{31} , c_{31} — в системе валериановая кислота — этиловый спирт; a_{32} , b_{32} , c_{32} — в системе валериановая кислота — вода. Причем $a_{ji} = \frac{1}{a_{ij}}$, $b_{ji} = \frac{b_{ij}}{a_{ij}}$, $c_{ji} = c_{ij}$.

Численные значения входящих в уравнение (3) констант a_{21} , b_{21} , c_{21} рассчитаны по данным о равновесии жидкость — пар в системе вода — этиловый спирт [1], а констант a_{23} , b_{23} , c_{23} — на основе полученных экспериментальных о фазовом равновесии в системе вода — валериановая кислота. Для бинарной системы вода — валериановая кислота избыточная функция Φ приобретает вид:

$$\Phi = \frac{c_{23} b_{23} x_2 x_3}{x_2^2 + a_{23} x_3^2 + b_{23} x_2 x_3}, \quad (4)$$

а выражение (2) может быть записано в следующем виде:

$$\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} = \frac{c_{23} b_{23} (a_{23} x_3^2 - x_2^2)}{(x_2^2 + a_{23} x_3^2 + b_{23} x_2 x_3)^2}. \quad (5)$$

Уравнение (5) применяли для определения численных значений коэффициентов a_{23} , b_{23} , c_{23} минимизацией функции:

$$\delta = \sum \left(\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} - z_{\text{эксп}} \right)^2, \quad (6)$$

где функция $z_{\text{эксп}}$ определялась по экспериментальным данным:

$$z_{\text{эксп}} = \lg \frac{y_2 x_3 P_2^0}{y_3 x_2 P_3^0}. \quad (7)$$

Зависимость давления насыщенных паров компонентов, составляющих систему, от температуры T выражалась на основе данных [3]:

$$\lg P^0 = a' + \frac{b'}{T} + \frac{c'}{T^2}. \quad (8)$$

Значения констант a' , b' , c' для интересующих нас соединений приведены в табл. 1, а коэффициентов a_{23} , b_{23} , c_{23} , a_{21} , b_{21} , c_{21} — в табл. 2.

Если известна величина $\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3}$, то состав паровой фазы легко рассчитывается по уравнению:

$$y_3 = \frac{1}{1 + \frac{P_2^0 x_2 \gamma_2}{P_3^0 x_3 \gamma_3}} \quad (9)$$

При подстановке полученных значений коэффициентов в уравнение (5), было выведено соот-

Таблица 1. Численные значения коэффициентов a' , b' , c' уравнения (8)

Вещество	a'	b'	c'
вода	10,049	-1599,51	-105009
валериановая кислота	11,105	-2699,80	-41127,8
этиловый спирт	10,478	-1685,64	-83584,7

Таблица 2. Значения констант в уравнении (3)

Система	a_{23}	b_{23}	c_{23}
вода — валериановая кислота	0,478	2,991	0,623
вода — этиловый спирт	0,054	4,499	0,184

Таблица 3. Значение коэффициентов a_{31} , b_{31} , c_{31} в уравнении (3)

Система	a_{31}	b_{31}	c_{31}
этиловый спирт — валериановая кислота	0.002	0.004	1.175

ношение, позволяющее рассчитывать состав паровой фазы в изученной системе вода — валериановая кислота:

$$\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} = \frac{1.863 (0.478x_3^2 - x_2^2)}{(x_2^2 + 0.478x_3^2 + 2.991x_2x_3)^2}, \quad (10)$$

Полученное уравнение (10) адекватно описывает данные по равновесию жидкость — пар в двухкомпонентных системах, среднее абсолютное отклонение вычисленных значений от опытных составляет не более 0.7 %.

Для получения аналитической зависимости предельных коэффициентов органических кислот от состава водно-этанольного раствора, по экспериментальным данным рассчитывали численные значения коэффициентов a_{31} , b_{31} , c_{31} уравнения (3).

Экспериментальное значение предельного коэффициента активности определяли по уравнению:

$$\gamma_{3\text{экс}}^0 = K_3^0 \frac{P}{P_3^0} \quad (11)$$

Затем минимизацией функции δ_1 рассчитывали численные значения констант a_{31} , b_{31} , c_{31} .

$$\delta_1 = \sum_i \left[\lg \gamma_3^0 - \frac{\left[\begin{aligned} &(a_{32}x_2^2 + a_{31}x_1^2 + \\ &+ a_{32}b_{21}x_1x_2)(c_{21}b_{21}a_{32}x_1x_2 + \\ &+ c_{32}b_{32}x_2 + c_{31}x_1) - \\ &- c_{21}b_{21}a_{32}x_1x_2(b_{32}x_2 + b_{31}x_1) \end{aligned} \right]}{(a_{32}x_2^2 + a_{31}x_1^2 + a_{32}b_{21}x_1x_2)^2} \right]^2 \quad (12)$$

Подставив данные табл. 2, 3 в уравнение (3) получим следующую аналитическую зависимость:

$$\lg K_3^0 = \frac{\left[\begin{aligned} &(2.092x_2^2 + 0.002x_1^2 + \\ &+ 9.404x_1x_2)(1.73x_1x_2 + 3.898x_2 + \\ &+ 1.175x_1) - 1.73x_1x_2 \times \\ &\times (6.257x_2 + 0.004x_1) \end{aligned} \right]}{(2.092x_2^2 + 0.002x_1^2 + 9.404x_1x_2)^2} \lg \frac{P_3^0}{P}. \quad (13)$$

Оказалось, что расчетные значения K_3^0 удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. Среднее абсолютное отклонение опытных данных от расчетных составляло не более 2,2 %, что не превышало случайной ошибки эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение равновесия жидкость — пар в двух- и трехкомпонентных системах из воды, этанола и валериановой кислоты позволило определить предельные коэффициенты испарения валериановой кислоты в зависимости от состава раствора. Эти данные могут быть использованы для расчета и прогнозирования поведения валериановой кислоты в различных колоннах брагоректификационных установок, они позволяют совершенствовать способы и технологические приемы ректификации и улучшать потребительские показатели конечного продукта — этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цыганков П. С., Цыганков С. П. Руководство по ректификации спирта. М.: Пищепромиздат, 2002. 398 с.
2. Никитина С. Ю. Разработка методов расчета и совершенствование процессов брагоректификации с

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ИСПАРЕНИЯ ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

целью получения высокоочищенного этилового спирта:
Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: Воронеж.: ВГТА,
1999. 16 с.

3. *Стелл Д. Р.* Таблицы давления пара индивиду-
альных веществ. — М.: Иностранная литература, 1949.
72 с.

Никитина Светлана Юрьевна — к.т.н., директор
ООО «НТЦ «Этанол», Воронеж; тел.: (473) 2365769,
e-mail: sunik@mail.ru

Nikitina S. Yu. — PhD (technical sciences), director of
LLC “Scientific and technological center “Ethanol”, Vo-
ronezh; tel.: (473) 2365769, e-mail: sunik@mail.ru

Рудаков Олег Борисович — д.х.н., профессор, зав.
кафедрой физики и химии Воронежского государствен-
ного архитектурно-строительного университета; тел.:
(473) 2369350, e-mail: robi57@mail.ru

Rudakov Oleg B. — grand PhD (chemistry sciences),
professor, head of physics and chemistry chair; Voronezh
State University of architecture and civil engineering; tel.:
(473) 2369350, e-mail: robi57@mail.ru

СМЫСЛ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ В УРАВНЕНИИ ПИРСА ДЛЯ РАСЧЕТА ПРЕДЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

© 2011 С. В. Никоненко, М. Х. Уртенев, А. В. Коваленко, Е. А. Семенчин, В. В. Никоненко

*Институт мембран, Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская 149, 350040 Краснодар, Россия*

Поступила в редакцию 07.02.2011 г.

Аннотация. Использовано одно- и двумерное численное моделирование для уточнения смысла коэффициента диффузии и толщины диффузионного слоя в уравнении Пирса для расчета предельной плотности тока в мембранных системах. Показано, что поскольку на границе раздела фаз при приближении к предельному состоянию концентрация обедненного раствора стремится к нулю, в уравнении Пирса следует брать величину коэффициента диффузии электролита, отвечающую бесконечно разбавленному раствору. Эффективная толщина диффузионного слоя в таком случае является функцией концентрации электролита в объеме раствора. Получено приближенное уравнение для расчета этой величины для случая ламинарного установившегося течения между плоскопараллельными мембранами.

Ключевые слова: мембрана, численное моделирование, коэффициент диффузии, предельная плотность тока.

ВВЕДЕНИЕ

Уравнение, полученное Пирсом [1] для расчета предельной плотности тока через ионообменную мембрану по аналогии с известным ранее уравнением для предельной плотности тока на границе электрод-раствор, имеет вид:

$$i_{\text{lim}} = \frac{FDc^0}{\delta(T_1 - t_1)}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии электролита, c^0 — концентрация электролита в объеме перемешиваемого раствора, δ — толщина диффузионного пограничного слоя (ДПС), F — число Фарадея, t_1 — число переноса противоионов в растворе, T_1 — эффективное число переноса противоионов в мембране. Для произвольных ионов сорта k эффективное число переноса определяется уравнением:

$$T_k = \frac{z_k F (j_k)_s}{i}, \quad (2)$$

где i — плотность тока, $(j_k)_s$ — плотность потока иона k через границу мембрана/раствор, z_k — заряд иона сорта k . В данной работе рассматривается бинарный электролит, $k = 1, 2$ для противоиона и коиона, соответственно.

В общем случае коэффициент диффузии электролита, входящий в уравнение (1), является функцией концентрации. Поскольку при наступлении предельного состояния концентрация в диффузионном слое меняется от некоторого значения в объеме раствора c^0 до значения у поверхности мембраны c_s , близкого к нулю, то возникает проблема, какое же значение нужно использовать в уравнении (1). Имеются работы, в которых значение D отнесено к бесконечно разбавленному раствору [2, 3], а также работы [4, 5], в которых D отнесено к концентрации перемешиваемого раствора.

В данной работе сделана попытка ответа на вопрос, какое же значение D следует брать в уравнении (1). Ответ найден путем использования численного моделирования переноса ионов через мембрану с учетом зависимости коэффициента диффузии от локальной концентрации.

ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Рассмотрим трехслойную мембранную систему, включающую в себя мембрану и два прилегающих к ней диффузионных слоя (рис. 1).

Перенос ионов в диффузионных слоях описывается уравнениями Нернста-Планка (3) в прибли-

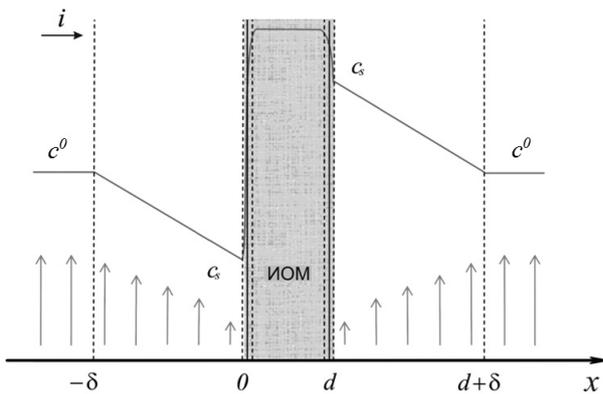


Рис. 1. Трехслойная мембранная система, включающая в себя мембрану и два прилегающих к ней диффузионных слоя

жении условия электронейтральности (4) с учетом условия протекания тока (5) и уравнения сохранения вещества (6):

$$j_k = -D_k \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} + z_k c_k \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \quad (3)$$

$$z_1 c_1 = -z_2 c_2 = c, \quad (4)$$

$$i = F \sum z_k j_k, \quad (5)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\frac{\partial j_k}{\partial x}. \quad (6)$$

Здесь D_k , c_k , и z_k — коэффициент диффузии, концентрация и заряд иона сорта k , соответственно; x — расстояние, отсчитываемое от границы мембраны с обедненным раствором; t — время; φ — электрический потенциал.

Из уравнений (3)—(5) можно выразить напряженность электрического поля $E = -(F/RT)(\partial\varphi/\partial x)$:

$$E = (2t_1 - 1) \frac{\partial c}{c \partial x} + \frac{i}{(D_1 + D_2)cF}, \quad (7)$$

где $t_1 = D_1/(D_1 + D_2)$ — число переноса катиона в растворе.

Подставляя уравнение (7) в уравнение (3), получим уравнение переноса в виде:

$$j_k = -D \frac{\partial c_k}{\partial x} + \frac{it_k}{z_k F}, \quad (8)$$

где коэффициент диффузии электролита D выражается формулой:

$$D = (z_1 - z_2) D_1 D_2 / (D_1 z_1 - D_2 z_2). \quad (9)$$

На границе раздела мембрана/раствор принимается условие непрерывности потоков ионов:

$$-D \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{it_k}{z_k F} = \frac{iT_k}{z_k F} = (j_k)_s. \quad (10)$$

В данной задаче будем считать, что эффективное число переноса ионов k в мембране T_k является известным постоянным параметром.

В объеме раствора концентрация электролита не изменяется во времени:

$$c(-\delta, t) = c(d + \delta, t) = c^0. \quad (11)$$

В начальный момент времени концентрация электролита во всех точках электролита одинакова и равна c^0 .

Уравнение (8) совместно с уравнением (6), граничными условиями (10), (11) и начальным условием постоянства концентрации представляет собой краевую задачу для уравнений в частных производных. В данной работе эта задача решена численно с использованием метода конечных разностей, описанного в [6, 7].

Учет зависимости коэффициента диффузии электролита от концентрации осуществляется с использованием уравнения Нернста-Хартлея [8]:

$$D = D_0 g, \quad (12)$$

где D_0 — коэффициент диффузии электролита при бесконечном разбавлении, g — фактор активности, определяемый уравнением:

$$g = 1 + d(\ln y_{\pm}) / d(\ln \tilde{c}), \quad (13)$$

y_{\pm} — среднеионный молярный коэффициент активности, \tilde{c} — молярная концентрация электролита. В данной работе будем рассматривать только 1:1 электролиты, для которых молярная и эквивалентная концентрации численно равны: $\tilde{c} = c$.

ПАРАМЕТРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ

Для расчетов выбран случай электролита KCl, для которого изменение коэффициента диффузии в области не очень высоких концентраций (до 0.5 моль/дм³) является наиболее существенным среди других солей хлоридов щелочных металлов (рис. 2).

Аппроксимация экспериментальных данных [9], показанных на рис. 2, позволяет представить g в виде полиномиальной функции. Для KCl эта функция имеет вид [7]:

$$g(c) = 0.1097 c^2 - 0.4277 c^{3/2} + 0.7346 c - 0.4766 c^{1/2} + 0.9972 \quad (14)$$

где c — концентрация электролита в моль/дм³; g , как видно из уравнения (13), величина безразмерная.

Далее во всех расчетах принимается, что слева и справа от мембраны концентрация перемешивается.

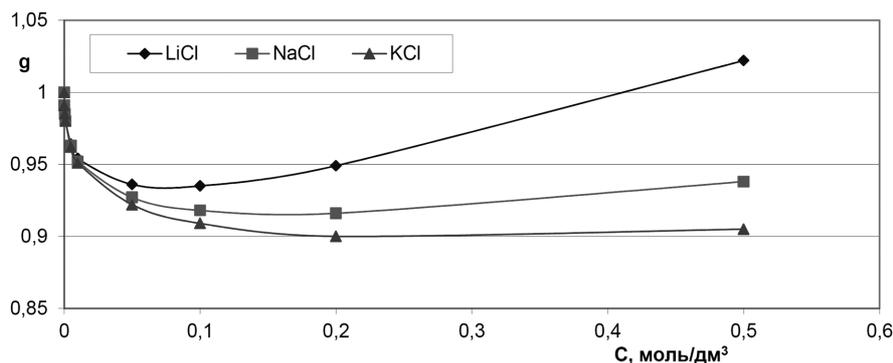


Рис. 2. Зависимость фактора активности от концентрации для хлоридов лития, натрия и калия. Данные взяты из [9] и обработаны согласно [10]

ваемого раствора KCl равняется 0.2 моль/дм³, при которой коэффициент диффузии KCl достигает своего минимума.

Число переноса противоионов (ионов калия) в растворе равняется 0.4899, а в мембране оно принимается равным единице (рассматривается идеально-селективная катионообменная мембрана).

Толщина диффузионного пограничного слоя (ДПС) δ в расчетах с использованием одномерной модели берется равной 200 мкм. Это значение характерно для электродиализных (ЭД) каналов обессоливания с гладкими мембранами без сепаратора и невысокой скоростью протока раствора. Например, такое значение устанавливается в длинном ЭД канале с межмембранным расстоянием около $h=600$ мкм. Последнее следует из приближенной оценки δ в длинных каналах без сепаратора [11], согласно которой $\delta \approx h/3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ

ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Для 0.2 М раствора KCl при протекании предельной плотности тока коэффициент диффузии D принимает значение $1.785 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при $x=-\delta$ ($c=0.2$ моль/дм³) и $1.984 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при $x=0$ (бесконечное разбавление, $c \rightarrow 0$), рис. 1. Расчет предельной плотности тока по уравнению Пирса (1) для $D=1.785 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $\delta=200$ мкм дает величину 33.8 mA cm^{-2} ; для $D=1.984 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и того же значения δ получаем 37.5 mA cm^{-2} . Численный расчет предельной плотности тока (как плотности тока, при которой граничная концентрация равняется 0), в соответствие с одномерной моделью (3)—(11) дает значение 35.8 mA cm^{-2} . Это значение близко к среднему арифметическому (35.7 mA cm^{-2}) между минимальным и максимальными значениями i_{lim} , приведенными выше. Этот факт, по-видимому,

объясняется тем, что внутри диффузионного слоя коэффициент диффузии изменяется относительно мало. Поэтому поведение системы в отношении этих изменений близко к линейному.

Поскольку в стационарном состоянии $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$,

то из уравнения (6) следует, что плотность потока не меняется по координате: $j_i = \text{const}$. В данных условиях, учитывая, что плотность тока i и числа переноса также постоянны по координате, из уравнения (8) вытекает, что $D \frac{\partial c_i}{\partial x}$ не зависит от x . Но

так как значение D меняется (уменьшается с приближением к мембране), то меняется и значение $\frac{\partial c_i}{\partial x}$ (становится больше по абсолютной величине по мере приближения к мембране):

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{i(t_i - T_i)}{z_i F D}, \quad (15)$$

При выбранных значениях параметров ($i=35.8 \text{ mA cm}^{-2}$, $t_i=0.4899$, $T_i=1$), $\frac{\partial c_i}{\partial x}$ принимает значение $-10.6 \text{ моль дм}^{-3} \text{ см}^{-1}$ при $x=-\delta$ и $-9.54 \text{ моль дм}^{-3} \text{ см}^{-1}$ при $x=0$. Таким образом, концентрационный профиль в обедненном диффузионном слое имеет выпуклость вниз. Вообще говоря, этот факт не соответствует представлению о форме концентрационного профиля, вытекающему из теории конвективной диффузии [12], в которой рассматривается двумерная геометрия системы. Отметим, что экспериментально определяемый концентрационный профиль (например, методом лазерной интерферометрии [13, 14]), при допредельных плотностях тока хорошо согласуется с теорией конвективной диффузии.

ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Двумерная геометрия и учет конвективного переноса позволяют более корректно подойти к проблеме учета влияния концентрационной зависимости коэффициента диффузии на расчетное значение предельной плотности тока. Согласно теории конвективной диффузии плотность потока ионов определяется не только диффузионной и миграционной составляющими, представленными в уравнении Нернста-Планка (8), но также и конвективной составляющей. В векторной форме уравнение конвективной электродиффузии имеет вид:

$$\vec{j}_i = -D \text{grad} c_i + \frac{\vec{i} t_i}{z_i F} + c_i \vec{V}. \quad (16)$$

Вблизи поверхности мембраны (или электрода) вклад конвективной составляющей становится пренебрежимо мал, и уравнение (16) можно заменить на уравнение (8). На поверхности твердого тела обычно принимается условие прилипания ($\vec{V}(x=0, y) = 0$). В этом случае производная концентрации по x определяется уравнением (10). Однако по мере удаления от поверхности мембраны конвективный вклад возрастает и становится доминирующим в ядре канала, где $\frac{\partial c_i}{\partial x} = 0$. Таким образом, при движении от поверхности мембраны к ядру канала наклон концентрационного профиля изменяется от некоторого максимального значения, определяемого уравнением (10), до 0. Это означает, что профиль всегда имеет выпуклость вверх.

Таким образом, мы получаем, что решение поставленной во введении проблемы не имеет удовлетворительного решения в рамках одномерной модели: в принципе, мы можем подобрать такое значение D , подстановка которого в уравнение Пирса дает значение предельной плотности тока, равное значению, найденному численно с учетом зависимости D от c . Однако такое решение задачи противоречит поведению системы, описываемому в рамках конвективной диффузии (в частности, получается нереальная форма концентрационного профиля). В то же время из теории конвективной диффузии вытекает, что уравнение (10) является справедливым в том числе и при учете конвективного переноса. Поскольку это уравнение записывается для раствора возле межфазной границы, и при протекании предельного тока этот раствор является бесконечно разбавленным, то значение D в уравнении (10) должно соответствовать $c=0$.

Если в уравнении (10) сделать замену

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c_s - c^0}{\delta_N}, \quad (17)$$

где δ_N — нернстовская толщина диффузионного слоя, и принять $c_s \ll c^0$, то мы приходим к уравнению Пирса, в котором δ_N будет иметь смысл расстояния от поверхности мембраны до точки пересечения касательных, проведенных к реальному концентрационному профилю на межфазной границе и в ядре потока (рис. 3).

Из проведенного простого анализа двумерной модели конвективной диффузии становится понятным, что коэффициент диффузии в уравнении Пирса должен относиться к бесконечно разбавленному раствору, однако каким образом найти δ_N , — остается неясным. Обычно для расчета δ_N при ламинарном установившемся течении жидкости используются уравнения Левека [15, 16], которые в случае двух параллельных пластин имеют вид:

$$i_{limloc} = 0.978 \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 \bar{v}}{yD} \right)^{1/3} \quad (18)$$

$$\bar{i}_{lim} = 1.47 \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 \bar{v}}{LD} \right)^{1/3}, \quad (19)$$

соответственно для локальной (i_{limloc}) и средней по длине L (\bar{i}_{lim}) плотности тока. Здесь c_{0in} — концентрация электролита на входе в канал обессоливания, h — расстояние между пластинами, \bar{v} — средняя скорость течения жидкости в канале.

Уравнения (18) и (19) получаются из решения задачи, включающей в себя уравнения (6) и (16) с начальным условием:

$$c(x, 0) = c_{0in}, \quad (20)$$

означающим, что концентрация электролита на входе в канал равняется c_{0in} , и граничным условием

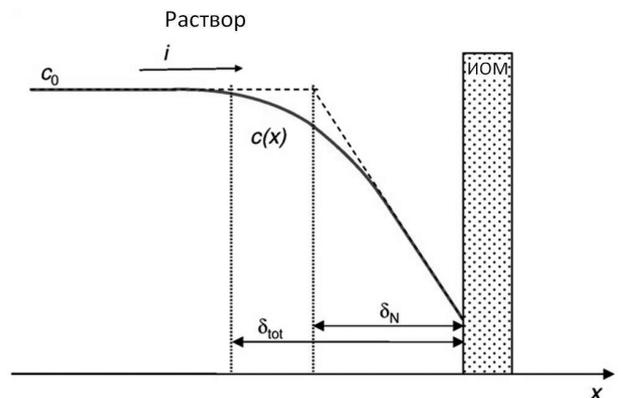


Рис. 3. Стационарный концентрационный профиль вблизи поверхности мембраны, отвечающий теории конвективной диффузии (сплошная кривая) и концепции Нернста (пунктир)

$$c(0, y)_{y>0} = 0, \quad (21)$$

отвечающим установлению предельного состояния (концентрация электролита на межфазной границе равна 0) на всей поверхности мембраны, кроме входа в канал ($y=0$). Аналитическое решение в виде (18), (19) получается только в случае, когда D принимается постоянной величиной. Течение жидкости считается ламинарным и установившимся, распределение скорости по поперечной координате — параболическим [16]:

$$v_y(x) = 6\bar{v} \left(\frac{x}{h} - \frac{x^2}{h^2} \right). \quad (22)$$

После приведения к безразмерному виду задача (16)—(22) имеет следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial X} \left[g(c) \frac{\partial C}{\partial X} \right] = 6(X - X^2) \frac{\partial C}{\partial Y}, \quad (23)$$

$$C(X, 0) = 1, \quad (24)$$

$$C(0, Y) = C(1, Y) = 0, \quad (25)$$

где

$$C = \frac{c}{c_0}, \quad X = \frac{x}{h}; \quad V = \frac{v}{\bar{v}}; \quad Y = \frac{yD}{\bar{v}h^2}, \quad (26)$$

функция $g(c)$ выражается уравнением (14).

Уравнение конвективной диффузии в форме (23) отличается от соответствующего уравнения, приведенного в работах [13, 17] для случая постоянного коэффициента диффузии, только тем, что в левой части есть функция $g(c)$, имеющая смысл поправочного коэффициента для учета зависимости $D(c)$.

Задача (23)—(26) решена численно с использованием пакета прикладных программ Comsol.

В случае, когда $g(c) = 1$ (зависимость D от концентрации не учитывается), из численного решения следует, что при $Y < 0.01$

$$\delta_N \approx 1.06 h Y^{1/3} \quad (27)$$

Вид зависимости (27) получается после представления результатов численного расчета в координатах δ_N — $Y^{1/3}$ (рис. 4). Заметим, что результаты расчета по пакету Comsol идентичны тем, которые получаются при использовании программы ELDIAL, разработанной ранее [11, 17] для решения задачи конвективной диффузии в произвольном токовом режиме, но с постоянным коэффициентом диффузии, если в исходных данных задать достаточно большой скачок потенциала.

Подстановка выражения (27) с учетом смысла безразмерного Y в уравнение Пирса (1) дает зависимость локальной плотности тока от продольной

координаты по длине канала y :

$$i_{limloc} = 0.94 \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 \bar{v}}{yD} \right)^{1/3}. \quad (28)$$

Уравнение (28) имеет тот же вид, что и аналогичное уравнение (18), приведенное в книге Ньюмена [16] [уравнение (105—9)], полученное из аналитического приближенного одночленного решения Левека [15]. Однако коэффициент пропорциональности в уравнении Левека отличается от 0.94 и равен 0.978. Дело в том, что одночленное уравнение Левека справедливо только для очень малых длин канала ($Y < 2 \cdot 10^{-4}$). В интервале ($0 < Y < 2 \cdot 10^{-2}$) лучшее приближение дает двучленное уравнение:

$$i_{limloc} = \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left[0.978 \left(\frac{h^2 \bar{v}}{yD} \right)^{1/3} - 0.2 \right]. \quad (29)$$

Однако использовать двучленное уравнение неудобно, поэтому в данной работе мы отталкивались от приближения, представленного уравнением (27).

Интегрирование i_{limloc} по координате y от 0 до L приводит к выражению для средней по длине канала L плотности тока $\bar{i}_{lim} = \frac{1}{L} \int_0^L i_{limloc}(y) dy$:

$$\bar{i}_{lim} = 1.41 \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 \bar{v}}{LD} \right)^{1/3}. \quad (30)$$

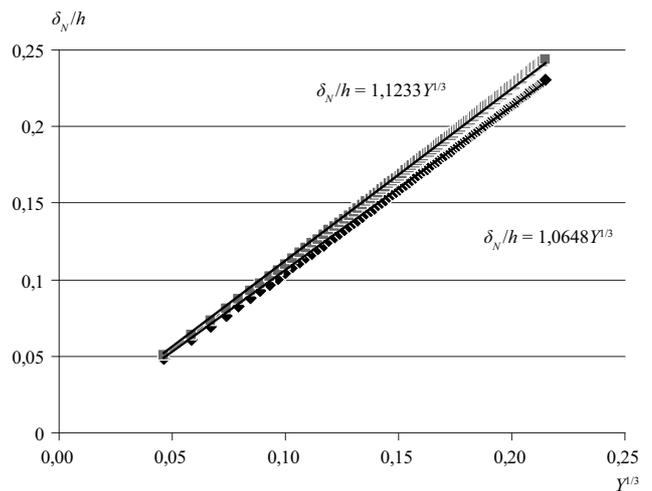


Рис. 4. Зависимость приведенной толщины нернстовского ДПС от безразмерной длины канала обессоливания Y . Точки — результаты численного расчета без учета зависимости D от концентрации (\blacklozenge), $g(c) = 1$, и с учетом этой зависимости согласно уравнению (14) для случая 0.2 М раствора KCl (\blacksquare), $g(c) \neq 1$. Приведены уравнения аппроксимирующих прямых

По форме уравнение (30) совпадает с уравнением Пирса, если ввести в рассмотрение эффективную толщину диффузионного слоя δ_{Nef} :

$$\delta_{Nef} = 0.71h \left(\frac{LD}{h^2 \bar{v}} \right)^{1/3}. \quad (31)$$

Заметим, что коэффициенты в уравнениях (28) и (29), (27) и (31), соответственно, отличаются между собой в $3/2$ раза, — множитель, который появляется в результате интегрирования функции $Y^{-1/3}$.

В случае, когда $g(c)$ задается уравнением (14), численное решение дает:

$$\delta_N = 1.12 h Y^{1/3} \quad (32)$$

и

$$\delta_{Nef} = 0.75 h \left(\frac{LD}{h^2 \bar{v}} \right)^{1/3}. \quad (33)$$

Для расчета δ_N в диапазоне концентраций от 0 до 0.5 М КСl получена аппроксимация:

$$\delta_N = h(0.0206 c_{0in}^2 + 0.0094 c_{0in}^{3/2} - 0.1537 c_{0in} + 0.184 c_{0in}^{1/2} + 1.064) Y^{1/3} \quad (34)$$

где c_{0in} — концентрация КСl на входе в канал (в моль/дм³).

Эффективное значение толщины ДПС в канале длиной L получается умножением соответствующей локальной величины на $2/3$: $\delta_{Nef} = (2/3)\delta_N$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании 1D и 2D численного моделирования показано, что поскольку на границе раздела фаз при приближении к предельному состоянию концентрация обедненного раствора стремится к нулю, в уравнении Пирса следует брать величину коэффициента диффузии электролита, отвечающую бесконечно разбавленному раствору. В то же время при равных гидродинамических условиях толщина нернстовского диффузионного слоя является функцией концентрации раствора. В случае ламинарного установившегося течения между двумя гладкими мембранами без сепаратора вид зависимости δ_N от длины канала и скорости течения раствора такой же, как и в известном уравнении Левека: $\delta_N = k Y^{1/3}$. Однако величина коэффициента пропорциональности k в случае переменного ко-

эффициента диффузии больше, чем в уравнении Левека, при выводе которого коэффициент диффузии принимается постоянным. Толщина нернстовского диффузионного слоя растет с увеличением концентрации раствора, что равносильно уменьшению коэффициента массопереноса.

Работа выполнена согласно плану работ российско-французской международной ассоциированной лаборатории (МАЛ) «Ионообменные мембраны и процессы» при финансовой поддержке РФФИ, гранты №№ 09-08-96529 и 11-08-00599-а, и ФЦП, шифр № 2010-1.1-234-069, контракт 02.740.11.0861.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peers A. M. // Disc. Faraday Soc. 1956. V. 21. P. 24.
2. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 238 (1). P. 188.
3. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., et al. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285 (1). P. 247.
4. Krol J. J., Wessling M., Strathmann H. // J. Membr. Sci. 1999. V. 162 (1—2). P. 155.
5. Ibanez R., Stamatialis D. F. Wessling M. // J. Membr. Sci. 2004. V. 239 (1). P. 119.
6. Garrido J., Mafé S., Pellicer J. // J. Membr. Sci. 1985. V. 24 (1). P. 7.
7. Larchet C., Nouri S., Auclair B., et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139 P. 45.
8. Robinson R. A., Stokes R. H. // Electrolyte solution. London: Butterworths. 1970.
9. Miller D. G. // Journal of Physical Chemistry. 1966. V. 70. P. 2639.
10. Larchet C., Dammak L., Auclair B., et al. // New J. Chemistry. 2004. V. 28 (10). P. 1260.
11. Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Николенко В. В., и др. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 298.
12. Левич В. Г. // Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
13. Shaposhnik V. A., Kuzminykh V. A., Grigorchuk O. V., et al. // J. Membr. Sci. 1997. V. 133. P. 27.
14. Васильева В. И., Шапошник В. А., Григорчук О. В. // Электрохимия. 2006. Т. 42 (11). С. 1340.
15. Lévêque M. A. // Annales des Mines, Mémoires, 1928. Ser. 12, 13. P. 201—299, 305—362, 381—415.
16. Ньюмен Дж. // Электрохимические системы. М.: Мир, 1977.
17. Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Николенко В. В. и др. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 296.

Никоненко Сергей Викторович — аспирант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: nikonenkos@mail.ru

Nikonenko Sergey V. — the post-graduate student, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: nikonenkos@mail.ru

Уртенов Махамет Хусеевич — профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: urtenovmax@mail.ru

Коваленко Анна Владимировна — доцент, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Семенчин Евгений Андреевич — профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: es14@mail.ru

Никоненко Виктор Васильевич — профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Urtenov Makhamet Kh. — professor, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: urtenovmax@mail.ru

Kovalenko Anna V. — assistant professor, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Semenchin Evgenie A. — professor, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: es14@mail.ru

Nikonenko Victor V. — professor, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

УДК 537.6

ОПИСАНИЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ И СЕГНЕТОМАГНЕТИКАХ НА ОСНОВЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОГО ПОДХОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ВЫБРОСОВ СЛУЧАЙНЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2011 А. А. Родионов, Н. Б. Федорова, Д. С. Некрасов

Юго-Западный государственный университет, ул. 50 лет Октября 94, 305040 Курск, Россия

Поступила в редакцию 18.02.2011 г.

Аннотация. Показаны возможности макроскопического подхода с использованием стохастической теории выбросов случайных процессов для изучения гистерезисных явлений в сегнетоэлектриках и сегнетомагнетиках. Установлены границы применимости данного подхода и намечены возможные направления дальнейших исследований в данной области.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, сегнетомагнетики, титанат бария, сегнетова соль, доменные границы, внутреннее трение, макроскопический подход, теория выбросов случайных процессов.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению сегнетоэлектриков в настоящее время значительно возрос в связи с быстрорастущим практическим использованием этих веществ в различных областях техники: радио-, опто- и акустоэлектронике, нелинейной оптике, квантовой электронике, в системах обработки и хранения информации и т. д. В сегнетоэлектриках, также как и в ферромагнетиках, существуют доменные границы (ДГ). В поле внешних воздействий (упругие — механические, магнитные, электрические, или их суперпозиция) во всех этих магнитоэлектрорядоченных системах (МЭУС) происходят смещения ДГ. Условно их можно назвать одни — обратимыми (линейный отклик), другие — необратимыми, или гистерезисными. Одним из эффективных методов изучения релаксационных процессов, связанных с магнитоупругими явлениями в (МЭУС), оказался макроскопический подход, который впервые был предложен А. А. Родионовым для магнетиков, а в дальнейшем распространен им и сотрудниками на широкий класс (МЭУС), в том числе и на сегнетоэлектрики. Основная идея этого подхода заключается в том, что процессы, развивающиеся в магнитоэлектрорядоченных системах, идут в направлении убыли термодинамического потенциала. Термодинамический потенциал сегнетоэлектрика содержит большое число слагаемых, каждое из которых от-

вечает за изменение симметричных свойств кристалла при различных способах физического воздействия на него. Например, для BaTiO_3 электрическая энергия анизотропии имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi_A = & \Phi_0 + \alpha \sum_1^3 (P_{S_i} + p_i)^2 + \frac{\beta_1}{2} \sum_1^3 (P_{S_i} + p_i)^2 + \\ & + \beta_2 \left[(P_{S_1} + p_1)^2 (P_{S_2} + p_2)^2 + (P_{S_2} + p_2)^2 \times \right. \\ & \left. \times (P_{S_3} + p_3)^2 + (P_{S_3} + p_3)^2 (P_{S_1} + p_1)^2 \right] + \\ & + \frac{\gamma_1}{3} \sum_1^3 (P_{S_i} + p_i)^6 + \gamma_2 \left[(P_{S_1} + p_1)^4 (P_{S_2} + p_2)^2 + \right. \\ & \left. + (P_{S_2} + p_2)^4 (P_{S_3} + p_3)^2 + (P_{S_3} + p_3)^4 (P_{S_1} + p_1)^2 \right] + \\ & + \gamma_3 \prod_1^3 (P_{S_i} + p_i)^6 \end{aligned}$$

где p_i — наведенная полем поляризация, $\vec{P}_{S_i} = P_s \cos \alpha_i$ — спонтанная поляризация, $\alpha, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — константы в разложении Φ_A . Упругоэлектрическая энергия:

$$\begin{aligned} \Phi_\sigma = & -(P_{S_1} + p_1)^2 [\chi_1 \sigma_{11} + \chi_2 (\sigma_{22} + \sigma_{33})] - \\ & - (P_{S_2} + p_2)^2 [\chi_1 \sigma_{22} + \chi_2 (\sigma_{33} + \sigma_{11})] - (P_{S_3} + p_3)^2 \times \\ & \times [\chi_1 \sigma_{33} + \chi_2 (\sigma_{11} + \sigma_{22})] - 2\chi_3 [\sigma_{12} (P_{S_1} + p_1) (P_{S_2} + p_2) + \\ & + \sigma_{23} (P_{S_2} + p_2) (P_{S_3} + p_3) + \sigma_{31} (P_{S_3} + p_3) (P_{S_1} + p_1)] \end{aligned}$$

Здесь χ_1, χ_2, χ_3 — упругоэлектрические постоянные. Наведенная электрическая энергия $\Phi_{\text{нав}} = a_0 + a_1 P_s^2 + a_2 P_s^4 + \dots$. Энергия поверхностной анизотропии сегнетоэлектрика $\Phi_{\text{пов}} = a_{\text{пов}} \cos^2 \theta$. Энергия деполаризующего поля $\Phi_{\text{деполяр}} = 4 \pi N_{\text{эл}} P^2 / 2$.

Смещения ДГ в случае линейного отклика, сопровождающиеся потерями энергии, в различных МЭУС, в одних в большей, в других в меньшей степени, с позиций макроскопического подхода рассматривались в теоретическом аспекте в [1—7]. Гистерезисному внутреннему трению в сегнетоэлектриках посвящены экспериментальные исследования Гриднева С. А. с сотрудниками и несколько теоретических работ Даринского Б. М., Сидоркина А. С., в первую очередь касающихся взаимодействия ДГ с дефектами в сегнетокристаллах. В ферромагнетиках достаточно последовательным является стохастический подход [8—10], базирующийся на использовании теории выбросов случайных процессов.

ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ТИПА СМЕЩЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

В монокристаллическом титанате бария в тетрагональной фазе возможно существование двух типов 90° ДГ, у которых отсутствуют и свободный и связанный заряды. Тогда реализуются доменные стенки с нормальными \vec{n} , для которых \vec{n} и векторы спонтанной поляризации \vec{P}_1, \vec{P}_2 для этих сегнетофаз компланарны [11]. Встречаются полидоменные монокристаллы BaTiO_3 , которые содержат только 90° ДГ. Смещение ДГ₁₂ под воздействием постоянного электрического поля \vec{e}_z , как показано в [2, 12],

$$q_{12} = \frac{D_{12}}{c_{12}} \left(1 - \frac{e^T + e^{-T}}{e^{T(\ell_z/2)} + e^{-T(\ell_z/2)}} \right),$$

где $T(z) = \sqrt{\frac{c_{12}}{\gamma_3}} \cdot z$, а среднее по z значение

$$\langle q_{12} \rangle = \frac{D_{12}}{c_{12}} \left(1 - \frac{2}{\ell_z} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_3}{c_{12}}} \cdot \text{th} \left[\frac{\ell_z}{2} \cdot \sqrt{\frac{c_{12}}{\gamma_3}} \right] \right).$$

Здесь $k + N_e P_0^2 / q_{012} = c_{12}, P_0 e_c (\cos \gamma_2 - \cos \gamma_1) = -D_{12}, T(z) = \sqrt{(c_{12} / \gamma_3)} \cdot z, q_{012}$ — первоначальный (при $e_c = 0$) размер доменов вдоль q_{12}, k — жесткость ДГ, которая равна второй производной от плотности энергии γ_r для доменной границы по ее смещению. Считаем при этом, что ДГ₁₂ вдоль оси z закреплена по линии $z = \pm \ell_z / 2$. Наложение малых знакопере-

менных напряжений вдоль направления $\vec{r}(\beta_i)$ приводит к смещению ДГ₁₂ относительно $\langle q_{12} \rangle$ на расстояние x_{12} . Вводя эффективную массу ДГ, приходящуюся на единицу ее площади и, соответственно, диссипативный коэффициент β_c , получим уравнение движения этой ДГ:

$$m \ddot{x}_{12} + \beta_c \dot{x}_{12} + c_{12} x_{12} - \gamma_3 \frac{\partial^2 x_{12}}{\partial z^2} = - \frac{\partial \Phi_{\sigma_{12}}}{\partial x_{12}}. \quad (1)$$

Здесь электроупругая энергия по [11] для нашего случая 1 и 2 сегнетофаз равна:

$$\begin{aligned} \Phi_{\sigma_{12}} = & - \left[\chi_1 \sigma_{11} + \chi_2 (\sigma_{22} + \sigma_{33}) \right] (P_0^2 + 2P_0 p) \times \\ & \times (q_{012} + q_{12} + x_{12}) - \left[\chi_1 \sigma_{22} + \chi_2 (\sigma_{11} + \sigma_{33}) \right] \times \\ & \times (P_0^2 + 2P_0 p) (q_{012} - q_{12} - x_{12}) \end{aligned}$$

Из уравнения (1)

$$\begin{aligned} x_{12} = & \frac{2}{\pi m} E_{12} \sigma \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \times \\ & \times \sin \left[(2n+1) \pi \left(z + \frac{\ell_z}{2} \right) / \ell_{z12} \right] \times, \\ & \times e^{-i\sigma_n} \left[(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + (\omega \beta_c / m)^2 \right]^{-0.5} \end{aligned}$$

где $E_{12} = P_0^2 (\chi_1 - \chi_2) (\cos^2 \beta_1 - \cos^2 \beta_2)$,

$$\omega_n^2 = (2n+1)^2 \cdot \frac{\pi^2 \gamma_3}{m \ell_{z12}^2} + \frac{c_{12}}{m}, \quad \text{tg} \sigma_n = \frac{\omega \beta_c}{(\omega_n^2 - \omega^2)},$$

$\chi_1 = v_{11}, \chi_2 = v_{12}$ — компоненты в обозначениях Фогта [13] тензора электрострикции; m — эффективная масса ДГ, приходящаяся на единицу ее площади, β_c — диссипативный коэффициент. Отсюда среднее значение:

$$\langle x_{12} \rangle = \frac{4}{\pi^2 m} E_{12} \sigma \sum \frac{1}{(2n+1)^2} \frac{[(\omega_n^2 - \omega^2) - i(\omega \beta_c / m)]}{\left[(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + (\omega \beta_c / m)^2 \right]}.$$

С учетом же дефектов, распределенных случайным образом по ансамблю доменов, на ДГ₁₂ действует случайная сила $K_{12}(q)$ со стороны дефектов. При достаточно большой их плотности, что практически всегда имеет место, когда длина волны $\langle \lambda(q) \rangle$ случайного процесса, определяющаяся через нее, достаточно мала, этот случайный процесс, которым аппроксимируется $K(q)$, как показано в [14, 15], стационарен, имеет нормальное распределение ординат и производных, а также нулевое среднее. В этом случае ДГ₁₂ останавливается, когда $X_{12}(q) = K_{12}(q)$. Это равенство выполняется на интервале $(-q_{012}; q_{012})$ в большом числе точек q_{12} .

Однако, если известно начальное положение ДГ₁₂, то это вырождение снимается. Если начальное положение ДГ₁₂ в поле σ_0 будет q_1 (без индексов 12), а в поле σ — q_2 , то, как и в [8], q_2 — координата первого после начального пересечения детерминированной прямой $X(q) = K(q)$.

Смещение ДГ₁₂ при этом $\ell = q_2 - q_1$, а математическое ожидание этой величины даст среднее по ансамблю смещение ДГ. Его поиск сводится к нахождению величины q_2 на основе приближенного решения подобной задачи в теории случайных процессов [16]. При этом состояниям устойчивого положения ДГ отвечают точки q_i , где $\frac{\partial K}{\partial q} > 0$, в которых имеют место положительные выбросы $K(q)$ за $X(q)$. Идея теории выбросов случайных процессов для описания смещения 180° ДГ в магнетиках впервые изложена в [17]. В результате вычислений [18] нами были получены соотношения для смещения доменной границы, механострикции, внутреннего трения, дифференциального ΔE — эффекта. Теоретические кривые, построенные по полученным результатам, коррелируют с экспериментальными данными [19].

Как оказалось, для конкретных расчетов упругоэлектрической составляющей гистерезисного внутреннего трения, необходимо знать два параметра случайного процесса: дисперсию силы взаимодействия ДГ с дефектами кристалла $\alpha_{\text{кв}}$ и параметр γ , определяющий число положительных выбросов случайного процесса за детерминированную прямую.

Для конкретного сегнетокристалла BaTiO₃ их можно найти из опыта, зная, например, зависимость от внешнего поля его электрической поляризации. Для ферромагнетиков такие оценочные соотношения для $\alpha_{\text{кв}}$ и γ получены в [8], где, однако, пренебрегалось вкладом процессов вращений в магнитную восприимчивость. Поскольку в сегнетоэлектриках в слабых электрических полях диэлектрическая восприимчивость также контролируется в основном процессами смещения ДГ, то этим тоже можно воспользоваться для установления связи величин $\alpha_{\text{кв}}$ и γ с параметрами зависимости вектора поляризации от электрического поля e .

Связь этих двух параметров теории случайных процессов с величинами, которые можно непосредственно измерять, установлена нами в [20].

Кроме того, стохастический подход, распространенный на сегнетоэлектрики, позволяет на основе, полученной из опыта, например, амплитудной и полевой зависимости Q^{-1} оценивать важ-

ные параметры системы, либо решать обратные задачи. Полученные в [21], эти амплитудная и полевая зависимости дают при сопоставлении их с соответствующими экспериментальными кривыми дополнительную информацию о некоторых величинах исследуемой системы, среди которых есть структурно-чувствительные, такие как $\alpha_{\text{кв}}$ и γ , и сравнительно мало-чувствительные, например, модуль Юнга, ν_{11} , ν_{12} , P_s , зависящие практически от состава материала и температуры системы.

ГИСТЕРЕЗИСНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ТИПА ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК НА ПРИМЕРЕ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

Свойства сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок на примере сегнетовой соли, содержащей 180° доменные границы (ДГ) с вектором спонтанной поляризации \vec{P}_s , изначально ориентированным вдоль направления $[100] \parallel \vec{a}$ и $[\bar{1}00]$ описаны нами в [22—24]. Параметры ее элементарной ячейки: $\vec{a} \perp \vec{b}$, $\vec{a} \perp \vec{c}$, угол между \vec{b} и \vec{c} близок к 90°, отличаясь от него на величину $\approx 0.75^\circ$, что соответствует (квази) моноклинной симметрии кристалла. В ней в сегнетофазе, существующей в интервале от -15° до $22,5^\circ \text{C}$, существуют b -домены с плоскостями ДГ (001) и c -домены с плоскостями (010) $\parallel \vec{c}$. Специфика симметрии таких сегнетокристаллов такова, что 180° ДГ могут смещаться под действием внешних механических напряжений σ , но лишь при структуре термодинамического потенциала, удовлетворяющей некоторым условиям. Факт их влияния на процессы поляризации сегнетовой соли, сопровождающейся смещениями доменных границ, описан И.С. Желудевым, где экспериментально установлено, что при малых напряжениях до $5 \times 10^5 \text{ дин/см}^2$ поляризация стабилизируется за 4—5 минут, а при больших давлениях ее запаздывание не наблюдается при $+8^\circ \text{C}$. На основе оптических наблюдений за эволюцией движения ДГ было показано, что начиная с некоторых «срывных» напряжений σ_{yz} доменная структура кристалла сегнетовой соли изменяется, медленно, но существенно. При этом можно было монодоменизировать образец. Затем эта нагрузка снималась, и образец сжимался уже в перпендикулярном к прежнему напряжению направлении, а через равные промежутки времени фотографировалась доменная структура. Было установлено, что логарифмический прирост площади растущей сегнетофазы двойника-кристалла линейно нарастает во времени. Аналогичные эффекты реполяризации двойника-

кристалла сегнетовой соли наблюдаются в постоянных электрических полях \vec{e} . При значениях σ_{yz} и \vec{e} меньших «срывных», то есть $\sim 2 \text{ Н/см}^2$, доменная структура за время 2—5 часов не изменяется, и очень слабо этот процесс идет при больших σ_{yz} , близких к «срывным». Нами проведены расчеты, результаты которых согласуются с результатами эксперимента. Используя термодинамический потенциал, при отсутствии смещающих полей, получено уравнение движения ДГ для c -доменов:

$$m\ddot{u} + \beta_c \dot{u} + Cu - \gamma \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 2g_{14} P_s \sigma_{23},$$

где u — смещение ДГ, закрепленной линейными дефектами вдоль X в плоскости ДГ с периодичностью ℓ_z , m — масса ДГ, $\beta_A = LP_s^2/r_c$ — диссипативный коэффициент, где L — кинетический коэффициент, $r_c = \sqrt{-\delta'/2(A - \frac{r}{2}\sigma_{ii})} = \frac{\delta}{4}$, где δ — толщина

ДГ, δ' — коэффициент в разложении термодинамического потенциала по степеням P_s при $(\nabla P_s)^2/2$, r — коэффициент при $\sigma_{ii}P_s^2/2$, а A — при $P_s^2/2$,

$\sigma_{ii} = \sum \sigma_{ii}$. Его решение записывается в виде:

$$u = \frac{1}{\pi m} D\sigma \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \left[\frac{(2n+1)\pi(z + \ell_z/2)}{\ell_z} \right] \times \\ \times e^{-i\delta_n} \left[(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + (\omega\beta_c/m)^2 \right]^{-0.5},$$

где v — скорость волны напряжений σ_{23} , $D = 2g_{14}P_s \cos\beta_2 \cos\beta_3$, $\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t - \omega r/v)}$, $\omega_n^2 = (2n+1)^2 \times (\pi^2 \gamma / m \ell_z^2) + C/m$, $\text{tg}\delta_n = \omega\beta_c / (\omega_n^2 - \omega^2)$. Среднее вдоль оси z смещение ДГ:

$$\langle u \rangle = \frac{4}{\pi^2 m} D\sigma \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \frac{\left[(\omega_n^2 - \omega^2) - i(\omega\beta_c/m) \right]}{\left[(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + (\omega\beta_c/m)^2 \right]}.$$

Тогда механострикция, наведенная c -доменами $\epsilon_{\text{мех}A} = 2q_{14}P_s \langle u \rangle / q_0 c_c$, а с учетом b -доменов $\epsilon_{\text{мех}} = (2q_{14}P_s/q_0)(\langle u \rangle_c c_c + \langle u \rangle_b c_b)$, где c_c и c_b — концентрации ДГ, образованных c и b доменами. Подставляя $\epsilon_{\text{мех}}$ в волновое уравнение, в правую часть которого входит вторая производная по времени от $\epsilon_{\text{мех}}(t)$, умноженная на плотность сегнетокристалла, и, предполагая, что упругая волна в нем поглощается по экспоненциальному закону с коэффициентом α , находим из него α , скорость упругой волны v и внутреннее трение: $Q^{-1} = 2\alpha v / \omega$. Составляющая ΔG -эффекта, связанного со смещением ДГ:

$$\Delta \left(\frac{1}{G_{23}} \right) = f(\omega) = \frac{\epsilon_{<SE}}{\sigma} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_0^2} \right). \text{ Зависимость}$$

$Q^{-1}(\omega)$ резонансного типа, как и для дисперсии ΔG -эффекта.

Для описания гистерезисной составляющей диссипации упругих волн в сегнетовой соли решено уравнение движения для 180° ДГ, разделяющей c -домены, для которых ДГ $\parallel (001)$, а граница смещается под действием сдвиговой компоненты тензора напряжений σ_{yz} , которая остается по величине меньше ее «срывного» значения, когда дислокации с линиями вдоль $[100]$, закрепляющие эту ДГ, остаются неподвижными, и когда σ_{yz} лишь вызывает прогиб ДГ. При этом с ростом $\sigma_{yz}(t) = \sigma_0 \cos(\omega t - ky) e^{-\alpha y}$ прогибающиеся сегменты ДГ наталкиваются на точечные дефекты, а при больших σ_{yz} отрываются от них, приводя к увеличению длины закрепленного сегмента ДГ и к скачкообразной убыли ее жесткости. Внутреннее трение, связанное с необратимыми смещениями 180° ДГ, определяется соотношением:

$$Q^{-1} = \Delta W / 2\pi W = (4DG_{yz} / \pi\sigma_m) \ell_m(\sigma_m), \quad (2)$$

где G_{yz} — модуль сдвига, а величина:

$$\ell_m = \frac{2q_0 g_{14} P_s \sigma_m}{NP_s^2} - \frac{q_0 \alpha_{\text{кв}}}{NP_s^2 S} \times \\ \times \left\{ \arg \left[(1 - \gamma) \Phi \left(\frac{2g_{14} P_s S \sigma_m}{\alpha_{\text{кв}}} \right) \right] - \arg \left[\frac{1 - \gamma}{2} \right] \right\}.$$

Для нахождения гистерезисной составляющей внутреннего трения необходимо просуммировать по всем типам 180° ДГ соотношения (2) с учетом возможных изменений рассматриваемых здесь нами параметров стохастического подхода к описанию Q^{-1} , через которые определяются его гистерезисные составляющие: ℓ_m , ℓ_\uparrow , ℓ_\downarrow , $\alpha_{\text{кв}}$ и пр. величины, а $\alpha_{\text{кв}}$ и γ можно найти через χ_0 и константу Релея R .

При наложении на образец внешнего напряжения (упругого или электрического) возможны два случая: 1) если внешнее напряжение меньше «срывного», то ДГ остаются закрепленными дефектами кристалла и прогибаются под действием этих сил; 2) если внешнее напряжение превышает «срывное», то происходит отрыв ДГ от дефектов и ДГ вместе с закрепленной на ней дислокацией движется как целое, оставаясь при этом линейной. Уравнения движения ДГ в этих случаях различны. При σ_{yz} больше «срывного» уравнение движения ДГ с дислокацией имеет вид:

$$(m + m_D \Lambda) \ddot{y} + (\beta_c + B\Lambda) \dot{y} + (NP_s^2/q_0) y = \\ = 2g_{14} P_s \sigma_{yz} + b \sigma_{yz} \Lambda - F_{\text{тр}},$$

где m — масса единицы площади ДГ, m_D — масса единицы длины линии дислокации, по А. Гранато $m_D = \pi \rho b^2$, ρ — плотность материала, $1/\Lambda$ — расстояние между соседними на ДГ линиями дислокации, g_{14} — компонента тензора пьезомодуля в термодинамическом потенциале, $F_{\text{тр}}$ — сила «сухого» трения, не зависящая от скорости, но всегда противоположная ей по знаку (В. Н. Нестеров): $F_{\text{тр}} = F_{\text{т}} \operatorname{sgn}(\dot{y})$, где $F_{\text{т}}$ — коэффициент трения. Решение этого уравнения с учетом экспериментальных данных:

$$y(t) = \frac{2F}{M\lambda' \left[(a'/2)^2 + (\lambda'/2)^2 \right]} \times \left\{ \frac{\lambda'}{2} - e^{-a't} \sqrt{(a')^2 + (\lambda')^2} \cos\left(\frac{\lambda't}{2} - \gamma'\right) \right\},$$

где $(\lambda')^2 = 4b' - (a')^2$, $b' = k'/M$, $a' = \beta'_c/M$,
 $\gamma' = \arccos \lambda' / \sqrt{(a')^2 + (\lambda')^2}$ при $(\lambda')^2 > 0$.

На основании этого решения произведена оценка эффективного времени релаксации: $\tau \approx 10^4$ сек, что соответствует экспериментальному значению.

ПЕРОВСКИТОВЫЕ СЕГНЕТОМАГНЕТИКИ

Рассмотрены также перовскитовые сегнетомагнетики [25], для которых характерно то, что их упругая, магнитоупругая и упругоэлектрическая подсистемы весьма интенсивно взаимодействуют между собой, а симметрии электрической и магнитной подсистем эквивалентны. Для них произведен расчет внутреннего трения в области необратимых смещений доменных границ: его амплитудной и полевой зависимостей. Здесь под случайной силой $K_c(x)$, действующей со стороны дефектов, нужно понимать суммарную случайную силу $K_c(x) + K'_c(x)$, как наложение двух случайных процессов, упругоэлектрической и, соответственно, магнитоупругой подсистем сегнетомагнетика. Поскольку силы «электрическая» и «магнитная» прикладываются к ДГ от одних и тех же центров (если это точечные дефекты), то два этих процесса сводятся к одному с силой $K_c(x)$, хотя толщины «электрических» и «магнитных» ДГ могут заметно различаться. В соотношениях для амплитудного смещения ДГ₁₂ появляются компоненты, характеризующие действие $K_c(x)$ и $K'_c(x)$; при получении этих соотношений число положительных выбросов процесса $K_c(x)$ ($K'_c(x) > 0$), за детерминированную кривую $X(k)$ для стационарного случайного процесса определялось по В.И. Тихонову. Однако далее при малом наклоне детерминированной кривой $X'(x)$ это число из общего соотношения заменялось

величиной $\Phi\left(X(\bar{x})/\alpha_{\text{кв}}\right)$, где \bar{x} — начальное положение.

Полевая зависимость внутреннего трения $Q^{-1}(e)$ определяется тем, что здесь происходят кардинальные изменения самой доменной структуры. Однако, поскольку, как правило, спонтанная поляризация P_s по крайней мере, обычно на два порядка больше I_s (в гауссовой системе), как и вращательная жесткость («константы анизотропии»), а перестройка «магнитной» и «электрической» подсистем сегнетомагнетика взаимосвязаны, и если ДГ для P_s и I_s совмещенные, то «электрическая» подсистема будет сдерживать перестройку доменной структуры сегнетокристалла. Считая, что время изменения ее намного меньше времени медленной релаксации сегнетомагнетика, получаем внутреннее трение $Q_{12}^{-1}(e_i) = 4T_{12} \ell_{m_i}(\sigma_m, \bar{x}_i) E(\beta_i) / \pi \sigma_m$. Смещение ДГ насыщается в поле e_s , так как для него $\ell(e_s) = q_{012}$, а $\ell_{m_i}(\sigma_m, \bar{x}_i = q_{012}) = 0$. Для нахождения измеряемого внутреннего трения необходимо просуммировать $Q_{ij}^{-1}(e_k)$ по всем типам ДГ сегнетомагнетика. Аналогично можно проводить расчеты полевой зависимости $Q^{-1}(H)$.

НЕДОСТАТКИ МОДЕЛЬНОГО ОПИСАНИЯ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ОСНОВЕ СТОХАСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ И ПУТИ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Однако модельное описание петель гистерезиса и модуля Юнга на основе стохастической теории [21] неточно передает форму петли. Вероятно, это связано с тем, что эксперимент дает для всех рассматривавшихся здесь величин усредненные значения по всем доменным границам. При этом в теоретических расчетах нужно было бы учесть фактически имеющуюся дисперсию 90° ДГ по размерам. В этом случае при одном и том же приложенном значении внешнего напряжения для одних (меньших по размеру) доменных границ петли гистерезиса являются уже предельными, а для других они еще далеки по форме от таковых. Вторая причина того, что в крайних точках эти предельные значения для нисходящей ветви и восходящей различаются, заключается в том, что использовавшееся приближенное соотношение для нахождения среднего числа выбросов случайного процесса за детерминированную прямую будет тем точнее, чем меньшим является наклон этой детерминированной прямой и чем меньшее при этом приложено напряжение σ' . Именно поэтому в крайних точках

$\pm \sigma'_m$ всех петель несовпадение производных $\frac{d\varepsilon}{d\sigma}$ получается наибольшим. Кроме этого, все расчеты петель УЭГ проводились в статическом, а не динамическом режиме. Поэтому, особенно при больших частотах, на форму этих петель будет также влиять инерционность ДГ, позволяющая им отрываться от дефектов при чуть меньших значениях σ' , чем это получается в статическом режиме. Определенный вклад в искажение формы петли вносит еще и то, что при расчетах в [21] ДГ предполагались плоскими, но тогда при опять-таки больших значениях σ' это приближение становится в большей мере неадекватно опытному факту: в этом случае необходимо считать ДГ изгибающейся, что несколько уточняет модель, а значит и результаты расчетов, основанные на ней.

В случаях, когда доменная структура сквозная и содержит только 90° ДГ для монокристаллического BaTiO_3 , величина амплитудной зависимости Q^{-1} получается на $2\div 3$ порядка больше единицы. Однако реально такая доменная структура встречается в ферромагнетиках, где в этом случае доля переманиваемого объема приближается к единице, а $S_{\text{обг}}$, если и зависит от напряжений σ_m , то гораздо слабее, чем в сегнетоэлектриках. Так, по [11, 26] в последних, в пластинчатых, например, кристаллах энергетически выгодна доменная структура вблизи их поверхности с доменами в форме треугольных призм, разделенными 180° ДГ. Под влиянием напряжений σ как правило, доменная структура меняется. При этом 180° ДГ превращается в 90° за счет частичного дробления доменов с уменьшением упругой энергии, но общая площадь ДГ при этом может заметно возрасти, да и то вблизи поверхности кристалла. В них, по-видимому, при приближении σ_m к предельному ее значению величина общей площади ДГ лишь в идеале может достигнуть своего предельного значения $\frac{1}{q_{012}}$.

Таким образом, расчет амплитудной зависимости внутреннего трения в сегнетоэлектриках на основе предложенного метода возможен, если известна зависимость $S_{\text{обг}}(\sigma_m)$. То есть в них реально $\frac{S_{>112}}{\ell_0^3} \ll q_{012}^{-1}$ при малых σ_m .

Таким образом, для устранения недостатков теоретического подхода, основанного на теории выбросов случайных процессов, необходимо, кроме уточнения самой теории и модели, на основе

которой описывается движение ДГ, использовать, по-видимому, более общие методы описания стохастических процессов, основанные на нахождении решений стохастических дифференциальных уравнений для заданного случайного поля взаимодействия ДГ с дефектами кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родионов А. А. Магнитные свойства вещества. Ч. 3. Кн. 2. 2001. Курск, 222 с.
2. Родионов, А. А., Игнатенко Н. М. Упругие и неупругие явления в сегнетоэлектриках в области линейного отклика // 2006. Курск, 172 с.
3. Родионов, А. А., Игнатенко Н. М. Упругие и неупругие явления в магнетиках в области линейного отклика. 2006. Курск, 154 с.
4. Игнатенко, Н. М. Родионова, А. А., Родионов, А. А. // Известия РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 11. С. 1567—1569.
5. Родионова А. А., Петрова Л. П., Родионов, А. А. // Изв. Вузов. Физика. 2007. № 6. С. 88—92.
6. Родионов А. А., Игнатенко Н. М. Генерация акустических волн и аномалии упругих модулей в сегнетоэлектриках и сегнетомагнетиках. 2006. Курск, 153 с.
7. Родионов А. А. Игнатенко Н. М., Штилева А. В. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2006. Т. 70. № 8. С. 1105—1108.
8. Сидоров М. Н. Родионов А. А., Черкашин В. С. // ФММ. 1981. Т. 52. В. 5. С. 951—959.
9. Родионов А. А., Сидоров М. Н., Родионова Т. Г. // ФММ. 1982. Т. 54. В. 5. С. 837—846.
10. Родионов А. А. Принципы теории магнито- и электроупругого затухания // 1985. Политех. Ин-т Курск, 10 с. Деп. в ВИНТИ 05.07.85. № 5226—85.
11. Холоденко Л. П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков. Рига. «Зинатне», 1971. 228 с.
12. Родионов А. А., Желанов А. Л. // Известия КурскГТУ. 2004. № 1 (12). С. 66—69.
13. Плавский В. В. Численный расчет доменных границ в реальных кристаллах. 1999. Уфимский научный центр РАН. Уфа, Деп. в ВИНТИ. 2001 — 01 F/16.
14. Тройбле Г., Зегер А. Влияние дефектов кристаллической решетки на процессы намагничивания в ферромагнитных монокристаллах // В кн. Р. Бернер, Г. Кронмюллер. «Пластическая деформация монокристаллов» М.: Мир, 1969. 272 с.
15. Иванов А. А., Дьячук П. П. Статистическая теория смещения доменных границ // Физика магнитных пленок. Красноярск. КПИ. 1975. С. 128—139.
16. Тихонов В. И. Выбросы случайных процессов. 1970. М.: Наука, 392 с.
17. Иванов А. А., Черкашин В. С. // Физика магнитных пленок. 1972. Вып. 5. Чита. С. 111.
18. Родионов А. А., Попонникова В. А., Федорова Н. Б. // М-лы XI Межд. конф. «Взаимодействие дефектов и неупругие явления в твердых телах». Тула. 2007. Тула. 2008. С. 22—30.

19. Гриднев С. А., Даринский Б.М., Кудряш В. И. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 1. С. 217—221.
20. Родионов А. А., Федорова Н. Б., Сидоров М. Н. // Материалы IV Межд. семинара «Физ.-математ. моделирование систем». Ч. 1. Воронеж. 2007. С. 86—90.
21. Родионов А. А., Федорова Н. Б., Штилева А. В. // Материалы IV Межд. семинара «Физ.-математ. моделирование систем». Ч. 1. Воронеж. 2007. С. 91—98.
22. Родионов А. А., Федорова Н. Б. // Изв. КурскГТУ. 2009. № 3(28). С. 36—40.
23. Федорова Н. Б., Родионов А. А. // Материалы VI Межд. семинара «Физ.-математ. моделирование систем». Ч. 1. Воронеж. 2009. С. 10—15.
24. Федорова Н. Б., Родионов А. А., Попонникова В.А // Материалы VI Межд. семинара «Физ.-математ. моделирование систем». Ч. 1. Воронеж. 2009. С. 16—21.
25. Федорова Н. Б., Попонникова В. А., Родионов А. А. // Изв. КурскГТУ. 2008. № 4(25). С. 24—27.
26. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: «Мир», 1965.

Родионов Александр Андреевич — д.ф.-мат.н., профессор, зав. каф. теоретической и экспериментальной физики, Юго-Западный государственный университет; тел.: (4712) 504795, e-mail: raa41@inbox.ru

Федорова Наталия Борисовна — старший преподаватель кафедры высшей математики, Юго-Западный государственный университет; тел.: (4712) 523428, e-mail: nfyodorova@mail.ru

Некрасов Дмитрий Сергеевич — аспирант каф. теоретической и экспериментальной физики; Юго-Западный государственный университет; тел.: (4712) 504795, e-mail: dimkanic@yandexl.ru

Rodionov Alexandr A. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, head of theoretical and experimental physicists chair, South-West State University; tel.: (4712) 504795, e-mail: raa41@inbox.ru

Fedorova Nataliya B. — senior lecturer of mathematic chair, South-West State University; tel.: (4712) 523428, e-mail: nfyodorova@mail.ru

Nekrasov Dmitriy S. — post-graduate student of theoretical and experimental physicists chair, South-West State University; tel.: (4712) 504795, e-mail: dimkanic@yandexl.ru

СТРУКТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ ВСЛЕДСТВИЕ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА

© 2011 П. В. Середин¹, А. В. Глотов¹, В. Е. Терновая¹, Э. П. Домашевская¹, И. Н. Арсентьев²

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

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

Поступила в редакцию 17.03.2011 г.

Аннотация. Методами рентгеноструктурного анализа и фотолюминесцентной спектроскопии показана возможность возникновения неоднородностей в жидкофазных эпитаксиальных гетероструктурах, возникающих в результате спинодального распада «погруженного» четверного твердого раствора $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ по причине несмешиваемости его компонентов и релаксации параметра его кристаллической решетки к окружающим слоям.

Ключевые слова: твердые растворы, спинодальный распад, $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование периодических упорядоченных структур на поверхности полупроводника предполагает возможность изготовления гетероструктур, в которых узкозонный материал помещен в матрицу материала, имеющего большую ширину запрещенной зоны. Это обеспечивает ограничение потенциальной энергии электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Периодические структуры таких включений образуют естественные нано-гетероструктуры, которые создают основу для новой технологии получения опто- и нанoeлектроники нового поколения [1].

Так, в ряде работ, посвященных исследованию структурных и оптических свойств эпитаксиальных пленок твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, показана возможность возникновения в них периодической доменной структуры [2—5]. Структурные свойства таких твердых растворов, получаемых на подложках GaAs(100), мало изучены.

Таким образом, исследование процессов эпитаксиального осаждения и свойств полупроводниковых твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ представляет интерес как со стороны подбора технологических условий, позволяющих получать однородные твердые растворы, так и с позиций изучения явления несмешиваемости, наблюдаемого в этой системе твердых растворов и требующего дополнительного изучения, поскольку в литературе остается ряд противоречий и открытых вопросов. Также заслуживает внимания идея о практическом ис-

пользовании распада твердых растворов с целью получения нано- и микрообъектов. Поэтому целью нашей работы является изучение структурной неустойчивости четверных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, возникающей при спинодальном распаде.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе исследовались образцы, полученные методом жидкофазной эпитаксии в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН (см. табл. 1). В первых двух образцах четверной раствор располагался на поверхности двухслойной гетероструктуры. Эти образцы Н157 и Н162 состоят из двух эпитаксиальных слоев: тройного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P$, покрытого слоем четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$. В этих образцах рост эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ начинался при температуре $T_G=750$ °С, при переохлаждении расплава $\Delta T=1$ °С, происходил при скорости охлаждения $V_{охл}=0.08$ °С/мин и времени роста $t_p=5$ с.

В двух других образцах слой четверного твердого раствора был «погружен» между двумя слоями тройного твердого раствора. Эти образцы Н200 и Н203 представляют собой трехслойную эпитаксиальную структуру, состоящую из слоя $Ga_xIn_{1-x}P$, слоя четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и покрывающего слоя $Ga_xIn_{1-x}P$. Рост твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ начинался при температуре $T_G=750$ °С, ($\Delta T=2$ °С) и происходил при скорости $V_{охл}=0.08$ °С/мин в течение $t_p=40$ с.

Таблица 1. Состав гетероструктур и навески, используемые для роста слоя $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$

№ образца	Состав гетероструктур	Составы жидких фаз для роста $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, мг			
		In	InP	Ga	InAs
H157	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs$ (100)	5000	91	95.5	1001
H162	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs$ (100)	5000	82.3	106.5	1099
H200	$Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_{0.50}In_{0.50}P/GaAs$ (100)	5000	100	83	883
H203	$Ga_{0.49}In_{0.51}P/Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_{0.49}In_{0.51}P/GaAs$ (100)	5000	116	62.57	636.8

Определение параметров кристаллической решетки эпитаксиальных слоев, а также их согласование определяли методом рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 с $Cu_{K\alpha 1,2}$ -излучением.

Спектры фотолюминесценции были получены при комнатной температуре с использованием спектрально-аналитического комплекса на базе МДР-4.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Для наших исследований была выбрана линия (600), находящаяся в интервале от 109.00° до 110.40° . Несмотря на ее небольшую интенсивность, на больших углах отражения за счет большей дисперсии происходит значительное разделение дублетов дифрагированного $Cu_{K\alpha 1,2}$ излучения, а вклад от подложки в распределение интенсивности линии (600) значительно уменьшается. Профили рентгеновской (600) дифракции от образцов гетероструктур H157, H162, H200 и H203 приведены на рис. 1а–д.

Как видно из экспериментальных данных, дифракционный профиль от гетероструктуры образца H157, приведенный на рис. 1а имеет два дифракционных максимума. Разложение профилей на составляющие проводили с помощью программного комплекса «New profile 34» и пакета SigmaPlot 11, позволившего, используя различные аналитические функции, минимизировать погрешности разложения профилей и автоматизировать процесс подбора моделирующего профиля.

Процесс разложения экспериментальных линий (600) на компоненты начинался с выделения на дифрактограмме $K_{1,2}^\alpha$ — дублета подложки GaAs(100) из общего профиля экспериментальной линии гетероструктуры. В качестве подложки использовался образец GaAs(100) марки АГН. Величина постоянной решетки GaAs(100), измеренная

нами, составила $5.6532 \pm 0.0001 \text{ \AA}$. Далее выделяли дифракцию от пленки, вычитая дублет рентгеновской дифракционной линии (400) от подложки GaAs (100), учитывая незначительное ослабление брэгговского отражения от подложки тонкой эпитаксиальной пленкой.

Результаты разложения (600) дифракции на компоненты для гетероструктуры H157 показывают, что общий профиль дифракции является наложением трех $K\alpha_{1,2}$ -дублетов: от подложки GaAs и двух эпитаксиальных слоев, а именно покрывающего слоя $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и слоя $Ga_{0.51}In_{0.49}P$. Постоянные кристаллических решеток для этих гетероструктур находятся между собой в следующем соотношении: $a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}} > a_{Ga_xIn_{1-x}P} > a_{GaAs}$.

Профили рентгеновской (600) дифракции для остальных образцов были разложены на компоненты аналогичным образом.

Из разложения (600) дифракции для образца H162, приведенного на рис. 1б, видно, что экспериментальный дифракционный профиль имеет одну особенность в виде небольшого «плеча» справа от дифракционных максимумов, которые являются $K\alpha_{1,2}$ -дублетом от монокристаллической подложки GaAs (100). После разложения общей дифракции на компоненты мы также получили три $K\alpha_{1,2}$ -дублета: от покрывающего эпитаксиального слоя $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ и подложки GaAs (рис. 1а). Постоянные кристаллических решеток для этих гетероструктур находятся между собой в следующем соотношении: $a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}} > a_{Ga_xIn_{1-x}P} > a_{GaAs}$.

Разложение на компоненты профиля рентгеновской (600) дифракции образца H200 (см. рис. 1с) показало, что общий профиль состоит из трех интенсивных $K\alpha_{1,2}$ -дублетов: от подложки GaAs(100), эпитаксиальных слоев $Ga_{0.50}In_{0.50}P$, «погруженного» четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и низкоинтенсивного $K\alpha_{1,2}$ -дублета от неизвестной фазы н.ф., сдвинутого относительно основного профиля дифракции в сторону меньших брэгговских углов.

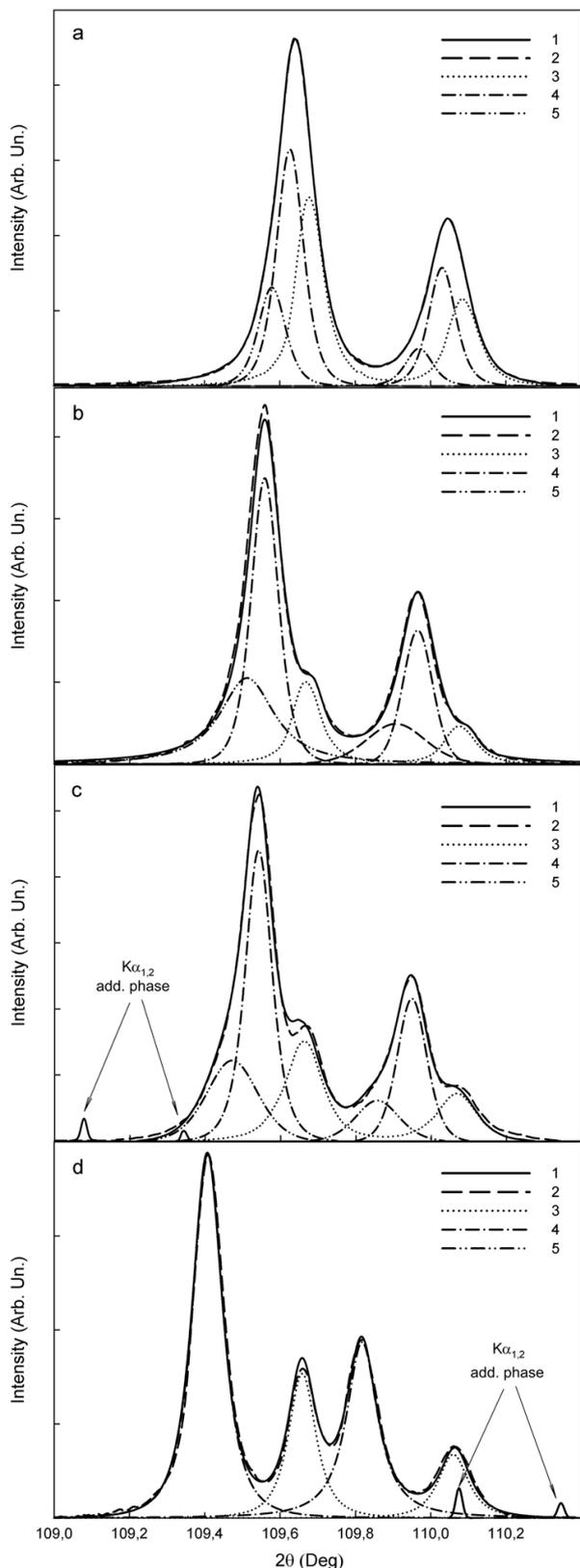


Рис. 1. Профили рентгеновской (600) дифракции от образцов гетероструктур H157, H162, H200 и H203. Линии дифракции на рисунках: 1 — эксперимент; 2 — аппроксимация; 3 — подложка GaAs (100), 4 — $Ga_xIn_{1-x}P$; 5 — $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$

Такой же особенный дифракционный профиль имеет образец H203 (см. рис. 1d), который, как следует из результатов разложения, состоит из двух интенсивных дублетов: первый более интенсивный, являющийся наложением $K\alpha_{1,2}$ -дублетов от тройных эпитаксиальных слоев $Ga_{0.49}In_{0.51}P$ и «погруженного» слоя четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, второй — монокристаллической подложки. Кроме того, помимо основного профиля (600) дифракции, присутствует дополнительный низкоинтенсивный $K\alpha_{1,2}$ -дублет от неизвестной фазы, сдвинутый в сторону больших брегговских углов.

Результаты разложения дифракционных профилей на компоненты: значения полуширин линий, межплоскостные расстояния и параметры решетки для всех компонент (600) дифракции гетероструктур и монокристаллической подложки GaAs(100) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты разложения дифракционных линий (600) исследуемых гетероструктур на компоненты (без учета внутренних напряжений)

№ образца	Компоненты гетероструктуры	Полуширина $2\theta, ^\circ$	$d^\perp, \text{Å}$	$a^\perp, \text{Å}$
H157	GaAs	0.09	0.9422	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	0.09	0.9425	5.6548
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	0.09	0.9427	5.6564
H162	GaAs	0.09	0.9422	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	0.09	0.9429	5.6571
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	0.14	0.9431	5.6588
H200	GaAs	0.09	0.9422	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	0.09	0.9429	5.6577
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	0.16	0.9434	5.6601
	Н.Ф.	0.09	0.9456	5.6739
H203	GaAs	0.09	0.9422	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	0.09	0.9437	5.6624
	GaInAsP(TP)	0.15	0.9437	5.6624
	Н.Ф.	0.09	0.9399	5.6393

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК

$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$

Как уже было отмечено ранее, возникновение неоднородностей в эпитаксиальных твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, в первую очередь, было определено по спектрам фотолюминесценции, полученных при температурах ниже 77 К и обычно используемых для определения состава твердого раствора, поскольку в таких спектрах присутствовала дополнительная полоса в области низких энергий фотонов [6, 7]. Поэтому спектры фотолюминесценции от исследуемых нами гетероструктур также были получены при температуре жидкого азота $T=77$ К. На экспериментальных спектрах, приведенных на рис. 2—3, надписями отмечены: основная и дополнительная полосы от четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, пик от слоя $Ga_xIn_{1-x}P$, а также стрелкой показано местоположение максимума полосы GaAs.

Спектры фотолюминесценции двухслойных гетероструктур (образцы H157 и H162) содержат две узкие основные полосы: высокоэнергетичная от тройного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P$ и низкоэнергетичная — основная полоса от твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ (рис. 2).

В тоже время спектры фотолюминесценции образцов гетероструктур со второй фазой (H200 и H203) помимо узких основных полос от тройного и четверного твердых растворов содержат дополнительную широкую полосу предположительно от поверхностных неоднородностей на основе твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ (рис. 3).

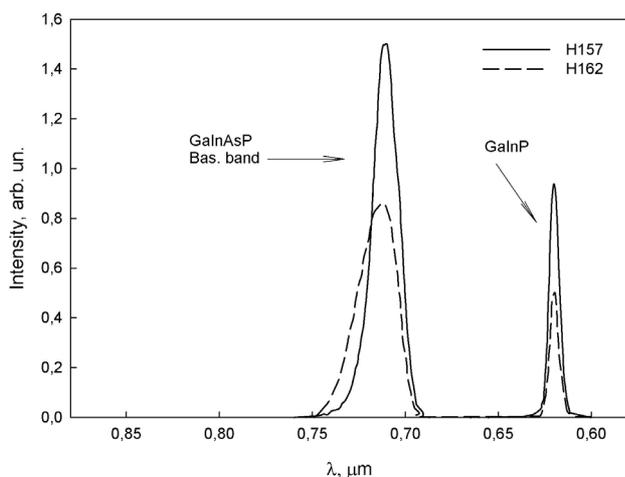


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100)$

Таблица 3. Значения длин волн излучения и ширины запрещенной зоны эпитаксиальных твердых растворов исследованных гетероструктур

№ образца	Принадлежность максимума фотолюминесценции $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	Длина волны излучения λ , μm	Ширина запрещенной зоны E_g , eV
H157	Bas. band	0.711	1.739
H162	Bas. band	0.715	1.730
H200	Bas. band	0.670	1.846
	Add. band	0.752	1.644
H203	Bas. Band	0.671	1.843
	Add. band	0.747	1.655

Из экспериментальных данных по значениям длин волн максимумов фотолюминесценции можно определить ширину запрещенной зоны эпитаксиальных твердых растворов, используя линейную интерполяцию:

$$E_g = \frac{1.243}{\lambda} - \frac{1}{2}kT, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура.

В табл. 3. представлены экспериментальные значения длин волн максимумов фотолюминесценции при $T=77$ К и вычисленные по формуле (1) значения ширины запрещенной зоны для четверных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и доменов на их основе.

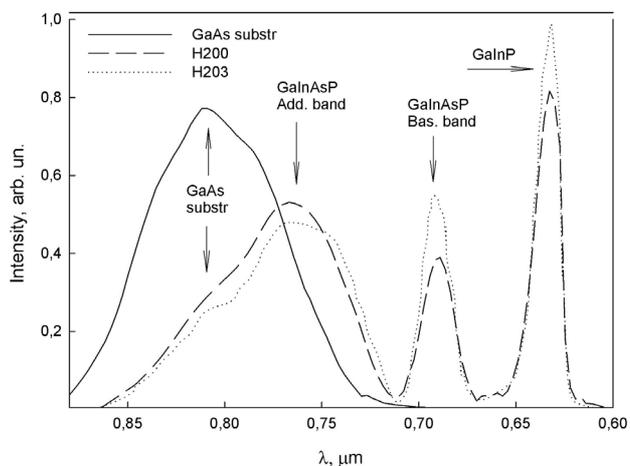


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P/Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100)$, в которых произошел распад эпитаксиального слоя GaInAsP

**АНАЛИЗ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ
В РЕЗУЛЬТАТЕ КОМПЛЕКСНОЙ
ДИАГНОСТИКИ ОБЪЕКТОВ
ИССЛЕДОВАНИЯ. РАСЧЕТЫ
ПАРАМЕТРОВ И СОСТАВОВ КОМПОНЕНТ
ГЕТЕРОСТРУКТУР**

На основании данных рентгеноструктурного анализа, приведенных в табл. 2, мы можем определить параметры кристаллических решеток эпитаксиальных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, а также неоднородностей, образовавшихся на поверхности, и определить фактические составы эпитаксиальных соединений, поскольку, как известно, термодинамика и кинетика ростовых процессов методом жидкофазной эпитаксии такова, что зачастую реальный состав может немного отличаться от технологически заданного.

Для определения постоянной решетки нижних (выращенных на подложке) твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ для всех гетероструктур с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое методом рентгеновской дифракции мы можем воспользоваться методикой и выражениями, описанными в [8—9]. Учитывая, что коэффициенты Пуассона для твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ подчиняются линейному закону:

$$v_{Ga_xIn_{1-x}P} = xv_{GaP} + (1-x)v_{InP}, \quad (2)$$

соотношение для a^v может быть записано как:

$$a_{Ga_xIn_{1-x}P}^v = a_{Ga_xIn_{1-x}P}^\perp \frac{1 - (xv_{GaP} + (1-x)v_{InP})}{1 + (xv_{GaP} + (1-x)v_{InP})} + a_{GaAs}^v \frac{2(xv_{GaP} + (1-x)v_{InP})}{1 + (xv_{GaP} + (1-x)v_{InP})} \quad (3)$$

Для расчета постоянной решеток твердых растворов коэффициенты Пуассона были взяты из литературных данных: $v_{GaP} = 0.306$ и $v_{InP} = 0.357$ [10]. При этом экспериментально определяемыми величинами оказывались лишь составляющие a^\perp постоянной решетки гетероэпитаксиальных структур, соответствующие измеренным величинам d .

Параметры решеток твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ с учетом внутренних напряжений a^v и их составы могут быть найдены из совместного решения уравнений (2)—(3) и закона Вегарда для системы GaP — InP, который имеет следующий вид:

$$a_{Ga_xIn_{1-x}P} = 5.8687 - 0.4182 \cdot x \quad (4)$$

Параметры решеток твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ для трехслойных гетероструктур находятся аналогичным образом, однако в формуле (3) вместо параметра решетки GaAs необходимо будет

использовать параметр решетки четверного твердого раствора, методика нахождения которого описана ниже.

Аналогичные выражения для параметров решетки с учетом внутренних напряжений и коэффициентов Пуассона в предположении линейного изменения обоих можно записать и для четверных твердых растворов:

$$v(x, y) = v_{InP}(1-x)(1-y) + v_{InAs}(1-x)y + v_{GaAs}xy + v_{GaP}x(1-y) \\ a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}}^v = a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}}^\perp \frac{1 - v(x, y)}{1 + v(x, y)} + a_{Ga_xIn_{1-x}P}^v \frac{2v(x, y)}{1 + v(x, y)} \quad (5)$$

Коэффициенты Пуассона соответственно равны: $v_{GaP} = 0.306$, $v_{InP} = 0.357$, $v_{GaAs} = 0.310$, $v_{InAs} = 0.352$ [10].

Линейный закон Вегарда для четверной системы задается следующим выражением:

$$a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}} = 5.8687 + x(-0.4182) + y(0.1896) + xy(0.01315) \quad (6)$$

Что касается состава четверного твердого раствора, его можно определять, вводя зависимость состава от ширины запрещенной зоны [11], которая очень близка к линейной, но может и существенно отличаться от нее, проявляя экстремум или излом при определенном соотношении между компонентами. В частности, линейная интерполяция не применима для твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, в котором для определения $E_g(x, y)$ должно быть использовано нелинейное приближение. При комнатной температуре это выражение Куфала имеет следующий вид:

$$E_{gGa_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}} = 1.35 + 0.668x - 1.068y + 0.758x^2 + 0.078y^2 - 0.069xy - 0.332x^2y + 0.03xy^2 \quad (7)$$

Константа 1.35 eV представляет ширину запрещенной зоны InP при $T = 300$ K [12].

Расчет параметров решеток и составов четверных твердых растворов и неоднородностей на их основе может быть выполнен лишь из совместного решения уравнений (5)—(7).

Параметры кристаллических решеток, а также составы эпитаксиальных слоев и неоднородностей, возникающих на поверхности трехслойных образцов приведены в табл. 4.

Таким образом, как следует из данных, полученных комплексной диагностикой многослойных гетероструктур (рис. 1—3, табл. 1 — табл. 4), на

Таблица 4. Параметры решеток и составы твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и доменов в многослойных гетероструктурах

№ образца	Компоненты гетероструктур	a^{\perp} , Å	x	y	a^{\parallel} , Å
H157	GaAs	5.6532	—	—	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6548	0.51(3)	—	5.6540
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	5.6564	0.6549	0.3048	5.6552
H162	GaAs	5.6532	—	—	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6571	0.51(0)	—	5.6551
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	5.6588	0.6533	0.3102	5.6569
H200	GaAs	5.6532	—	—	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6577	0.50(8)	—	5.6555
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	5.6601	0.5353	0.066	5.6578
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6577	0.5044	—	5.6577
	Структурная неоднородность	5.6739	0.7365	0.4873	5.6578
H203	GaAs	5.6532	—	—	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6624	0.50(4)	—	5.6579
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	5.6624	0.5249	0.0558	5.6602
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6624	0.4959	—	5.6613
	Структурная неоднородность	5.6393	0.7747	0.5266	5.6499

поверхности «закрывающих» слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ в тройных гетероструктурах могут возникать структурные неоднородности. Этот факт находит свое проявление в возникновении дополнительных (600) дифракционных отражений, что, как уже было показано в случае тройных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Ga_xIn_{1-x}P$, является свидетельством возникновения сверхструктурных фаз [13, 14]. Также в спектрах фотолюминесценции гетероструктур с доменами, помимо основной полосы четвертого твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, появляется дополнительная полоса, которую так же можно соотнести с четвертым соединением.

В литературе наиболее подробно описаны структурные свойства твердых растворов, изопериодических InP, однако в нашем случае, как видно из расчетных данных, четверные твердые растворы $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ попадают в область несмешиваемости и изопериодичны с GaAs.

Понятно, что четверной твердый раствор во время роста не находится в состоянии термодинамического равновесия. Ростовая система является открытой, т.е. существует постоянный приток атомов к растущей поверхности. Диффузия атомов существенна только в очень тонком приповерхностном слое, не более чем в несколько монослоев, а в остальной части образца диффузия «заморожена». Поверхность кристалла, в котором уже имеется модуляция состава, оказывает влияние на рост последующих слоев твердого раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, уширение дифракционных линий и полос фотолюминесценции может быть объяснено флуктуациями состава твердого раствора вблизи среднего значения, а сам твердый раствор состоит из областей различного состава, и распределения электронов в них независимы друг от

друга. Возникновение на поверхности мелкомасштабной доменной структуры обусловлено наличием напряжений внутри четверного слоя, а эти напряжения вызваны модуляцией состава твердого раствора, возникающей в результате спинодального распада «погруженного» четверного твердого раствора $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ по причине несмешиваемости его компонентов и релаксации параметра его кристаллической решетки к окружающим слоям.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pearsall T. P. GaInAsP alloy semiconductors. New York, Wiley, 1982.
2. Yamamoto T., Sakai K., Akiba S., et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1978. V. 14. P. 95.
3. Nelson R. J. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. № 9. P. 654.
4. Bert N. A., Gorelenok A. T., Dzigasov A. G., et al. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 716.
5. Vavilova L. S., Kapitonov V. A., Murashova A. V., et al. // Semiconductors. 1999. V. 33. № 9. P. 1010—1012.
6. Mukai S. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 5. P. 2635.
7. Knauer A., Erbert G., Gramlich S., et al. // J. Electron. Mater. 1995. V. 24. № 11. P. 1655.
8. Seregin P. V., Domashevskaya É. P., Lukin A. N., et al. // Semiconductors. 2008. V. 42. № 9. P. 1055—1061.
9. Domashevskaya E. P., Seregin P. V., Lukin A. N., et al. // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 8. P. 4.
10. Goldberg Yu. A. Handbook Series on Semiconductor Parameters, ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur. World Scientific, London, 1999.
11. Alperovich V. L., Bolkhovityanov Yu. B., Chikichev S. I., et al. // Semiconductors. 2001. V. 35. № 9. P. 1054—1062.
12. Lamberti C. Surface Science Reports. 2004. P. 53.
13. Domashevskaya E. P., Seregin P. V., Dolgopolaeva E. A., et al. // Semiconductors. 2005. V. 39. № 3. P. 336—342.
14. Середин П. В. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 3. С. 46—52.

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

Глотов Антон Валерьевич — аспирант кафедры ФТТ и НС, Воронежский государственный университет

Терновая Вера Евгеньевна — аспирант кафедры ФТТ и НС, Воронежский государственный университет

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

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

Seregin Pavel V. — PhD, senior staff scientist, solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

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

Ternovaya Vera Evgenyevna — post graduate student, solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD, professor, head of solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Arsentyev Ivan N. — grand PhD, professor, Ioffe Physical and Technical Institute, Saint-Petersburg; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ В МОДЕЛИ ИЗИНГА

© 2011 О. Е. Сидоренко¹, Е. К. Иванова², Б. Л. Оксенгендлер², Н. Н. Тураева²

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

²Институт химии и физики полимеров академии наук Республики Узбекистан,
ул. А. Кодыри 76, 100128 Ташкент, Республика Узбекистан

Поступила в редакцию 29.11.2010 г.

Аннотация. В данной работе для изучения явления кластерообразования воды применяется модель Изинга. Анализ показывает, что длина корреляции оказывается несколько раз больше размера молекулы воды. Развитая модель дает удовлетворительную оценку для температуры плавления льда. Разработанные представления о наноструктуре воды принимаются для построения модели микроволнового эффекта.

Ключевые слова: модель Изинга, кластер, клатрат, температура плавления льда, длина корреляции, микроволновой эффект, СВЧ-радиация.

ВВЕДЕНИЕ

В течение всего последнего столетия было предложено множество моделей воды [1, 2], включая непрерывную сетку (Бернал-Фаулер, Попл), кластерные (Немети и Шераги) и клатратные структуры (Самойлов, Полинг), для объяснения ее многих аномальных свойств. Модель клатратного типа предложил О. Я. Самойлов в 1946 году: в воде сохраняется подобная гексагональному льду сетка водородных связей, полости которой частично заполнены мономерными молекулами. Л. Полинг в 1959 году создал другой вариант, предположив, что атом водорода не фиксирован в строго определенном положении на линии между двумя кислородами, а занимает два равновероятных положения. В течение второй половины 1960-х годов и начала 1970-х наблюдается сближение всех этих взглядов. Научным спорам о структуре воды в виде водородно-связанных кластеров [3], плавающих в море лишенных связей молекул воды, был, по видимому, положен конец в начале восьмидесятых годов, когда Г. Стэнли применил к модели воды теорию перколяции [4].

Все исследователи согласны в том, что основой структуры является сетка водородных связей, охватывающая все молекулы воды; разногласия касаются в основном устройства этой сетки. Применив современные методы анализа, исследователям удалось обнаружить полиассоциаты — «кванты» воды. Например, согласно гипотезе С. В. Зенина [5] вода представляет собой иерархию правильных

объемных структур клатратов, в основе которых лежит кристаллоподобный «квант воды», состоящий из 57 ее молекул, которые взаимодействуют друг с другом за счет свободных водородных связей.

МОДЕЛЬ

Большой научный интерес представляет промоделировать сетку водородных связей с помощью модели Изинга, так как она представляет собой кооперативную систему типа ферромагнетика, сплава типа А-В и решеточный газ [6]. Если представить непрерывную сетку водородных связей воды, то узлы этой сетки могут быть заняты молекулами воды, либо в связанном состоянии (молекула воды А), либо в свободном (молекула воды В). Можно сказать, что $\sigma_l = +1$ соответствует нахождению молекулы А в узле l , значение $\sigma_l = -1$ свидетельствует о том, что в этом узле находится молекула В; при этом двум таким состояниям соответствуют два различных значения энергии системы.

Уравнение для энергии ферромагнетика в модели Изинга записывается в виде [6]:

$$E = - \sum_{ll'} J_{ll'} \sigma_l \sigma_{l'} - \mu H \sum_l \sigma_l, \quad (1)$$

где J — обменный интеграл, H — внешнее поле, μ — элементарный магнитный момент. Пусть количество связанных молекул будет — N_A , а свободных молекул — N_B и, соответственно, $N_A + N_B = N$. Можно допустить, что парам АА, АВ и ВВ отвечают энергии ϕ_{AA} , ϕ_{AB} и ϕ_{BB} . Для связанных и сво-

бодных молекул воды эти энергии отвечают водородным и вандерваальсовским взаимодействиям. В зависимости от того, занят данный узел молекулой А или В, вытекает дальнейшие соотношения:

$$\sum_l \sigma_l = N_A - N_B \text{ и} \quad (2)$$

$$\sum_{l,l'} \sigma_l \sigma_{l'} = 2(N_{AA} + N_{BB} - N_{AB}).$$

Таким образом, учитывая $2N_{AA} + N_{AB} = zN_A$ и $2N_{BB} + N_{AB} = zN_B$, где z координационное число, можно записать:

$$E = -\frac{1}{2}zNJ + 2N_{AB}J - (2N_A - N)\mu H. \quad (3)$$

На основе предлагаемой формулы (3) для полной энергии рассматриваемой системы можно получить выражение для параметра дальнего порядка системы $\frac{N_A - N_B}{N}$ [6], т.е.

$$\left(\frac{N_A - N_B}{N}\right) = th \left\{ \frac{1}{kT} \left(\mu H + \left(\frac{N_A - N_B}{N}\right) zJ \right) \right\}. \quad (4)$$

В случае нами рассматриваемой системы обменный интеграл и напряженность внешнего поля выражаются аналогично как для бинарных сплавов [7], т. е.

$$J = \frac{1}{2} \left(\phi_{AB} - \frac{1}{2}\phi_{AA} - \frac{1}{2}\phi_{BB} \right) \text{ и} \quad (5)$$

$$\mu H = \frac{1}{4} z (\phi_{BB} - \phi_{AA}).$$

Проанализируем это выражение (5) в зависимости от температуры в случае полного порядка и беспорядка, когда $\frac{N_A - N_B}{N} = 1$ и $\frac{N_A - N_B}{N} = 0$. В первом случае параметр порядка будет равняться 1 при температурах меньше определенной критической температуры, которая равна $kT_c = \frac{1}{4.15} \{ \mu H + zJ \}$ и будет равен нулю при температурах, стремящихся к бесконечности. Результаты можно представить графически (см. рис. 1).

Оценим критическую температуру перехода в состояние полного порядка. При реальных значениях энергии водородной связи между молекулами воды $\phi_{AA} = 0.2$ эВ и вандерваальсовского взаимодействия между свободными молекулами воды $\phi_{AB} = \phi_{BB} \approx 0.125$ эВ. Для $z=4$ критическая температура перехода в состояние полного порядка равна $kT_c \approx 0.0235$ эВ, что соответствует температуре плавления льда.

Оценим теперь такую важную величину, как

длина корреляции ξ , основываясь на результатах Зенина [5] о том, что вода состоит из ассоциатов-клатратов, содержащих 912 молекул. Действительно, для коэффициента корреляции имеем:

$$\Gamma(R) \propto R^{-1} e^{-R/\xi}. \quad (6)$$

Тогда объем области упорядочения определяется выражением:

$$L^3 = \frac{\int_0^\infty R^3 \Gamma(R) d^3 R}{\int_0^\infty \Gamma(R) d^3 R}. \quad (7)$$

Подставляя сюда выражение для корреляционной функции (6) можно получить:

$$L^3 = 24 \xi^3. \quad (8)$$

Количество молекул воды в области упорядочения определяется выражением:

$$N^* \approx \frac{L^3}{V_o} = \frac{24 \xi^3}{V_o}, \quad (9)$$

где V_o — объем молекулы воды (с радиусом 1.4 \AA). Полагая $N^* = 912$, т.е. числу молекул в клатрате воды [5], получим $\xi \approx 8 \text{ \AA}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Далее, считая, что гипотеза о кластеро-клатратной структуре воды [1—4], построенная на основе структурных соображений [5] и обоснованная строгими теорфизическими методами [8] (а также раздел 2 настоящей статьи), вполне обоснована, используем эти результаты для построения модели, широко дискутируемого в настоящее время так называемого микроволнового эффекта [9—10]. Суть микроволнового эффекта состоит в том, что, как установлено самими современными экспериментальными физическими методами

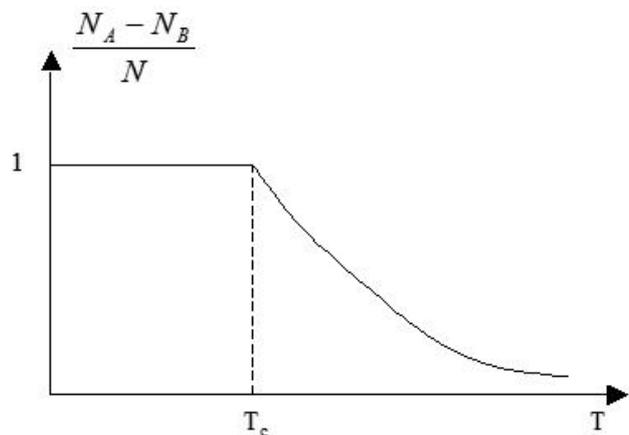


Рис. 1. Кластерообразование в воде

(ЯМР и т.д.) [10], при воздействии сверхслабыми электромагнитными полями СВЧ диапазона, имеет место разрушение химической структуры чистой воды и молекул ДНК, погруженной в воду [11].

Учитывая очевидную принципиальную важность этого эффекта в биологии и медицине, ему было посвящено немало работ (например, [9—15]), однако адекватной количественной модели предложено не было. Теперь же, основываясь на представлениях о таких наноструктурах, как кластеры и клатраты воды, можно выдвинуть физически обоснованную модель.

Рассмотрим воду как кластеро-клатратную структуру. Как надежно установлено [16], элементы такой кластеризованной воды при 18 °С колеблются с частотой $6,79 \cdot 10^9$ Гц (квантовый конфаимент фононов) и при воздействии электромагнитных волн СВЧ диапазона могут эффективно поглощать энергию этой радиации, так что амплитуда колебаний кластера будет возрастать. Из-за взаимодействия через Ван-дер-Вальсовы силы эта энергия возбуждения кластера (нанопосредника) передается на колебания близлежащей водородной связи воды (либо водородной связи, связывающей комплиментарные основания ДНК).

При слабом взаимодействии с нормальными колебаниями атомов в кластере такое состояние с локальной модой будет существовать достаточно долго. Вследствие этого время перехода энергии целиком без размена с одного осциллятора на другой возрастает. Математически такая ситуация описывается системой из двух уравнений:

$$\begin{cases} \ddot{X}_1 + \gamma_1 \dot{X}_1 + \Omega_0^2 X_1 + \lambda X_1^2 = \frac{\beta}{M} X_2 + \frac{F_0}{M} e^{i\omega t} \\ \ddot{X}_2 + \gamma_2 \dot{X}_2 + \omega_0^2 X_2 + \lambda X_2^2 = \frac{\beta}{\mu} X_1 \end{cases} \quad (10)$$

Здесь X_1 и X_2 — координаты первого (кластер) и второго (водородная связь) осцилляторов, Ω_0 — нулевая частота первого осциллятора, ω_0 — нулевая частота второго осциллятора, ω — частота внешнего электромагнитного поля, λ и β — параметры, характеризующие соответственно ангармонизм и силу связи обоих осцилляторов, и μ — масса первого и второго осцилляторов, соответственно, F_0 — амплитуда силы внешнего поля ($M \gg \mu$).

Рассмотрим для простоты случай резонансного взаимодействия между кластером и внешним СВЧ полем ($\Omega_0 = \omega$) и положим $\gamma_1, \gamma_2, \lambda$ равным нулю. Тогда (10) упрощается:

$$\begin{cases} \ddot{X}_1 + m^2 X_1 = a \sin mt \\ \ddot{X}_2 + \omega_0^2 X_2 = \frac{\beta}{\mu} X_1 \end{cases} \quad (11)$$

где $m = \omega = \Omega_0$ и $a = \frac{F_0}{M}$.

Решение системы (11) методом функции Грина дает:

$$X_2 \approx \frac{F_0 \beta}{M m \mu} \left[-\frac{2m}{\omega_0^4} [\cos mt - \cos \omega_0 t] + \frac{1}{\omega_0^3} [\sin mt - \sin \omega_0 t - \omega_0 t \sin mt] \right] \quad (12)$$

На основе (11) подсчитаем время τ^* набора, критическое для разрыва амплитуды колебания X_2^* , полагая ее равной $X_2^* = \sqrt{\frac{2Q}{\omega_0^2 \mu}}$, где Q — энергия диссоциации водородной связи (рис. 2).

При величинах параметров: $\Omega_0 = 6.79 \cdot 10^9$ Гц, $\omega_0 = 5 \cdot 10^{13}$ Гц, $M = 57(m_0 + 2m_H) = 57 \cdot 3 \cdot 10^{-23}$ г = $1.71 \cdot 10^{-21}$ г, $\mu = m_H = 0.167 \cdot 10^{-23}$ г, $Q = 25$ кДж/моль.

Получаем оценку $\tau^* \leq 10^{-8}$ с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные оценки показывают, что модель Изинга является хорошим подходом изучения явления кластерообразования воды. Еще один интересный аспект рассматриваемой задачи (а именно формулы (4)) состоит в том, что если в член μH добавить внешнее поле, зависящее от координаты, то приходим к возможности описания эффекта стимулирования упорядочения молекул воды внешними

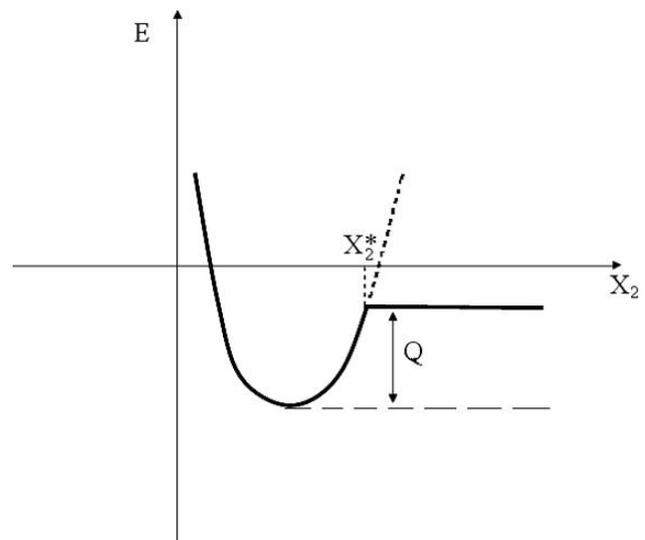


Рис. 2. Потенциальная энергия для быстрого гармонического осциллятора

объектами — границами раздела фаз и посторонними молекулами, например белками).

Отметим, что расчет прямого канала передачи (без поспердника) энергии от СВЧ к водородной связи показывает, что разрыв связи таким путем невозможен, что соответствует не обнаружению микроволнового эффекта для «сухой» ДНК [14].

Таким образом, наноэлементы кластеро-клатратной структуры могут стать причиной ряда наблюдаемых эффектов (например [17]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бернал Дж.* // Успехи химии. 1956. Т. 25. С. 643.
2. *Белая М. Л., Левадный В. Г.* Молекулярная структура воды. М.: Знание, 1987. С. 46.
3. *Наберухин Ю. И.* // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5.
4. *Stanley H. E.* // MRS bulletin. 1999. V. 24. № 5. P. 22.
5. *Зенин С. В.* Дис. на соискание док. биол. наук. ГНЦ «ИМБП», 1999.
6. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. С. 472.
7. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. С. 591.
8. *Оксенгендлер Б. Л., Тураева Н. Н., Иванова Е. К.* // Химическая физика. 2011. Т. 30. № 1. С. 1.
9. *Чукова Ю. П.* Эффекты слабых воздействий, М.: Алес, 2002. С. 426.
10. *Гапочка Л. Д., Гапочка М. Г., Королев А. Ф. и др.* // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 3. Физика. Астрономия. 1994. Т. 35. № 4. С. 71.
11. *Kakita Y., Kashige N., Murata K., et al.* // Microbiol. Immunol. 1995. V. 39. P. 571.
12. *Welt B. A., Tong C. H., Rossen J. L., et al.* // Applied and Environ. Microbiol. 1994. V. 60. P. 482.
13. *Lechowich, R. V., Beuchat L. R., Fox K. J., et al.* // Applied Microbiol., 1969. V. 17. P. 106.
14. *Jeng, D. K. H., Kaczmarek K. A., Woodworth A. G., et al.* // Applied and Environ. Microbiol. 1987. V. 53. P. 2133.
15. *Vela G. R. and J. F. W.,* // Applied and Environ. Microbiol. 1979. V. 37. P. 550.
16. *Buffey I. P., Brown W. B., Gebbie H. A.* // Chem. Phys.Lett. 1988. V. 148. № 4. P. 281.
17. *Ruban I, Voropaeva N., Kazakova R., et al.* // J Alternat. Energy and Ecology. 2009. № 6. P. 82.

Сидоренко Олег Евгеньевич — к.ф.-м.н., старший преподаватель, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Иванова Екатерина Константиновна — аспирант, Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан; e-mail: ivekko@yandex.ru

Оксенгендлер Борис Леонидович — д.ф.-м.н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан; e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Тураева Нигора Назаровна — д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан; e-mail: nturaeva@hotmail.com

Sidorenko Oleg E. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer, Voronezh State University; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Ivanova Ekaterina K. — post graduate student, Institute of Polymer Chemistry and Physics Uzbek Academy of Sciences; e-mail:ivekko@yandex.ru

Oksengendler Boris L. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, leading researcher, Institute of Polymer Chemistry and Physics Uzbek Academy of Sciences; e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru.

Turaeva Nigora N. — grand PhD (physical and mathematical sciences), senior researcher, Institute of Polymer Chemistry and Physics Uzbek Academy of Sciences; e-mail: nturaeva@hotmail.com

УСТОЙЧИВОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА

© 2011 А. Г. Сырков, Л. А. Журенкова, Е. В. Ремзова, В. Ф. Туфрикова

*Санкт-Петербургский государственный горный университет им. Г. В. Плеханова (Технический университет),
В.О., 21 линия, д.2, 199106 Санкт-Петербург, Россия*

Аннотация. Экспериментально обоснована методика получения термо- и химически стойких порошков металлов ($M = Ni, Cu, Fe$) с защитной Si-C-содержащей нанополенкой на поверхности с использованием на первой стадии синтеза паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе органогидридсилоксанов. Жаростойкость синтезированных металлических порошков находится на уровне $0,1—0,4$ мкг/см² (900 °С, 100 ч). Повышение жаростойкости образцов в ряду никель, медь, железо объяснено, исходя из представлений об усилении, по данным РФЭС, гетероатомного химического взаимодействия по схеме $M \rightarrow Si$ в поверхностном слое порошков.

Ключевые слова: металлические порошки, модифицирование поверхности, жаростойкость, твердотельный гидридный синтез металлов.

ВВЕДЕНИЕ

К современным металлическим материалам, используемым при повышенных температурах в различных областях техники, предъявляются достаточно жесткие требования по термохимической стабильности. Например, дисперсно-упрочненные никельхромовые сплавы, применяемые для изготовления лопаток газовых турбин, имеют прирост массы при окислении на воздухе на уровне 0.007 мг/см² при 900 °С за 100 часов. Перспективный путь усиления жаростойкости металлов состоит во введении в их структуру карбида кремния в виде защитных покрытий или армирующих волокон [1]. Однако большинство существующих методов не обеспечивают хорошую адгезию карбида кремния к металлу, воспроизводимость характеристик защитных покрытий и приводят к ухудшению металлических свойств получаемых материалов. Определенными преимуществами обладает твердотельный гидридный синтез металлов, предложенный около 20 лет назад [2] в рамках работ ведущей научной школы Алесковского. Исследования названной школы в области нанотехнологий и наноматериалов признаны сегодня пионерскими [3]. Недостатком разработанных тогда синтезов термостабильных Si-C-содержащих металлических материалов являлось использование

на одной из стадий процесса достаточно токсичных паров метилдихлорсилана (МДХС).

Основная цель проделанной работы — изучение взаимосвязи вида металла и характеристик измеренных РФЭС-спектров образцов с термостабильностью при окислении металлических материалов, полученных с использованием на первой стадии синтеза паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 на основе органогидридсилоксанов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение металлических порошков осуществляли последовательной обработкой исходных твердых хлоридов или оксидов металлов в парах ГКЖ и метаном в условиях твердотельного гидридного синтеза [4]. Синтезированные дисперсные металлические материалы, содержащие в поверхностном слое Si-C-группы, необычайно химически инертны. Прирост массы порошков при их контролируемом высокотемпературном окислении на воздухе (Δm), как видно из табл. 1, составляет $0,1—0,4$ мкг/см², что соответствует окислению 1—2 атомных слоев твердого тела (монослой — около 10^{15} ат/см²). С учетом данных РФЭС можно полагать, что в ходе твердотельного гидридного синтеза формируется достаточно плотная Si-C-

Таблица 1. Структурно-химические характеристики Si-C — содержащих металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза

Образец, способ его получения	$S_{уд.}$, м ² /г	Δm за 100ч при 900 °С на воздухе, мкг/см ²	Ат. отн. в поверхностном слое M/Si (РФЭС)	E_{Si2p} , эВ	Химический сдвиг $M2p_{3/2}$, эВ
NiCl ₂ +ГКЖ+СН ₄	10	0,398	0	104,7	2,5
NiO+ГКЖ+СН ₄	61	0,395	0	105,6	1,4
CuO+ГКЖ+СН ₄	13	0,301	0,9	103,8	2,6
FeO+ГКЖ+СН ₄	2	0,102	1,1	102,5	5,0

содержащая оболочка, связанная с металлом силами химической природы. Эта оболочка, вероятно, и обеспечивает эффективное экранирование и пассивацию металла в процессе взаимодействия с кислородом и влагой при повышенных температурах. В случае восстановления из оксидов металлов образуется карбосилоксановая пленка, при восстановлении из твердого хлорида — кремнийкарбидная защитная пленка на металле [2, 4]. О химическом взаимодействии кремния защитной нанопленки с металлом в поверхностном слое свидетельствует, в частности, закономерное уменьшение энергии связи Si2p от Ni- к Fe-образцам (табл. 1) по мере повышения химического сдвига металла для уровня M2p_{3/2}. Данные РФЭС, по-видимому, отражают усиление гетероатомного взаимодействия по схеме смещения электронной плотности M → Si. В результате железо в поверхностном слое образцов оказывается в наиболее «окисленном» (запассиванном) состоянии по сравнению с медью и никелем, что объясняет химическую инертность Si-C-содержащих образцов на основе железа. Полученные предложенным способом металлические порошки не уступают по своей химической устойчивости аналогичным порошкам, полученным ранее последовательным восстановлением соединений Ni, Cu, Fe парами МДХС и в метане. Образцы порошков, сформированные последовательным восстановлением в парах ГКЖ и в СН₄, по данным электронной микроскопии после диспергирования имеют размер частиц, обладающих субструктурой на уровне нескольких мкм; размер первичных блоков, как правило, имеет порядок 100—200 нм.

Полученные нами Si-C-содержащие металлические порошки, как видно из табл. 2, не уступают по жаростойкости аналогичным порошкам, при

изготовлении которых использован метилдихлорсилан и другие гидридные реагенты, и в 15—70 раз превосходят по жаростойкости никельхромовый сплав. Налицо также превосходство по жаростойкости порошка никеля, полученного стандартным путем восстановления в водороде, а также — карбида кремния, полученного методом CVD (Chemical Vapor Deposition). Таким образом, проведенные испытания показали, что синтезированные методом ТГС Si-C-содержащие металлические порошки обладают очень высокой жаростойкостью и перспективны как компоненты для создания защитных металлокерамических покрытий, используемых для повышения коррозионной стойкости деталей энергетических установок.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Коррозия синтезированных порошков металлов в контролируемой воздушной атмосфере (900 °С, 100 ч) находится на уровне 0,1—0,4 мкг/см²; химическая устойчивость порошков в зависимости от выбранного металла возрастает в последовательности никель, медь, железо, по мере снижения энергии связи электронов Si2p адсорбированного кремния и повышения химического сдвига уровня M2p_{3/2} металла, измеряемых в РФЭ-спектрах образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т. Я., Андреева Т. В., Бортницкая Т. С. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. 224 с.
2. Сырков А. Г. // Non-ferrous Metals. Nanostructured Metals and Materials. 2006. № 4. P. 12—18.
3. Третьяков Ю. Д. // Вестник Российской академии наук. 2007. Т. 77. № 1. С. 3—10.
4. Журенкова Л. А., Сырков А. Г., Пантюшин И. В. и др. // «ФАГРАН-2010»: Материалы конференции. Воронеж: Изд. «Научная книга», 2010. С. 336—339.

Таблица 2. Сопоставление жаростойкости образцов

№ п.п.	Образцы сравнения, способ получения	Жаростойкость при длительном окислении (900 °С, 100 ч), мг/см ²	Жаростойкость в тех же условиях образцов, полученных с использованием ГКЖ вместо метилдихлорсилана*, мг/см
1	NiCl ₂ +SiH ₄	0,0071	
2	NiCl ₂ +SiH ₄ +NH ₃	0,0062	
3	NiCl ₂ +SiH ₄ +TiCl ₄ +NH ₃	0,0013	
4	NiCl ₂ +CH ₃ SiHCl ₂ +NH ₃	0,0005	
5	NiCl ₂ +CH ₃ SiHCl ₂ +H ₂	0,0005	
6	NiCl ₂ +CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	0,0004	3,98·10 ⁻⁴
7	NiO+CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	0,0004	3,95·10 ⁻⁴
8	CuO+CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	0,0003	3,01·10 ⁻⁴
9	FeO+CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	0,0001	1,02·10 ⁻⁴
10	NiCl ₂ +H ₂	0,0302	
11	Дисперсноупрочненный Ni-сплав	0,0074	
12	SiC (CVD)	0,0021	

Примечание: Металлические образцы 1—10, полученные твердотельным гидридным синтезом (без ГКЖ); * — метилдихлорсилан — CH₃SiHCl₂

Сырков Андрей Гордианович — д.т.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (921) 9211004, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Syrkov Andrey G. — grand PhD (technical sciences), professor, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (921) 9211004, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Журенкова Л.А. — студент, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (904) 6403574, e-mail: luska31drum@mail.ru

Zhurenkova L.A. — student, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (904) 6403574, e-mail: luska31drum@mail.ru

Ремзова Е.В. — аспирант, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (904) 6140310, e-mail: wiiitch@mail.ru

Remzova E.V. — post-graduate student, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (904) 6140310, e-mail: wiiitch@mail.ru

Туфрикова В.Ф. — студент, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (911) 0329737, e-mail: tufrikova@gmail.com

Tufrikova V.F. — student, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (911) 0329737, e-mail: tufrikova@gmail.com

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2011 В. А. Тарала

Южный научный центр РАН, пр. Чехова, 41, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

Поступила в редакцию 08.02.2011 г.

Аннотация. Исследованы пленки карбида кремния, синтезированные в реакторах с горячей и холодной стенками методом химического осаждения из парогазовой смеси, содержащей кремнийорганические соединения $((\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3) в водороде. Установлено, что при температурах осаждения в области 900 °С происходит изменение структуры пленки карбида кремния от аморфной до аморфно-кристаллической. При температурах синтеза до 900 °С повышение концентрации водорода в парогазовой смеси ведет к увеличению его концентрации в пленке. Использование дополнительной термической активации парогазовой смеси (реализация процесса в реакторе с горячей стенкой) позволяет снизить температуру синтеза с 950 °С до 700 °С.

Ключевые слова: карбид кремния, тонкие пленки, структура, состав, хлорсодержащие кремнийорганические соединения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для синтеза пленок карбида кремния (SiC) применяют методы химического осаждения из газовой фазы (CVD). В зависимости от температуры процесса синтеза получают монокристаллические, микрокристаллические, поликристаллические, аморфные, гидрогенизированные и полимерные пленки SiC. Согласно работам [1, 2], именно температура синтеза во многом определяет степень кристалличности пленок SiC. Как правило, при температурах более 1300 °С синтезируются монокристаллические пленки, свойства которых зависят от концентрации и вида легирующего компонента, плотности дислокаций и типа кристаллической структуры. В диапазоне температур от 1000 °С до 1300 °С синтезируются микро- и поликристаллические пленки [1], характеризующиеся высокой плотностью дислокаций и более низкой, в сравнении с монокристаллическими пленками, подвижностью носителей заряда. Некристаллические (аморфные, гидрогенизированные и полимерные) пленки карбида кремния синтезируются при низких температурах — до 1000 °С [2].

Несмотря на то, что при низких температурах в основном синтезируется некристаллический SiC, многие ученые продолжают свои исследования с целью определения условий, ведущих к снижению

температуры синтеза кристаллического карбида кремния. Некоторые успехи в данном направлении были достигнуты благодаря использованию в качестве источников компонентов пленки кремнийорганических мономеров, таких как CH_3SiH_3 [3], триметилсилан [4]. Идея использования кремнийорганических мономеров состоит в том, что молекула данного мономера уже содержит одну или несколько связей кремния с углеродом. Как предполагается, это должно уменьшить затраты энергии на образование кристаллической структуры материала.

В данной работе были использованы хлорсодержащие кремнийорганические мономеры (ХКМ). Парогазовая смесь ХКМ в водороде менее взрывоопасна, чем смесь, содержащая силан или другой кремнийорганический мономер. Необходимость проведения данных работ продиктована тем, что при низких температурах можно получать гетероструктуры с четко выраженными границами раздела, с меньшей степенью деформации подложки и предварительно созданной в ней многослойной структурой. Кроме того, решение проблемы низкотемпературного синтеза кристаллических пленок карбида кремния позволит создавать дешевые подложки для SiC-электроники.

Что же касается самих некристаллических материалов, синтезируемых при низких темпера-

турах, то интерес к ним также постоянно растет. Во многом это обусловлено тем, что все физико-химические, механические, оптические и электрические свойства данных пленок являются структурночувствительными. Так, в зависимости от структуры и состава пленки карбида кремния показатель преломления может плавно изменяться в диапазоне от 1,6 до 3,5, оптическая ширина запрещенной зоны — от 1,7 до 4 эВ, удельное сопротивление от 10^{-3} до 10^{14} Ом см, твердость от 0,04 до 20 ГПа. Фактически это означает, что, управляя составом и структурой, можно синтезировать материал с необходимыми уникальными свойствами.

Цель данной работы — установление закономерностей формирования микроструктуры и состава пленок карбида кремния при синтезе их термоактивированными методами химического осаждения из паров различных ХКМ и определение влияния температуры на кристалличность синтезируемого материала пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе синтез образцов карбида кремния осуществлялся при помощи двух экспериментальных установок химического осаждения из газовой фазы: с холодной (рис. 1а) и горячей (рис. 1б) стенкой соответственно.

В качестве источников компонентов пленки использовались хлорсодержащие кремнийорганические мономеры (ХКМ): метилтрихлорсилан (CH_3SiCl_3 — МТХС), диметилдихлорсилан

($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ — ДМХС) и триметилхлорсилан ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ — ТМХС). Пленки карбида кремния синтезировались в диапазоне температур 830—950 °С при пониженных давлениях в реакторах (1—5 мм. рт. ст.) на подложках кремния ориентации (111). В качестве газа-носителя использовался водород.

ИК-спектры пропускания синтезированных пленок получали при помощи ИК-Фурье спектрометра ФСМ-1201. Спектры поглощения рассчитывались по спектрам пропускания. Для исследования фазового состава тонких пленок карбида кремния использовался рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA производства фирмы Thermo.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) получали при возбуждении Ag^+ -лазером, работающим на длине волны 514,5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

ИК-спектроскопия. Хорошо известно, что ИК-спектроскопия является универсальным методом структурно-группового анализа вещества, позволяющим определять его строение и состав в различных агрегатных состояниях. В большинстве случаев ИК-спектр является своего рода «отпечатком пальцев» молекулы (кластера), который отличим от спектров других молекул (кластеров) и служит одним из основных источников информации при расшифровке структур аморфных, полимерных, нано-, микро- и монокристаллических материалов.

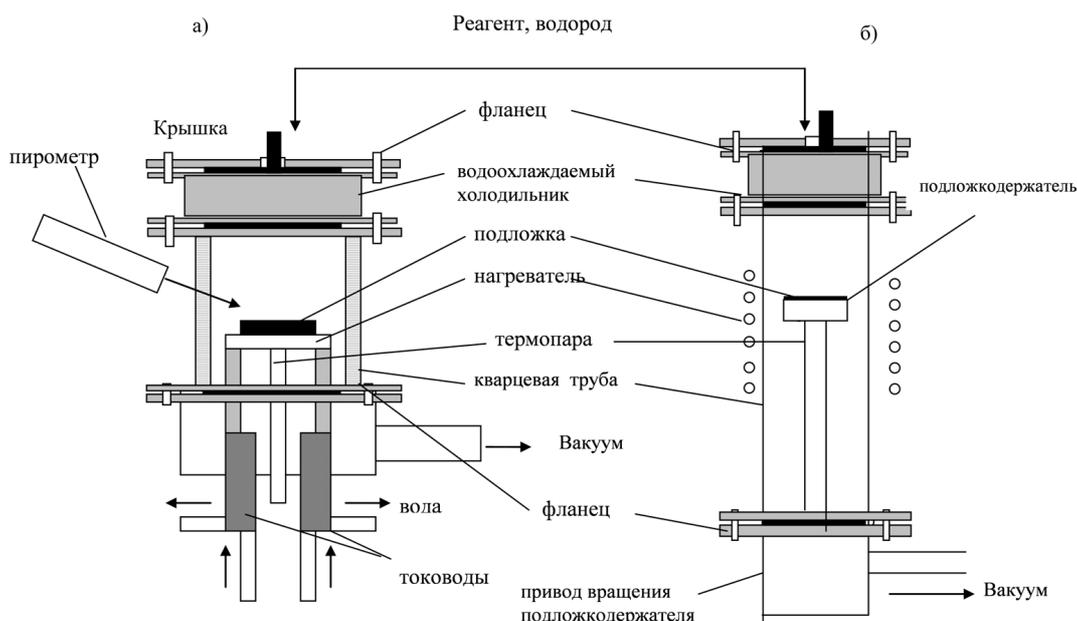


Рис. 1. Принципиальные схемы реакторов, используемых для синтеза образцов: а — реактор с холодными стенками; б — реактор с горячими стенками (с протяженной тепловой зоной)

Отличительной особенностью ИК-спектров поглощения (СП) карбида кремния является присутствие полосы поглощения (ПП) в области $780\text{--}800\text{ см}^{-1}$, которая указывает на наличие Si–C связей. В зависимости от условий синтеза, влияющих на состав и структуру данного материала, в СП иногда проявляются ПП в области $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ (Si–H) и $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ (C–H), характерные для аморфного гидрогенизированного кремния и углерода соответственно. Кроме того, для гидрогенизированных пленок карбида кремния характерно наличие полосы поглощения в области 1000 см^{-1} , которую связывают с присутствием Si–CH_n групп. Появление дополнительных ПП указывает на локальную неоднородность состава и структуры материала, которые, в свою очередь, определяют все физико-химические свойства вещества.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования пленок, синтезированных из паров ХКМ в реакторе с горячими стенками, показали, что все образцы имеют широкие спектры поглощения с

максимумом в области 800 см^{-1} , но различаются по форме спектров (рис. 2).

Различия в СП образцов связаны со структурой матриц синтезированных пленок. Так, пленки, спектры которых представлены на рис. 2а, б, можно классифицировать как аморфные гидрогенизированные, в пользу чего свидетельствует наличие ПП в области 1000 см^{-1} . Между тем широкие спектры поглощения образцов, синтезированных в других условиях, говорят об их аморфной природе (рис. 2в, г).

Необходимо отметить, что условия синтеза карбида кремния оказывают сильное влияние на его спектр поглощения. Пленки SiC, синтезированные при низких температурах (до 900 °C), в условиях высокой скорости расхода водорода, имеют в СП две четко выраженные полосы поглощения в области 800 см^{-1} и 1000 см^{-1} . При повышении температуры синтеза образца интенсивность его поглощения в области 1000 см^{-1} снижается. Данная зависимость хорошо согласуется с результатами ис-

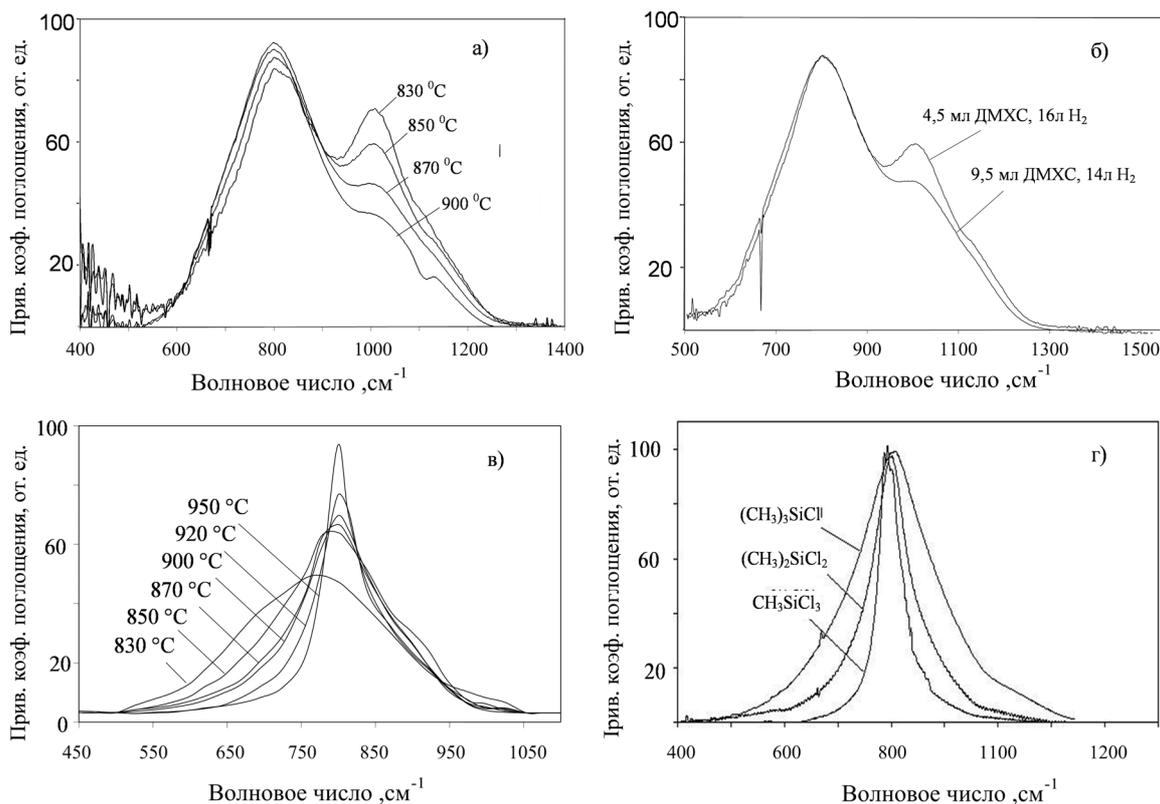


Рис. 2. Типичные спектры поглощения образцов карбида кремния, полученных в данной работе: а — СП образцов, синтезированных в условиях, когда скорость расхода ДМХС и водорода составила 4,5 мл/час и 16 л/час соответственно; б — спектры поглощения образцов карбида кремния, синтезированных при различных скоростях расхода водорода и ХКМ при температуре 850 °C ; в — СП образцов, синтезированных в условиях, когда скорость расхода ТМХС и водорода составила 3 мл/час и 6,5 л/час соответственно; г — СП образцов карбида кремния, синтезированных из различных ХКМ при температуре синтеза 920 °C и скорости расхода ХКМ и водорода 8,5 мл/час и 21 л/час соответственно

следования СП пленок аморфного гидрогенизированного карбида кремния, подвергшихся вакуумному отжигу. Согласно результатам исследования авторов [5], повышение температуры ведет к снижению концентрации связанного водорода и как результат — к уменьшению интенсивности ПП в области 1000 см^{-1} . Снижение интенсивности поглощения в данной области наблюдается и в случае уменьшения скорости расхода водорода или в случае повышения концентрации ХКМ. Как видно из рис. 2 б, интенсивности поглощения SiCH_n группами у образца, выращенного из ДМХС при высокой скорости расхода водорода и низкой концентрации ДМХС, выше, чем у образцов, синтезированных при высокой концентрации ДМХС и низкой скорости расхода водорода. Таким образом, наблюдаемое нами уменьшение интенсивности поглощения в этой области связано с изменением химического состава матрицы аморфного материала.

В условиях низкой скорости расхода водорода и ХКМ, меняется характер влияния температуры синтеза пленки на спектр поглощения. Так, пленки, выращенные из ТМХС в условиях низкой скорости водорода (6,5 л/час) и низкой скорости расхода ХКМ (3 мл/час), демонстрируют монотонное уменьшение ширины СП образца с повышением температуры синтеза. Авторы [6] связывают сужение СП с процессами рекристаллизации аморфной матрицы и изменением ее структуры. Согласно их исследованиям, изменение формы ПП Si–C колебательных групп от гауссовой к лоренцевой обу-

словлено снижением степени аморфизации материала.

При низких температурах синтеза повышение значения отношения C/Si в молекуле ХКМ, используемой в качестве компонентов пленки, также приводит к уширению спектра поглощения синтезированного материала. Как видно из рис. 2 г, при фиксированной температуре синтеза и при фиксированных скоростях расхода водорода и ХКМ, спектр поглощения образца выращенного из ТМХС, шире, чем из ДМХС и МТХС. Данное изменение формы СП может быть связано с образованием близких по структуре, но различных по составу кластеров карбида кремния. В пользу данного предположения говорят результаты моделирования ИК-спектров тетрагональных кластеров состава $\text{Si}_x\text{C}_{35-x}\text{H}_{36}$ полуэмпирическим квантовохимическим методом компьютерной химии РМЗ. Как видно из рис. 3, при замещении части атомов кремния атомами углерода в ИК-спектре кластера появляются дополнительные линии, обусловленные появлением новых разрешенных колебательных энергетических переходов для Si–C групп.

Несмотря на очевидную закономерность в концентрации углерода в пленке и в парогазовой смеси, анализ концентрации углерода по СП образца в принципе не может быть точен. Причиной этого является низкая чувствительность метода ИК-поглощения к кластерам углерода с C–C связями.

Как видно из рис. 4, спектры поглощения образцов, выращенных в реакторе с холодными

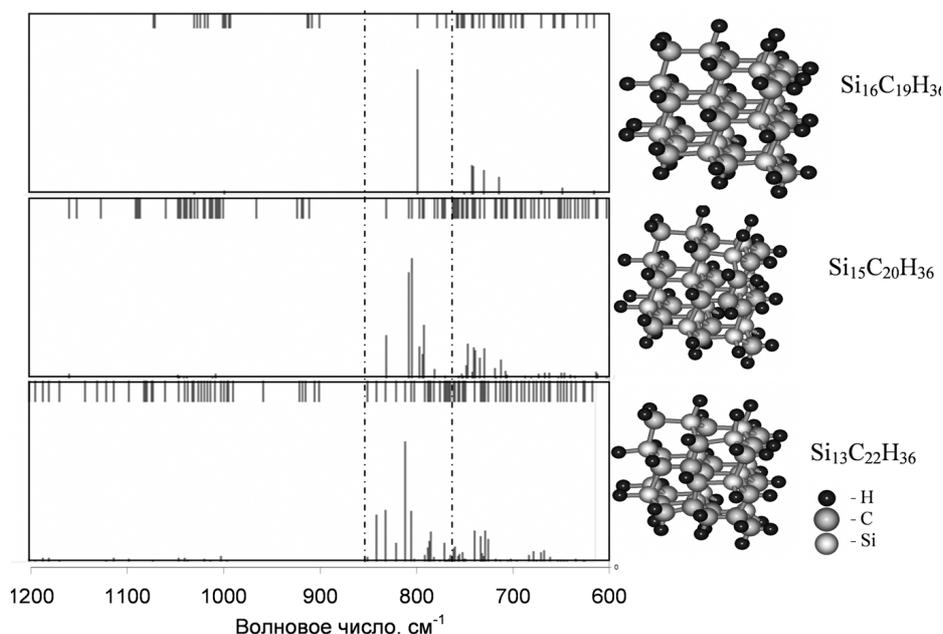


Рис. 3. Результаты моделирования ИК-спектров тетрагональных кластеров состава $\text{Si}_x\text{C}_{35-x}\text{H}_{36}$ (пунктирными линиями очерчен диапазон волновых чисел, в которых проявляются колебания Si–C групп)

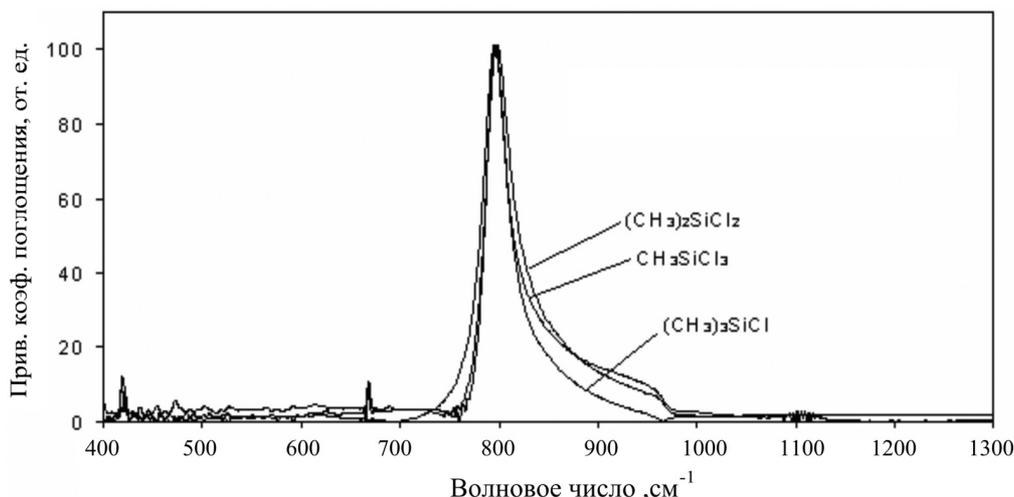


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения образцов, синтезированных в реакторе с холодной стенкой (скорости расхода ХКМ и водорода 3 мл/час и 6,5 л/час соответственно)

стенками (из различных ХКМ при температуре 1150 °С), практически идентичны.

Узкие спектры поглощения с четко выраженной ПП в области 800 см⁻¹ указывают на высокую степень кристалличности кластеров карбида кремния, близкую к стехиометрии. Однако точно утверждать, что синтезированные пленки SiC являются однофазными системами, нельзя, поскольку необходимы дополнительные данные других независимых методов исследования состава и структуры.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. В основе метода комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющего проводить исследование структуры материалов, лежит анализ разрешенных однофотонных процессов преобразования энергии.

При изучении аморфных материалов большой интерес вызывает нарушение правил отбора и наличие разнообразных разрешенных процессов рассеяния. В этом случае с помощью совместного анализа результатов метода КРС и ИК-пропускания можно более детально исследовать микроструктуру материала.

В спектре КРС монокристаллов и эпитаксиальных пленок карбида кремния выделяют две полосы, обусловленные поперечными оптическими (ТО) и продольными оптическими (ЛО) модами. В зависимости от типа внутренней симметрии кристалла и внутреннего напряжения в материале положение ТО моды в спектре КРС перемещается в диапазоне волновых чисел 767,5—797 см⁻¹, а положение ЛО моды — от 960 до 975 см⁻¹ [7]. Интенсивность ТО

и ЛО мод сильно зависит от степени кристалличности материала. В аморфных пленках, содержащих нанокристаллиты карбида кремния, или в аморфизированных ионной имплантацией слоях карбида кремния, комбинационное рассеяние на Si—C связях имеет очень слабую интенсивность или не проявляется совсем [8, 9].

Проведенные исследования образцов карбида кремния, полученных в реакторе с горячими стенками при высокой скорости расхода водорода (16 л/час) и низкой скорости расхода ДМХС (4,5 мл/час), показали (рис. 5), что в спектре КРС образцов, синтезированных при температурах ниже 900 °С, имеется сильная люминесценция, характерная для гидрогенизированного аморфного карбида кремния. Данная особенность спектров КРС хорошо согласуется с результатами исследования образцов методом просвечивающей ИК-спектроскопии (рис. 2а). Что же касается образца, синтезированного при температуре 900 °С, то полоса в спектре КРС в области 1350 см⁻¹ и 1600 см⁻¹ указывает на присутствие в матрице материала кластеров аморфного углерода и графита.

Спектроскопия комбинационного рассеяния — наиболее чувствительный метод для идентификации структуры углеродных кластеров и, в отличие от методов ИК-спектроскопии, дает информацию об электронном состоянии атомов углерода. Для углеродных кластеров в диапазоне волновых чисел 1000—1700 см⁻¹ характерно появление двух пиков (G — 1500—1600 см⁻¹ и D — 1330—1350 см⁻¹), обусловленных C—C связями с sp²-типом гибридизации [10]. Смещение G-пика в область более вы-

соких значений волнового числа указывает на повышение доли атомов углерода с sp^2 -типом гибридизации. Так как G-пик в образце, полученном из ДМХС при 900 °С, имеет максимум при 1600 $см^{-1}$, то можно говорить о присутствии в матрице материала кластеров графита.

Структура кластеров локализованного углерода может изменяться в зависимости от условий синтеза. Так, для образцов карбида кремния, синтезированных из паров ТМХС, с повышением температуры характер комбинационного рассеяния в области волновых чисел 1100—1700 $см^{-1}$ претерпевает монотонное изменение (рис. 6а).

При низких температурах синтеза форма спектра КРС похожа на спектр алмазоподобного угле-

рода (DLC), а при высоких — на спектр графита. Необходимо отметить, что интенсивность рассеяния sp^2 -кластеров углерода в 50 раз выше, чем кластеров с sp^3 -типом гибридизации, в связи с этим идентификация нанокластеров алмаза представляет собой сложную научную задачу, решение которой не всегда однозначно. Между тем авторы работы [10] при помощи электронной микроскопии сверхвысокого разрешения показали следующее. Даже в образцах, в которых G-пик расположен в области 1600 $см^{-1}$, а D-пик — в области 1355 $см^{-1}$, но при этом D-пик более интенсивен, чем G-пик, в матрице материала локализованный углерод может быть представлен в виде нанокластеров алмаза с размерами 3—10 нм.

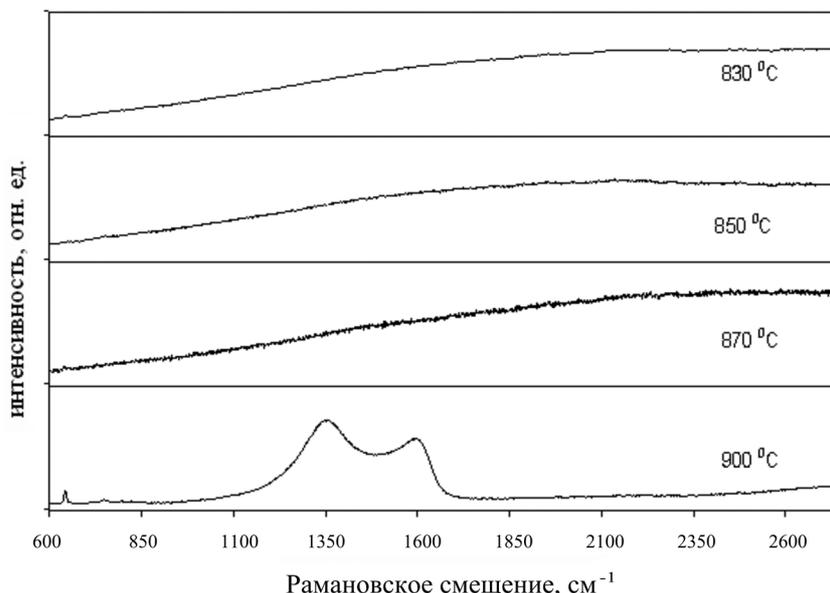


Рис. 5. Спектры КРС образцов карбида кремния, синтезированных из паров ДМХС в реакторе с горячими стенками

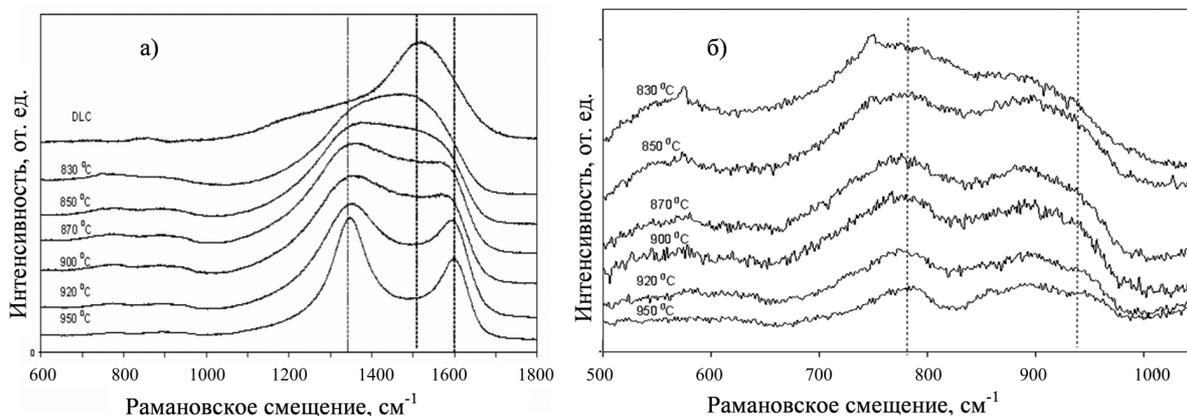


Рис. 6. Спектры КРС образцов карбида кремния, синтезированных на подложках лейкосапфира из паров ТМХС в реакторе с горячими стенками: а — весь спектр КРС; б — увеличенная часть спектра КРС в области рассеяния на связях Si–C

Низкая интенсивность ТО и LO пиков в спектрах КРС в образцах, синтезированных на подложках сапфира (рис. 5б), по нашему мнению, связана с отсутствием ориентации у сверхмалых кластеров 3C-SiC. Для нанокристаллического карбида кремния с размерами кристаллитов до 100 нм комбинационное рассеяние на Si-C связях имеет такую же низкую интенсивность, как и для аморфных матриц.

В случае, если синтез пленок проводился на подложках кремния при температуре 1150 °С, интенсивности ТО и LO полос резко увеличиваются, а ширина их уменьшается. Как видно из рис. 7, независимо от выбора типа ХКМ, в спектре КРС четко видны две полосы в области 792 см⁻¹ и 967 см⁻¹, что указывает на высокую степень кристалличности пленок SiC.

Между тем при увеличении соотношения C/Si в молекуле ХКМ концентрация кластеров локализованного углерода повышается. Если у образца карбида кремния, синтезированного из паров МТХС, в спектре КРС интенсивности характеристических полос в области 1300—1600 см⁻¹, связанных с присутствием избыточного углерода, малы, то в образце, полученном из паров ТМХС, они четко выражены. Данная особенность спектров КРС трех различных образцов показывает, что при фиксированных условиях синтеза повышение отношения C/Si в молекуле ХКМ ведет к увеличению концентрации кластеров углерода в матрице пленки.

Таким образом, на основании проведенных исследований методом КРС можно утверждать, что в матрице материала, синтезированного из паров кремнийорганических мономеров, присутствуют локализованные кластеры углерода с *sp*²- и *sp*³-типом гибридизации.

Рентгенофазовый анализ. Применение метода рентгенофазового анализа для исследования структуры материала позволяет получить наиболее полную информацию о степени кристалличности материала.

Как правило, на рентгенограммах кристаллических пленок карбида кремния, синтезированных на подложках кремния с ориентацией (111), присутствует четко выраженный рефлекс в области углов 2θ, равных 35,7 градусов, который приписывают кристаллографической плоскости (111) кубической модификации 3C-SiC [11].

Проведенные исследования образцов карбида кремния, синтезированных в данной работе, показали следующее. У всех образцов, выращенных при высоких скоростях расхода водорода и ХКМ, на рентгенограммах отсутствовали рефлексы, характерные для карбида кремния. Данное обстоятельство указывает на то, что образцы, выращенные в условиях высоких скоростей расхода ХКМ и водорода, являются аморфными, что подтверждается результатами методов ИК- и КРС.

В то же время в пленках, синтезированных в условиях низкой скорости расхода водорода (6,5 мл/час) и низкой скорости расхода ХКМ

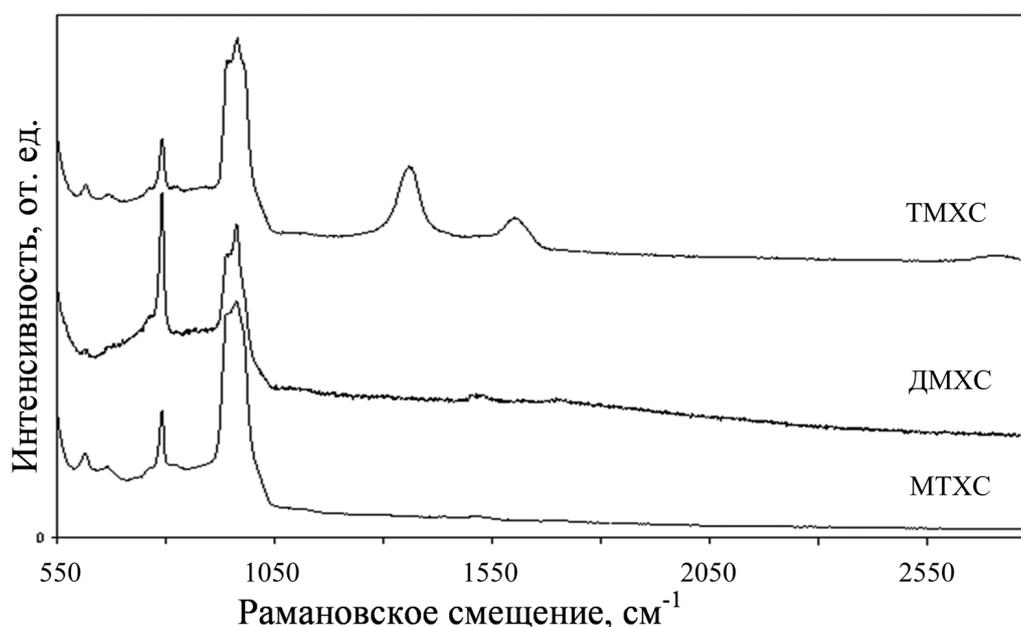


Рис. 7. Спектры КРС образцов карбида кремния, синтезированных на подложках кремния из паров различных ХКМ в реакторе с холодными стенками (скорость расхода ХКМ и водорода 3 мл/час и 6,5 л/час)

(3 мл/час), на рентгенограммах присутствовали четко выраженные рефлексы. На рис. 8 представлены результаты рентгенофазового анализа пленок карбида кремния, синтезированных из паров ТМХС. Во всех представленных образцах имеется рефлекс в области углов 2Θ , равных $35,7^\circ$, характерных для 3С–SiC.

Как видно из рис. 8, повышение температуры синтеза благоприятно влияет на степень кристалличности материала, что также хорошо согласуется с результатами ИК спектроскопических исследований (рис. 2в).

Кроме того, результаты, представленные на рис. 8, подтверждают утверждение о том, что для синтеза монокристаллических пленок карбида кремния необходимо осуществление процесса при высоких температурах.

Действительно, проведенные исследования образцов карбида кремния, синтезированных в реакторе с холодными стенками при температуре 1150°C , показывают (рис. 9), что в диапазоне углов 2Θ $32\text{—}80$ градусов на рентгенограмме видны три четко выраженных рефлекса. Положение максимума основного рефлекса во всех трех образцах в пределах ошибки измерения не зависит от типа источника компонентов пленки и составляет $35,7 \pm 0,02$ градуса. Ширина данного рефлекса на полувысоте также слабо зависит от типа ХКМ и составляет для всех образцов $0,3 \pm 0,04$ градуса.

Факт появления нескольких рефлексов указывает на высокую степень кристалличности образцов карбида кремния, синтезированных в реакторе

с холодными стенками. Однако, учитывая тот факт, что разница в периодах решетки кремния и карбида кремния составляет порядка 20 %, образцы, выращенные на кремнии, являются текстурированными гетероэпитаксиальными пленками 3С–SiC.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно утверждать, что при высоких температурах синтеза степень кристалличности пленок SiC повышается независимо от выбора источника компонентов пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, структура синтезированной пленки связана с механизмом ее образования и с процессом адсорбции частиц на активных центрах растущего слоя как одной из его стадий. Так, в случае реализации процесса синтеза в реакторе с горячими стенками при повышении скорости расхода ХКМ в газовой фазе увеличивается число активных частиц, способных при адсорбции вступить в химическое взаимодействие. Данное обстоятельство ведет к повышению вероятности спонтанного зарождения новых кластеров. В технологии эпитаксиальных пленок спонтанное зарождение новой фазы приводит к росту поликристаллических осадков. В данном же процессе формируется материал, содержащий большое количество всевозможных кластеров переменного состава, что подтверждается наличием широких спектров ИК-поглощения у образцов и отсутствием рефлексов на рентгенограммах. При повышении скорости расхода водорода (в условиях низких температур) снижается скорость

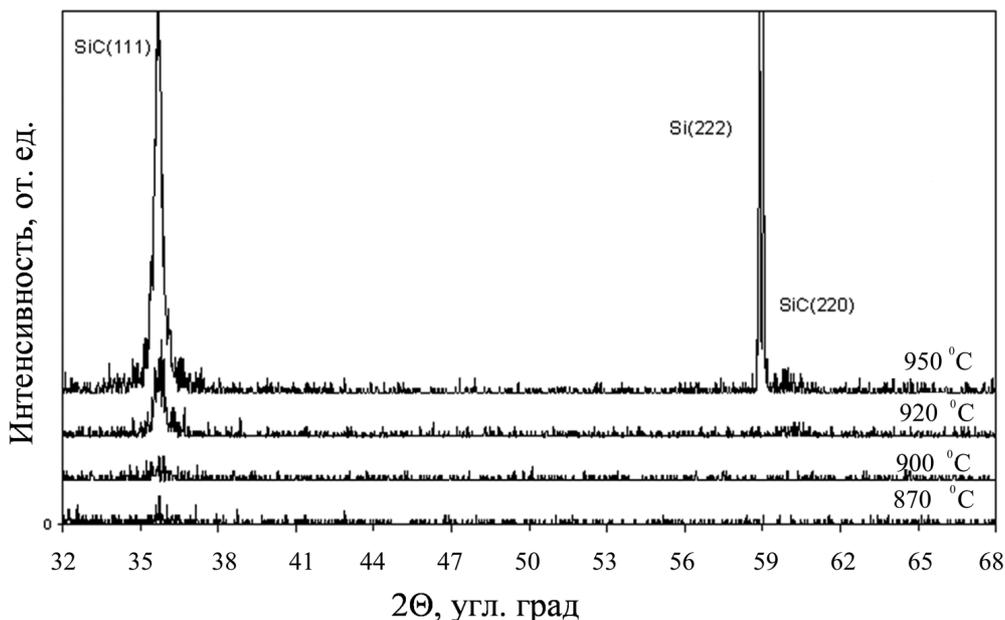


Рис. 8. Рентгенограммы образцов карбида кремния, синтезированных из паров ТМХС

его десорбции с поверхности растущего материала, в результате чего увеличивается его концентрация в матрице. Пленки, полученные в данных условиях, являются аморфными гидрогенизированными, имеют широкие спектры поглощения в диапазоне волновых чисел $500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ и полосу поглощения в области 1000 см^{-1} . Их отличает сильная люминесценция в спектрах КРС и отсутствие рефлексов на рентгенограммах. Между тем уменьшение скорости расхода водорода и ХКМ ведет к снижению степени амортизации матрицы материала, что подтверждается результатами рентгенофазовых исследований образцов, выращенных из ТМХС (рис. 8).

Совершенно очевидным представляется влияние температуры процесса синтеза на структуру матрицы карбида кремния. При повышении температуры увеличивается длина диффузионного пробега адсорбированных на поверхности пленки частиц, в результате чего формируется материал с меньшей внутренней энергией. Кроме того, снижение внутренней энергии в материале происходит в результате процессов рекристаллизации матрицы карбида кремния. С термодинамической точки зрения аморфный материал является крайне неравновесной системой. С повышением температуры подложки увеличивается скорость гомогенных реакций, протекающих в матрице материала, что ведет к образованию нано- и микрокристаллических кластеров кремния, карбида кремния, графита

и алмаза. Образование данных кластеров способствует снижению внутренней энергии, однако вследствие различной химической природы структурных составляющих переход из аморфного в нано- или микрокристаллическое состояние не всегда можно точно определить. Так, согласно данным исследования методом КРС образцов карбида кремния, синтезированных из паров ДМХС при высоких скоростях расхода водорода, переход от аморфной гидрогенизированной структуры карбида кремния в аморфно-кристаллическое состояние с четко выраженными нанокристаллитами графита происходит при температурах в области $900\text{ }^\circ\text{C}$. В то же время при синтезе образцов SiC из паров ТМХС в условиях низкой скорости расхода водорода изменение структуры материала происходит иначе. При низких температурах все структурные составляющие матрицы материала находятся в аморфном состоянии, повышение температуры приводит к монотонному изменению структуры от аморфного к аморфно-кристаллическому состоянию. В пользу этого свидетельствуют данные исследования образцов методом рентгеновской дифракции (рис. 9). Данное обстоятельство позволяет предположить, что на характер структурных превращений кроме температуры влияет и состав матрицы синтезируемого материала.

В то же время в случае реализации процесса осаждения в реакторе с холодными стенками вероятность протекания реакций синтеза пленки лимити-

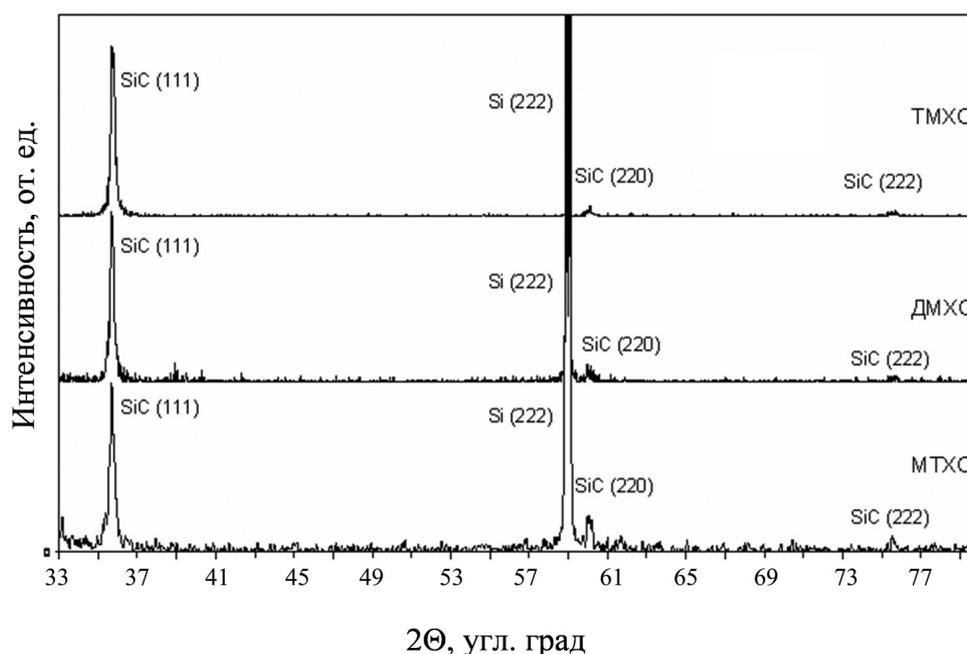


Рис. 9. Рентгенограммы образцов тонких пленок карбида кремния, синтезированных из паров ТМХС, ДМХС, МТХС в реакторе с холодными стенками

тируется концентрацией активных центров ее поверхности. В результате этого формируются пленки с большей степенью кристалличности. Сам факт существования узкого спектра ИК-поглощения, четких полос в спектре КРС, а также четких рефлексов на рентгенограммах у образцов, синтезированных в реакторе с холодными стенками, свидетельствует о наличии в таких пленках большой доли хорошо сформированных нано- и микрокристаллических структурных составляющих (кластеров) кубической модификации карбида кремния. Следовательно, на состав и структуру пленок, синтезируемых термоактивированными методами газо-химического осаждения, влияние оказывает и способ термической активации, и, в частности, наличие или отсутствие дополнительной активации парогазовой смеси.

Достоинством дополнительной термической активации парогазовой смеси является тот факт, что температура синтеза материала может быть снижена. Если при использовании реактора с холодными стенками минимальная температура, при которой наблюдался рост пленки, составляла порядка 950 °С, то в случае реализации процесса в реакторе с горячими стенками минимальная температура синтеза была около 700 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлены следующие закономерности:

— повышение температуры, независимо от выбора типа ХКМ в качестве источника компонентов пленки, ведет к повышению степени кристалличности карбида кремния;

— повышение скорости расхода ХКМ при синтезе тонкой пленки приводит к снижению ее кристалличности;

— при низких температурах синтеза концентрация связанного в матрице материала водорода зависит от скорости его расхода;

— увеличение соотношения C/Si в молекулах ХКМ, используемых в качестве источников компо-

нентов пленки, приводит к повышению концентрации локализованных кластеров углерода;

— повышение температуры синтеза оказывает влияние на структуру кластеров аморфного углерода. При повышении температуры происходит монотонный переход в структуре кластеров углерода от алмазоподобной к графитоподобной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Атажанов Ш. П., Атажанова Л. В.* // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. III Международная конференция. Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. С. 212—216.

2. *Синельников Б. М., Тарала В. А., Саутиев А. Б. и др.* // Вестник Северо-Кавказского технического университета. 2007. Т. 10. № 1. С. 13—15.

3. *Ikoma Y., Endo T., Tada T., et al.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 265—268.

4. *Carreno M. N. P., Pereyra I.* // Superficies y Vacio. 1999. V. 9. P. 119—122.

5. *Васин А. В., Русавский А. В., Лысенко В. С. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. Вып. 5. С. 602—607.

6. *Pereyra I., Villacorta C. A., Carreno M. N. P.* // Brazilian Journal of Physics. 2000. V. 30. № 3. P. 533—540.

7. *Harima Hiroshi, Hosoda Toru, Nakashima Shin-ichi.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 603—606.

8. *Feng Z. C., Chua S. J., Shen Z. X., et al.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 660—662.

9. *Mestres N., Aisina F., Campos F. J., et al.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 663—666.

10. *Casiraghi C., Piazza F., Ferrari A. C., et al.* // Diamond & Related Materials. 2005. V. 14. P. 1098—1102.

11. *Chen J., Stecki A. J., Loboda M. J.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 273—276.

Тарала Виталий Алексеевич — к.х.н., с.н.с., Южный научный центр РАН; тел.: (8652) 944172, e-mail: Vitaly-tarala@yandex.ru

Tarala Vitaly A. — PhD (chemistry sciences), senior scientific employee, South Scientific Center RAS; tel.: (8652) 944172, e-mail: Vitaly-tarala@yandex.ru

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ВАНАДИЯ НА КРЕМНИИ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2011 Е. А. Тугов¹, Д. А. Виниченко², Е. Е. Тугов³, Х. И. Аль-Кафаджи¹,
Н. А. Румянцева¹, В. П. Зломанов²

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

² Московский государственный университет, Ленинские горы 1, стр. 3, 119991 Москва, Россия

³ ОАО «Концерн «Созвездие», Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 13.01.2011 г.

Аннотация. Высокоупорядоченные пленки оксидов ванадия с металлическим и полупроводниковым характером проводимости на подложках монокристаллического кремния с термическим слоем диоксида кремния и без него синтезированы золь-гель методом из растворов триэтоксиванадила $\text{VO}(\text{OEt})_3$ в новом растворителе — метилцеллозоле $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Измерены высокочастотные вольт-фарадные характеристики полученных МОП структур. Исследовано влияние освещения на их электрическую емкость.

Ключевые слова: пленки оксидов ванадия, золь-гель метод, фазообразование, вольт-фарадные характеристики, фотоемкостный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовый переход первого рода металл — полупроводник в соединениях d- и f-металлов, главным образом оксидов, интенсивно исследуется около сорока лет в связи с разнообразными возможностями его практических применений [1—3]. В системе ванадий-кислород насчитывается по разным источникам до двадцати соединений, начиная с субоксида V_9O и до высшего оксида V_2O_5 . Некоторые из них (в частности, V_2O_3 и VO_2) обладают ярко выраженным фазовым переходом, реализованным в коммерческих приборах, а также фактически являются модельными материалами для изучения этого явления. В то же время, в тонкопленочных материалах фазовый переход металл-полупроводник имеет ряд специфических особенностей [4].

Свойства тонких пленок могут существенно отличаться от свойств массивного материала. При уменьшении характеристического параметра объекта (размера кристаллита, толщины пленки) до значений, сравнимых с расстоянием туннелирования для электронов, экспериментально наблюдаются структурные аномалии и изменения фазового состояния. Возрастающий вклад поверхностной энергии делает термодинамически возможным и

даже выгодным образование фаз с более высокой симметрией при более низких температурах и давлениях. В зависимости от метода получения металлоксидной пленки и последующих воздействий и обработок возможно формирование различных полиморфных модификаций таких оксидов, а также управление концентрацией и преобладающим типом дефектов в них.

Одним из распространенных и технологически гибких методов формирования пленок оксидов переходных металлов (ОПМ) является золь-гель процесс. К сожалению, научные основы золь-гель методов синтеза пленок оксидов ванадия разработаны недостаточно. Число растворителей ограничено метиловым, этиловым и изоамиловым спиртами, которые трудно очистить от следов влаги. В качестве исходных веществ в основном используют алкоголяты металлов, которые токсичны и легко гидролизуются в присутствии следовых количеств воды.

Эти особенности приводят к неустойчивости золь-гелей и коагуляции, неоднородности получающихся пленок, нарушению экологии окружающей среды. Не определены температурные, концентрационные, временные условия управления процессами золь-гель с последующим превращением

гелей в пленки с заданными составом, структурой и соответственно электрофизическими свойствами. Степень проявления уникальных свойств ОПМ существенным образом определяется условиями их синтеза. Преимущества золь-гель метода заключаются в возможности точного контроля стехиометрии на начальном этапе формирования пленок.

Целью наших исследований было изучение фазо- и дефектообразования в пленках оксидов ванадия при их формировании золь-гель методом на подложках из монокристаллического кремния с собственным оксидным слоем и без него и исследование электрофизических характеристик полученных МОП структур.

МЕТОДИКА

Пленки оксидов ванадия синтезировали из 0,5 М раствора триэтоксиванадила $\text{VO}(\text{OEt})_3$ в метилцеллозольве $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, нанося его методом центрифугирования на подложку. Порцию раствора 0,7 мл накапывали на подложку на центрифуге, затем включали ее на 15 секунд на скорости 3000 об/мин. При этом происходил гидролиз этоксида ванадила, и образовывался слой аморфных оксо- и гидроксополимеров.

После этого образец подвергали ИК-сушке в течение 7 минут при 190 °С для испарения избытка растворителя (пленки после этого остаются рентгеноаморфными). Затем образец отжигали в муфельной печи на воздухе при 500 °С для образования пентаоксида ванадия. Такой цикл повторяли 7 раз. Были получены однородные пленки (микроструктуру изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL-6380LV) с хорошей адгезией толщиной до 10 микрон на кремнии (100) со слоем диоксида кремния и на кремнии без оксидного слоя. Далее проводили восстановительный отжиг в токе смеси 5 % H_2 + 95 % Ar при 450 °С (10, 20 и 30 минут).

Фазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4,0 с использованием фокусировки по Брэггу-Брентано при отфильтрованном K_α -излучении кобальта со средне-взвешенной длиной волны $\lambda = 0,179021$ нм при режиме трубки 30 кВ, 20 мА.

Прямые методы изучения структурно-фазовых характеристик металлоксидных пленок, к которым относится, прежде всего, дифракция рентгеновских лучей, могут быть дополнены измерением вольт-фарадных характеристик гетероструктуры Si/ MeO_x . По отношению к кремнию широкозонные (> 3 эВ)

металлоксидные полупроводники, толщина которых, как правило, не превышает дебаевской длины экранирования, проявляют себя как диэлектрики, и высокочастотные вольт-фарадные характеристики (ВЧ ВФХ) имеют типичный для структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) вид [5].

Метод ВЧ ВФХ, в отличие от рентгеноструктурных исследований, может быть применен для изучения параметров оксидов в аморфном состоянии, обладает большей локальностью анализа, дает наглядную информацию об электронных состояниях на межфазной границе кремний/оксид.

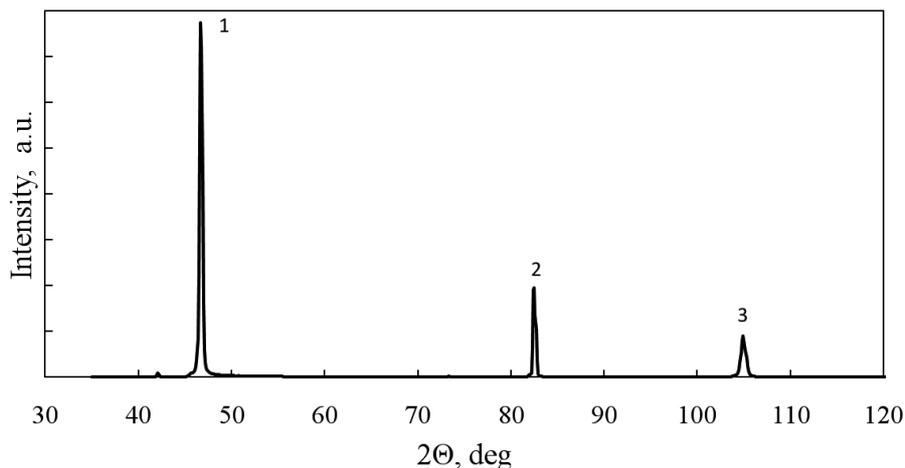
Электрофизические характеристики МОП структур $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{Si}$ и $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ изучали методами C-V характеристик на частоте 1 МГц и импедансной спектроскопии в диапазоне частот 12 Гц — 100 кГц. Толщина диоксида кремния составляла 1 мкм. Нанесение металлических контактов (Ag) площадью 1 мм² не включало термического воздействия на образцы. Для освещения структур использовали белый свет с удельной мощностью 0,01 Вт/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановительный отжиг пленок высшего оксида ванадия на кремнии в течение 10 и 20 минут приводил к формированию высокоориентированных слоев (рис. 1) с металлическим характером проводимости, образующих с кремнием структуру типа диода Шоттки. Идентифицировать полученную фазу не удалось.

Увеличение длительности отжига до 30 минут привело к появлению на дифрактограмме рефлексов фаз оксидов VO_2 , V_2O_5 и V_6O_{13} с полупроводниковым характером проводимости. Вольт-фарадные характеристики такой структуры $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{Si}$ имеют вид, типичный для МДП структур (рис. 2), где в роли диэлектрика выступает широкозонный оксидный полупроводник, низкую плотность поверхностных состояний на границе кремний — оксид и небольшой отрицательный поверхностный заряд. Влияние освещения сказывается в увеличении скорости генерации неосновных носителей заряда в кремнии, что приводит к образованию инверсионного слоя и насыщению емкости при отрицательном смещении, а неравновесное обеднение наступает при более высоких напряжениях [6].

Подобное поведение кремниевых МОП структур с несобственным оксидным слоем является достаточно типичным [7]. Отметим отсутствие особенностей в энергетическом спектре плотности поверхностных состояний на гетерогранице крем-



№ рефлекса	Угол, град.	Относит. интенс.	<i>d</i> , нм	Фаза
1	46,700	100	0,22584	VO _x
2	82,500	25,17	0,13576	c-Si
3	104,900	11,65	0,11290	VO _x

Рис. 1. Дифрактограмма пленки оксида ванадия на кремнии после восстановительного отжига в течение 20 минут

ний — оксид ванадия, которые могут наблюдаться для структур с анион-дефицитным оксидным слоем [5, 8].

Большой коэффициент перекрытия емкости, высокая крутизна и низкое пороговое напряжение переключения из режима обогащения в режим инверсии делают эту структуру перспективной для изготовления варикапов.

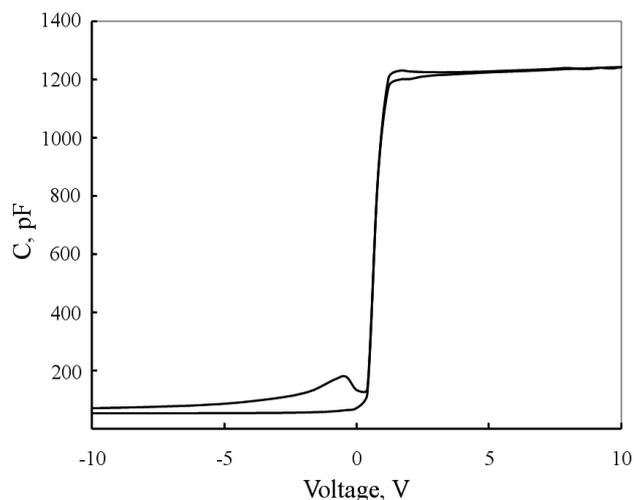
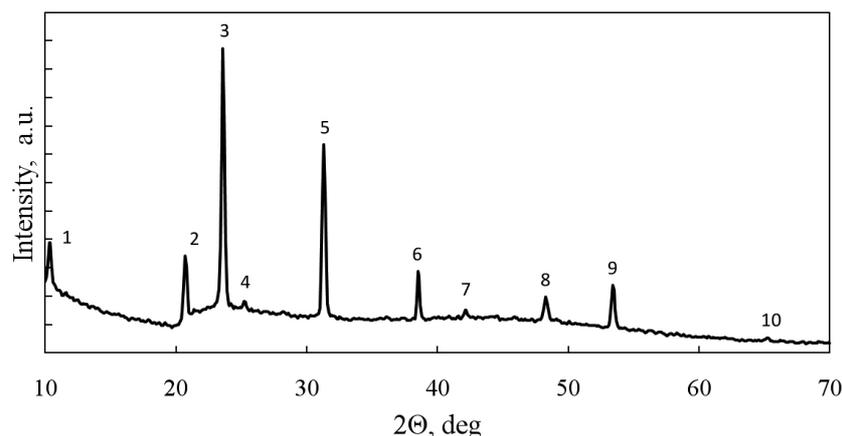


Рис. 2. ВЧ ВФХ структуры Ag/VO_x/Si с пленкой оксида ванадия после восстановительного отжига в течение 30 мин (смесь фаз VO₂, V₂O₅ и V₆O₁₃) без освещения (нижняя кривая) и при освещении белым светом с удельной мощностью 0,01 Вт/см² (верхняя кривая)

В выбранных режимах формирования пленок на кремнии со слоем SiO₂ по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 3) возможно получение двухфазного оксидного слоя (моноклинного V₆O₁₃ и орторомбического V₂O₅), причем для фазы V₆O₁₃ наблюдаются только рефлексы от плоскостей с индексами (00*l*).

Оксид V₂O₅ — полупроводник с шириной запрещенной зоны около 2,5 эВ, а V₆O₁₃ при комнатной температуре должен иметь металлический характер проводимости, что, однако, в электрофизических характеристиках пленок не проявляется. При нагреве структуры до 200 °С на воздухе в течение одного часа не наблюдалось изменения оптического отражения в видимом диапазоне спектра, что косвенно свидетельствует об отсутствии фазового перехода в этом интервале температур. Отметим как существенный момент, что при этом не произошло изменений в картине дифракции рентгеновских лучей от данного образца, что свидетельствует о его устойчивости к окислению атмосферным кислородом.

Высокочастотные вольт-фарадные характеристики структуры Ag/VO_x/SiO₂/Si (рис. 4) имеют более сложный вид, так как в ней два полупроводниковых слоя (оксид ванадия и кремний) разделены диэлектриком (диоксидом кремния), и приложение внешнего смещения изменяет область



№ рефлекса	Угол, град.	Относит. интенс.	<i>d</i> , нм	Фаза	(<i>hkl</i>)
1	10,300	12,94	0,99718	V ₆ O ₁₃	(001)
2	20,700	25,32	0,49822	V ₆ O ₁₃	(002)
3	23,600	100,00	0,43771	V ₂ O ₅	(001)
4	25,200	9,07	0,41033	V ₂ O ₅	(101)
5	31,300	65,41	0,33182	V ₆ O ₁₃	(003)
6	38,500	19,97	0,27150	c-Si	
7	42,100	6,11	0,24921	V ₆ O ₁₃	(004)
8	48,300	10,85	0,21878	V ₂ O ₅	(002)
9	53,400	15,33	0,19921	V ₆ O ₁₃	(005)
10	65,200	1,02	0,16614	V ₆ O ₁₃	(006)

Рис. 3. Дифрактограмма пленки оксида ванадия на диоксиде кремния после восстановительного отжига в течение 20 мин

пространственного заряда в обоих полупроводниках. Для структуры Ag/VO_x/SiO₂/Si наблюдается фотодиэлектрический эффект [9] — освещение вызывает быстрое и обратимое увеличение электрической емкости, что может быть использовано при разработке фотоварикапов. Максимальное изменение тангенса угла диэлектрических потерь структуры соответствует частоте тестирующего сигнала 100 Гц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На подложках монокристаллического кремния с термическим слоем диоксида кремния и без него из растворов триэтоксиванадила в новом растворителе — метилцеллозолье CH₃OCH₂CH₂OH золь-гель методом синтезированы высокоупорядоченные пленки оксидов ванадия (эпитаксиальные с металлическим характером проводимости и

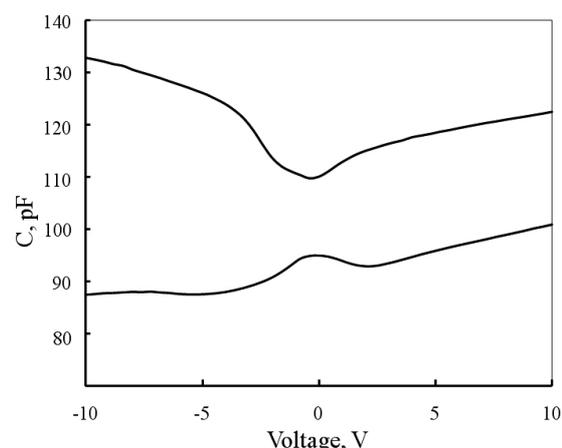


Рис. 4. ВЧ ВФХ структуры Ag/VO_x/SiO₂/Si с пленкой оксида ванадия после восстановительного отжига в течение 20 минут (смесь фаз V₂O₅ и V₆O₁₃) без освещения (нижняя кривая) и при освещении белым светом с удельной мощностью 0,01 Вт/см² (верхняя кривая)

текстурированные с полупроводниковым). Вольт-фарадные характеристики полученных МОП структур свидетельствуют об их перспективности для создания варикапов и фотоварикапов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл — полупроводник и его применение. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. 183 с.
2. Мотт Н. Ф. Переходы металл — изолятор. М.: Наука, 1979. 344 с.
3. Maekawa S., Tohyama T., Barnes S. E., et al. Physics of Transition Metal Oxides. Series: Springer Series in Solid-State Sciences, 2004. V. 144. 337 p.

4. Pergament A. L., Velichko A. A., Berezina O. Ya., et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. № 42. P. 422—424.

5. Тутов Е. А., Рябцев С. В., Тутов Е. Е. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 65—68.

6. Ковтонюк Н. Ф., Сальников Е. Н. Фоточувствительные МДП-приборы для преобразования изображений. М.: Радио и связь, 1990. 160 с.

7. Tutov E. A., Baev A. A., Ryabtsev S. V., et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 296. P. 184—187.

8. Tutov E. A., Baev A. A. // Applied Surface Science. 1995. V. 90. P. 303—308.

9. Роках А. Г. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и диэлектриках. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1984. 158 с.

Тутов Евгений Анатольевич — д.х.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208363, e-mail: tutov_ea@mail.ru

Виниченко Дмитрий Александрович — студент химического факультета, Московский государственный университет

Тутов Евгений Евгеньевич — к.ф.-м.н., с.н.с., ОАО «Концерн «Созвездие», Воронеж

Аль-Кхафаджи Хусам Имад — магистрант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Румянцева Нина Анатольевна — ведущий инженер кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Зломанов Владимир Павлович — д.х.н., профессор химического факультета, Московский государственный университет

Tutov Evgenie A. — grand PhD (chemistry sciences), associated professor of solid state physics and nanostuctures chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208363, e-mail: tutov_ea@mail.ru

Vinichenko Dmitry A. — student, Moscow State University

Tutov Evgenie E. — PhD, senior scientific employee, «Concern «Sozvezdie», Voronezh

Al-Khafaji H.I. — master student of solid state physics and nanostuctures chair, Voronezh State University

Rumyantseva Nina A. — leading engineer of solid state physics and nanostuctures chair, Voronezh State University

Zlomanov Vladimir P. — grand PhD (chemistry sciences), professor, Moscow State University

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТУННЕЛЬНО-РЕЗОНАНСНЫХ СТРУКТУРАХ

© 2011 В. В. Филиппов¹, А. А. Заворотный¹, Е. Н. Бормонтов²

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

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

Поступила в редакцию 20.07.2011 г.

Аннотация. Выполнена оценка смещений уровней энергетического спектра в прямоугольной квантовой яме с дополнительным провалом, служащая основой при расчетах контрастности вольт-амперных характеристик туннельно-резонансных структур. Показано, что смещения положений основного и первого возбужденного уровней качественно определяются рельефом и глубиной квантовой ямы.

Ключевые слова: квантовая яма, волновая функция, уравнение Шредингера, туннельно-резонансный диод.

ВВЕДЕНИЕ

В современной полупроводниковой микро- и наноэлектронике широкое применение получили слоистые структуры с переменным составом или непостоянным профилем легирования [1—2]. Особые структуры пониженной размерности позволяют создавать приборы качественно нового уровня [3]. Как правило, для объяснения свойств и режимов работы указанного типа полупроводниковых приборов необходимо прибегать к квантовомеханическому описанию моделей устройств [4, 5].

Одним из перспективных приборов наноэлектроники является резонансно-туннельный диод (РТД). Для создания нового поколения РТД и гетеролазеров с отдельным электронным и оптическим ограничением [6, 7] применяются структуры с прямоугольными квантовыми ямами, в центре которых имеется дополнительный провал (рис. 1). Благодаря энергетическому провалу возникают новые возможности для управления положением квантовых уровней в широкой основной части ямы. В литературе отсутствует достаточно полное теор-

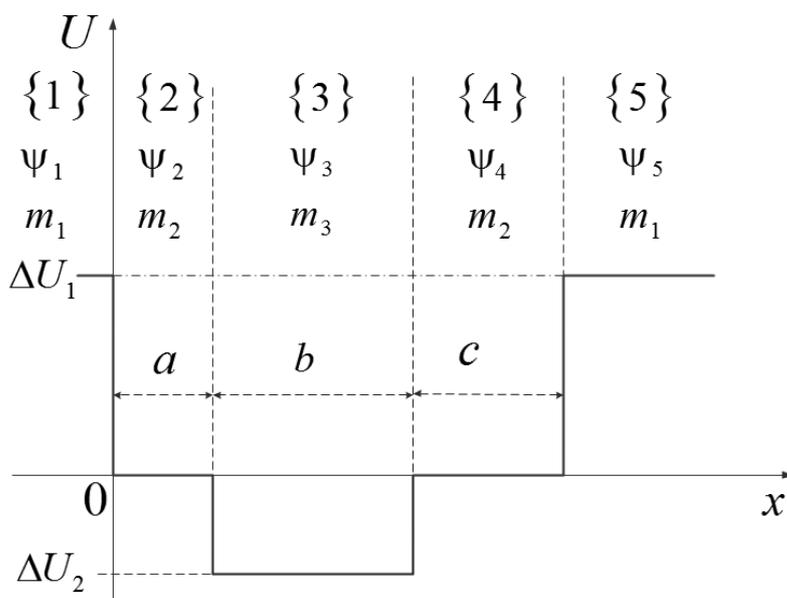


Рис. 1. Схема дна зоны проводимости в слоистой структуре, образующей квантовую яму со сложным профилем

ретическое описание зависимости энергетического спектра от положения и ширины провала в квантовых ямах сложной формы, позволяющее описывать характеристики некоторых приборов нанoeлектроники.

В данной работе выполнена оценка смещений уровней энергетического спектра в прямоугольной квантовой яме, в которой имеется дополнительный провал, расположенный несимметрично относительно стенок ямы. Полученные значения энергий определяют положения пиков ВАХ туннельно-резонансных структур, имеющих сложный профиль легирования или гетерограницы внутри активной части резонансного устройства.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Рассмотрим энергетический спектр носителей заряда в сложной яме, содержащей провал, учитывая, что эффективные массы носителей зарядов изменяются в зависимости от рельефа потенциальной энергии (рис. 1). Проанализируем модель туннельно-резонансного диода, представляющую квантовую яму, состоящую из пяти областей [6, 7], схема которой указана на рис. 1. На данном рисунке m_i — эффективная масса носителей заряда в каждом из материалов структуры; ΔU_1 и ΔU_2 — положения дна зон проводимости; a, b, c — толщины нанослоев, образующих среднюю область резонансно-туннельной структуры.

Как известно, в каждой из областей сложной ямы квантование энергии описывается уравнением:

$$\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \cdot \frac{\partial^2 \psi_i(x)}{\partial x^2} + (E - U_i) \psi_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 5. \quad (1)$$

Значения потенциальных энергий и эффективных масс в выражении (1) распределяются следующим образом:

$$U_i = \begin{cases} \Delta U_1, & x \leq 0, x > l, \\ 0, & 0 < x \leq a, s < x \leq l, \\ -\Delta U_2, & a < x \leq s, \end{cases} \quad (2)$$

$$m_i^* = \begin{cases} m_1, & x \leq 0, x > l, \\ m_2, & 0 < x \leq a, s < x \leq l, \\ m_3, & a < x \leq s, \end{cases} \quad (3)$$

где $s = a + b, l = a + b + c$.

Решение уравнения Шредингера для каждой из пяти областей представимо в виде:

$$\begin{cases} \psi_1 = A_1 \cdot \exp(k_1 x), \\ \psi_2 = A_2 \cdot \cos(k_2 x) + B_2 \cdot \sin(k_2 x), \\ \psi_3 = A_3 \cdot \cos(k_3(x-a)) + B_3 \cdot \sin(k_3(x-a)), \\ \psi_4 = A_4 \cdot \cos(k_2(x-s)) + B_4 \cdot \sin(k_2(x-s)), \\ \psi_5 = B_5 \cdot \exp(-k_1(x-l)), \end{cases} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} k_1 &= \sqrt{2m_1(\Delta U_1 - E)} / \hbar, k_2 = \sqrt{2m_2 E} / \hbar, \\ k_3 &= \sqrt{2m_3(E + \Delta U_2)} / \hbar. \end{aligned} \quad (6)$$

Граничные условия, следующие из требований непрерывности волновой функции и плотности потока, образуют систему уравнений:

$$\begin{cases} A_1 - A_2 = 0, \\ \frac{k_1}{m_1} A_1 - \frac{k_2}{m_2} B_2 = 0, \\ A_2 \cdot \cos(k_2 a) + B_2 \cdot \sin(k_2 a) - A_3 = 0, \\ -A_2 \frac{k_2}{m_2} \sin(k_2 a) + B_2 \frac{k_2}{m_2} \cos(k_2 a) - B_3 \frac{k_3}{m_3} = 0, \\ A_3 \cdot \cos(k_3 b) + B_3 \cdot \sin(k_3 b) - A_4 = 0, \\ -A_3 \frac{k_3}{m_3} \sin(k_3 b) + B_3 \frac{k_3}{m_3} \cos(k_3 b) - B_4 \frac{k_2}{m_2} = 0, \\ A_4 \cdot \cos(k_2 A) + B_4 \cdot \sin(k_2 A) - B_5 = 0, \\ -A_4 \frac{k_2}{m_2} \sin(k_2 A) + B_4 \frac{k_2}{m_2} \cos(k_2 A) + B_5 \frac{k_1}{m_1} = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Полученная система (7) имеет нетривиальные решения относительно неизвестных значений энергий лишь тогда, когда определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных, равен нулю. В итоге получаем выражение для определения энергии связанных состояний, которое удобно представить в виде:

$$\begin{aligned} & (k_2^2 m_2^2 (k_3^2 m_1^2 - k_1^2 m_3^2) + (k_1^2 k_3^2 m_2^4 - k_2^4 m_1^2 m_3^2) \times \\ & \quad \times \operatorname{tg}(k_2 a) \operatorname{tg}(k_2 c)) \operatorname{tg}(k_3 b) + k_2 m_2 \times \\ & \quad \times (k_3 m_3 (k_2^2 m_1^2 - k_1^2 m_2^2) + k_1 m_1 (k_3^2 m_2^2 + k_2^2 m_3^2) \times \\ & \quad \times \operatorname{tg}(k_3 b)) (\operatorname{tg}(k_2 a) + \operatorname{tg}(k_2 c)) + 2k_1 k_2^2 k_3 m_1 m_2^2 m_3 \times \\ & \quad \times (\operatorname{tg}(k_2 a) \operatorname{tg}(k_2 c) - 1) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Необходимо отметить, что решения уравнения (8) позволяют определять спектр энергий при $\Delta U_1 > E > 0$. Аналогично, путем решения соответствующей краевой задачи, получаем условия кван-

тования для связанных состояний энергии при $0 \geq E > \Delta U_2$:

$$\begin{aligned} & (k_2^2 m_2^2 (k_1^2 m_3^2 - k_3^2 m_1^2) + (k_2^4 m_1^2 m_3^2 - k_1^2 k_3^2 m_2^4) \times \\ & \quad \times \operatorname{th}(k_2 a) \operatorname{th}(k_2 c)) \operatorname{tg}(k_3 b) + k_2 m_2 \times \\ & \times (k_3 m_3 (k_2^2 m_1^2 + k_1^2 m_2^2) + k_1 m_1 (k_2^2 m_3^2 - k_3^2 m_2^2) \times \\ & \times \operatorname{tg}(k_3 b)) (\operatorname{th}(k_2 a) + \operatorname{th}(k_2 c)) + 2k_1 k_2^2 k_3 m_1 m_2 m_3 \times \\ & \quad \times (1 + \operatorname{th}(k_2 a) \operatorname{th}(k_2 c)) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

В случае ямы с высоким потенциальным барьером ΔU_1 можно воспользоваться моделью бесконечно глубокой ямы. В данном случае условия квантования энергии при $E > 0$:

$$\begin{aligned} & (k_2^2 m_3^2 - k_3^2 m_2^2 \operatorname{tg}(k_2 a) \operatorname{tg}(k_2 c)) \operatorname{tg}(k_3 b) + \\ & \quad + k_2 m_2 k_3 m_3 (\operatorname{tg}(k_2 a) + \operatorname{tg}(k_2 c)) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Соответственно для энергий $0 \geq E \geq \Delta U_2$:

$$\begin{aligned} & (k_2^2 m_3^2 + k_3^2 m_2^2 \operatorname{th}(k_2 a) \operatorname{th}(k_2 c)) \operatorname{tg}(k_3 b) + \\ & \quad + k_2 m_2 k_3 m_3 (\operatorname{th}(k_2 a) + \operatorname{th}(k_2 c)) = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Для ямы с бесконечно высокими стенками при $E > 0$ выражение для коэффициентов, определяющих волновую функцию с точностью до нормировочного множителя A , принимают вид:

$$\begin{aligned} & A_1 = A_2 = B_5 = 0, B_2 = A, A_3 = A \cdot \sin(k_2 a), \\ & B_3 = A \frac{m_3 k_2}{m_2 k_3} \cos(k_2 a), \\ & A_4 = A \left[\frac{m_3 k_2}{m_2 k_3} \cos(k_2 a) \sin(k_3 b) + \right. \\ & \quad \left. + \sin(k_2 a) \cos(k_3 b) \right], \\ & B_4 = -A_4 \operatorname{ctg}(k_2 c). \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, получены выражения, позволяющие определять вероятность нахождения

электрона в той или иной области квантовой структуры в зависимости от положения и ширины провала, а также соотношения эффективных масс.

Построим графическую зависимость квадрата волновой функции в основном $\psi_{(1)}^2(x)$ и первом возбужденном $\psi_{(2)}^2(x)$ состояниях в зависимости от координаты x (рис. 2). Для построения графических зависимостей были взяты данные из работы [7]: $a=c=9\text{\AA}$, $b=18.4\text{\AA}$, $\Delta U_2=0.24\text{ эВ}$, $m_2=0.046m_0$, $m_3=0.023m_0$, где m_0 — масса электрона. Для сравнения на рис. 2 приведены квадраты соответствующих волновых функций для простой квантовой ямы с бесконечно высокими стенками, имеющей ширину $l=a+b+c$ (пунктирная линия). Видно, что наличие провала приводит к уменьшению вероятности положения электрона в области с меньшей энергией как для основного (рис. 2a) так и возбужденного (рис. 2b) состояния. Указанное явление объясняется тем, что при финитном движении внутри ямы электрон испытывает частичное отражение при движении над ямой [4].

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Полученные условия для квантования энергий позволяют проанализировать влияние положения и ширины дополнительного провала на энергетический спектр носителей заряда в приборах нанoeлектроники, основу которых составляют гетеропереходы и структуры с переменным профилем легирования. Выражения, определяющие волновую функцию в квантовой яме, позволяют находить локализацию электрона в зависимости от потенциального рельефа и профиля легирования.

На рис. 3 показаны зависимости смещений положений основного уровня E_1 и возбужденного уровня E_2 от положения провала для ямы конечной глубины (a) и ямы с бесконечно высокими стенка-

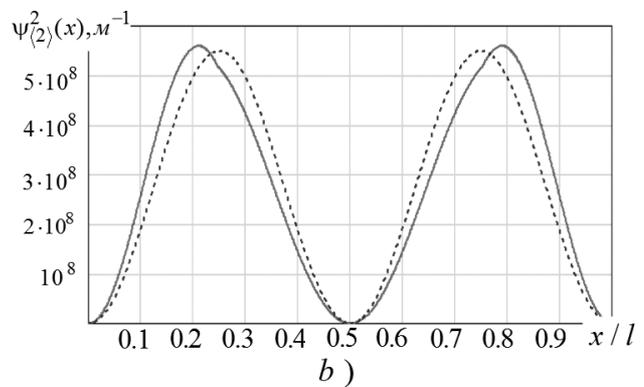
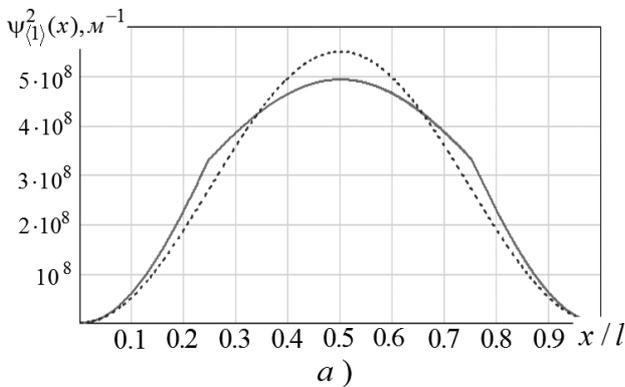


Рис. 2. Зависимость квадрата волновой функции основного состояния (a) и первого возбужденного (b) от координаты в квантовой яме с бесконечно высокими стенками

ми (*b*). Значения эффективных масс и энергий электрона в яме, а также общая ширина потенциальной ямы взяты из работы [7]: $a = c = 9 \text{ \AA}$, $b = 18.4 \text{ \AA}$, $\Delta U_2 = 0.24 \text{ эВ}$, $m_2 = 0.046 m_0$, $m_3 = 0.023 m_0$, где m_0 — масса электрона.

Как показывают выполненные расчеты, смещение области провала от края к центральной области способствует увеличению разности между первым (основным) уровнем энергий и возбужденным состоянием. Видно, что в различных моделях квантовых ям количественные отличия величин энергий связанных состояний весьма значительны, однако, общая картина характера изменений неизменна. Вышеуказанное позволяет полагать, что на характер смещения уровней в яме наибольшее влияние оказывает рельеф провала, а не форма

внешних границ структуры. На рис. 3 также показано изменение относительного положения основного и первого возбужденного состояния ($\Delta E = E_2 - E_1$). Известно, что разность между уровнями в квантовой яме увеличивает контрастность ВАХ РТД. Результаты данных расчетов указывают на то, что при расположении провала по центру ямы контрастность ВАХ РТД максимальна. Необходимо отметить, что изменение рельефа квантовой ямы наиболее сильно сказывается на положении возбужденного состояния.

Для анализа влияния ширины провала на структуру состояний внутри ямы нами построены графические зависимости энергий связанных состояний от ширины провала ($b/l, l = \text{const}$), представленные на рис. 4. Выполненные расчеты показывают

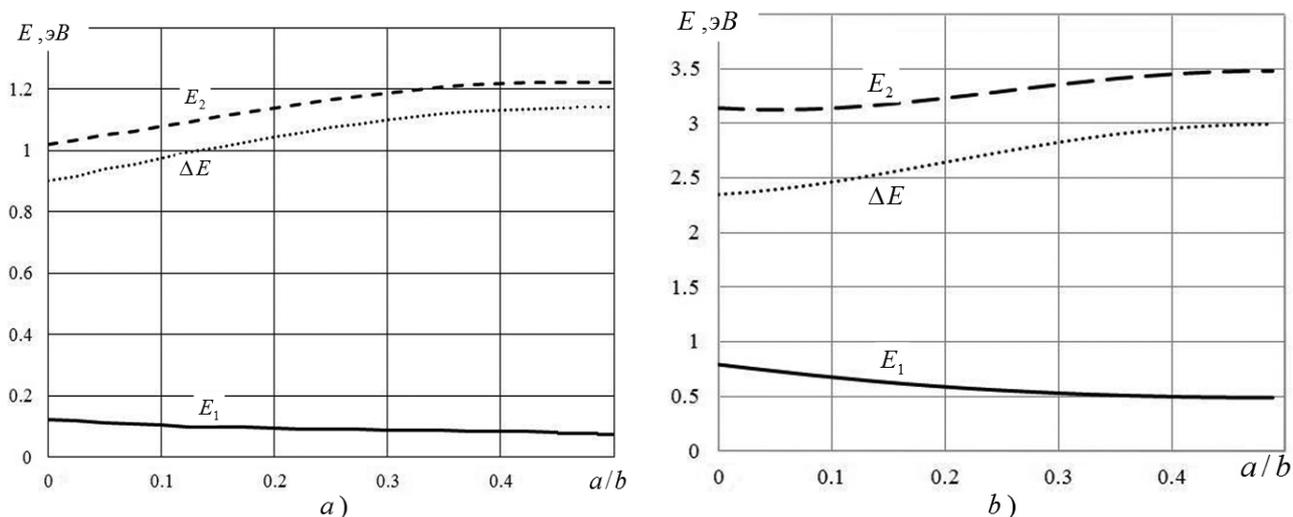


Рис. 3. Зависимость положений нижних энергетических уровней E_1, E_2 и энергетической щели ΔE между ними от положения провала для ямы конечной глубины (*a*) и бесконечно глубокой ямы (*b*)

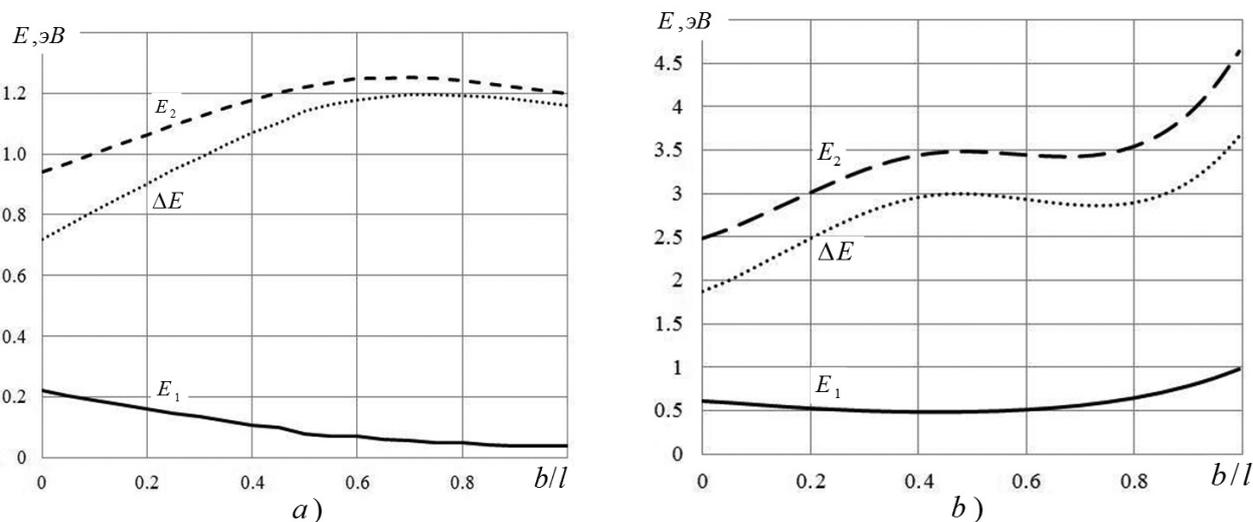


Рис. 4. Зависимость положений нижних энергетических уровней E_1 и E_2 , а также энергетической щели ΔE между ними от ширины провала для ямы конечной глубины (*a*) и бесконечно глубокой ямы (*b*)

монотонное снижение положения основного состояния E_1 с ростом ширины провала в модели ямы конечной глубины. Зависимость положения первого возбужденного состояния E_2 от ширины провала не является однообразной и носит более сложный характер, обусловленный тем, что волновая функция с увеличением основного квантового числа имеет большее число узловых точек и более сложный характер влияния границ. Видно, что при относительной ширине провала $b/l=0.5$ получаем примерно такое же значение, как и в случае, если бы материал, образующий провал, составлял всю область ямы. В модели квантовой ямы с бесконечно-высокими стенками получаем несколько отличные результаты, что говорит о влиянии границ на смещение уровней.

Как показывает расчет, выполненный согласно выражениям (9), в случае относительно глубокого или широкого провала (для рассматриваемых структур при $b/l \geq 0.5$, $a=c$) возникают отрицательные уровни энергий. Таким образом, появляется возможность захвата электрона в области провала при его туннелировании через структуру РТД и появления эффекта кулоновской блокады [5, 8], что, несомненно, уменьшает амплитудные значения резонансного тока.

Относительное смещение положений основного и первого возбужденного состояний можно качественно объяснить на основании теории возмущения [4]. В первом приближении собственные значения энергий могут быть представлены выражением:

$$E_{(n)}^{(2)} \approx E_{(n)}^{(0)} + \Delta E_{(n)}^{(1)}, \Delta E_{(n)}^{(1)} = \langle \psi_{(n)}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{(n)}^{(0)} \rangle, \quad (13)$$

где $E_{(n)}^{(0)}$ и $\psi_{(n)}^{(0)}$ — невозмущенные значения энергий и волновых функций состояния с номером n , \hat{V} — оператор возмущения. Для случая положения провала шириной b , глубиной $-\Delta U_2$ посередине бесконечно глубокой квантовой ямы шириной S получаем:

$$\begin{aligned} \Delta E_{(1)}^{(1)} &= -\Delta U_2 \frac{b}{s} - \frac{\Delta U_2}{\pi} \sin\left(\frac{\pi b}{s}\right); \\ \Delta E_{(2)}^{(1)} &= -\Delta U_2 \frac{b}{s} + \frac{\Delta U_2}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi b}{s}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

Как показывают выражения (14), смещения положений энергетических уровней в квантовой яме приводят к понижению положений уровней, как основного, так и возбужденного состояний. Очевидно, что для объяснения положительного смещения возбужденного состояния необходимо

учесть разность эффективных масс, в соответствие с этим, в модели квантовой ямы с бесконечно высокими стенками получаем:

$$\begin{aligned} \Delta E_{(n)}^{(1)} &= \frac{2}{s} \int_{(s-b)/2}^{(s+b)/2} \sin\left(\frac{\pi n x}{s}\right) \times \\ &\times \left(\frac{\hat{p}^2}{2m_3} - \frac{\hat{p}^2}{2m_2} - \Delta U_2 \right) \sin\left(\frac{\pi n x}{s}\right) dx = \\ &= \left(\frac{\pi n^2 \hbar^2}{2s^2} \left(\frac{1}{m_3} - \frac{1}{m_2} \right) - \Delta U_2 \right) \times \\ &\times \left(\frac{b}{s} - \frac{(-1)^n}{n\pi} \sin\left(\frac{2\pi n b}{s}\right) \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Причина смещения возбужденного уровня заключается в том, что гамильтониан частицы в яме с провалом отличается не только потенциальной энергией, но также и кинетической энергией из-за отличия эффективных масс в различных частях ямы. Как было показано ранее, изменение потенциального профиля простой ямы за счет провала глубиной $-\Delta U_2$ должно приводить к понижению уровня, в то время как разность кинетических энергий при $m_3 < m_2$ способствует подъему уровней. Для первого возбужденного состояния ($n=2$) влияние различия эффективных масс оказывается сильнее, и поэтому возбужденный уровень в яме с дополнительным провалом располагается выше возбужденного уровня в простой яме. Необходимо отметить, что в рамках линейной теории возмущений возможно качественно пояснить поведение смещений энергий лишь при малых величинах b/l , с ростом ширины провала необходимо учитывать более высокие степени приближений.

Таким образом, полученные результаты показывают, что положение и ширина энергетического провала в РТД со сложным профилем легирования оказывают значительное влияние на его свойства. Полученные выражения, определяющие энергетический спектр носителей заряда в квантовых ямах сложной формы, могут быть полезны при проектировании и моделировании туннельно-резонансных структур, используемых в современных быстродействующих устройствах электроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вдовин Е. Е., Ханин Ю. Н. // ФТП. 2005. Т. 39. № 5. С. 445.
2. Ремнев М. А., Катеев И. Ю., Елесин В. Ф. // ФТП. 2010. Т. 44. № 8. С. 1068.

3. Алферов Ж. И. // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 3.
4. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы нанoeлектроники. М.: Физматкнига, 2006. С. 496.
5. Демиховский В. Я., Вугальтер Г. А. Физика квантовых низкоразмерных структур. М.: Логос, 2000. С. 248.
6. Дымников В. Д., Константинов О. В. // ФТП. 1995. Т. 29. № 1. С. 133.
7. Broekaert T. P. E., Lee W., Fonstad C. G. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 16. P. 1545.
8. Абрамов И. И., Новик И. И. // ФТП. 1999. Т. 33. № 11. С. 1388.

Филиппов Владимир Владимирович — к.ф.-мат.н., доцент, Липецкий государственный педагогический университет; тел.: (4742) 328385, (4742)- 328383, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Заворотний Анатолий Анатольевич — аспирант, Липецкий государственный педагогический университет; тел.: (4742) 328385, 328383, e-mail: aazavorotny@rambler.ru

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

Filippov Vladimir V. — PhD (physical and mathematical sciences), associate professor, Lipetsk State Pedagogical University; tel.: (4742) 328385, 328383, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Zavorotny Anatoly A. — post-graduate student, Lipetsk State Pedagogical University; tel.: (4742) 328385, 328383, e-mail: aazavorotny@rambler.ru

Bormontov Evgeniy N. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, chair of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (4732) 208821, e-mail: PIPhys@main.vsu.ru

МЕХАНИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИЗУЧЕНИИ СТАДИЙНОСТИ ДЕГРАДАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ СТАЛЕЙ

© 2011 А. Н. Чуканов, А. А. Яковенко

Тульский государственный университет, пр-т Ленина 92, 300600 Тула, Россия

Поступила в редакцию 20.09.2010 г.

Аннотация. На основе комплексного анализа неупругих эффектов внутреннего трения (Снука, Снука-Кестера, деструкционного эффекта) оценивали стадийность развития процессов деградации и накопления поврежденности деформированных малоуглеродистых сталей. Предложено описание механизмов, контролируемых различными стадиями указанных процессов. Выявлены основные факторы, стимулирующие характерные изменения субструктуры и эволюцию стадий повреждаемости.

Ключевые слова: малоуглеродистые стали, деформация, деградация, повреждаемость, механизмы, стадии.

ВВЕДЕНИЕ

Важность ранней диагностики разрушения не требует доказательств. Техногенные и природные катастрофы последних лет это подтверждают. Перспективными методами контроля начальных стадий разрушения являются методы, фиксирующие процессы, его подготавливающие и стимулирующие, — деградационные. Деградацию (естественное ухудшение свойств материала) и зарождение разрушения в микрообъемах с критическим уровнем напряжений позволяют описать наномасштабные методы анализа подвижности дефектов строения. К ним относится метод внутреннего трения (ВТ). Исследование релаксационных спектров ВТ материалов, подвергающихся при эксплуатации разрушению, особенно эффективно на ранних стадиях процесса, когда фиксация поврежденности современными методами контроля проблематична [1—6].

Вопрос о стадийности повреждаемости обсуждается довольно часто [1, 2]. Однако информация, полученная разными методами, не систематизирована. В тоже время инструментом, удобным для изучения всех этапов развития поврежденности, является метод ВТ. С помощью неупругих эффектов (НЭ) ВТ (в частности деструкционного эффекта) возможно проведение такого анализа.

Целью исследования является наблюдение развития деградации и выявления стадийности разрушения деформируемых малоуглеродистых сталей по изменению параметров дислокационной динамики в микрообъемах дефектов поврежденности.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В ходе развития повреждаемости в деформируемых сталях на температурных зависимостях ВТ (ТЗВТ) в диапазоне $-150...500$ °С фиксируют следующие НЭ: максимум Снука, максимум Снука-Кестера, а также деструкционный максимум, имеющий место в поврежденных образцах. Появление деструкционного максимума на ТЗВТ связано с изменением дислокационной динамики у концентраторов напряжений — структурных дефектов и дефектов поврежденности (микротрещин) [5, 6].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерение ВТ проводили на образцах ($l=200$ мм, $d=8$ мм) стали марки Ст 3 и сплава Fe + 0,09 % С ($l=70$ мм, $d=0,8$ мм) в состоянии поставки (калиброванные нормализованные прутки и проволока). Образцы стали марки Ст 3 деформировали статическим одноосным растяжением ($\varepsilon=0, 3,3, 13, 17, 20$ %), образцы сплава Fe + 0,09 % С — обжатием при протяжке через фильеры. Анализировали информацию, полученную при низко- (обратный крутильный маятник, $f \sim 1$ с⁻¹) и среднечастотных (резонансные изгибные колебания $f \sim 1 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹) измерениях амплитудных и температурных зависимостей ВТ (АЗВТ и ТЗВТ) (ГОСТ 25156-82). ТЗВТ измеряли в диапазоне от -100 до 500 °С. Скорость нагрева 2 град./мин. Параллельно измеряли динамический модуль нормальной упругости (E).

Использовали комплексный анализ формы и энергетических характеристик группы перечисленных релаксационных эффектов ВТ. Применили оригинальную компьютерную программу разделения сложных релаксационных максимумов на унимодальные пики.

В ходе деформирования образцов стали марки Ст 3 при комнатной температуре фиксировали диаграммы деформации (ГОСТ 1497-84). Машинные диаграммы деформации перестраивали в условные диаграммы деформации. Для каждой степени деформации определяли соответствующее напряжение σ , рассчитывали отношение σ/σ_{\max} .

При определении стадийности накопления поврежденности за основу была взята модель работы [2], описывающая процесс разрушения при одноосном растяжении (рис. 1). В качестве критерия границ отдельных стадий использовали отношение текущей нагрузки к максимальной P/P_{\max} . Авторы работы [2] выявили следующие стадии повреждаемости: стадия микротекучести M ($(0,35-0,7) P_{\max}$), стадия накопления дефектов I ($(0,7-0,85) P_{\max}$), стадия слияния дефектов II ($(0,85-0,97) P_{\max}$), стадия слияния дефектов III ($(0,97-1) P_{\max}$).

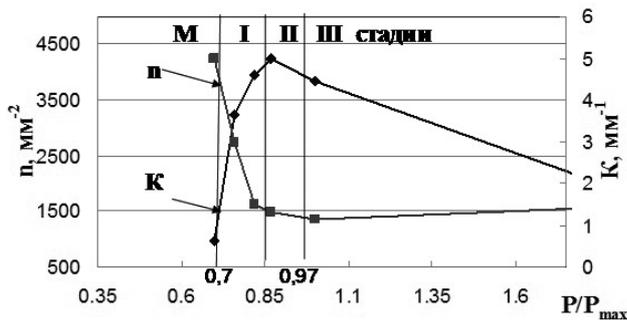


Рис. 1. Изменение критерия K , показывающего среднее расстояние между трещинами и плотности микротрещин n на стадиях: микротекучести (M), накопления (I), слияния (II) микротрещин и развития макротрещины (III) [2]

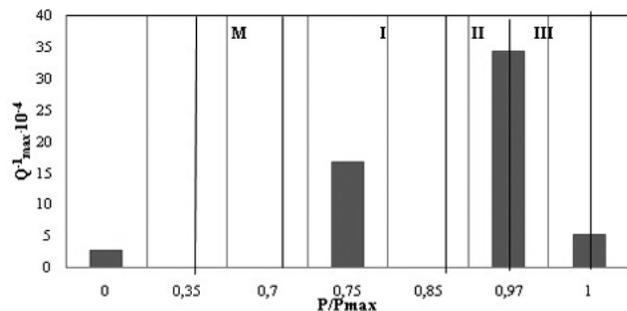


Рис. 3. Изменение высоты деструкционного максимума сплава Fe+0,09 % C на стадиях: микротекучести (M), накопления (I), слияния (II) микротрещин и развития макротрещины (III)

стадия локализованного разрушения III — процесс, в свою очередь, включающий в себя три этапа: формирование макротрещины размером 14—16 мкм ($(0,97-1) P_{\max}$), — этап A , ее стабильное ($(1-0,8) P_{\max}$), — этап B и ускоренное ($P < 0,8 P_{\max}$), развитие — этап C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлена типичная ТЗВТ образцов бинарного сплава Fe — 0,09 % C. В области отрицательных температур ($-150...0$ °C) наблюдали деструкционный максимум (Д), фиксируемый в температурном диапазоне, прогнозируемом моделью, описанной в работе [5]. В области температур выше комнатной фиксировали типичные для деформированных сплавов системы Fe — C неупругие эффекты — максимумы Снука (Сн) и Снука-Кестера (С-К).

При анализе использовали графики зависимости высоты максимума ВТ от степени предварительной деформации (рис. 3), а также модельные представления о стадийности развития повреждаемости (рис. 4). Рассматривали влияние дефор-

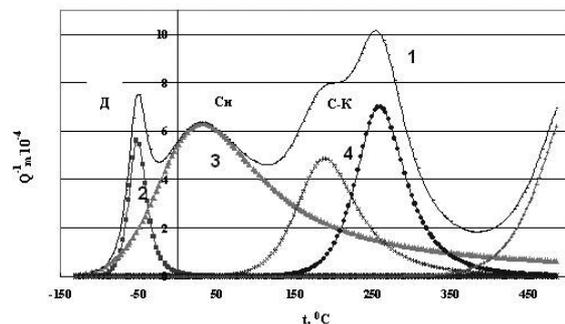


Рис. 2. ТЗВТ деформированного на 17 % сплава Fe+0,09 % C ($f=1$ Гц): 1-суммарная кривая; 2, 3, 4 — парциальные пики: деструкционный (Д), Снука (Сн), Снука-Кестера (С-К)

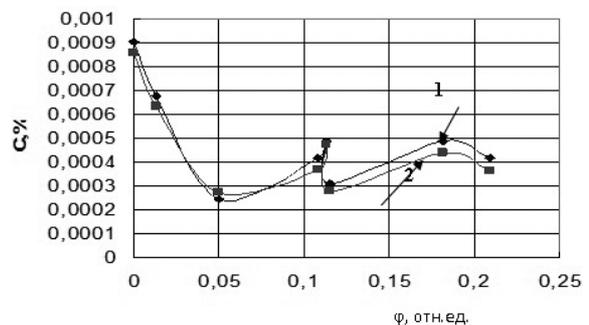


Рис. 4. Зависимости концентраций азота (1) и углерода (2) в твердом растворе от степени предварительной деформации бинарного сплава Fe+0,09 % C

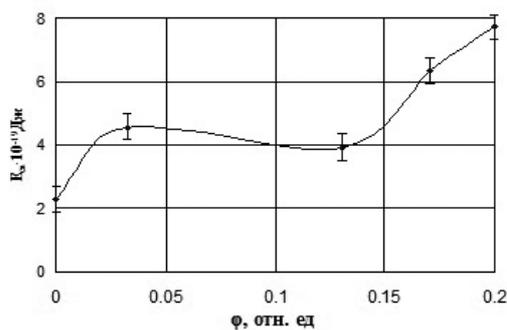


Рис. 5. Зависимость энергии связи от степени предварительной деформации сплава Fe+0,09 % C

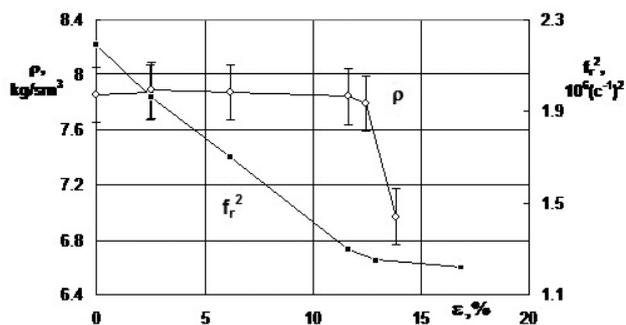


Рис. 6. Относительное изменение плотности ρ и модуля упругости f_r^2 стали Ст 3 на различных стадиях накопления поврежденности

магии на параметры ТЗВТ: фон ВТ (рис. 5), энергию связи дислокаций с примесными атомами (рис. 6), а также на относительные изменения модуля упругости (рис. 7) и плотности стали (рис. 8).

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Развитие деградации и накопление деформационной поврежденности оценивали комплексно по параметрам неупругих эффектов. Вместе с процессами накопления поврежденности в материале происходят деградационные процессы: перераспределение углерода, взаимодействие атомов внедрения с дислокациями, о которых судили по изменению параметров эффектов Снука, Снука-Кестера, а также по изменению фона ВТ и АЗВТ.

Увеличение степени предварительной деформации приводит к формированию заблокированных дислокационных групп, служащих зонами концентрации локальных микронапряжений и стимулирующих возникновение дефектов поврежденности.

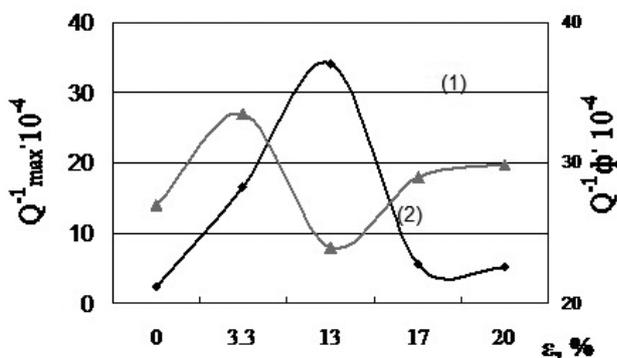


Рис. 7. Влияние предварительной деформации на фон ВТ (1) и высоту деструкционного максимума (2) сплава Fe + 0,09 % C

Наибольшую высоту деструкционного максимума фиксировали на II стадии слияния дефектов поврежденности (рис. 3). Плотность микротрещин на данной стадии максимальна, размер микротрещин 10—14 мкм [2]. На указанной стадии величина фона ВТ падает, модуль упругости уменьшается на 38 % по сравнению с исходным. Это говорит о происходящих в материале релаксационных процессах снижения уровня напряжений за счет возникновения новых поверхностей — микротрещин.

При деформировании углеродистой стали Ст 3 выявили следующие стадии деградации и повреждаемости (рис. 3).

М. Стадия микротекучести ($(0,35—0,7)\sigma_{max}$ (в диапазоне деформации до 3 %)). В конце стадии наблюдали появление на поверхности образцов неоднородной зоны пластической деформации со следами скольжения в полосах деформации и множеством пор в них, а также регистрировали первые микротрещины размером 4—5 мкм по границам зерен в примыкающей к вершине надреза сильнодеформированной области пластической зоны [2].

Для области микротекучести, когда в процессе деформирования начинают формироваться зародыши полосы Чернова-Людерса, наблюдается резкий прирост плотности подвижных дислокаций. На указанном этапе течения изменение деформирующего напряжения, зависимое от размера структурного элемента стали, может быть связано с характеристиками деформационного упрочнения. Процесс деформации практически полностью пластический. Вся или подавляющая часть деформации обусловлена движением и размножением дислокаций.

Приведенное распространение течения будет иметь место до тех пор, пока плотности подвижных дислокаций достаточно для поддержания необхо-

димого значения локальной скорости деформации и не возникнет другой зародыш полосы деформации при более благоприятных условиях. При распространении фронта полосы деформации неизбежное взаимодействие дислокаций с дефектами кристаллического строения способствует снижению плотности подвижных дислокаций, а истощение источников дислокаций компенсируется лишь в случае приложения повышенных значений результирующих напряжений [1].

В твердом растворе уменьшается концентрация атомов внедрения C и N в 3 раза (рис. 4). Они начинают закреплять подвижные дислокации. Растет энергия связи дислокаций с примесными атомами ($\Delta E_{cv} \sim 4 \cdot 10^{-19}$ Дж) (рис. 5). Величина номинальных (фон ВТ) и локализованных (высота деструкционного максимума микронапряжений) растет ($\Delta Q_f^{-1} = 8 \cdot 10^{-4}$; $\Delta Q_m^{-1} = 2,4 \cdot 10^{-4}$). Увеличивается количество субмикронесплошностей. Модуль упругости снижается на 15 %.

I. Стадия накопления дефектов ($(0,7—0,85)\sigma_{max}$, $(\epsilon = 3...6 \div 8 \%)$). — это процесс накопления отдельных не взаимодействующих между собой микротрещин. Величина концентрационного критерия K , характеризующего среднее расстояние между дефектами, превышает его критическое значение, равное 3 (рис. 1, кривая K). Наиболее вероятный механизм диффузионного роста малых зародышевых трещин в чистых металлах — это накопление или присоединение к ним вакансий кристаллической решетки (трещина как сток для вакансий) [8].

На *стадии I* накопление изменений, отражающих пластическую компоненту макроскопической остаточной деформации твердого тела, резко снижается. При этом на механизм деформации значительное влияние начинает оказывать развитие нарушений сплошности и образование микротрещин. Этот этап определяется в основном деформацией пластика — деструкционного характера.

Рост количества подвижных дислокаций превалирует над процессом их блокировки примесными атомами. Наблюдали слабое снижение плотности образца — начало его микроразрыхления (рис. 6).

II. Стадия слияния дефектов ($(0,85—0,97)\sigma_{max}$, $(\epsilon = 8...13 \%)$). Процесс слияния микротрещин, выходящий за границы зерна, становится превалирующим. Достигается баланс между увеличением плотности подвижных дислокаций и количеством атомов внедрения. В вершинах микротрещин происходит формирование заблокированных дислока-

ционных групп, которые в дальнейшем становятся локализованными зонами концентрации внутренних напряжений ($\Delta Q_m^{-1} = 34,3 \cdot 10^{-4}$). В этих зонах возникают субмикротрещины (рис. 7).

Между стадиями I и II наблюдали *переходную область*, имеющую признаки обеих стадий. Продолжается процесс генерации дефектов, слияние микротрещин при этом происходит внутри зерна [1]. В конце стадии они сливаются с макротрещинами. Величина фона ВТ падает на 20 % (рис. 7). Модуль упругости уменьшается на 38 % по сравнению с исходным. Размер микротрещин 10—14 мкм [1].

III. Стадия локализованного разрушения ($(0,97—1)\sigma_{max}$, $(\epsilon = 13...17 \div 20 \%)$). Величина локальных микроискажений (высота деструкционного максимума) падает (рис. 3). Это связано с рассеянием энергии при образовании дополнительных поверхностей — макротрещин. Растущая энергия связи примесных атомов с дислокациями свидетельствует о все более жесткой блокировке последних.

Деформация в подавляющей части деструкционная. Она локализуется в узкой области концентраций напряжений продвижения магистральной трещины, что приводит к окончательному разрушению [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты хорошо согласуются с данными других исследователей [1—4]. Аналогичную стадийность изменения параметров максимумов ВТ фиксировали при измерениях ТЗВТ образцов, подвергнутых коррозионному воздействию в ходе наводороживания [4]. Это позволяет говорить о схожих механизмах накопления поврежденности и позволяет использовать параметры деструкционного НЭ для прогнозирования поврежденности в малоуглеродистой стали вне зависимости от физической природы формирующих ее процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакуленко И. А., Раздобреев В. Г. // Металлы. 2002. № 2. С. 100—102.
2. Жаркова Н. А., Ботвина Л. Р., Тютин М. Р. // Металлы. 2007. № 3. С. 64—71.
3. Сергеев Н. Н. Механические свойства и внутреннее трение высокопрочных сталей в коррозионных средах // Дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. Самара, 1996. 463 с.
4. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В. // Вестник Тамбовского университета. Тамбов. 1998. Т. 3. Вып. 3. С. 315—318.

5. Чуканов А. Н. Физико-механические закономерности формирования предельного состояния и развития локального разрушения в металлических материалах // Автореферат диссерт. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. Тула: ТулГУ, 2001. 39 с.

6. Чуканов А. Н., Яковенко А. А., Пуханова И. В. // DFM2006/Book of articles. Moscow: Interkontakt Nauka, 2006. P. 82—84.

7. Чуканов А. Н., Яковенко А. А. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 985—986.

Чуканов Александр Николаевич — д.т.н., профессор, кафедра физики, Тульский государственный университет; тел.: (4782) 332442, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Chukanov Alexander N. — grand PhD (technical sciences), professor, department of physics, Tula State University; tel.: (4782) 332442, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Яковенко Александра Александровна — аспирант, кафедра физики, Тульский государственный университет; тел.: (4782) 332442, e-mail: AlexYakovenk@gmail.com

Yakovenko Alexandra A. — post-graduate student, department of physics, Tula State University; tel.: (4782) 332442, e-mail: AlexYakovenk@gmail.com

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛЕЙ ZnO, CeO₂ И Gd₂O₃

© 2011 А. С. Шапоров, А. С. Ванецев, Д. П. Кирюхин, М. Н. Соколов, В. М. Бузник

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т 31, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 01.03.2011 г.

Аннотация. Разработан новый метод синтеза полимерных нанокомпозитов с использованием золей оксидов металлов (цинка, церия, гадолиния) в гептане в качестве прекурсоров. Показано, что использование неполярных полимерных прекурсоров позволяет получать композиты с равномерным распределением частиц наполнителя в матрице. Внедрение в полимер наночастиц ZnO и CeO₂ приводит к долговременной стабилизации оптических характеристик последних.

Ключевые слова: наноматериалы, композиты, синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение размера частиц полупроводниковых материалов до уровня, соответствующего проявлению квантоворазмерных эффектов, приводит к значительному изменению их свойств, в частности, электрофизических и оптических [1]. В связи с этим в настоящее время все большее внимание уделяется разработке методов синтеза неагрегированных наночастиц полупроводников, в том числе, в форме золей, стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ) [2, 3]. Вместе с тем, для практического использования часто требуются полупроводниковые тонкопленочные (2D-системы) или объемные материалы (3D-системы). Отметим, что выделение коллоидных частиц, даже имеющих на поверхности защитную оболочку ПАВ, из растворов часто приводит к потере квантоворазмерных эффектов вследствие агрегации [4]. В связи с этим, оптимальными для целого ряда применений (оптических, магнитных, трибологических и т. д.) представляются материалы, в которых индивидуальные наночастицы равномерно распределены в инертной матрице. Помимо прочего, создание таких материалов позволяет кардинально решить проблему агрегативной устойчивости и стабильности физико-химических характеристик наночастиц. В настоящей работе впервые предложены методы получения функциональных полимерных (фторполимерных, полиметилметакрилатных) нанокомпозитов с применением золей оксидов металлов.

Использование наночастиц неорганических оксидов в качестве наполнителей может способ-

ствовать увеличению износостойкости полимеров. Нанодисперсные оксиды различных элементов (Zn, Ce, Gd) были использованы с целью проверки универсальности предлагаемой методики получения композитов, а также с целью получения функциональных композитов с различающимися свойствами. Действительно, выбранные в качестве объектов оксиды цинка и церия принадлежат к классу широкозонных полупроводников, ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) которых составляет 3.37 и 3.15 эВ, соответственно, что обеспечивает эффективное поглощение этими материалами света УФ диапазона ($\lambda < 370$ нм) и позволяет использовать их для получения полимеров, стойких к УФ-деградации. Использование в данной работе и ZnO, и CeO₂ было обусловлено тем, что более дешевый оксид цинка является фотокатализатором [5] и под действием света УФ-диапазона способен взаимодействовать с полимерной матрицей, в то время как диоксид церия в нанодисперсном состоянии фотокаталитической активностью не обладает [6, 7] и, следовательно, не будет приводить к разрушению полимера. В свою очередь, использование оксида гадолиния в качестве наполнителя в политетрафторэтилене (ПТФЭ) представляет интерес вследствие наличия у него магнитных свойств [8], а также микроморфологии использованного образца, существенно отличающейся от микроморфологии образцов оксидов цинка и церия.

Таким образом, целью настоящей работы стало создание методики синтеза нанокомпозитов на основе наночастиц оксидов металлов (цинка, це-

рия, гадолиния), распределенных в полимерной матрице, и исследование их морфологии и оптических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез золь оксидов цинка, церия и гадолиния в гептане, использованных для получения нанокомпозитов, осуществляли по методике, аналогичной описанной ранее [9]. Для синтеза ZnO смесь 600 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O, 20 мл олеиламина, 2 мл олеиновой кислоты и 2 мл дифенилового эфира выдерживали при 200 °С в течение 1 ч. Синтез CeO₂ проводили из 850 мг Ce(NO₃)₃·6H₂O, 20 мл олеиламина и 2 мл дифенилового эфира при 320 °С в течение 1 ч. Для синтеза золь Gd₂O₃ осаждали гидроксид гадолиния из 800 мг Gd(NO₃)₃·3.6H₂O в пятикратном мольном избытке аммиака, полученный осадок трехкратно промывали дистиллированной водой с последующим центрифугированием, после чего смешивали с 20 мл олеиламина, 6 мл олеиновой кислоты и 2 мл дифенилового эфира, нагревали до 300 °С и выдерживали в течение 1 ч.

Концентрации синтезированных таким образом золь ZnO, CeO₂ и Gd₂O₃, определенные методом гравиметрии, составили 15, 25 и 40 г/л, соответственно. Для очистки золь и выделения наночастиц, как и для CeO₂ и ZnO, применяли методику замены растворителя (в качестве пары растворителей использовали гептан и ацетон).

Для получения композитов (оксид металла)/полиэтилметакрилат 1 мл раствора этилметакрилата добавляли к золю, содержащему 200 мкг CeO₂, ZnO либо Gd₂O₃. Затем к полученной смеси в качестве инициатора полимеризации добавляли смесь полиэтилметакрилата и пероксида бензоила, в результате чего происходила быстрая (несколько десятков секунд) полимеризация этилметакрилата.

Синтез композитов оксидных наночастиц с фторполимером проводили с использованием раствора теломеров ТФЭ (650 г/моль), полученного по методу [10]. К 1 мл раствора теломеров ТФЭ (ТТФЭ) в гептане добавляли аликвоты золь оксидов металлов в гептане, содержащих 200 мкг оксида. Полученную смесь гомогенизировали и затем подвергали термической обработке при 150 °С в течение 5—15 минут. При нагревании растворитель (гептан) испарялся, и происходило образование твердого композита.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku D/Max 2500 (Cu_{Kα} излучение). Микромор-

фологию образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ (увеличение до ×500000), фазовый состав образцов определяли методом электронной дифракции (ЭД).

Для регистрации спектров оптического поглощения жидких и твердых образцов использовали спектрометр OceanOptics QE-65000 в геометрии пропускания и диффузного рассеяния, соответственно. Образец сравнения представлял собой кварцевую кювету, заполненную гептаном, и стандартный образец тефлона, характеризующийся нулевым (менее 0.01 Б) поглощением света в диапазоне 300—800 нм. Для определения энергии ширины запрещенной зоны (E_g) наночастиц в предположении о прямозонности полупроводников [6, 11] использовали уравнение:

$$A \propto \lambda \sqrt{\frac{hc}{\lambda} - E_g}, \quad (1)$$

где A — оптическая плотность раствора на длине волны λ , h — постоянная Планка, c — скорость света.

Для определения размера частиц по данным оптической спектроскопии использовали модель эффективных масс [12]:

$$E_g = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (2)$$

где E_g^{bulk} — ШЗЗ объемных ZnO и CeO₂, \hbar — постоянная Дирака, e — заряд электрона, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, r — размер частиц, m_e , m_h — эффективные массы электрона и дырки в ZnO и CeO₂.

Фотолюминесцентные (ФЛ) характеристики золь ZnO и нанокомпозитов на их основе исследовали с помощью люминесцентного спектрометра PerkinElmer LS-55 с монохроматизацией как возбуждающего, так и испущенного излучения. Длина волны возбуждающего излучения составляла 200—400 нм, испущенное излучение регистрировали в диапазоне 350—800 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

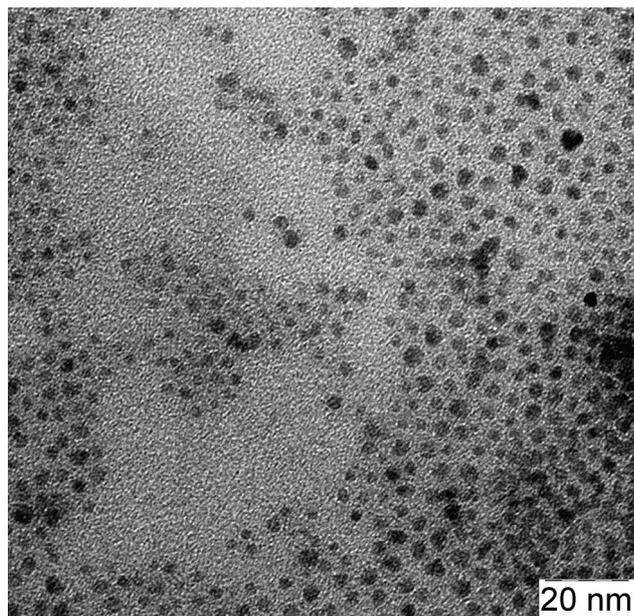
Образцы оксидов цинка и церия были получены по аналогии с методикой, описанной в [9]. Микрофотографии образцов, синтезированных таким образом, представлены на рис. 1. Фазовый состав образцов (гексагональная модификация ZnO и кубическая модификация CeO₂) был определен

методом электронной дифракции. Можно видеть, что полученные образцы состоят из неагрегированных, хорошо отделенных друг от друга частиц с размерами 2—10 нм и средними размерами 4.2 и 4.7 нм для ZnO и CeO₂, соответственно.

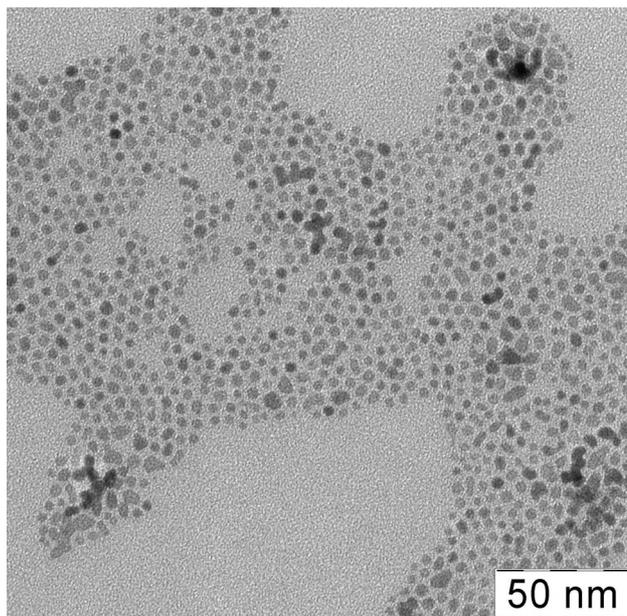
В результате сольвотермального синтеза, проводившегося в соответствии с описанной выше методикой из гидроксида гадолиния, был синтезирован золь, представляющий собой распределенные в гептане наночастицы однофазного оксида

гадолиния по данным как электронной, так и рентгеновской дифракции (рис. 2) (для исследования методом рентгенофазового анализа наночастицы оксида гадолиния были выделены из полученного золя при добавлении полярного растворителя — ацетона, и затем высушены). Полученные дифрактограммы хорошо соответствуют карточке PDF#12-797 (кубический Gd₂O₃) базы данных JCPDS.

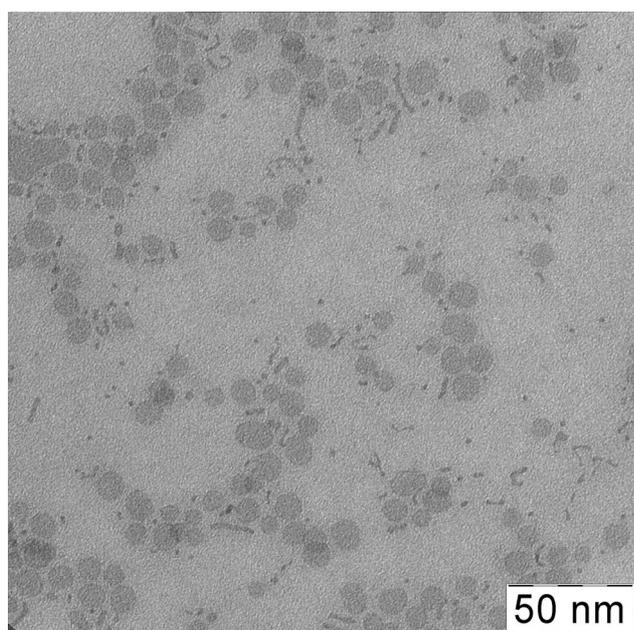
По данным ПЭМ, синтезированный образец Gd₂O₃ состоит преимущественно из округлых ча-



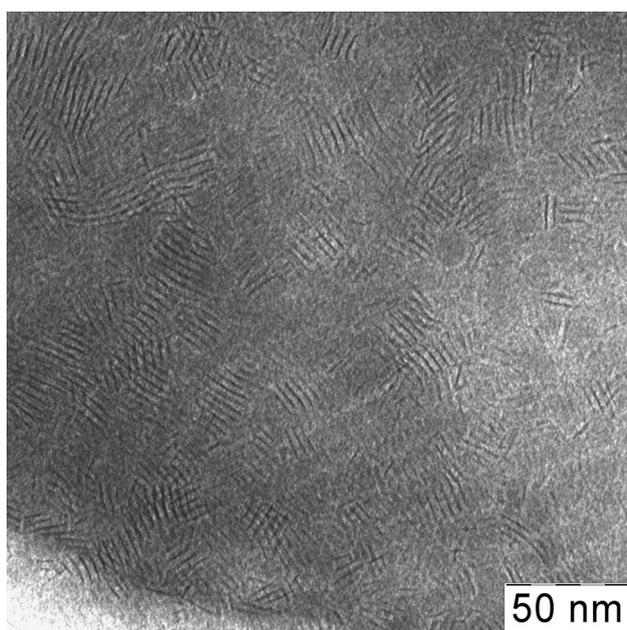
a



б



в



г

Рис. 1. ПЭМ Микрофотографии синтезированных образцов: ZnO (*a*), CeO₂ (*б*), образца Gd₂O₃ с низкой (*в*) и высокой (*г*) концентрацией частиц

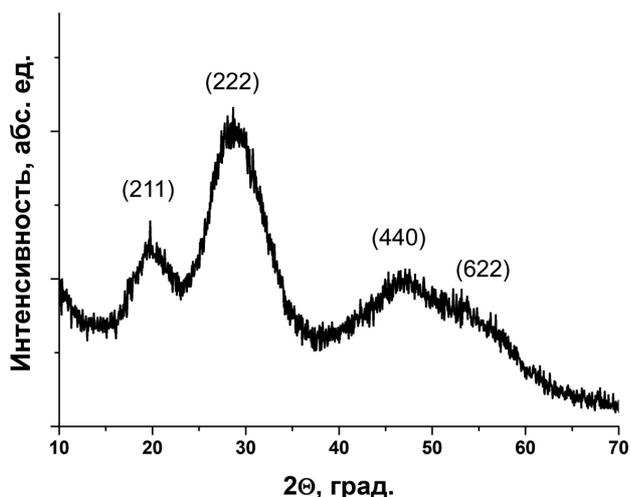


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного образца Gd₂O₃. Расшифровка с использованием базы данных JCPDS-PDF 2 (карта № 12-797)

стиц, имеющих диаметр 10—15 нм (рис. 1*в*) (при исследовании сильно разбавленного образца). Можно видеть, что на микрофотографии образца Gd₂O₃ при значительно более высокой концентрации частиц в образце характерно наличие принципиально отличающихся элементов — «ламелей» или объектов, наблюдаемых в виде упорядоченных массивов стержней (рис. 1*г*). Есть веские основания предполагать, что на самом деле частицы, фотографии которых представлены на рис. 1*в, г*, представляют собой нанопластины крайне малой толщины. В пользу данного предположения свидетельствует:

- одинаковый контраст, наблюдаемый по всей площади частиц (без роста контраста к центру частиц) и одинаковый контраст для различных частиц;
- наблюдаемые наложения частиц друг на друга с увеличением контраста в местах пересечения (наложения) частиц и неизменным контрастом в областях, которые не относятся к наложению частиц;
- погашение рефлексов (400) по данным электронной дифракции электронов, что может быть связано с текстурированием образцов (преимущественным расположением частиц параллельно плоскости подложки). Данное наблюдение свидетельствует о том, что рост частиц происходит в кристаллографических направлениях семейства (200);
- полное отсутствие «ламелярных» структур (аналогичных представленным на рис. 1*г*) при низких концентрациях образца (когда частицы имеют возможность выстроиться параллельно под-

ложке) и появление «ламелярных» структур при высоких концентрациях образца (рис. 1*г*). Судя по имеющимся данным, эти «ламелярные» структуры состоят из нанопластин оксида гадолиния, упорядоченно расположившихся друг относительно друга в стопки. Об этом говорят: значительно больший контраст ламелей по сравнению с контрастом частиц (теоретически он должен быть в 10 раз выше контраста плоско расположенных частиц); термодинамическая выгодность такого упорядочения плоских частиц (снижение свободной энергии); совпадение среднего диаметра круглых частиц (12 нм) и «ламелей» (13 нм); относительно малое количество наблюдаемых «ламелей» (действительно, для наблюдения массива упорядоченных пластин в виде набора линий необходимо, чтобы плоскости в таких массивах были расположены параллельно электронному пучку).

Для исследования композитов оксидов металлов с полиметилметакрилатом (ПЭМА) микрофотографированием были изготовлены срезы толщиной 0.1 мкм, ПЭМ микрофотографии которых приведены на рис. 3. Следует отметить, что существенных отличий микрофотографий нанокompозитов на основе ZnO, CeO₂ и Gd₂O₃ обнаружено не было. Можно видеть, что наночастицы распределены в образцах не вполне равномерно. Наличие неоднородностей распределения наночастиц в полимере может быть объяснено тем, что в процессе приготовления композита золи оксидов в гептане добавляли к полярному мономеру этилметакрилата, что и приводило к коагуляции наночастиц. Необходимо, однако, учитывать, что сегрегация частиц на поверхности срезов могла также происходить и в ходе изготовления срезов. Тем не менее, можно констатировать, что использование полярных прекурсоров не позволяет использовать синтезированные золи для получения нанокompозитов с равномерным распределением частиц наполнителя.

В связи с этим при получении композитов MO_x/фторполимер (M = Zn, Ce, Gd) была предварительно проведена замена растворителя в растворах теломеров ТФЭ с ацетона [10] на гептан. Как показывают данные ПЭМ (рис. 4), приготовленные таким образом композиты действительно характеризуются равномерным распределением частиц внутри матрицы и достаточно высокой степенью наполнения. Вне частиц полимера и на их поверхности индивидуальные наночастицы оксидов отсутствуют, таким образом, наполнитель действительно находится в объеме полимерной матрицы. Необходимо подчеркнуть, что, как и в случае с

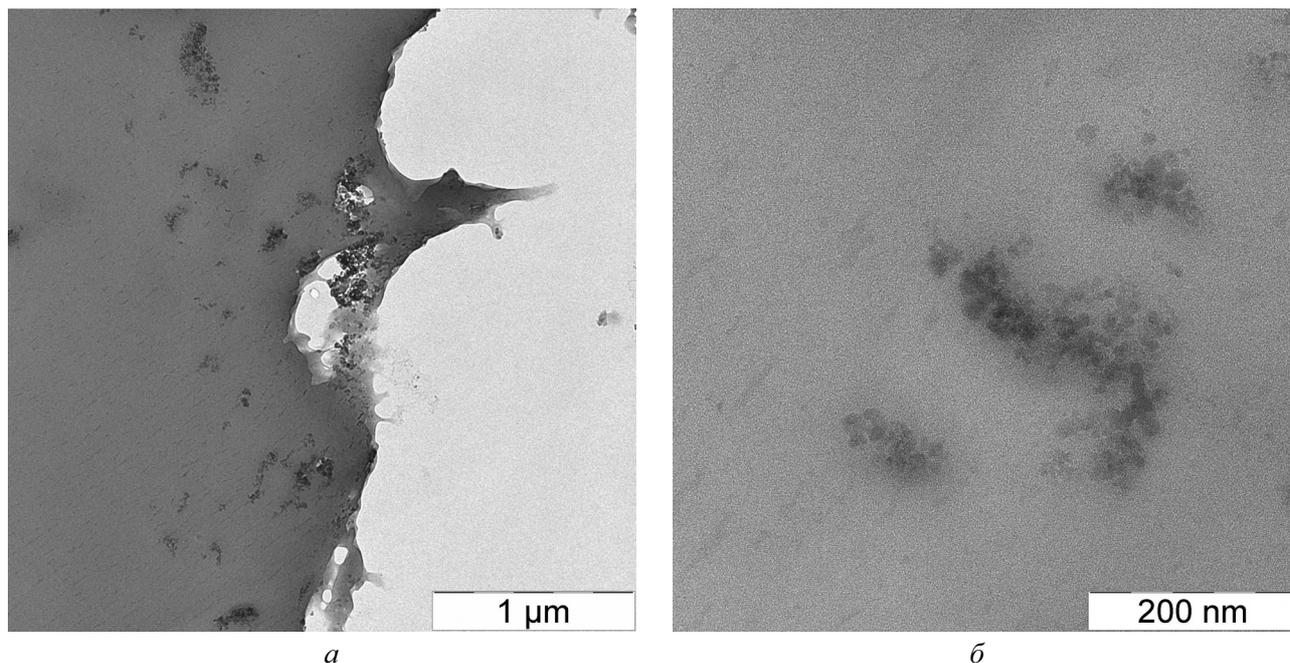


Рис. 3. Микрофотографии нанокompозитов ZnO/ПЭМА (а) и CeO₂/ПЭМА (б)

композитами с ПЭМА, различий в микроморфологии нанокompозитов, полученных с использованием различных наполнителей (в том числе, оксида гадолиния), закономерно обнаружено не было. Это свидетельствует об универсальности данного метода синтеза и его принципиальной пригодности для получения широкого класса композитов вида (оксид металла)/фторполимер с использованием

золей оксидов металлов и теломеров ТФЭ в качестве прекурсоров.

Введение во фторполимер полупроводниковых наночастиц (ZnO, CeO₂) не приводит к значимым изменениям оптических характеристик последних (исследование оптических свойств оксида гадолиния не производилось вследствие крайне высокой величины ШЗЗ последнего — 5.2 эВ [13]). Так, ШЗЗ исходных коллоидных частиц ZnO и CeO₂ составляли 3.48 и 3.62 эВ, что соответствует размерам частиц 5 и 4.5 нм. Исследование спектров оптического поглощения композитов ZnO/фторполимер и CeO₂/фторполимер в геометрии диффузного рассеяния показало, что ШЗЗ ZnO и CeO₂ в композитах составляет 3.44 и 3.58 эВ (размер частиц — 6 и 5 нм), что в пределах погрешности не отличается от соответствующих значений для исходных частиц. Результаты оптической спектроскопии, показавшие, что по прошествии года изменения ШЗЗ частиц наполнителя не наблюдалось ни в случае с ZnO, ни в случае с CeO₂, подтверждают отсутствие агрегации частиц. Отметим, что для золей CeO₂ за 6 месяцев ШЗЗ уменьшается на 0.13 эВ, а для существенно менее стабильных золей ZnO за этот же срок наблюдается полное исчезновение квантоворазмерных эффектов.

Увеличение стабильности коллоидных частиц ZnO в результате их инкапсулирования во фторполимерную матрицу подтверждается и методом

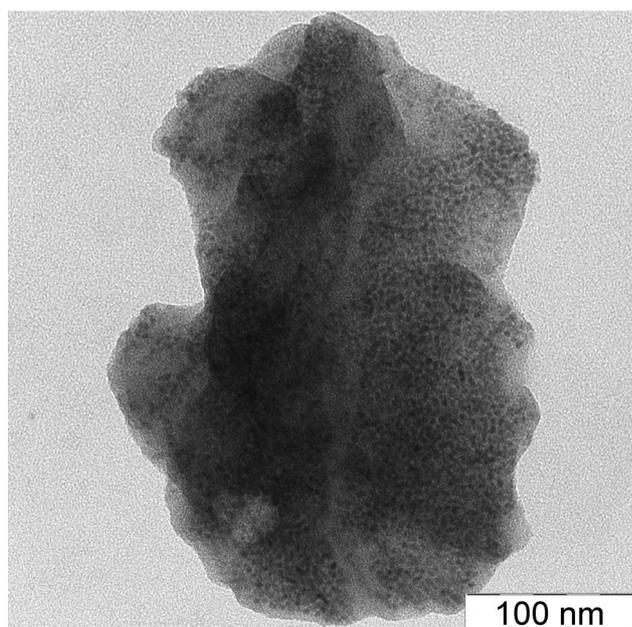


Рис. 4. Микрофотография нанокompозита ZnO/фторполимер

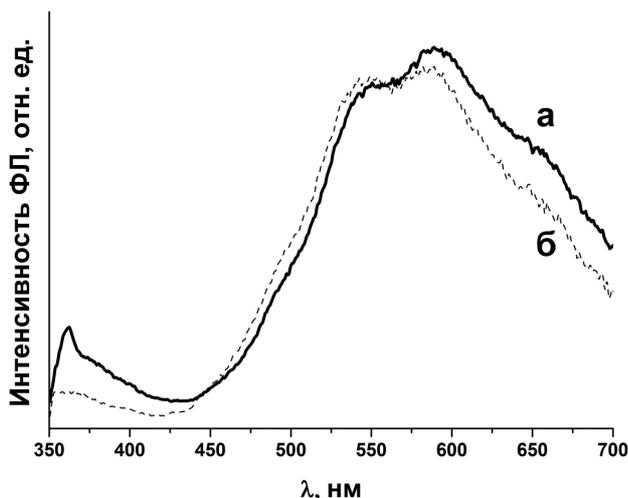


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции исходного золя ZnO (а) и нанокompозита ZnO/фторполимер (б) при длине волны возбуждающего света 330 нм

фотолюминесцентной спектроскопии. Так, было установлено, что композиты ZnO/фторполимер при воздействии света УФ-диапазона интенсивно люминесцируют (рис. 5), причем спектры фотолюминесценции близки к ФЛ спектрам исходных золь ZnO и не изменяются в течение длительного времени (более 12 месяцев). В то же время, существенно менее длительная выдержка (1 месяц) исходных золь ZnO приводит к резкому снижению интенсивности фотолюминесценции и смещению ее максимума в красную область. Вероятно, наблюдаемая высокая стабильность фотолюминесцентных характеристик полученных нанокompозитов объясняется уменьшением подвижности лигандов, присутствующих на поверхности частиц ZnO и в значительной мере определяющих их фотолюминесцентные характеристики [14, 15].

Таким образом, стабильность оптических параметров нанодисперсных оксидов цинка и церия подтверждает данные, полученные методом ПЭМ, и свидетельствует о том, что предложенный композитный материал позволяет изолировать частицы друг от друга, предотвращая агрегацию, стабилизируя их размерно-чувствительные характеристики в течение длительного времени, и способствуя сохранению характеристик исходных наночастиц при внедрении в полимер.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе предложен метод создания композитов оксид металла/фторполимер, характе-

ризующихся равномерным распределением наночастиц в матрице, и обеспечивающий долговременную стабильность их характеристик.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (ГК П1214 от 27 августа 2009), программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (ГК 7450p/10262), РФФИ (проект № 09-03-01067-а) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-2607.2011.3).

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова (г. Москва), Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Viswanatha R., Sapra S., Satpati B., et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. I. 4. P. 661—668.
2. Peng X., Manna L., Yang W., et al. // Nature. 2000. V. 6773. P. 59.
3. Park J., Joo J., Soon G.K., et al. // Angew. Chem. — Int. Ed. 2007. V. 46. I. 25. P. 4630—4660.
4. Van Dijken A., Meulenkamp E. A., Vanmaekelbergh D., et al. // J. Lumin. 2000. V. 87—89. P. 454—456.
5. Шапорев А. С., Иванов В. К., Баранчиков А. Е., Третьяков Ю. Д. // Журн. Неорган. Химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1621—1625.
6. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Усатенко А. В. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 924—941.
7. Zhobolab N. M., Ivanov V. K., Shcherbakov A. B., et al. // J. of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2011. In Press. Corrected Proof.
8. Ahren M., Selegard L., Klasson A., et al. // Langmuir. 2010. V. 26. I. 8. P. 5753-5762.
9. Иванов В.К., Шапорев А.С., Гиль Д.О. и др. // ДАН, серия «Химия». 2010. Т. 430. № 3.
10. Кириухин Д. П., Ким И. П., Бузник В. М. и др. // Росс. Хим. Журн. 2009. Т. 52. № 3. С. 66—71.
11. Hummer K. // Phys. Stat. Sol. B. 1973. V. 56. P. 249.
12. Brus L. E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. I. 11. P. 5566—5571.
13. Jia D., Lu L., Yen W. M. // Optics Communications. 2002. V. 212. I. 1—3. P. 97—100.
14. Lavrov E. V. // Physica B. 2003. V. 340. P. 195—200.
15. Spanhel L. // J. Sol-gel Sci. Technol. 2006. V. 39. I. 1. P. 7—24.

Шапоров Алексей Сергеевич — к.х.н., н.с., Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: shaporev@igic.ras.ru

Ванецев Александр Сергеевич — к.х.н., с.н.с., Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338503, e-mail: vanetsev@gmail.com

Кiryukhin Дмитрий Павлович — д.х.н., зав. лаб., Институт проблем химической физики РАН Институт; тел.: (496) 5221598; e-mail: kir@icp.ac.ru

Соколов Михаил Николаевич — студент, Институт общей и неорганической Химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: vanetsev@gmail.com

Бузник Вячеслав Михайлович — академик РАН, д.х.н., глав. н.с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова; тел.: (499) 1351101

Shaporev Alexei S. — PhD (chemistry sciences), Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338534; e-mail: shaporev@igic.ras.ru

Vanetsev Alexander S. — PhD (chemistry sciences), senior researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338503, e-mail: vanetsev@gmail.com

Kiryukhin Dmitrii P. — grand PhD (chemistry sciences), head of laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (496) 5221598; e-mail: kir@icp.ac.ru

Sokolov Mikhail N. — student, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338534; e-mail: vanetsev@gmail.com

Bouznik Vyacheslav M. — Academician RAS, grand PhD (chemistry sciences), chief researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS; tel.: (499) 1351101