

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ГЕЛЯХ СШИТЫХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА

© 2010 С. Н. Вдовина¹, Н. Б. Ферапонтов¹, Е. В. Золотухина², Е. А. Нестерова¹

¹ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, стр. 3, 119991 ГСП-1, Москва, Россия*

² *Воронежский государственный технический университет,
Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию: 12.04.2010 г.

Аннотация. Осаждение нано- и микрокристаллов меди в гелях сшитого поливинилового спирта (ПВС) и сшитого полиакриламида (ПААм) исследовано с помощью оптического метода и методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что этими методами можно контролировать условия восстановления меди, устойчивость полимерной матрицы, равномерность распределения кристаллов в геле, их количество и размер. Установлено, что данные полимеры устойчивы к осадкообразованию. Показано, что в ПВС кристаллы образуются по всему объему геля, а в ПААм только на его поверхности.

Ключевые слова: оптический метод, гели полимеров, относительный объем, кристаллы меди, композиты.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез частиц металлов нанометрового и микронного размеров в полимерных матрицах в настоящее время является одним из интенсивно развивающихся направлений получения наноструктурированных металлсодержащих систем [1, 2]. В таких композитах полимерная матрица выполняет роль реактора для осуществления химических превращений и носителя металлических частиц [3—5].

Область применения композитов металл-полимер постоянно расширяется. Они используются в качестве катализаторов в каталитических органических реакциях [5, 6], медьсодержащие ионообменники зарекомендовали себя как эффективные реагенты для глубокого удаления кислорода из воды замкнутых охладительных контуров [2]. Известны работы по использованию бактерицидных свойств серебро- и медьсодержащих полимеров для удаления и замедления роста микроорганизмов, препятствия биообрастанию фильтрационных мембран и ионообменников [6—8]. Частицы металлов в полимерах находят применение для светорассеяния, в качестве добавок в смазочные материалы, а также в качестве магнитоуправляемых материалов и в аналитической химии.

Разнообразие задач, решаемых с участием металл-полимерных композитов, требует создания

методик, позволяющих получать композиты с заданным количеством осажденных кристаллов и их размером. Одной из проблем, возникающих при этом, является устойчивость полимерной матрицы. Сшитые гидрофильные полимеры представляют собой набухающие, но не растворимые в реакционной среде гели. При контакте с растворами полимерные цепи раздвигаются. Между ними возникает дополнительное свободное пространство, за счет которого открывается возможность осадить кристаллы внутри набухшего полимера. Однако увеличение количества кристаллов в полимере часто приводит к разрыву полимерных цепей и разрушению всего полимера, поэтому, кроме методик осаждения, необходимы и исследования, связанные с выбором природы полимера.

В предлагаемой работе основное внимание уделено изучению устойчивости полимерной матрицы к условиям синтеза и количеству полученного осадка. Исследована зависимость количества и размеров осажденных кристаллов от концентрации исходного раствора. С этой целью в работе применен оптический метод [9, 10], позволяющий не только фиксировать состояние гранулы набухшего полимера, но и измерять ее размеры при изменении внешних условий. Используемый метод позволяет изучать распределение кристаллов по

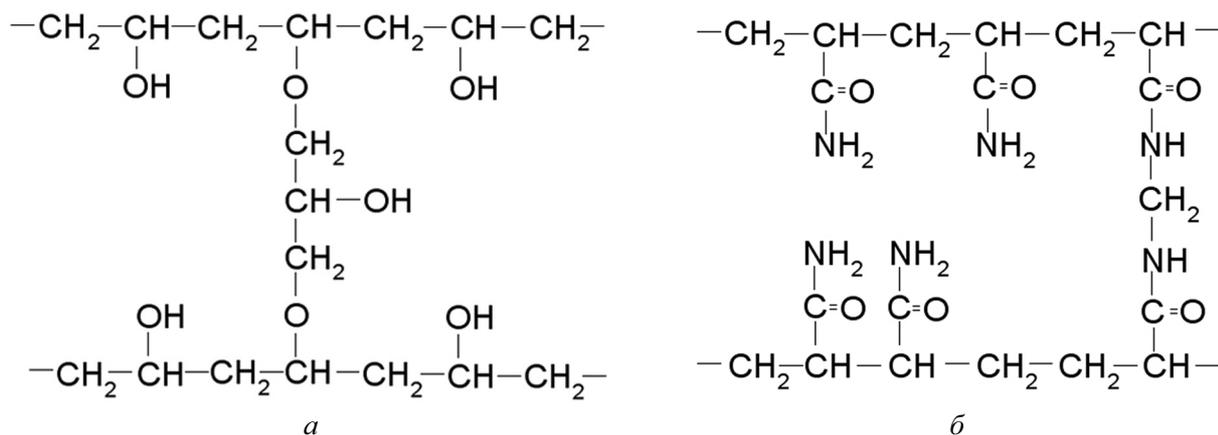


Рис. 1. Фрагменты структур сшитого ПВС (а) и сшитого ПААм (б)

объему полимера. Зависимость размеров кристаллов от условий осаждения изучали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с энергодисперсионной спектроскопией (EDS) на микроскопе марки JEOL JSM-6390 OLA. В качестве полимерной матрицы исследованы два сшитых гидрофильных полимера с недиссоциирующими полярными группами: поливиниловый спирт (ПВС) и полиакриламид (ПААм). Гели этих полимеров характеризуются высокой степенью набухания и эластичностью. Кроме того, отсутствие в них ионообменных групп должно оказать влияние на условия и результат осаждения.

МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Гранулированный ПВС, сшитый эпихлоргидрином (ЭХГ) в щелочной среде, получали по методике [11]. При синтезе было взято 20 мл ЭХГ на 20 г ПВС марки 18/11, растворенного в 100 мл воды. В геле полученного полимера количество «связанной» воды составляло 5 моль H₂O/моль OH-групп, а «свободной» воды 39 моль H₂O/моль OH-групп. То есть набухание данного полимера обусловлено в основном количеством «свободной» воды в нем. Размер полученных гранул, набухших в воде, составлял от 200 до 2000 мкм.

Сшитый гранулированный ПААм получали радикальной сополимеризацией в дисперсионной среде (толуол) по методике [12]. Исходный раствор состоял из 76 мл воды, 20 г акриламида в качестве мономерного составляющего и 1.34 г N,N'-метиленабисакриламида в качестве сшивающего агента. В геле ПААм количество «связанной» воды составляло около 10 моль H₂O/моль полярных групп, а «свободной» воды около 4 моль H₂O/моль полярных групп. То есть набухание геля ПААм

заметно меньше, чем геля ПВС и обусловлено в основном количеством «связанной» воды в нем. Размер полученных гранул, набухших в воде, составлял от 200 до 900 мкм. Структурные формулы исследуемых полимеров представлены на рис. 1.

Все используемые в работе вещества были марки «хч» или «чда». При приготовлении растворов использовали дистиллированную воду.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ НАБУХАНИЯ ГЕЛЕЙ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Оптический метод позволяет с высокой точностью определять размер гранулы полимера, находящейся непосредственно в анализируемом растворе. Установка для проведения эксперимента (рис. 2) состоит из ячейки, микроскопа, цифрового фотоаппарата, персонального компьютера (ПК) с поддержкой USB и соединительного шнура для

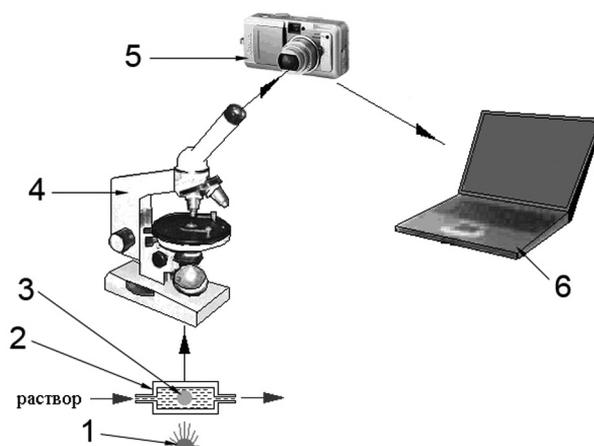


Рис. 2. Схема прибора: 1 — источник света; 2 — ячейка; 3 — гранула; 4 — микроскоп; 5 — цифровой фотоаппарат; 6 — компьютер

передачи данных в реальном времени с фотоаппарата на жесткий диск ПК. В качестве источника света в приборе используется сверхъяркий зеленый светодиод, установленный под предметным столиком микроскопа. Программная часть состоит из двух приложений для ПК: программы для получения изображения с фотоаппарата («Cam2Com») и программы обработки изображения, хранящегося в графическом файле («Photomerc»).
Гранулы полимера сферической формы, находящиеся в равновесии с водой, помещали каждую в свою ячейку планшета и заливали водой. Затем планшет с ячейками накрывали покровным стеклом, устанавливали на предметном столике микроскопа и проводили съемку. Полученный снимок сохраняли на жестком диске ПК. Объем гранулы определяли с помощью установленной в ПК программы «Photomerc». Она построчно обрабатывает полученное изображение гранулы, выделяя площадь внутри четкой границы, и вычисляет суммарную площадь. Затем, переходя от площади к диаметру гранулы, программа производит расчет объема. При этом разброс результатов не превышал 0.55 %. Для сопоставления результатов, полученных на гранулах разного исходного размера, использовали их относительные объемы, относили каждый измеренный объем гранулы в соответствующем растворе электролита V_i к объему этой же гранулы в воде V_0 :

$$V_{\text{отн.}} = V_i / V_0.$$

Таблица 1. Концентрации растворов сульфата меди, использовавшихся при синтезе медьсодержащих полимеров

Концентрация растворов CuSO ₄						
0.0005 М	0.001 М	0.005 М	0.01 М	0.05 М	0.1 М	1 М

Таблица 2. Влияние внешних условий на объем набухшего полимера

Концентрация CuSO ₄ , М	Относительный объем, V_i / V_0					
	ПВС			ПААм		
	в CuSO ₄	в N ₂ H ₄	в H ₂ O	в CuSO ₄	в N ₂ H ₄	в H ₂ O
0.0005	0.97±0.04	1.12±0.07	1.08±0.04	0.96±0.05	1.83±0.19	4.09±0.61
0.001	0.96±0.02	1.03±0.09	1.03±0.03	0.89±0.04	1.74±0.01	4.13±0.37
0.005	0.95±0.07	1.02±0.03	1.01±0.18	0.91±0.04	1.78±0.08	4.19±0.58
0.01	0.97±0.02	1.04±0.03	1.07±0.08	0.89±0.01	1.81±0.05	4.00±0.63
0.05	0.95±0.02	1.11±0.08	1.05±0.10	0.87±0.08	1.73±0.12	3.84±0.18
0.1	0.94±0.01	1.13±0.01	1.05±0.03	0.84±0.09	1.71±0.09	3.94±0.05

В зависимости от воспроизводимости результатов для разных гранул объем выборки составлял от 3 до 10 гранул.

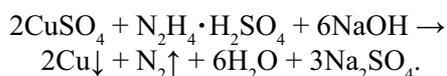
Так как в оптическом методе контроль над протеканием всех процессов осуществляется путем измерения размеров гранул, то это позволило одновременно контролировать и их механическую устойчивость на каждом этапе.

Промытые водой гранулы полимера помещали в заполненные водой ячейки планшета и оптическим методом измеряли их размеры. После этого воду в ячейках заменяли на раствор сульфата меди известной концентрации, дожидались установления равновесия и снова измеряли размеры гранул. Концентрации растворов CuSO₄ приведены в табл. 1.

Так как объем набухшего полимера зависит от состава раствора, в который полимер помещен, то установление равновесия легко контролируется оптическим методом. При контакте с растворами сульфата меди равновесие наступало в течение 10—15 минут. Полученные равновесные значения величин относительных объемов приведены в табл. 2.

После установления равновесия растворы сульфата меди удаляли из ячеек и заливали в них раствор восстановителя: 0.01 М раствор гидразина в 0.5 М гидроксиде натрия. В растворах сульфата меди гранулы приобретали цвет от голубых до синих, а после химического восстановления их

окраска изменялась на коричневую. Реакция восстановления ионов металла сопровождается выделением газообразного азота и металлической меди:



Реакцию восстановления проводили до тех пор, пока относительный объем гранул в восстановителе не переставал изменяться и до полного прекращения выделения пузырьков газа. Время, необходимое для восстановления меди в геле ПВС, составило 60—80 мин, а в геле ПААм равновесие устанавливалось значительно дольше (около 1500 мин.). Кроме того, следует отметить, что в растворе гидразина равновесный объем набухших полимеров всегда был больше, чем в воде. Относительные объемы гелей ПВС и ПААм в гидразине после восстановления для различных исходных концентраций сульфата меди представлены в табл. 2.

После проведения процесса восстановления гранулы промывали водой и снова измеряли их размеры (табл. 2). Как показали измерения, объемы промытых водой гранул ПВС с осажденными кристаллами меди практически не отличаются от их исходных объемов в воде, а размер гранул ПААм заметно увеличивается.

С целью определения количества, размеров и распределения кристаллов восстановленной меди в набухшем полимере поверхность и срез полученных образцов исследовали методом SEM с EDS-анализом. Срезы готовили непосредственно перед наблюдением путем снятия слоя гранулы на предметном стекле. Для определения среднего размера частиц металла в гранулах проводился расчет размеров частиц на микрофотографиях в графиче-

ском редакторе Corel Draw. Затем проводился подсчет их общего количества, количества частиц в задаваемом интервале размеров и построения гистограмм распределения по размерам. С этой целью оценивался размер и количество частиц на 3—7 фотографиях, снятых на одной и той же и разных 3—5 гранулах полимеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование процесса восстановления меди в гелях шитых ПВС и ПААм оптическим методом позволило установить некоторые особенности и закономерности протекающих в этом случае реакций. Оба полимера были вначале обработаны 1 М раствором сульфата меди, а затем раствором восстановителя. Как видно на рис. 3а, б количество восстановленной меди при этом достаточно велико по сравнению с набухшей в воде гранулой ПААм (рис. 3в), и образовавшиеся кристаллы полностью покрывают всю поверхность гранул обоих полимеров.

Для того чтобы иметь возможность детально изучить распределение кристаллов в полимерных гелях, дальнейшие исследования проводили с более разбавленными растворами. Гранулы обоих полимеров обрабатывали растворами сульфата меди, концентрации которых приведены в табл. 1. Как видно из табл. 2, в исследованных растворах CuSO_4 степени набухания полимеров зависят от концентрации незначительно.

Из растворов сульфата меди гранулы переносили в раствор восстановителя. При этом заметно увеличивались их объемы. В растворе восстановителя они больше, чем исходные объемы гранул в воде. Установлено, что это увеличение связано не с образованием кристаллов восстановленной меди,

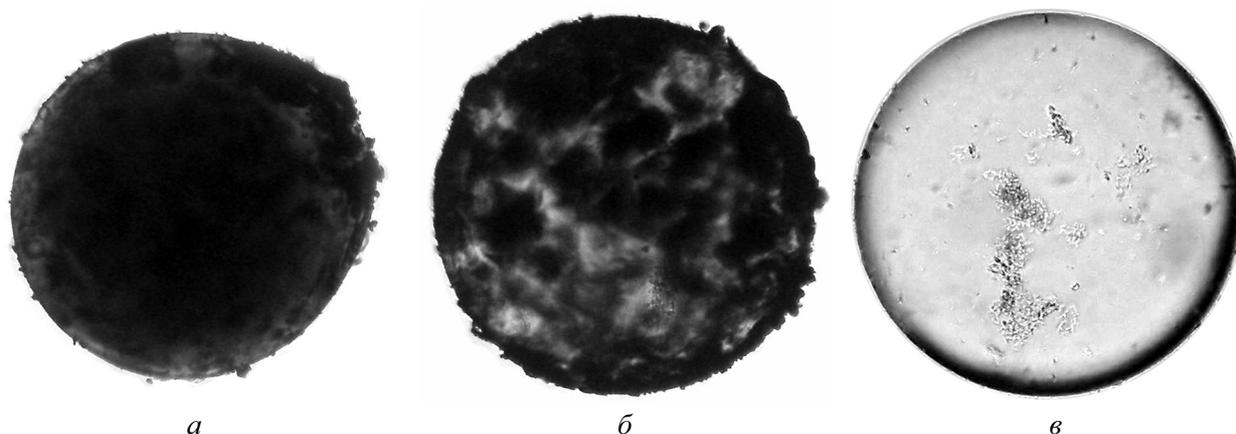


Рис. 3. Фотографии гранул медьсодержащих ПВС (а) и ПААм (б), полученных из 1 М раствора сульфата меди, и набухшей в воде гранулы ПААм (в)

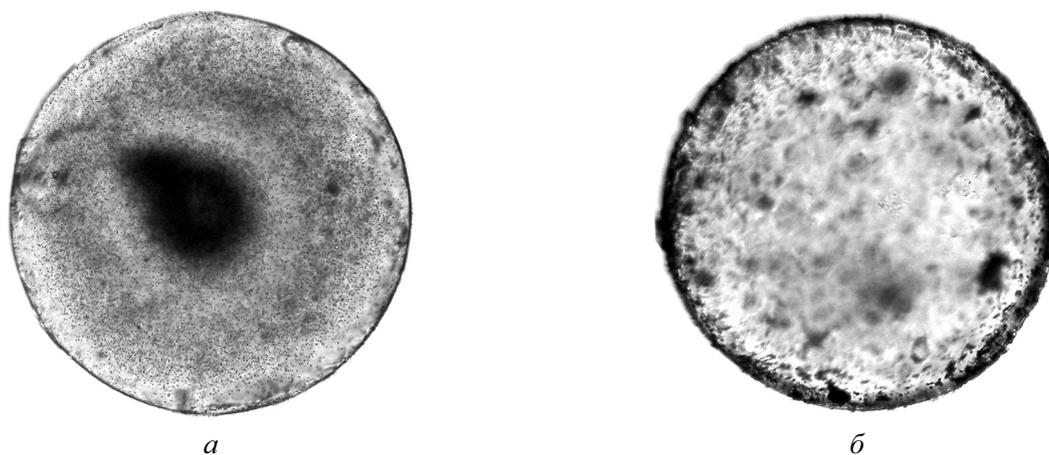


Рис. 4. Фотографии гранул медьсодержащих ПВС (а) и ПААм (б), полученных из 0.1 М раствора сульфата меди

а с тем, что, как известно, эти полимеры заметно набухают в щелочных растворах.

Прозрачность исследуемых гелей позволяет оптическим методом обнаруживать крупные (более 500 нм) кристаллы восстановленной меди не только на поверхности гранул, но и в их объеме. Было установлено, что полученные в результате восстановления кристаллы меди равномерно распределены по объему геля ПВС, а их количество зависит от концентрации раствора сульфата меди (рис. 4а, б).

Последующая обработка гранул ПВС водой повлияла только на то, что размеры гранул практически вернулись к их исходному значению в воде. В то же время объем отмытых водой гранул ПААм стал заметно больше по сравнению с исходным. Экспериментально было установлено, что увеличение объема геля ПААм обусловлено частичным гидролизом амидных групп полимера, который происходит при контакте со щелочным раствором восстановителя. При обработке сшитого ПААм щелочным раствором восстановителя в полимере гидролизуется около 20 % амидных групп. Об этом говорят результаты титрования ПААм, обработанного раствором восстановителя. Образующиеся в результате гидролиза карбоксильные группы гидратируются значительно сильнее, чем амидные. Это и приводит к увеличению степени набухания полимера в воде. Гидролизом же объясняется и значительно большее по сравнению с ПВС время установления равновесия между ПААм гелем и раствором восстановителя. Следует отметить, что за время исследований не было отмечено ни одного случая разрушения гранул. Оба полимера оказались устойчивы ко всем перечисленным воздействиям.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучено распределение частиц металла по размерам, как на поверхности, так и в объеме сшитого ПВС. На фотографиях видно, что при увеличении концентрации металлсодержащего раствора количество кристаллов меди и на поверхности (рис. 5), и в объеме (рис. 6) сшитого ПВС заметно растет. Кроме того, установлено, что для всех исследованных концентраций размер кристаллов в ПВС изменяется в широких пределах: от 50 до 3000 нм, но в зависимости от концентрации раствора сульфата, доли частиц разного размера различны. С ростом концентрации раствора CuSO_4 доля мелких частиц увеличивается. Распределение частиц по размерам в зависимости от концентрации раствора сульфата меди представлено на гистограммах (рис. 7). Следует отметить также, что при концентрации раствора CuSO_4 0.1 М на поверхности и срезе гранул сшитого ПВС высокое содержание кристаллов приводит к их контакту друг с другом. Весовым методом было определено количество меди, осажденное в ПВС из 0.05 М раствора сульфата меди. Оно составило 0.06 г на 1 г полимера.

На рис. 8 представлено распределение кристаллов меди на поверхности гранулы ПААм. Размеры полученных кристаллов изменяются в интервале от 60 до 3000 нм. Для этого полимера также отмечено, что в объеме геля видимые металлические частицы отсутствуют. Изучение причины такого поведения полимера позволило установить, что полярные группы ПААм образуют с ионами Cu^{2+} достаточно устойчивые комплексы, которые не разрушаются при контакте со щелочным раствором восстановителя. Вследствие этого из растворов малых концентраций, когда количество сульфата

меди, проникающего в гель ПААм невелико, вся медь связывается в комплексы, а для того, чтобы получить кристаллы меди в объеме сшитого ПААм необходимо работать с растворами сульфата меди больших концентраций. На основании результатов, полученных методом SEM, для ПААм построены гистограммы распределения частиц меди по размерам (рис. 9). Из них следует, что на поверхности

гранул ПААм, также как и для ПВС, доля мелких кристаллов увеличивается с ростом концентрации раствора сульфата меди.

Анализ перечисленных результатов говорит о том, что при одних и тех же концентрациях раствора сульфата меди природа полимера влияет на размер частиц металла. В матрице сшитого ПВС доля крупных кристаллов размером от 1000 нм

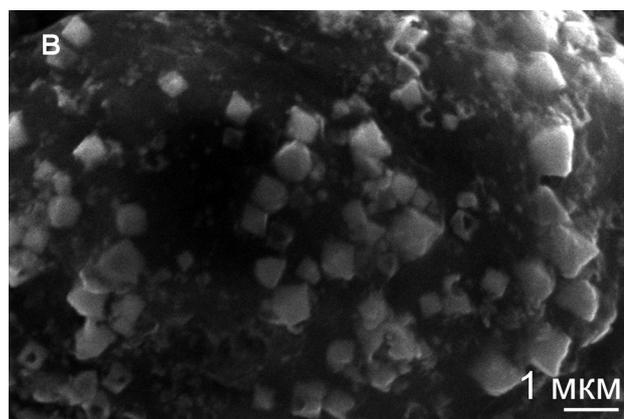
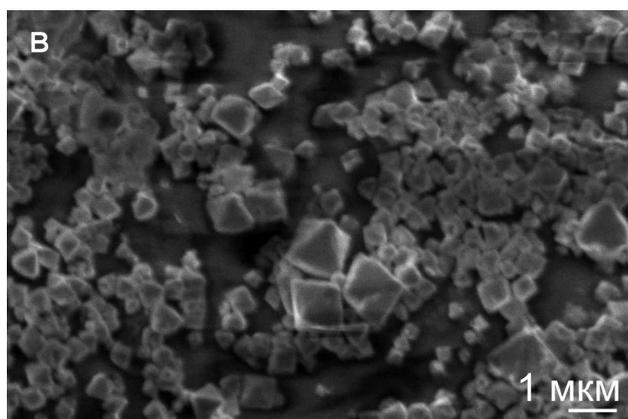
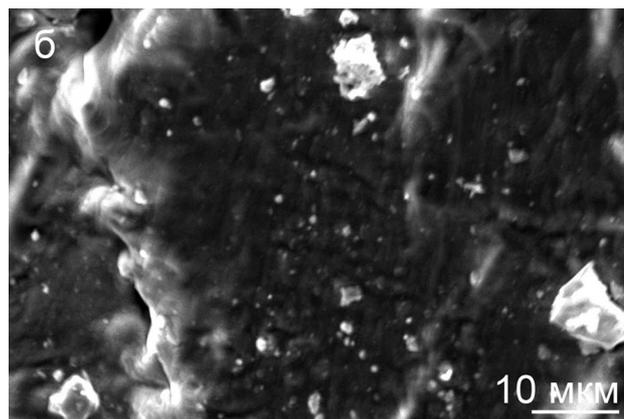
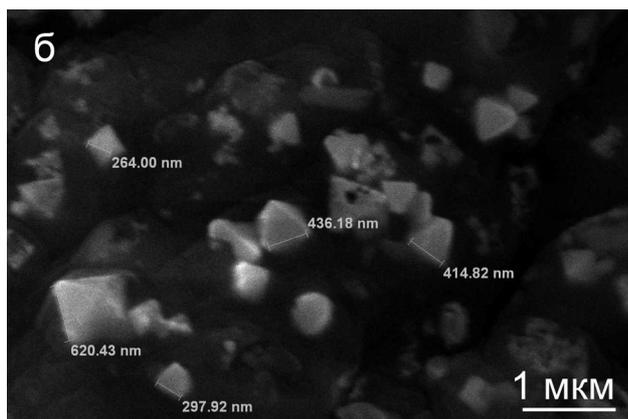
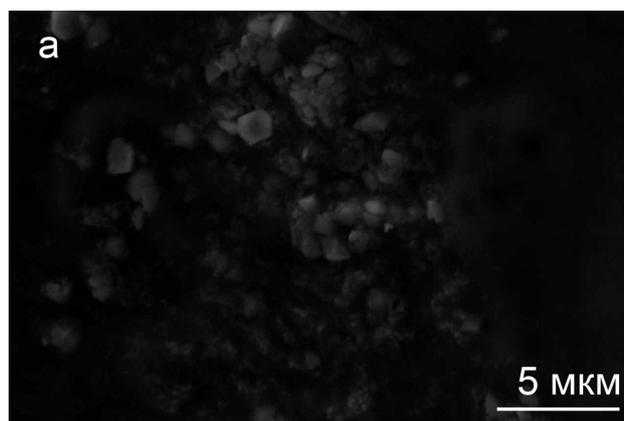
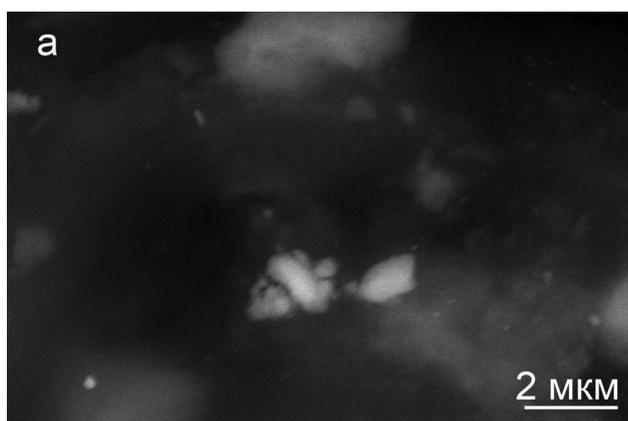
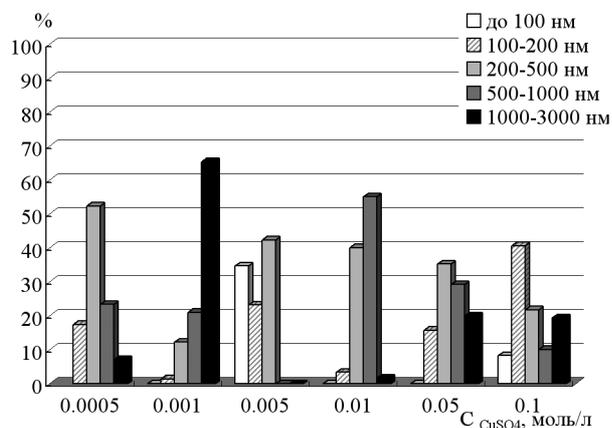


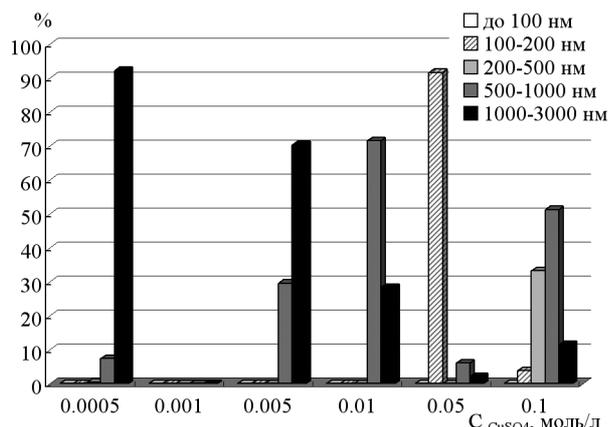
Рис. 5. Микрофотографии поверхности гранул медьсодержащего ПВС, полученных насыщением ионами меди (II) из растворов сульфата меди различных концентраций: *a* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.0005 \text{ M}$; *б* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.01 \text{ M}$; *в* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.1 \text{ M}$

Рис. 6. Микрофотографии среза гранул медьсодержащего ПВС, полученных насыщением ионами меди (II) из растворов сульфата меди различных концентраций: *a* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.0005 \text{ M}$; *б* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.01 \text{ M}$; *в* — $C_{\text{CuSO}_4} = 0.1 \text{ M}$

значительно больше, чем в ПААм. Кроме того, при переходе от разбавленного раствора ионов меди к концентрированному размеры осаждаемых частиц меди уменьшаются, а в объеме ПВС наблюдается более узкое распределение кристаллов по размерам.



а



б

Рис. 7. Распределение частиц меди по размерам на поверхности (а) и в объеме (б) гранул ПВС

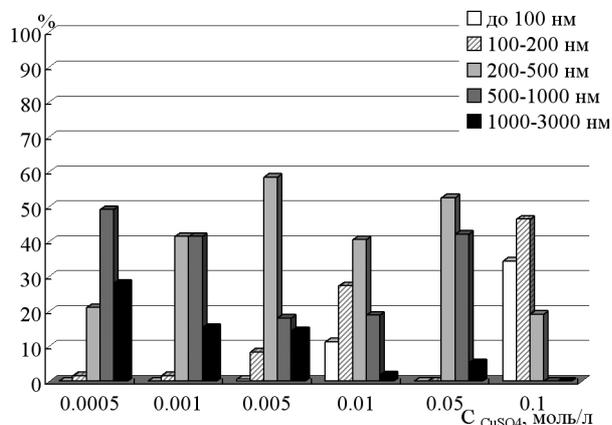


Рис. 9. Распределение частиц меди по размерам на поверхности гранул ПААм

Элементный анализ, выполненный методом EDS, показал отсутствие серы в полимерах и позволил количественно определить в них локальное содержание меди в зависимости от концентрации исходного раствора $CuSO_4$. Следует отметить, что если в ПВС всю находящуюся в нем медь можно

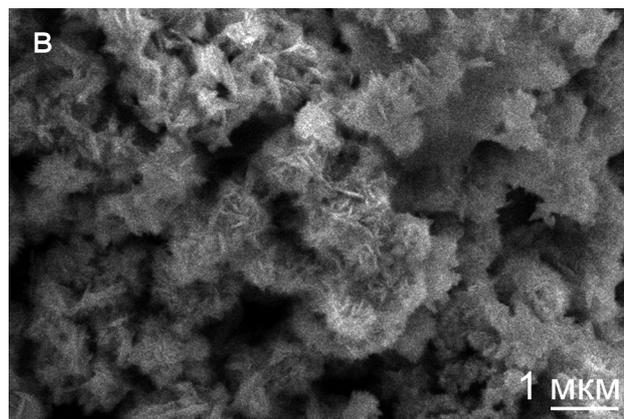
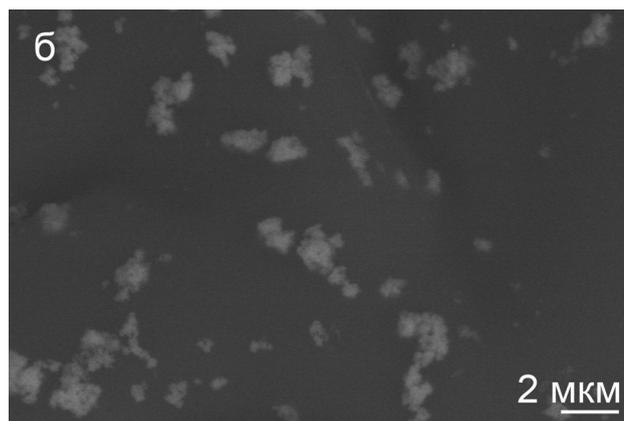
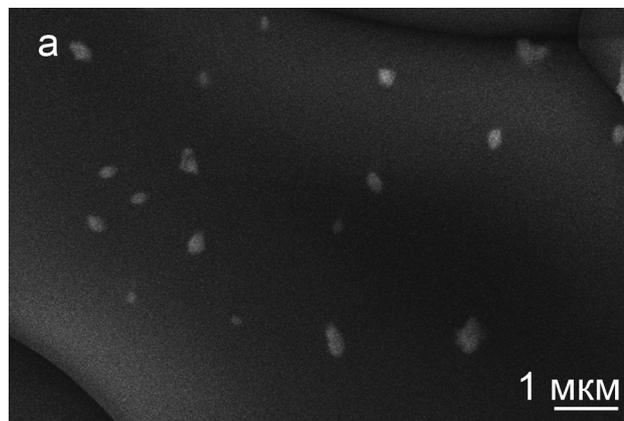


Рис. 8. Микрофотографии поверхности гранул медьсодержащего ПААм, полученных насыщением ионами меди (II) из растворов сульфата меди различных концентраций: а — $C_{CuSO_4} = 0.005$ М; б — $C_{CuSO_4} = 0.01$ М; в — $C_{CuSO_4} = 0.1$ М

считать восстановленной, то в ПААм доля восстановленной меди невелика. Восстановленная медь находится только на поверхности полимера, а основная ее часть, находящаяся в объеме, присутствует в нем в виде комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что как ПВС, так и ПААм пригодны для получения металл-полимерных композитов. Гранулы этих полимеров не разрушаются даже в том случае, когда образованный осадок полностью заполняет объем геля и покрывает поверхность гранулы. Как и предполагалось, количество восстановленной меди в полимерах зависит от концентрации раствора сульфата меди. В то же время размеры частиц осажденной меди варьируются в широких пределах для всех исследованных концентраций. В ПВС кристаллы меди равномерно распределяются по поверхности и объему геля, а в ПААм в области малых концентраций сульфата кристаллы располагаются только по поверхности геля. Отсутствие кристаллов в полимере связано с образованием комплексов меди с амидными и карбоксильными группами полимера. Полученный результат говорит о возможности синтеза на основе ПААм поверхностно-активных композитов. Отмечено

также, что амидные группы ПААм в щелочном растворе восстановителя частично гидролизуются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. *Кравченко Т. А., Полянский Л. Н., Калинин А. И. и др.* Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
3. *Помогайло А. Д.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 5. С. 64—73.
4. *Берданова Е. И., Ларин А. М., Шахновская О. М. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 10. С. 1761—1764.
5. *Альтишлер Г.Н., Сапожникова Л.А.* // Журн. структ. хим. 2004. Т. 45. С. 178—180.
6. *Егорова Е. М., Ревина А.А., Ростовицкова Т. Н. и др.* // Вестн. Моск. ун-та. 2001. Т. 42. № 5. С. 332—338.
7. *Соловьев А. Ю., Потехина Т. С., Чернова И. А. и др.* // Журн. прикл. хим. 2007. Т. 80. Вып. 3. С. 440—444.
8. *Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 21. P. 5255—5262.
9. *Ферапонтов Н. Б., Рубин Ф. Ф., Ковалева С. С.* Пат. 228250 (2005) // Б. И. 2006. № 24.
10. *Ферапонтов Н.Б., Ковалева С. С., Рубин Ф. Ф.* // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1028—1033.
11. *Ямсков И. А., Буданов М. В., Даванков В. А.* // Биоорганическая химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728—1734.
12. *Кавалерская Н. Е., Ферапонтов Н. Б.* // Сорбц. и хром. процессы. 2009. Т. 9. Вып. 3. С. 433—440.

Вдовина Светлана Николаевна — аспирант, химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; тел.: +7 (495) 939 40 19; e-mail: svetlvd@yandex.ru

Ферапонтов Николай Борисович — в.н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: +7 (495) 939 40 19; e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Золотухина Екатерина Викторовна — доцент, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7 (4732) 52 19 39; e-mail: ks-chem@mail.ru

Нестерова Екатерина Андреевна — м.н.с., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; тел.: +7 (495) 939 47 53; e-mail: nesterova.e.a@yandex.ru

Vdovina Svetlana N. — post graduate student of Department of Chemistry, Moscow State University; tel.: +7 (495) 939 40 19; e-mail: svetlvd@yandex.ru

Ferapontov Nikolay B. — leading scientific employee of Department of Chemistry, Moscow State University; tel.: +7 (495) 939 40 19; e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Zolotukhina Ekaterina V. — senior lecturer, Voronezh State Technical University; tel.: +7 (4732) 52 19 39; e-mail: ks-chem@mail.ru

Nesterova Ekaterina A. — younger scientific employee, Moscow State University; tel.: +7 (495) 939 47 53; e-mail: nesterova.e.a@yandex.ru

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДОВ Cu(I) И Cu(II) НА МЕДИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ. ЧАСТЬ III. ФОТОТОК

© 2010 С. В. Ганжа, С. Н. Максимова, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

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

Поступила в редакцию: 11.02.2010 г.

Аннотация. С использованием методики синхронного получения транзиев тока и фототока (режим потенциостатической и потенциодинамической поляризации), а также спектроскопии фототока исследовано анодное формирование и некоторые полупроводниковые свойства оксидов Cu(I) и Cu(II) на поликристаллической меди в деаэрированном щелочном растворе. Подтверждено, что оксиды меди Cu_2O и CuO , возникающие на меди при анодной поляризации, являются полупроводниками p -типа. Начальный этап окисления меди характеризуется возникновением промежуточного соединения Cu(I), возможно $CuOH$, обладающего n -типом проводимости. Пленка оксида Cu(I) является тонкой (ее толщина не превышает протяженность области пространственного заряда полупроводника) и характеризуется шириной запрещенной зоны 2,2 эВ для непрямых оптических переходов. Анодная поляризация в области потенциалов формирования CuO приводит к образованию более толстой оксидной пленки, представляющей смесь оксидов Cu(I) и Cu(II).

Ключевые слова: медь, анодное окисление, фототок, спектроскопия фототока.

ВВЕДЕНИЕ

Основные данные о кинетике анодного формирования и катодного восстановления оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в деаэрированном щелочном растворе представлены в [1]. Обнаружено, что медь склонна к коррозионному окислению следами растворенного кислорода с образованием оксида Cu(I), однако формирование даже очень тонкого подслоя анодного оксида Cu(I) затрудняет дальнейшее коррозионное окисление меди [2]. Согласно знаку фотопотенциала, оксиды меди Cu_2O и CuO , возникающие на меди как при анодной поляризации, так и при коррозии, являются полупроводниками p -типа.

В отличие от фотопотенциала, измерение фототока i_{ph} происходит непосредственно в режиме поляризации Cu-электрода, что может дать дополнительную информацию о составе и структурных особенностях оксидной пленки, а также о механизме ее формирования — прямое электрохимическое окисление меди или переосаждение из пересыщенного раствора.

Известно [3, 4], что анодное окисление меди в щелочных средах без добавок посторонних ионов,

как правило, приводит к формированию оксида Cu(I) с p -типом проводимости. Получающиеся оксидные пленки Cu_2O очень тонкие [3, 5], поэтому их дополнительно наращивали катодным осаждением из раствора 5 М КОН + 0.002 М $[CuO_2]^{2-}$, доводя до толщины ~ 30 нм. Ширина запрещенной зоны ϵ_{bg} в исходном оксиде Cu(I) составляла 2,9 и 2,3 эВ для прямых и непрямых оптических переходов соответственно [3], но с ростом толщины пленки (после катодного доосаждения) значения ϵ_{bg} снижались до 2,4 и 2,0 эВ соответственно. Потенциал плоских зон E_{fb} в пленке сложного состава, представляющей смесь оксидов Cu_2O и CuO составлял –0,28 В. В пленке, состоящей преимущественно из Cu_2O или CuO , значения E_{fb} равны –0,23 или –0,05 В соответственно.

В условиях коррозии меди (в присутствии ионов Cu^{2+}) можно получить пленки оксида Cu_2O уже с n -типом проводимости [6, 7], причем утолщение пленок от 10 нм до 1 мкм приводит к росту фототоков [7]. Ширина запрещенной зоны при этом практически не меняется, составляя около 2,1 эВ — для прямых и 1,9 эВ — для преобладающих непрямых переходов. В [7] установлено соответствие

между типом проводимости оксидной пленки на меди и pH раствора: при pH = 4—6 обычно образуется оксид *n*-типа, а при pH > 6 становится возможным формирование оксидов *p*-типа.

Полупроводниковый оксид Cu(II) может характеризоваться как *p*- [8, 9], так и *n*-типом проводимости [10]. Однако анодное формирование обычно приводит к образованию CuO с *p*-типом проводимости. $\varepsilon_{bg} \sim 0,6$ эВ [10, 11], из-за чего оксид Cu(II) обладает заметно меньшей фоточувствительностью по сравнению с Cu₂O.

Цель данной работы: выявить дополнительные особенности анодного образования и найти ряд полупроводниковых характеристик оксидов Cu(I) и Cu(II), используя методику синхронного получения транзиев тока и фототока, а также спектроскопию фототока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочий электрод, раствор и ячейку для фотоэлектрохимических измерений готовили по методике, описанной в [1, 2]. Фототок измеряли в ре-

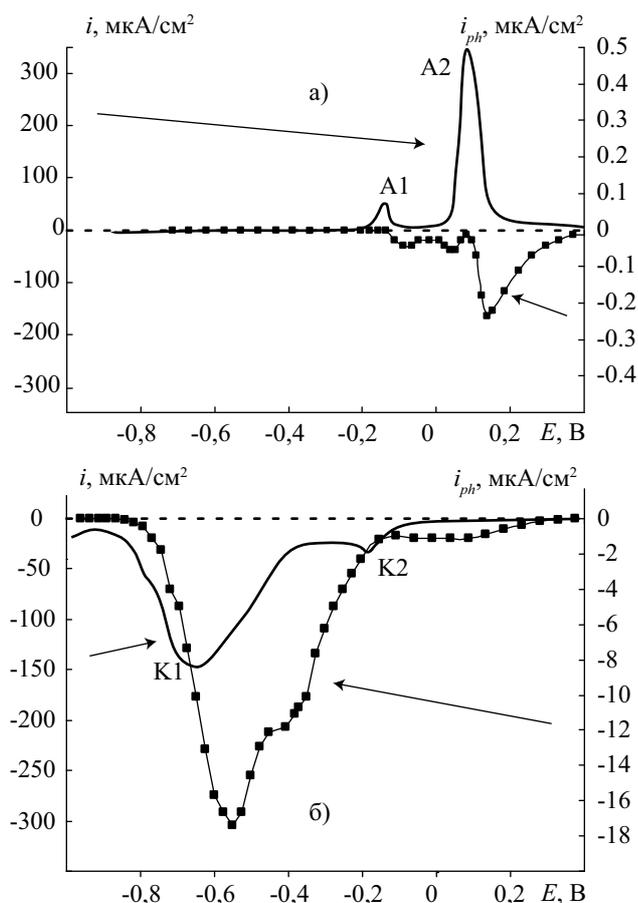


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма с синхронной регистрацией фототока: анодный (а) и катодный (б) полуцикл ($dE/dt = 2$ мВ/с)

жиме потенциодинамической или потенциостатической поляризации, в условиях непрерывающегося импульсного освещения электрода при помощи оригинальной установки [12]. Источником прямоугольных световых импульсов (длительность 50 мс, частота повторений 2 Гц) служили сверхъяркие светодиоды фирм «NICHIA» и «LIGITEK» ($\lambda = 385\text{—}875$ нм). За счет регулировки напряжения питания плотность светового потока на электроде при всех значениях λ поддерживалась постоянной, равной $3,04 \cdot 10^{15}$ фотон/с·см².

Регистрируемый ток складывается из постоянной составляющей i и импульсной — i_{ph} , возникающей при освещении рабочего электрода импульсами света. Для измерения фототока использовали потенциостат, отделяющий импульсную составляющую тока и преобразующий ее в напряжение. С выхода потенциостата фотосигнал поступал на усилитель и затем на АЦП USB DiSCO digital scope, сопряженный с ПК. Регистрация и обработка данных производилась с помощью программы USB Oscillograph 2.85. Чувствительность регистрации фототока ~ 10 нА.

Для контроля состояния поверхности электрода использовали сканирующую электронную микроскопию СЭМ (JEOL JSM-6380LV) в режиме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 20 кВ и рентгеноспектральный микроанализ (INCAx — sight 250).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Особенностью данной серии экспериментов является синхронная регистрация тока поляризации (i) и фототока (i_{ph}) в условиях медленного сканирования потенциала. Типичная циклическая вольтамперограмма Cu-электрода, полученная в 0,1 М КОН после катодной предподготовки и сопоставленная с соответствующими изменениями фототока, приведена на рис. 1.

При потенциалах, расположенных отрицательнее потенциала первого максимума A_1 на анодной вольтамперограмме, фототок отсутствует (рис. 1а). Поскольку образование оксидов меди при этих потенциалах термодинамически исключено, можно полагать, что в исследуемой системе Cu/ОН-такой механизм генерации фототока, как фотоэмиссия, не реализуется в принципе. Исключены и фотовольтаические эффекты с участием компонентов раствора, находящихся в приэлектродной области или в адсорбированном состоянии; в про-

тивном случае фотоотклик возникал бы сразу же в момент контакта электрода с раствором.

Формирование оксидной пленки, как известно, начинается при потенциалах, заметно отрицательнее соответствующего пика на вольтамперограмме. Тем не менее, фототок в исследуемой системе не регистрируется, пока потенциал не превысит значение, отвечающее максимуму тока A_1 . По-видимому, для генерации фототока необходимо определенное количество оксидной фазы, формирование которого занимает некоторое время. Отрицательный фототок с очень маленькой амплитудой возникает к моменту, когда ток поляризации снижается практически до нуля после прохождения потенциала первого максимума A_1 . При дальнейшем увеличении потенциала наблюдается незначительное увеличение амплитуды фототока.

Отрицательный знак фототока указывает на *p*-тип проводимости формирующегося оксида Cu(I). Амплитуда фототока невелика, что может свидетельствовать как о малой толщине оксидной пленки (в соответствии с известным из теории тонких пленок [13] пропорциональным соотношением между толщиной пленки и амплитудой фототока), так и о малой степени отклонения состава оксида Cu_2O от стехиометрического [13, 14].

По мере последующего увеличения потенциала фототок остается отрицательным, и его амплитуда меняется незначительно. Интересно отметить некоторый спад абсолютной величины фототока в области потенциалов, отвечающих минимальным значениям тока поляризации (между максимумами A_1 и A_2), сменяющийся слабым подъемом при потенциале, отвечающем началу возрастания тока поляризации. Тем не менее, потенциалу максимума A_2 тока поляризации отвечает практически нулевое значение фототока. Скорее всего, эти изменения фототока можно связать с изменениями толщины, но главным образом — с некоторой структурной реконструкцией оксидной фазы Cu(I) в ходе ее роста и трансформации в оксид Cu(II).

Спад тока поляризации при потенциалах, превышающих потенциал E_{A_2} формирования CuO , вызывает резкое увеличение амплитуды фототока, остающегося отрицательным. Если предположить, что это резкое возрастание фотоотклика обусловлено формированием CuO , то следовало бы ожидать таких же высоких значений фототока и при дальнейшем увеличении анодного потенциала. В действительности же наблюдается постепенный спад фототока практически до нуля по мере увеличения потенциала до 0,4 В и более.

Возможно, возрастание фототока связано с тем, что при потенциалах второго пика A_2 формируется оксидная пленка смешанного состава [3,15], содержащая, наряду с оксидом Cu(II), значительное количество оксида Cu(I) со значительной степенью отклонения от стехиометрического состава. Поэтому регистрируемый фототок складывается как из отрицательного фототока с достаточно высокой амплитудой, генерируемого в сильно разупорядоченном оксиде Cu(I), так и из отрицательного фототока, генерируемого в оксиде Cu(II). По мере дальнейшего повышения потенциала оксид Cu(I) доокисляется до оксида Cu(II), обладающего, судя по [9, 11], низкой фоточувствительностью, в итоге i_{ph} резко снижается.

Изменение направления сканирования потенциала с анодного на катодное (рис. 1б) приводит к повторной генерации отрицательного фототока в области потенциалов $E < 0,38$ В. Амплитуда фототока слегка увеличивается по мере сдвига потенциала в область более отрицательных значений, затем некоторое время остается на стационарном уровне (около -1 мкА/см²). Пика катодного восстановления K_2 , который следует отнести к процессу $CuO \rightarrow Cu_2O$, отвечает едва заметный минимум фототока, однако при потенциалах отрицательнее K_2 наблюдается резкое увеличение амплитуды фототока, достигающего сравнительно высоких значений. Отметим, что амплитуда фототока в ходе катодного сканирования потенциала достигает значений, в сто раз превышающих таковые, полученные при анодном сканировании. По-видимому, именно по этой причине в первых исследованиях по фотоэлектрохимии поведения меди в 0,1 М NaOH [16] фототок при анодной поляризации надежно не фиксировался, однако отчетливо фиксировался катодный фототок в ходе восстановления оксида меди. По мере дальнейшего смещения потенциала в катодную область и спада тока поляризации, имеющему место после прохождения пика K_1 восстановления Cu_2O , фототок также спадает, достигая нулевого значения при $E = -0,80$ В. Такая ситуация позволяет заключить, что основная часть фотоотклика генерируется именно в Cu_2O . Характерно, что наибольшие значения i_{ph} фиксируются в восстанавливающейся фазе, находящейся в некотором переходном состоянии, скорее всего характеризуемом весьма значительным отклонением состава оксида от стехиометричного. В целом же все формы существования оксидных фаз меди как в ходе анодного, так и в ходе катодного сканирования потенциала, проявляют свойства полупроводника *p*-типа.

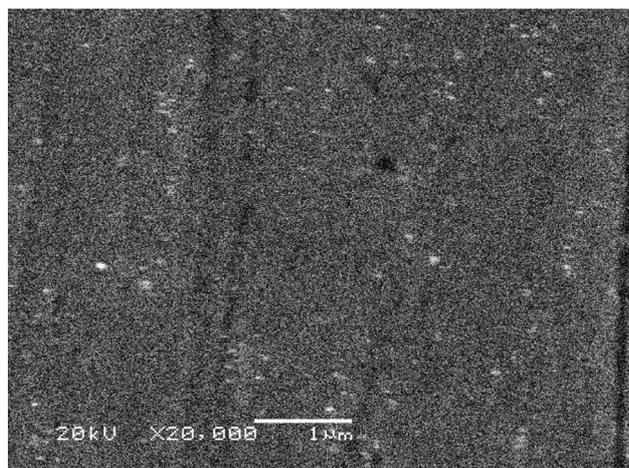
ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Потенциостатические исследования проводили, поддерживая значение потенциала Cu-электрода в одной из трех областей: I ($E < E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}}^{\text{eq}}$), II ($E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}}^{\text{eq}} < E < E_{\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{eq}}$) и III ($E > E_{\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{eq}}$). Величина фототока, а иногда и его полярность, прежде всего определяются потенциалом формирования оксида меди.

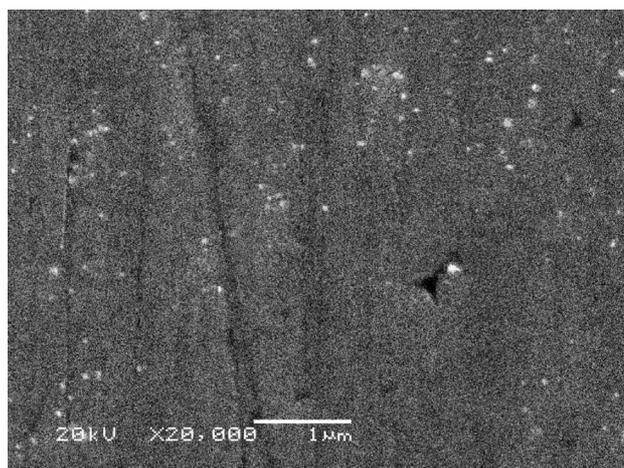
Область I. При потенциалах, отвечающих этой области, фототок отсутствует. Это свидетельствует об отсутствии следов оксидов на поверхности меди после ее катодной предполяризации и подтверждает, что фоточувствительность Cu-электрода связана именно с наличием оксидной фазы, а не УФ-стимулируемым Ox,Red-процессом на границе электрод/раствор. Действительно, результаты СЭМ и рентгено-спектрального анализа показывают, что поверхность меди после катодной подготовки, а также после потенциостатической поляризации при $E = -0,30$ В свободна от оксида (рис. 2а, б).

Область II. Если E составляет $-0,22$ В (начало области II), то уже спустя несколько минут после начала поляризации возникает положительный фототок, свидетельствующий о появлении на поверхности меди оксидной фазы n -типа (рис. 3а). Действительно, время появления фототока примерно соответствует моменту появления на $i-t$ зависимости слабо выраженного, но характерного нуклеационного максимума. Амплитуда фототока монотонно увеличивается во времени, отражая, согласно теории тонких пленок [13], рост толщины оксида.

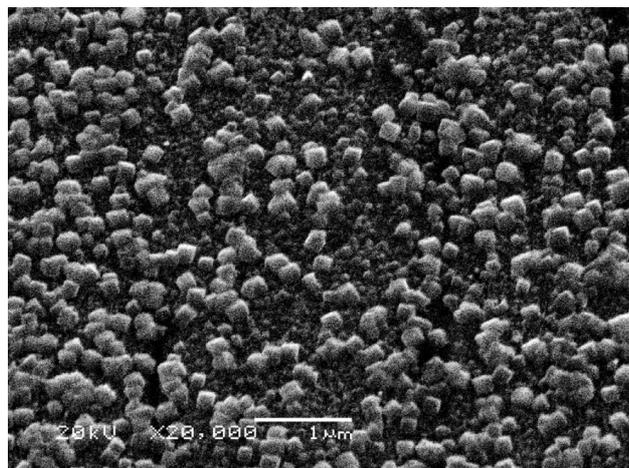
Такая ситуация согласуется с данными потенциодинамических измерений, поскольку на анодной вольтамперограмме появление фототока смещено в область более положительных потенциалов. Таким образом, для генерации фототока необходимо достичь определенной толщины оксидной фазы, что требует некоторого времени.



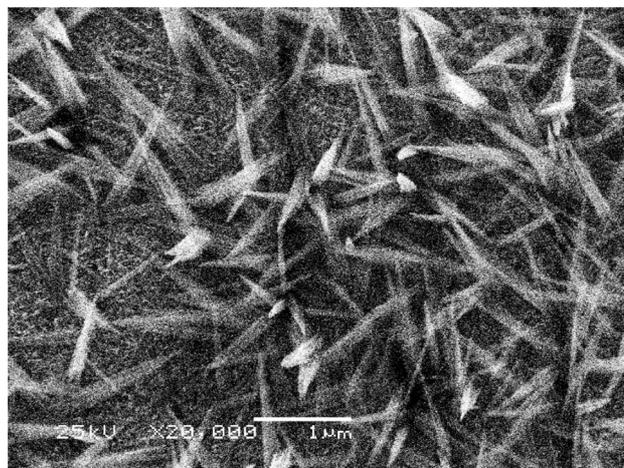
а



б



в



г

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности медного электрода после стандартной подготовки к эксперименту (а), после поляризации в течение 60 мин. при $E = -0,3$ (б) и $-0,19$ В (в), а также в течение 15 мин. при $E = 0,1$ В (г)

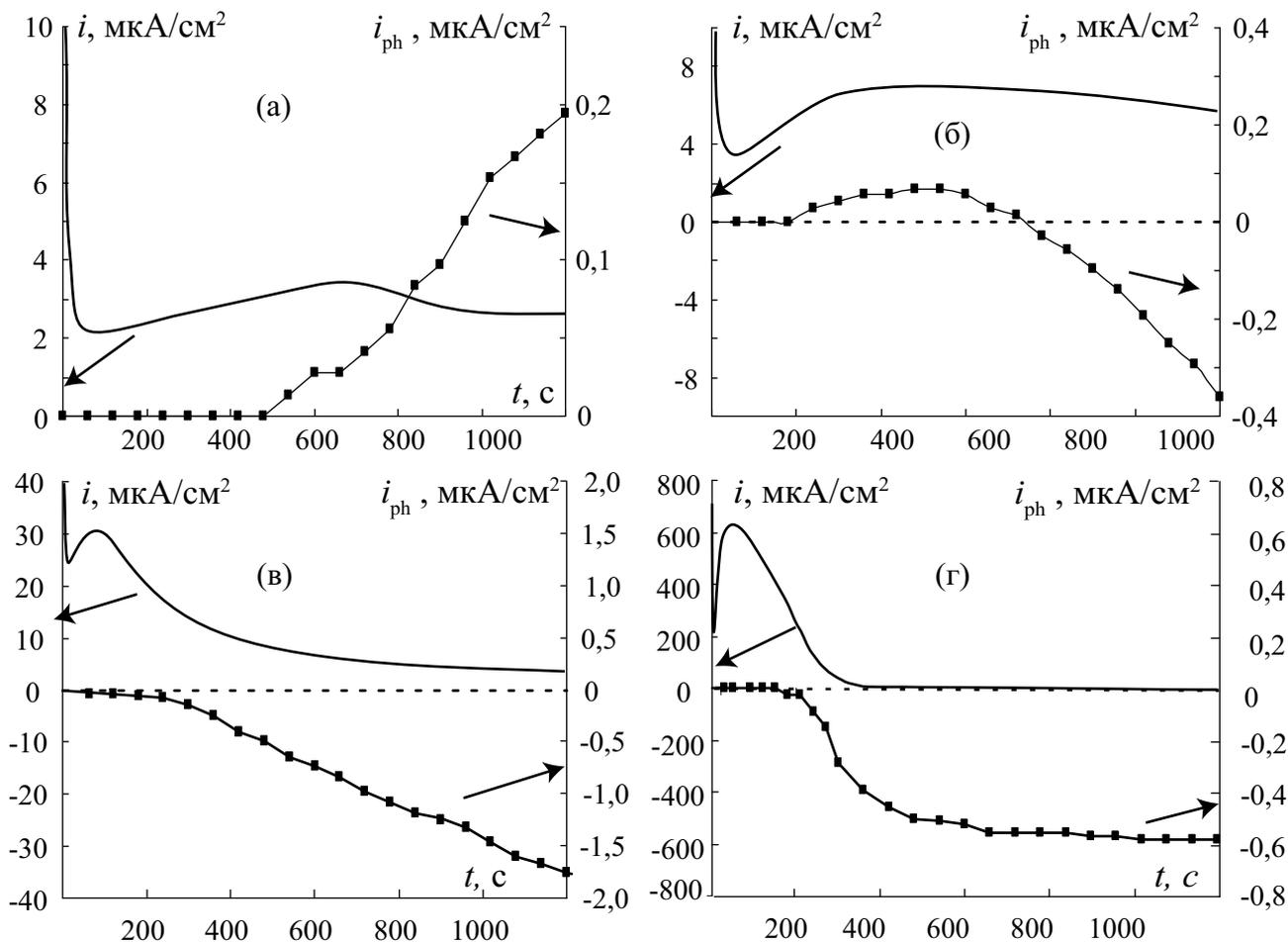
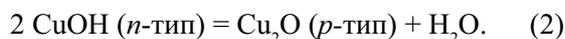
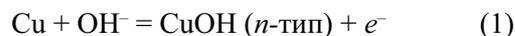


Рис. 3. Хроноамперограммы Cu-электрода в 0,1 М КОН при $E = -0,22$ (а), $-0,20$ (б), $-0,17$ (в) и $0,10$ В (г) с одновременной регистрацией фототока; $\lambda = 400$ нм

Когда $E = -0,20$ В, нуклеационный максимум на анодной хроноамперограмме возникает раньше и становится немного выше по амплитуде (рис. 3б). Соответственно, раньше начинает фиксироваться положительный фотоотклик. Однако с течением времени первоначальное возрастание фототока сменяется его стабилизацией, а затем снижением и сменой знака. Далее отрицательный фототок монотонно увеличивается, достигая значительных величин.

Следует отметить, что типичным для электрохимически сформированного Cu_2O является именно отрицательный фототок, отвечающий p -типу проводимости оксидной пленки [3—5]. Заметим, что в соответствующих фотоэлектрохимических экспериментах обычно регистрируется стационарный фототок, причем от достаточно толстой оксидной фазы. В наших же опытах, по-видимому, удастся наблюдать начальную стадию окисления меди с образованием какой-то оксидной фазы Cu(I). Не

исключено, что таковой может быть Cu_2O с нестехиометрией, отвечающей преобладанию донорных дефектов структуры, прежде всего атомов меди. Однако, на наш взгляд, более вероятным является наличие гидроксида Cu(I), который в ходе дегидратации постепенно превращается в оксид Cu(I):



Смена знака фототока может служить доказательством прямого электрохимического формирования оксида меди (I), а не по механизму растворения-обратного осаждения из пересыщенного приэлектродного слоя. В последнем случае вряд ли бы имело место постепенное превращение одного фазового продукта окисления меди в другой.

При потенциале первого максимума на вольтамперограмме, отвечающего формированию Cu_2O , нуклеационный максимум на i, t -кривой на-

блюдается в первые 50—70 с (рис. 3в). В результате почти сразу после включения поляризации появляется отрицательный фототок, свидетельствующий о *p*-типе проводимости в оксидной фазе. Амплитуда фототока увеличивается по мере накопления заряда и утолщения анодной пленки и стабилизируется приблизительно через час, при этом поверхность оказывается покрытой оксидом Cu(I) (рис. 2в). Результаты рентгеноспектрального микроанализа показывают, помимо меди, наличие кислорода в поверхностном слое в количестве ~8 ат. %. Провести количественную оценку химического состава оксидной пленки не представляется возможным, поскольку данный метод анализа охватывает приповерхностный слой электрода, значительно превышающий толщину сформированного оксида.

При значениях $E = -0,15 \div 0,05$ В амплитуда отрицательного фототока снижается примерно на порядок. Возможно, это связано с формированием оксида Cu(I) более стехиометричного состава, поскольку общий анодный заряд, а значит, и толщина пленки Cu₂O уменьшаются не столь значительно.

Область III. На хроноамперограммах меди, полученных при потенциалах формирования оксида Cu(II), вновь наблюдается четкий нуклеационный максимум (рис. 3з), однако значения токов поляризации теперь гораздо выше. Отрицательный фототок по-прежнему появляется только после пика нуклеации на хроноамперограмме, довольно быстро возрастает, после чего стабилизируется. СЭМ-изображения поверхности после поляризации при $E = 0,1$ В (рис. 2з) отражают существование совершенно другой оксидной структуры. Кристаллы имеют игольчатую форму, поскольку CuO принадлежит к моноклинной сингонии. Интересно, что на открытых участках поверхности видны элементы кубической кристаллической структуры, по-видимому оксида Cu(I). Элементный анализ свидетельствует о достаточно высоком содержании кислорода (~30 ат. %), хотя из-за влияния металлической подложки оно все же не отвечает стехиометрии даже оксида Cu₂O.

Поскольку при данном потенциале скорее всего образуется смесь оксидов Cu(I) и Cu(II) с неизвестным, причем меняющимся во времени соотношением компонентов, то корректное определение толщины пленки по величине анодного заряда не представляется возможным. Если все же допустить, что образуется только CuO, то среднее значение $L(\text{CuO})$ составляет около 50 нм (хотя длина отдельных клиновидных кристаллов CuO достига-

ет 1 мкм), что заметно больше, чем средняя толщина $L(\text{Cu}_2\text{O})$ оксида, формирующегося при $E = -0,17$ В. В то же время, амплитуда фототока гораздо более низкая, что можно считать дополнительным подтверждением слабой фотоактивности CuO в сравнении с Cu₂O.

При потенциале $E = 0,20$ В, который расположен положительнее обоих пиков на анодной вольтамперограмме, фототок во время анодного окисления очень мал, а при $E = 0,40$ В вообще отсутствует.

Обобщая результаты данного раздела, интересно рассмотреть зависимость фототока от потенциала оксидообразования, полученную для оксидных фаз Cu(I) одинаковой толщины (рис. 4), т.е. при одном и том же значении пропущенного анодного заряда (5 мКл/см²). Это позволяет исключить зависимость i_{ph} от толщины пленки и выявить закономерности, обусловленные структурными различиями формирующихся оксидных фаз.

Видно, что при потенциалах $E = -(0,22 \div 0,20)$ В, т.е. до появления максимумов тока поляризации на анодной вольтамперограмме (рис. 1а), формируется фаза оксида Cu(I), обладающая *n*-типом проводимости, в которой генерируется небольшой положительный фототок. Поляризация медного электрода при более положительных потенциалах приводит к формированию оксидной фазы Cu(I), в которой генерируется только отрицательный фототок, величина которого максимальна при потенциале первого максимума на анодной вольтамперограмме $E = -0,17$ В. По-видимому, в этих условиях формируется оксид Cu(I) с наибольшей степенью отклонения от стехиометрии. При более положительных потенциалах, отвечающих области образования CuO, значения зарядов резко возрастают, что исключает возможность их включения в рассматриваемую зависимость.

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ МЕДИ

Дополнительную информацию качественного характера относительно состава и структуры оксидных пленок можно получить из рассмотрения катодных вольтамперограмм их восстановления с синхронной регистрацией фототока (рис. 5).

Так, катодная вольтамперограмма, полученная на Cu-электроде после его поляризации при потенциалах области I, характеризуется отсутствием как тока восстановления, так и фототока.

При потенциодинамическом катодном восстановлении оксидной фазы *n*-типа, сформированной

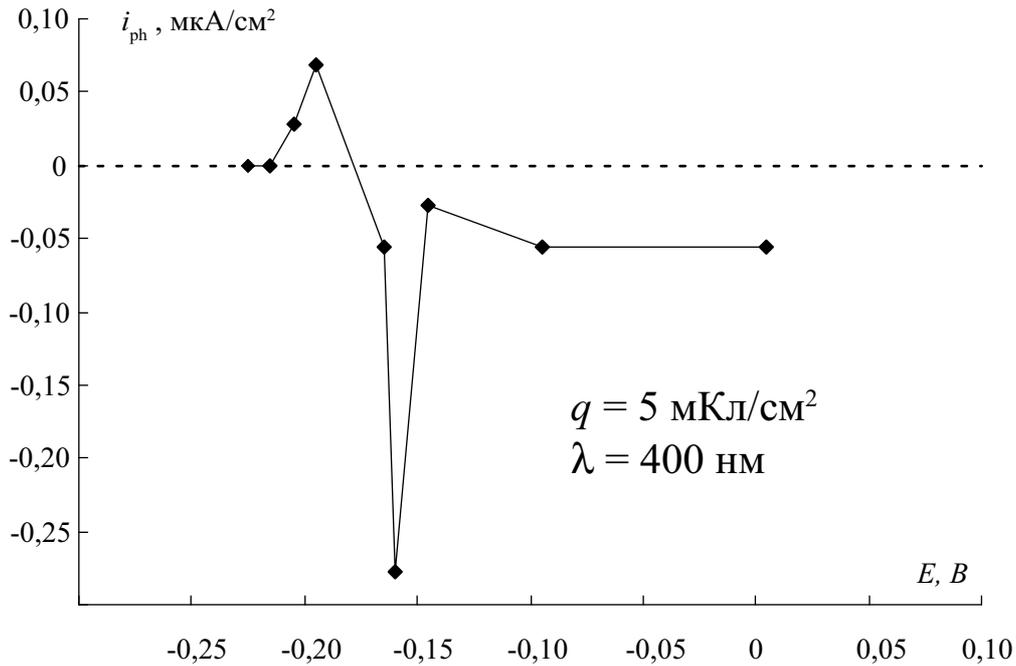


Рис. 4. Фототок в оксидных пленках Cu(I) одинаковой толщины ($q_a = 5 \text{ мКл/см}^2$), сформированных при различных потенциалах

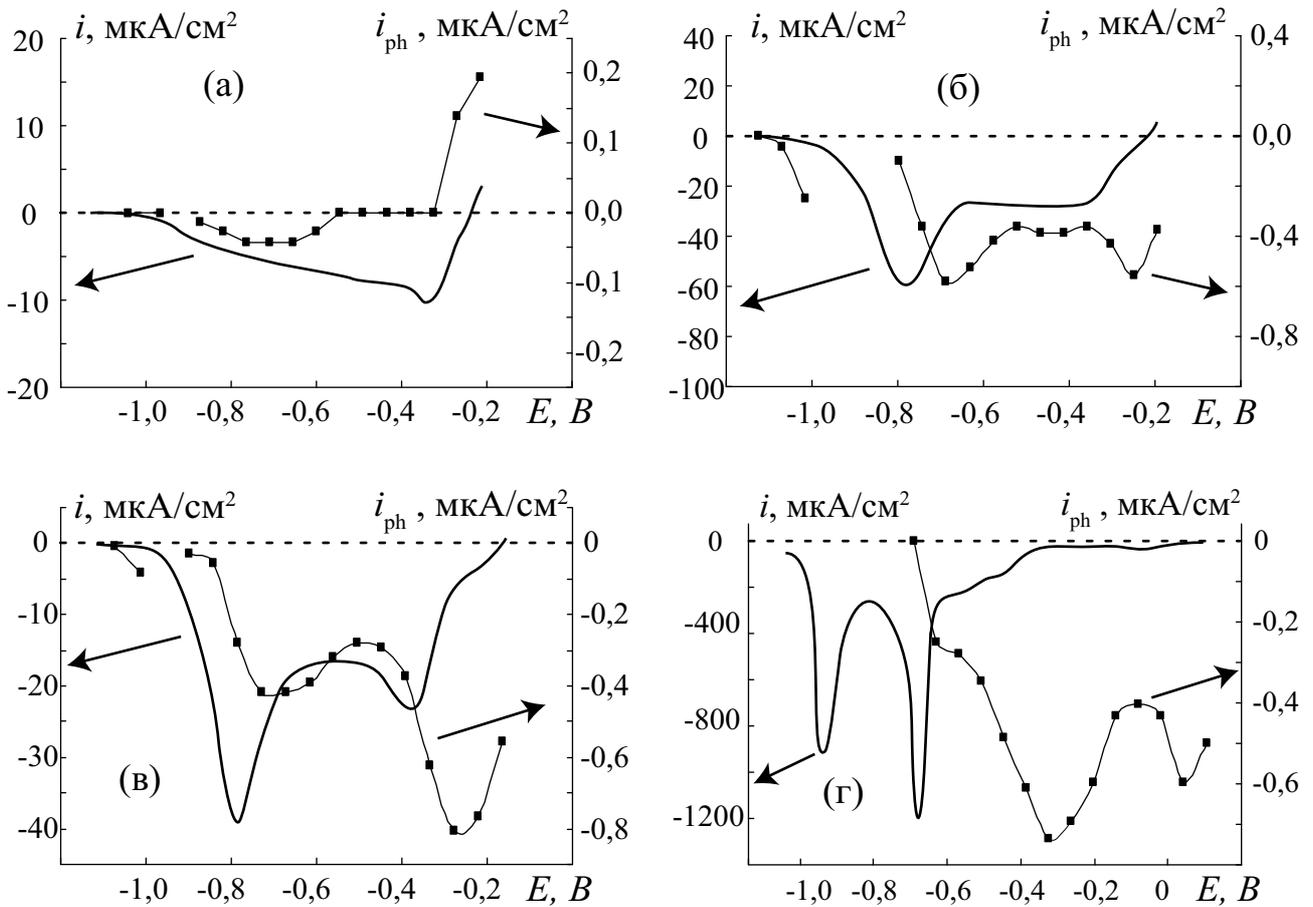


Рис. 5. Катодные вольтамперограммы с одновременной регистрацией фототока после потенциостатического окисления Cu-электрода в 0,1 М КОН при $E = -0,22$ (а), $-0,20$ (б), $-0,17$ (в) и $0,10$ В (г); $\lambda = 400 \text{ нм}$

при $E = -0,22$ В, наблюдается один размытый пик восстановления (рис. 5а). Положительный фототок быстро падает до нуля, некоторое время находится на нулевом уровне, но при потенциалах $E = -(0,60 \div 0,80)$ В, отвечающих полувысоте катодного максимума тока, достигает небольших отрицательных значений. Можно предположить, что оксидная пленка, полученная при анодном окислении, состоит из двух полупроводниковых фаз Cu(I) с различными типами проводимости. Общий положительный фототок является суперпозицией фотооткликов от этих фаз. При катодном сканировании потенциала вначале происходит восстановление фазы Cu(I) с *n*-типом проводимости. Однако исчезновение положительного фототока может отвечать не только полному восстановлению данной фазы, но и компенсации фотооткликов от двух фаз с разными типами проводимости. При дальнейшем сдвиге электродного потенциала в область отрицательных значений происходит довосстановление оксидной фазы с *n*-типом проводимости, в результате чего положительная компонента фототока уменьшается, что позволяет зафиксировать отрицательный фототок от оксидной фазы с *p*-типом проводимости. Далее, очевидно, становится возможным и ее восстановление. Когда слой оксидов Cu(I) полностью восстановлен при $E = -(0,80 \div 0,90)$ В, фототок исчезает.

На катодной вольтамперограмме восстановления оксида Cu(I), сформированного при $E = -0,20$ В, появляется дополнительный отчетливый пик при потенциале около $E = -0,80$ В (рис. 5б). Фототок изначально отрицателен, т.е. преобладает оксидная фаза Cu(I) с *p*-типом проводимости. Характерно, что зависимость фототока от потенциала также имеет два максимума, причем их положение не совпадает с максимумами тока поляризации, а приходится примерно на половину подъема катодного тока, когда оксид находится в переходном состоянии, наиболее удаленном от стехиометрического состава. Полное восстановление оксидного слоя также отвечает исчезновению фототока.

Аналогичная ситуация наблюдается для оксида, сформированного при потенциале $E = -0,17$ В первого максимума A_1 на вольтамперограмме (рис. 5в) и при $E = -0,15 \div 0,05$ В. Однако первый пик восстановления теперь проявляется гораздо отчетливее, соответственно амплитуда фототоков при $E = -(0,20 \div 0,30)$ В становится заметно выше, а при $E = -0,70$ В, напротив, — ниже.

Наличие двух максимумов на катодных вольтамперограммах, которым соответствуют два от-

четливых пика фототока, явно указывает на существование на поверхности медного электрода двух различных полупроводниковых оксидных фаз. Напомним, что в данном диапазоне потенциалов (область II) термодинамически возможно существование только соединений Cu(I). Скорее всего обе фазы отвечают одному и тому же оксиду Cu₂O, но одна из них восстанавливается с заметно меньшим перенапряжением, чем другая; различна и стехиометрия этих полупроводниковых фаз.

Положение обоих максимумов фототока приходится на участок наиболее быстрого увеличения катодного тока поляризации. Такая же ситуация имела место при получении циклической вольтамперограммы изучаемой системы (рис. 1б), что еще раз подтверждает вывод о высокой степени отклонения от стехиометрии в переходной форме оксидной фазы.

Катодное потенциодинамическое восстановление оксида меди, полученного при $E = 0,1$ В, характеризуется уже четырьмя максимумами тока поляризации (рис. 5г), что подтверждает образование на поверхности электрода оксидной пленки сложного состава. Фототок принимает только отрицательные значения, причем его максимум при потенциалах около $-0,30$ В сохраняется. Кроме того, появляется дополнительный пик фототока при $E > 0$ В, скорее всего характеризующий оксидную фазу смешанного состава Cu(I) + Cu(II), но исчезает пик фототока при отрицательных значениях потенциала. Теперь при потенциалах около $-0,70$ В, когда катодный ток поляризации достигает максимальных значений, и, казалось бы, только начинается восстановление основной массы оксида, фототок вообще не регистрируется, оставаясь равным нулю до окончания катодного сканирования потенциала.

ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОТОКА ОТ ТОЛЩИНЫ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ

Фототок, возникающий в тонких полупроводниковых оксидах, толщина L которых не превышает ширины W области пространственного заряда (ОПЗ), зависит от L [13]:

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0(1 - R_{отр}^{внеш})\left(1 - e^{-2\alpha L}\right) = i_{ph}^{\max}\left(1 - e^{-2\alpha L}\right) \approx -2\alpha i_{ph}^{\max} L \quad (3)$$

Здесь η — внутренний квантовый выход; $f = \bar{k}_{эx} / (\bar{k}_{эx} + \tau^{-1})$ — коэффициент, учитывающий различие в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе оксид/раствор, характеризуемой

константой скорости \vec{k}_{ex} ; Φ_0 — плотность светового потока; $R_{отр}^{внеш}$ — коэффициент отражения светового потока от внешней (по отношению к подложке) границы оксида; α — коэффициент поглощения света. Анализ (3) показывает, что пока $2\alpha L \ll 1$ (т.е. $L \ll \alpha^{-1/2}$), фототок должен линейно возрастать с L . Выход на предельное значение i_{ph}^{max} возможен лишь для достаточно толстых оксидных пленок, у которых $L \gg \alpha^{-1/2}$.

При рассмотрении экспериментально полученных зависимостей i_{ph} от средней толщины оксидной пленки при потенциалах из области формирования Cu_2O , обращают на себя внимание две особенности. Во-первых, на всех i_{ph} , L -зависимостях (рис. 6) имеется начальная область, в которой фототок не фиксируется, либо он крайне мал. Протяженность этой области слабо зависит от потенциала формирования оксида, составляя 2—6 нм, а возможные причины появления обсуждались ранее, применительно к рис. 3. Во-вторых, почти при всех E на графике изменения i_{ph} с L имеется характерная точка перегиба, отвечающая переходу от резкого увеличения фототока к более медленному росту, описываемому формулой (3). На наш взгляд, именно здесь проявляются особенности формирования

оксидной пленки, предположительно состоящей из $CuOH$, относительно медленно превращающейся в Cu_2O в соответствии со схемой реакций (1) и (2). В этом случае $i_{ph} = i_{ph}(CuOH) + i_{ph}(Cu_2O)$, причем вклад первого слагаемого в ходе роста оксида $Cu(I)$ снижается, а второго, напротив увеличивается. Хотя каждая из парциальных составляющих фототока скорее всего изменяется в соответствии с формулой (3), их разный знак и изменяющийся относительный вклад служат причиной появления точки перегиба на графике i_{ph} , L -зависимости. Отметим, что на аналогичных графиках, полученных на оксиде $Ag(I)$, обе отмеченные выше особенности не выявлялись [13], несмотря на то, что рост Ag_2O также, скорее всего, осуществляется через стадию образования $AgOH$ [17]. По всей видимости, стадия дегидратации гидроксида серебра, в отличие от гидроксида меди, более быстрая, или же обе фазы $AgOH$ и Ag_2O , обладают одним и тем же типом проводимости.

Абсолютное значение фототока при одной и той же толщине пленки сильно зависит от потенциала ее формирования (рис. 6), что говорит о резкой зависимости характеристик оксида $Cu(I)$ от этого параметра. Наибольшие значения фототока фикси-

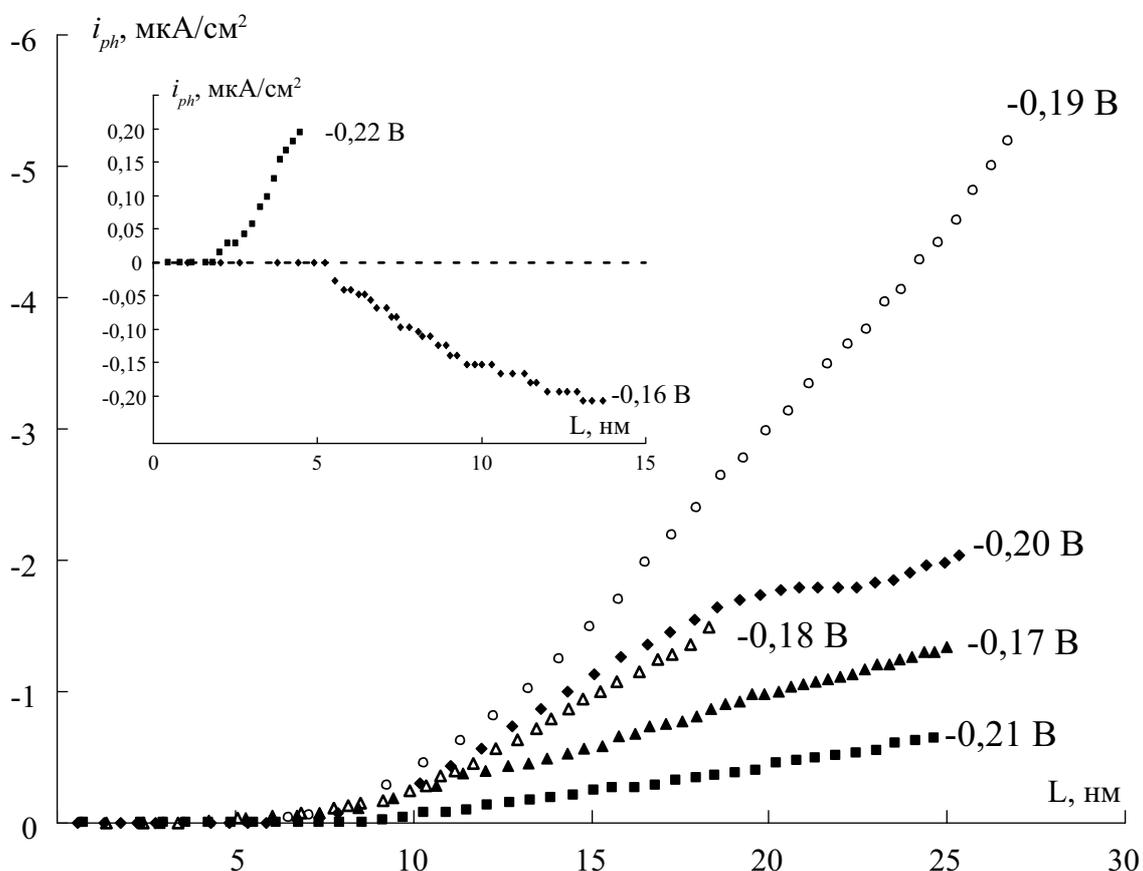


Рис. 6. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки, сформированной на меди при различных потенциалах

Таблица. Зависимость структурных и оптических характеристик оксида Cu(I) от потенциала его формирования при $\lambda = 400$ нм и $\Phi_0 = 3,04 \times 10^{15}$ фотон/с \times см²

$E, \text{ В}$	$i_{ph}^{\max}, \text{ мкА/см}^2$	$\eta f(1 - R_{\text{отр}}^{\text{внеш}}) \times 10^4$	$\alpha \times 10^{-5}, \text{ см}^{-1}$	$W, \text{ нм}$	$N_D, N_A \times 10^{-17}, \text{ см}^{-3}$	$L_D, \text{ нм}$
-0,22	0,43	8,8	16,7	16,4	2,59	7,53
-0,20	2,20	45,2	7,6	40,7	0,48	17,49
-0,16	0,25	5,2	9,8	28,7	1,69	9,32

руются при потенциале $-0,19$ В, что на $0,02$ В отрицательнее потенциала пика формирования Cu_2O . При более отрицательных или более положительных потенциалах фототок заметно ниже, и при потенциалах выше $-0,17$ В находится на очень низком уровне, не превышая $0,2$ мкА/см².

Как правило, после появления фототок практически линейно возрастает с увеличением толщины оксидной пленки. Выход на предельный уровень фототока намечается лишь при $E = -0,20$ и $-0,16$ В, для которых и проведен полный расчет параметров полупроводниковой фазы в соответствии с (3). Методика соответствующего полного расчета значений этих параметров приведена в [13]. Установлено, что α относительно слабо зависит от потенциала формирования оксида (табл.). Однако комплексный параметр $\eta f(1 - R_{\text{отр}}^{\text{внеш}})$ изменяется гораздо значительнее, т.е. именно он в первую очередь ответственен за разницу в значениях фототока. Более низкие значения данного параметра по сравнению с оксидом Ag_2O (для которого он составляет $\sim 75 \cdot 10^{-4}$ [13]) могут быть обусловлены как увеличением $R_{\text{отр}}^{\text{внеш}}$, так и более заметной заторможенностью электрохимической реакции ассимиляции фотогенерированных электронов, либо их частичной рекомбинацией внутри полупроводниковой фазы.

Среднее значение концентрации акцепторных дефектов $N_A \sim 10^{17}$ см⁻³. Следует отметить, что в оксиде Ag_2O n -типа, сформированном в аналогичных условиях на серебряном электроде, концентрация донорных дефектов гораздо ниже, составляя $2,5 \times 10^{15}$ см⁻³ [13]. Таким образом, формирующийся оксид Cu(I) характеризуется более высокой степенью структурной разупорядоченности по сравнению с оксидом Ag(I).

СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОТОКА

По спектральной зависимости фототока (при $L = \text{const}$, $E = \text{const}$ и $\Phi_0 = \text{const}$) можно оценить ширину запрещенной зоны ε_{bg} полупроводникового оксида, используя соотношение [14]:

$$(i_{ph} h\nu)^{2/m} = C_i L^{2/m} (h\nu - \varepsilon_{bg}). \quad (4)$$

Здесь λ — частота оптического излучения, C_i — коэффициент; параметр m равен 1 или 4 для прямых или непрямых оптических переходов.

На спектральной зависимости, полученной при $E = -0,17$ В (область потенциалов I), имеются два отчетливых пика фототока при $\lambda = 400$ и 470 нм. Обработка этой зависимости в критериальных координатах (4) позволяет заключить, что преимущественными для данной фазы являются непрямые оптические переходы, а $\varepsilon_{bg} = 2,2$ эВ (рис. 7а).

Несмотря на кардинальное различие в природе оксидной фазы, образующейся при $E = 0,1$ В (область III), спектральная характеристика фототока в целом аналогична по форме. Тем не менее, помимо основных пиков при $\lambda = 400$ и 470 нм, появляется третий пик в области $\lambda \sim 600$ нм с невысокой амплитудой. Обработка i_{ph} - λ зависимости в координатах (4) для непрямых оптических переходов (рис. 7б) приводит к тому же значению ширины запрещенной зоны. Таким образом можно заключить, что центральный пик в спектре, наблюдаемый при $\lambda = 470$ нм, отвечает полосе оптического поглощения в оксиде Cu_2O . Дополнительный длинноволновый пик (при $\lambda = 600$ нм), вероятно, отражает присутствие в оксидной пленке определенного количества оксида Cu(II). Значения ε_{bg} для CuO оценить не удалось, однако видно, что красная граница расположена в области энергий $\sim 1,8$ эВ.

Полученные спектроскопические данные подтверждают гипотезу о том, что при потенциалах области III формируется оксидная пленка, представляющая смесь оксидов Cu(I) и Cu(II), причем уменьшение доли более фоточувствительного Cu_2O в пленке приводит к спаду суммарного фототока.

ВЫВОДЫ

1. На примере системы Cu/OH⁻ показана возможность использования методики синхронного получения транзиентов тока поляризации и фототока, а также потенциала коррозии и фотопотен-

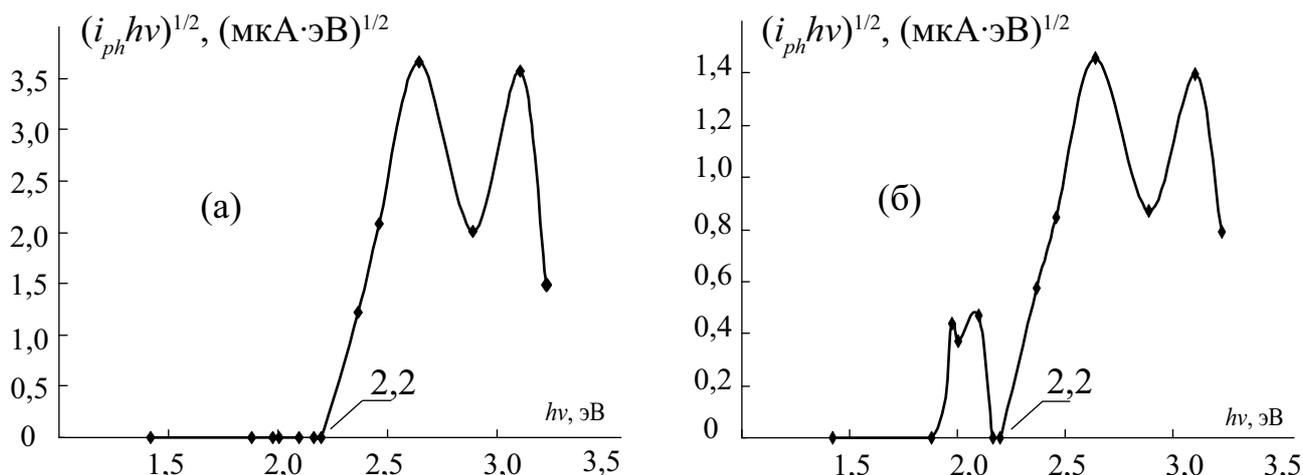


Рис. 7. Спектральная зависимость фототока в оксидах Cu(I) и Cu(II) на меди при $E = -0,17$ (а) и $E = 0,1$ В (б) в координатах, критерияльных для непрямых оптических переходов

циала для выявления особенностей начального этапа формирования оксидных пленок и определения некоторых их полупроводниковых свойств.

2. В исследуемой системе Cu/OH⁻ фотовольтаические эффекты с участием компонентов раствора, находящихся в приэлектродной области или в адсорбированном состоянии, исключены. Фототок в исследуемой системе не регистрируется, пока потенциал не превысит значение, отвечающее максимуму тока на вольтамперограмме. Отрицательный знак фототока показывает, что оксиды Cu₂O и CuO, возникающие на меди в деаэрированном щелочном растворе, являются полупроводниками *p*-типа.

3. В потенциостатических условиях при потенциалах, отвечающих формированию Cu₂O, амплитуда фототока увеличивается по мере роста оксидной пленки, что в совокупности с низкими значениями анодного заряда свидетельствует о формировании тонкой пленки. Абсолютные значения фототока сильно зависят от потенциала формирования оксида.

4. При наиболее низких потенциалах этой области ($E = -(0,23 \pm 0,20)$ В) удается наблюдать начальный этап анодного окисления меди, который характеризуется возникновением промежуточного соединения Cu(I) с *n*-типом проводимости. В качестве такого соединения может выступать Cu₂O с преобладанием донорных дефектов стехиометрии, либо CuOH. В процессе утолщения пленки происходит трансформация оксида Cu(I) *n*-типа в оксид Cu(I) *p*-типа, которая завершается тем быстрее, чем выше анодный потенциал.

5. Анодная поляризация в области потенциалов формирования приводит к образованию более тол-

стой оксидной пленки, скорее всего представляющей собой смесь оксидов Cu(I) и Cu(II). Результаты потенциодинамического катодного восстановления, отличающиеся наличием нескольких пиков тока поляризации и фототока, подтверждают сложный состав оксидной пленки, меняющийся в зависимости от потенциала ее анодного формирования.

6. Спектральная зависимость фототока характеризуется наличием двух основных максимумов, отвечающих оптическому поглощению в пленке оксидов меди. В Cu₂O преобладают непрямые оптические переходы, ширина запрещенной зоны составляет 2,2 эВ, а концентрация дефектов $\sim 10^{17}$ см⁻³. В максимуме, отвечающем оптическому поглощению в фазе оксида Cu(II), амплитуда фототока гораздо более низкая, что не позволяет оценить ширину запрещенной зоны, но подтверждает данные о более слабой фотоактивности CuO в сравнении с Cu₂O.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры физики ВГТА Б. Л. Агапову за помощь в получении и интерпретации результатов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Исследования поддержаны грантом РФФИ, проект 09-03-00554а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганжа С. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11, № 4. С. 298.
2. Ганжа С. В., Кухарева Н. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 1. С. 42—52.

3. *Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P.* // *Electrochim. Acta.* 2001. V. 46. P. 3755.
4. *Modestov A. D., Zhou G.-D., Ge H.-H., Loo B. H.* // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 380. № 1—2. P. 63.
5. *Bogdanowicz R., Ryl J., Darowicki K., Kosmowski B. B.* // *J. Solid State Electrochem.* 2009. Published online. DOI 10.1007/s10008-008-0650-z.
6. *Aruchamy A., Fujishima A.* // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V. 272. № 1—2. P. 125.
7. *Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C.* // *Electrochim. Acta.* 1985. V. 30. № 3. P. 315.
8. *Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi Liu, Hackerman N.* // *Corr. Sci.* 1982. V. 22. № 8. P. 791.
9. *Камкин А. Н., Гуо Дунг-Цу, Давыдов А. Д.* // *Защита металлов.* 2001. Т. 37. № 1. С. 72.
10. *Chaudhary Y. S., Argaval A., Shrivastav R., Sat-sangi V. R., Dass S.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2004. № 29. P. 131.
11. *Kublanovsky V. S., Kolbasov G. Ya., Belinskii V. N.* // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 415. P. 161.
12. *Лукьянчиков А. Н., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А., Введенский А. В.* пат. 66052 РФ // Б.И. 2007. № 24.
13. *Кудряшов Д. А.* Анодное формирование и свойства нанопленки оксида Ag(I) на поли-, монокристаллах серебра и Ag,Au-сплавах. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2008. 193 с.
14. *Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В.* Фотоэлектрохимия полупроводников М.: Наука, 1983. 312 с.
15. *Abrantes L. M., Castillo L. M., Norman C., Peter L. M.* // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 163. P. 209.
16. *W. Paatsch* // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 645.
17. *Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В., Введенский А. В.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2009. Т. 45. № 5. С. 451.

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: serganzha@gmail.com

Максимова Светлана Николаевна — магистрант I курса кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: knopkams@gmail.com

Грушевская Светлана Николаевна — ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Ganzha Sergey V. — post graduate student, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: serganzha@gmail.com

Maksimova Svetlana N. — student of the magistrates, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: knopkams@gmail.com

Grushevskaya Svetlana N. — assistant of the Department of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — professor, chief of the Department of physical chemistry, Chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2010 Ю. В. Герасименко, В. А. Логачёва, А. М. Ховив

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

Поступила в редакцию: 01.03.2010 г.

Аннотация. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и абсорбционной спектроскопии исследован фазовый состав и оптические свойства пленок диоксида титана толщиной 150—200 нм, полученных магнетронным распылением с последующей термообработкой при $T = 723$ К и $T = 1023$ К в потоке кислорода, и пленок, сформированных в процессе вакуумного реактивного высокочастотного распыления (ВЧ-распыления). Установлено, что в процессе термооксидирования формируется пленка диоксида титана TiO_2 со структурой рутила. В результате вакуумного реактивного высокочастотного распыления формируется пленка диоксида титана TiO_2 со структурой анатаза. Обнаружено, что в спектральном диапазоне от 350 до 900 нм в оксидных пленках наблюдается высокое пропускание, а от 190 до 350 нм полоса поглощения. Анализ краевого поглощения показал, что полученное из спектров значение энергии прямого перехода составляет: $E_{gd} = 3.34$ эВ ($T = 723$ К), $E_{gd} = 3.47$ эВ ($T = 1023$ К), $E_{gd} = 3.70$ эВ (ВЧ-распыление).

Ключевые слова: абсорбционная спектроскопия, магнетронное распыление, реактивное высокочастотное распыление (ВЧ-распыление), пленки диоксида титана.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана широко исследуется благодаря своей высокой фотокаталитической активности, которая может найти потенциальное применение для фотоиндуцированного очищения от вредных органических сложных соединений в воздухе и в воде [1—5]. Разработка фотокатализаторов на его основе в настоящее время является перспективным направлением, поскольку TiO_2 — недорогой, химически стойкий материал. Особый интерес представляет синтез диоксида титана в тонкопленочном состоянии. Несомненным достоинством пленочного фотокатализатора является его компактность и возможность за счет применения светодиода использовать в местах недоступных для солнечного света. Покрытия на основе оксида титана известны как обладающие свойствами фотокаталитической самоочистки. Они могут осаждаться с помощью различных технологий, включая золь-гель способы [6], кальцинирование золя чистого TiO_2 [7], распылительный пиролиз, метод микродугового плазменного оксидирования титановой пластины [8] и химическое осаждение из паровой фазы (CVD-процессы). В этих способах получения оксидные пленки разной стехиометрии формируются непосредственно в процессе осаждения. Для достижения необходимого качества покрытий часто после осаждения следует отжиг, в процессе которого

структура пленок меняется от аморфной до кристаллической, происходят фазовые превращения, изменяется шероховатость поверхности. В связи с этим значительный интерес представляет отжиг в кислородсодержащей атмосфере конденсированных металлических пленок титана, который отличается простотой и большой технологической гибкостью, а также предоставляет широкие возможности для исследования процессов взаимодействия металл-кислород. Целью настоящей работы была разработка методики синтеза диоксида титана в тонкопленочном состоянии методом магнетронного распыления в вакууме с последующей термической обработкой при различных температурах и длительностях отжига, методом вакуумного реактивного высокочастотного распыления, исследование структуры и оптических свойств полученных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металлических пленок осуществлялся в вакуумной установке магнетронным методом распыления [9]. В качестве подложек применялся монокристаллический кремний и плавный кварц. Материалом катода служила мишень металлического титана с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. На первом этапе на подложках из кремния и кварца формировалась пленка Ti толщиной

~ 100 нм. Затем полученные металлические пленки подвергались термическому оксидированию при температуре $T = 723$ К и $T = 1023$ К. Оксидирование пленок осуществлялось в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода. Время оксидирования варьировалось от 2 ч до 7,5 ч для температуры $T = 723$ К и от 1 ч до 2 ч для температуры $T = 1023$ К.

Формирование тонких пленок оксида титана производилось также методом реактивного ВЧ-распыления мишени титана (чистота не менее 99,8 %) в атмосфере высокочистого кислорода на экспериментальной установке напыления оксидных эпитаксиальных пленок «ПЛАЗМА-50СЭ». В качестве подложки использовались пластины кварца и монокристаллического кремния. В процессе напыления фиксировались такие параметры, как предельное остаточное давление газов в камере ($\sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ Торр), давление кислорода в процессе напыления ($\sim 15 \cdot 10^{-2}$ Торр), поток кислорода в камеру, температура подложки, расстояние между мишенью и подложкой, а также ряд других параметров, характерных для этой установки, в частности, мощность и реактивное сопротивление на выходе ВЧ-генератора. Подобный контроль параметров нанесения пленки позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов опыта.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленочных образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA от Thermo Scientific. Сопровождающая данный прибор база рентгенограмм ICDD в редакции 2007 г. позволила идентифицировать пики полученных дифрактограмм оксидных пленок.

Микроструктуру и толщину пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6510 LV.

Спектры пропускания пленок получены с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-2550 фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн 190—900 нм. В качестве эталона использовалась кварцевая подложка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование эволюции фазового состава пленок после магнетронного распыления и последующего термического оксидирования при температурах $T = 723$ К и $T = 1023$ К и сформированных в процессе вакуумного реактивного высокочастотного распыления было проведено методом РФА.

В пленке титана, оксидированного при температуре $T = 723$ К (рис. 1) обнаружены фазы: TiO_2

со структурой рутила, TiO_2 моноклинной и орторомбической модификации. После повышения температуры оксидирования до $T = 1023$ К (рис. 2) в пленке преобладает фаза TiO_2 со структурой рутила, а также присутствуют отклики фазы TiO_2 моноклинной модификации. В пленке, сформированной в процессе вакуумного реактивного высокочастотного распыления (рис. 3) наблюдаются фазы TiO_2 со структурой анатаза и TiO_2 моноклинной модификации.

На рис. 4 представлена микрофотография пленки TiO_2 на Si после термического оксидирования при $T = 723$ К. Толщина пленки составляет ~ 120 нм. Микрофотография пленки TiO_2 на Si после вакуумного реактивного высокочастотного распыления представлена на рис. 5. Толщина оксидного слоя TiO_2 на поверхности кремния составляет ~ 200 нм. Поверхность пленок шероховатая.

Для изучения динамики изменения оптических свойств синтезируемых пленок в процессе термообработки спектры пропускания пленок TiO_2 на кварце снимались после оксидирования в реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода при температурах 723 и 1023 К и после вакуумного реактивного высокочастотного распыления (рис. 6). Для $T = 723$ К время оксидирования варьировалось от 2 ч до 7,5 ч (рис. 6, кривая 1 — 2 ч; 2 — 3 ч; 3 — 3,5 ч; 4 — 4,5 ч; 5 — 5,5 ч; 6 — 6,5 ч; 7 — 7,5 ч). В результате проведенных исследований оптических свойств данной тонкопленочной системы было установлено, что с увеличением продолжительности отжига происходит увеличение прозрачности в исследуемом спектральном диапазоне (190—900 нм) и уширение полосы пропускания. Для образца с самым продолжительным временем отжига полоса пропускания расположена в области 400—700 нм, а максимум пропускания достигает лишь 30 %. Для $T = 1023$ К время оксидирования составляло 1 ч и 2 ч (рис. 6, кривая 8 — 1 ч, 9 — 2 ч). Полоса пропускания расположена в области 350—900 нм. Коэффициент пропускания в области 350—900 нм составляет ~ 70 % с максимумом 85 % на длине волны $\lambda_{\text{max}} \sim 600$ нм. В области пропускания наблюдается интерференционная картина, что указывает на равномерность пленки по толщине. Полоса поглощения расположена в ультрафиолетовой области — 190—350 нм. Коэффициент пропускания в исследуемом спектральном диапазоне (190—900 нм) и положение полосы пропускания не зависят от длительности отжига. Пленка, полученная методом вакуумного реактивного высокочастотного распыления (рис. 6, кривая 10), прозрачна в области

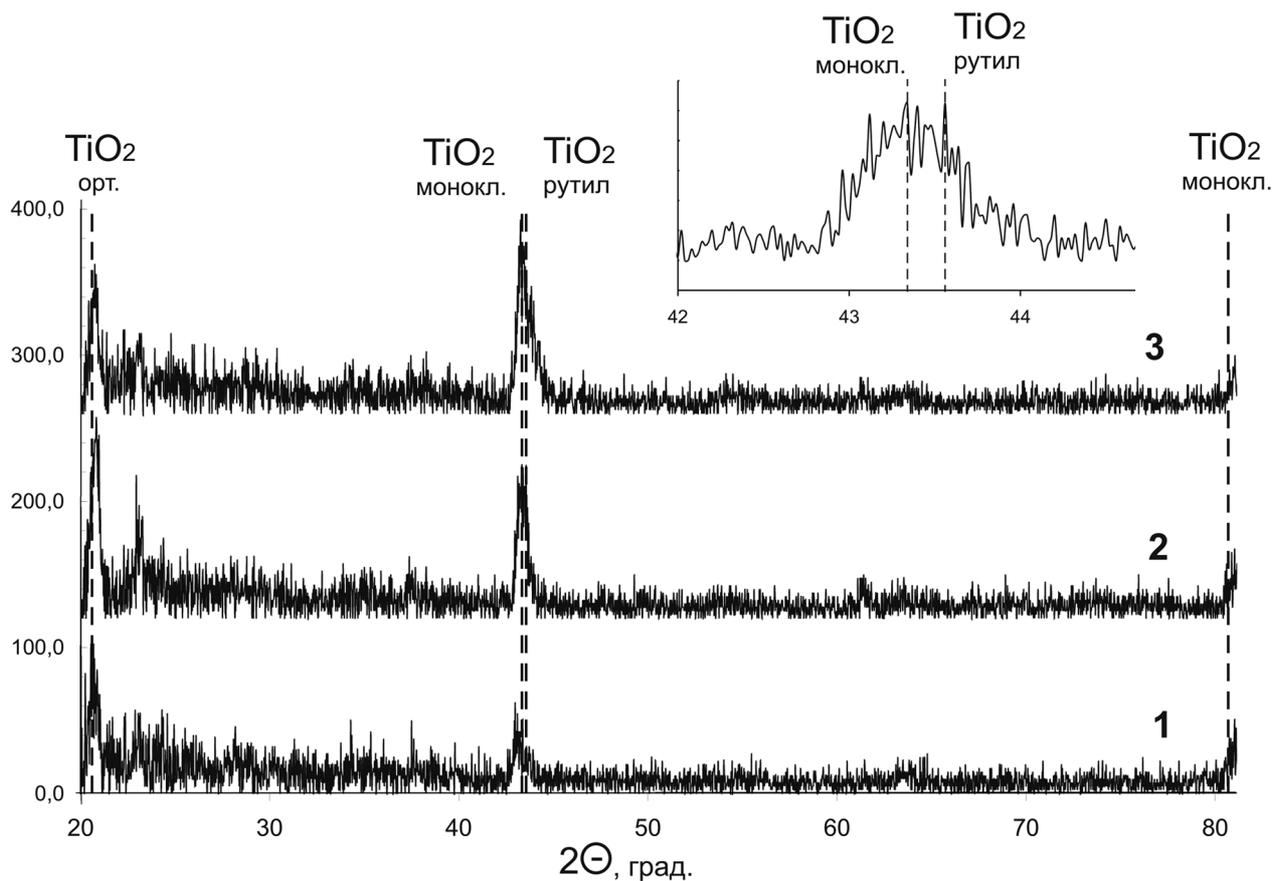


Рис. 1. Дифрактограммы пленок TiO₂ на Si после термического оксидирования при T = 723 К при различном времени оксидирования: 1 — 2 ч, 2 — 4,5 ч, 3 — 7,5 ч

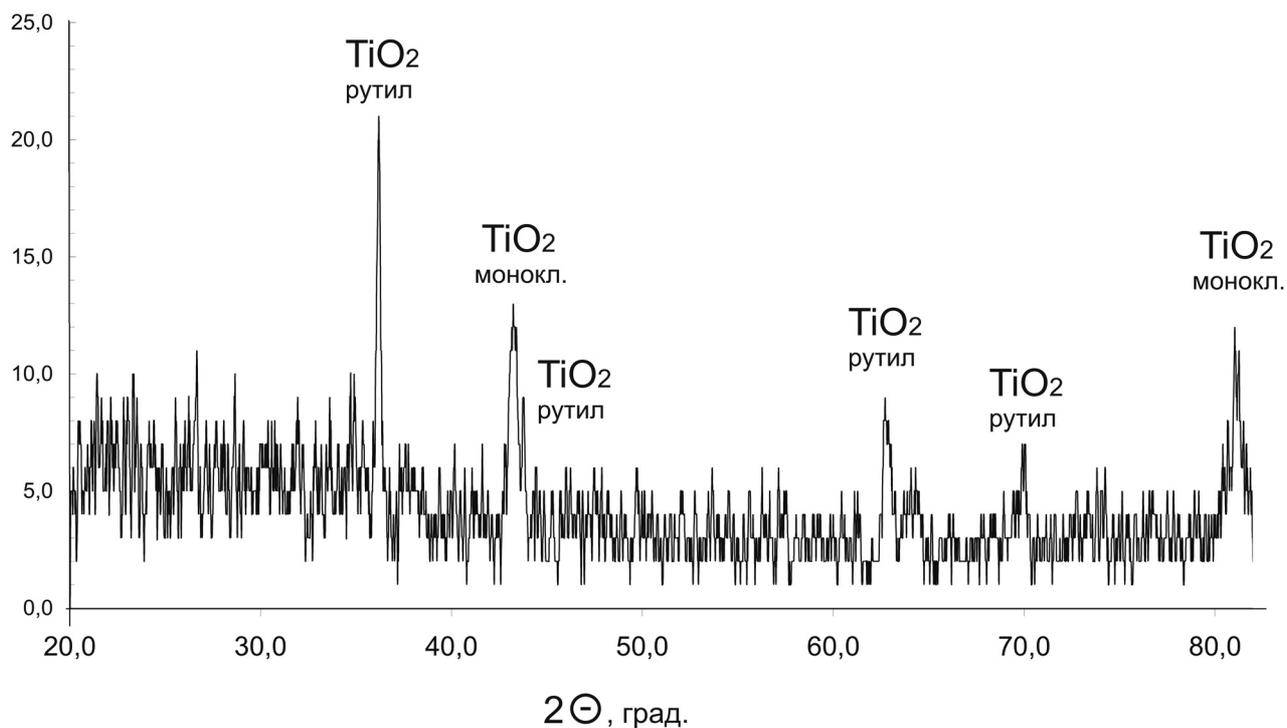


Рис. 2. Дифрактограмма пленки TiO₂ на Si после термического оксидирования при T = 1023 К

350—900 нм. Коэффициент пропускания в области 350—900 нм составляет в среднем ~ 85 % с максимумом 97 % на длине волны $\lambda_{\text{max}} \sim 440$ нм.

С целью выявления механизмов оптического поглощения в пленках после окисления при различных температурах были построены спектры оптического поглощения с использованием формулы Ламберта-Бугера:

$$T = \exp[-D],$$

где T — пропускание, D — оптическая плотность. Графический анализ спектров поглощения проводился с учетом формулы:

$$D = A(h\nu - E_g)^n / h\nu,$$

где A — коэффициент пропорциональности, $h\nu$ — энергия квантов, n — показатель степени, зависящий от типа оптического перехода, ответственного за собственное поглощение. Для определения энергии оптических переходов были построены степенные зависимости $(D \cdot h\nu)^{1/n}$ от энергии квантов, и обнаруженные линейные участки экстраполированы к нулевому значению. Наилучшее совпадение с линейностью наблюдается на графиках зависимости $(D \cdot h\nu)^2$, что указывает на наличие прямых разрешенных переходов.

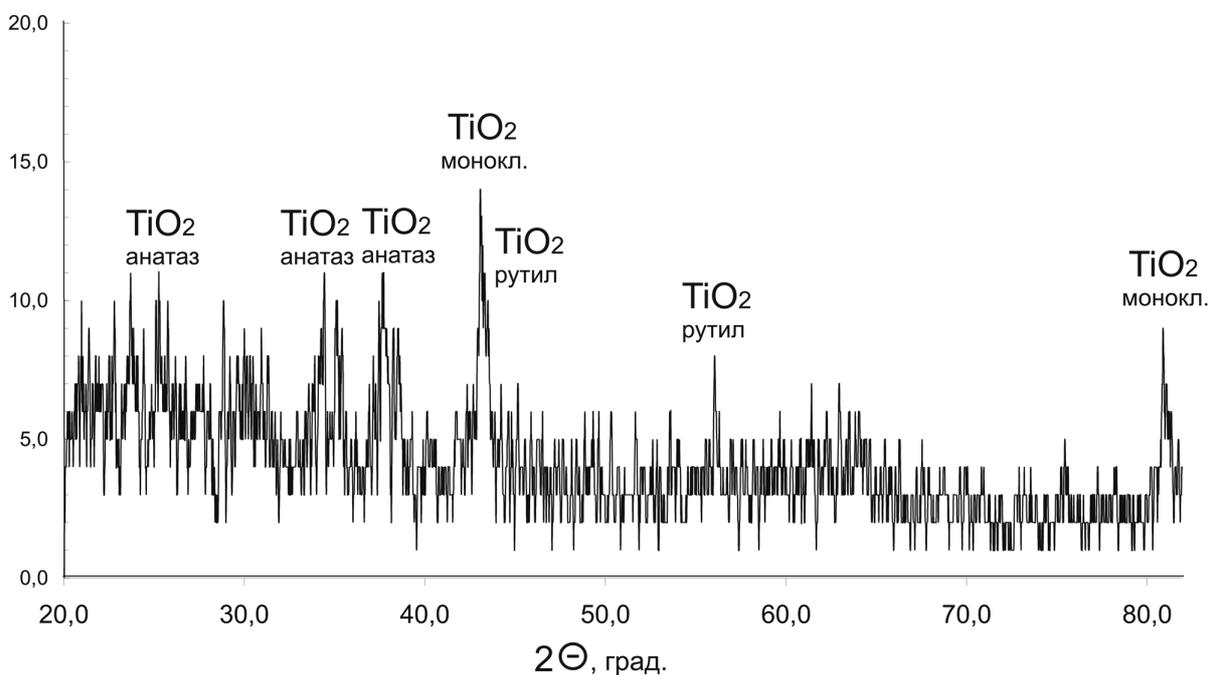


Рис. 3. Дифрактограмма пленки TiO_2 на Si после вакуумного реактивного высокочастотного распыления

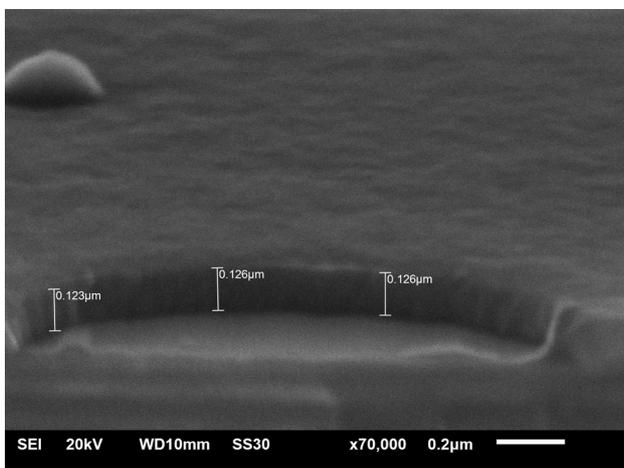


Рис. 4. Микрофотография пленки TiO_2 на Si после термического окислирования при $T = 723$ К

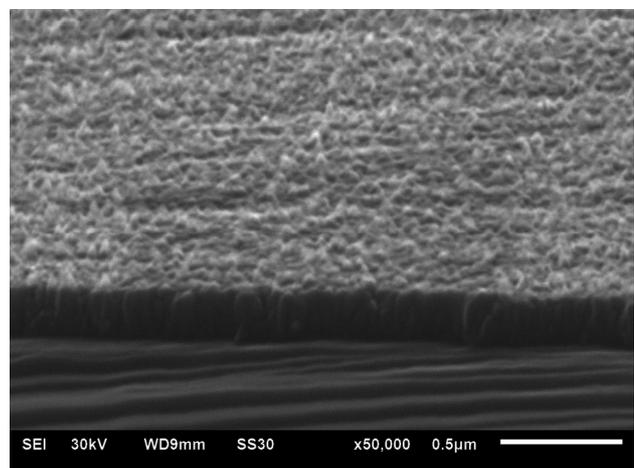


Рис. 5. Микрофотография пленки TiO_2 на Si после вакуумного реактивного высокочастотного распыления

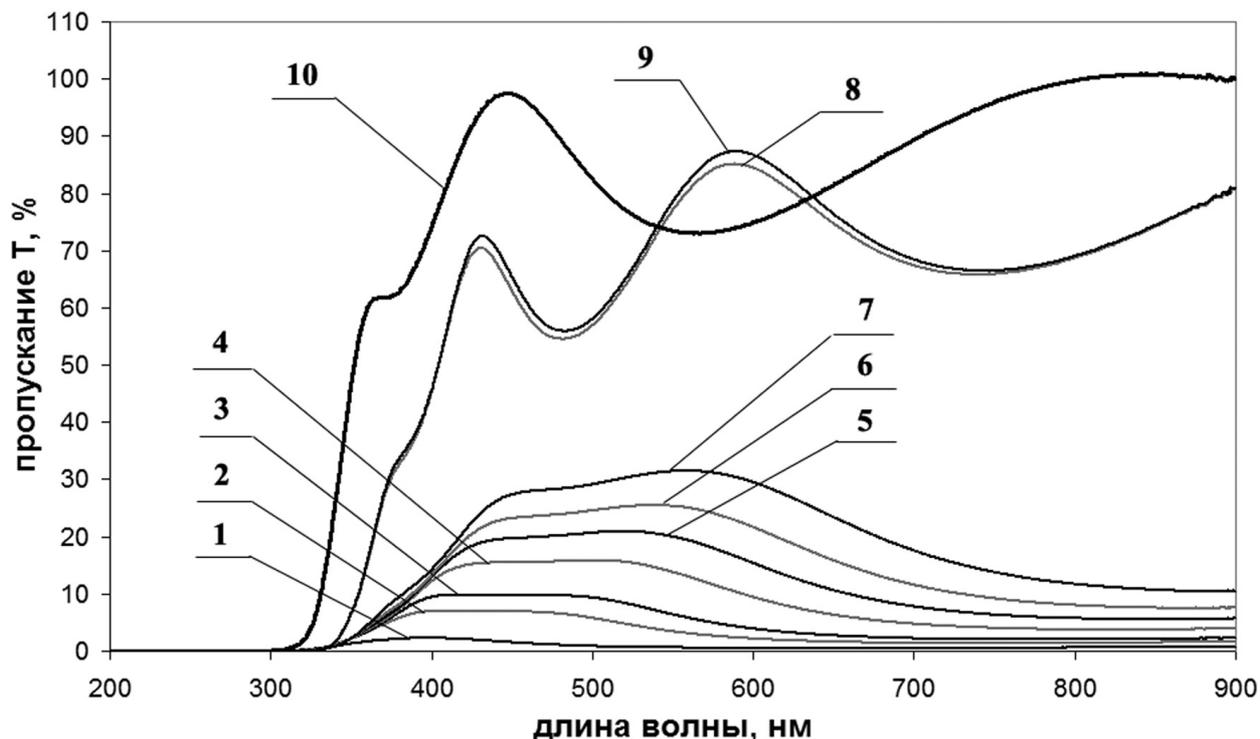


Рис. 6. Спектры пропускания пленок TiO_2 на кварце после термического оксидирования в потоке кислорода при $T = 723 \text{ K}$ и $T = 1023 \text{ K}$ и пленок TiO_2 , сформированных в процессе вакуумного реактивного высокочастотного распыления

Проведенный анализ краевого поглощения дает основания утверждать, что в полученных нами пленках поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов. Полученные из спектров значения энергии прямых переходов составляют $E_{gd} = 3.34 \text{ эВ}$ ($T = 723 \text{ K}$), $E_{gd} = 3.47 \text{ эВ}$ ($T = 1023 \text{ K}$) и $E_{gd} = 3.70 \text{ эВ}$ (ВЧ-распыление) и предположительно соответствуют фазам TiO_2 моноклинной модификации, TiO_2 со структурой рутила и TiO_2 со структурой анатаза, соответственно.

ВЫВОДЫ

1. При магнетронном распылении с последующим термическим оксидированием при температурах $T = 723 \text{ K}$ и $T = 1023 \text{ K}$ образуются пленки TiO_2 со структурой рутила. В результате синтеза методом реактивного высокочастотного распыления образуются пленки TiO_2 со структурой анатаза.

2. Синтезированные пленки в спектральном диапазоне 350—900 нм проявляют высокую прозрачность, максимум пропускания достигает 97 % для пленок, полученных методом реактивного высокочастотного распыления.

Работа выполнена в рамках Федеральных целевых программ «Научные и научно-педагогические

кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Федерального агентства по образованию (ГК №П603) и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007—2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК №02.552.11.7091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zamaraev K. I., Khramov M. I., Parmon Catal V. I. // Rev.-Sci. Eng. 1994. V.36. P. 617.
2. Miao L., Jin P., Kaneko K., et al. // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 114. № 1. P. 217—226.
3. Tang H., Berger H., Schmid P. E., et al. // Solid State Commun. 1993. V. 87. P. 847.
4. Carp O., Huissman C. L., Reller A. // Progress Solid State Chem. 2004. V. 32. P. 33.
5. Matsumoto Y., Unal U., Tanaka N., et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 4205.
6. Wen C., Deng H., Tian J., et al. // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China. 2006. V. 16. P. 728—731.
7. Jin M., Nagaoka Y., Nishi K., et al. // Adsorption. 2008. V. 14. P. 257—263
8. Xiaohong W., Xianbo D., Wei Q. et al. // Journal of hazardous materials. 2006. V. 137. № 1. P. 192—197.
9. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.

Герасименко Юлия Владимировна — старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Логачева Вера Алексеевна — ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Ховив Александр Михайлович — профессор, первый проректор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 772633; e-mail: khoviv@vsu.ru

Gerasimenko Yuliya V. — senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru; tel.: (4732) 208445; e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Logachova Vera A. — leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — professor, first pro-rector, Voronezh State University; e-mail: khoviv@vsu.ru

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И УРОВНЯ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН/ОРГАНОГЛИНА

© 2010 Б. Ж. Джангуразов, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев

ООО «ТД ПолиХимГрупп», Москва, Россия

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия

Поступила в редакцию: 22.03.2010 г.

Аннотация. Показано изменение молекулярных характеристик полимерной матрицы по сравнению с матричным полимером в нанокompозитах полимер/органоглина. Статистическая гибкость полимерной цепи в этом случае является функцией уровня межфазной адгезии и содержания органоглины. Продемонстрирована решающая роль межфазной адгезии для усиления рассматриваемых нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, органоглина, межфазная адгезия, характеристическое отношение, усиление.

ВВЕДЕНИЕ

Существующие в настоящее время концепции усиления нанокompозитов полимер/органоглина (например, [1]) не учитывают влияния гибкости цепи полимерной матрицы. Тем не менее, влияние последнего фактора должно существовать для полимерных нанокompозитов, поскольку гибкость цепи является важнейшей характеристикой таких специфических твердых тел как полимеры. Исходя из этих общих соображений, авторы [2] получили следующую эмпирическую зависимость степени усиления E_n/E_m от длины статистического сегмента цепи полимерной матрицы l_{cm} :

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,32W_n^{1/2}l_{cm}b, \quad (1)$$

где E_n и E_m — модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно, W_n — массовое содержание нанонаполнителя в масс. %, b — параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии нанонаполнитель — полимерная матрица.

В свою очередь, величина l_{cm} определяется следующим образом [3]:

$$l_{cm} = C_\infty l_0, \quad (2)$$

где C_∞ — характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [4], l_0 — длина скелетной связи основной цепи.

Предполагается [2], что усиление межфазных взаимодействий (увеличение b) облегчает укладку

полимерных цепей на поверхности пластин органоглины, увеличивает долю межфазных областей и повышает степень усиления нанокompозитов. В настоящей работе будет рассмотрен более общий вариант взаимосвязи молекулярных характеристик полимерной матрицы (C_∞) и уровня межфазной адгезии (b) на примере нанокompозитов полиэтилен/органоглина [5].

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матричного полимера использован линейный полиэтилен низкой плотности, привитый 0,9 масс. % малеинового ангидрида (ЛПЭНП-М), имеющий показатель текучести расплава (ПТР) 1,5 г/10 мин марки Fusabond MB 226D производства фирмы DuPont Canada, Канада. В качестве нанонаполнителя использованы два сорта Na^+ -монтмориллонита: первый из них представлял промышленный образец марки Cloisite 20A, производства фирмы Southern Clay Product, США (ММТ-1), а второй был экспериментальным образцом с применением в качестве совмещающего агента триметилгидрированного аммония (ММТ-2). Содержание органики в указанных нанонаполнителях составляло 39,6 и 29,6 масс. %, соответственно [5].

Нанокompозиты получены смешиванием компонентов в расплаве на экструдере Нааке при температуре 473 К и скорости вращения шнека 280 об./мин. Образцы для испытаний получены

инжекционным литьем на машине Arburg Allrounder 305-210-700 при температуре 463 К и давлении 35 МПа. Перед испытаниями образцы выдерживали в вакуумном десикаторе в течение 24 часов. Использованы нанокомпозиты ЛПЭНП-М/ММТ-1 и ЛПЭНП-М/ММТ-2 с содержанием органоглины $W_n = 1, 3, 5$ и 7 масс. % [5].

Испытания на растяжение выполнены при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на испытательной машине Instron модели 1137. Погрешность определения модуля упругости нанокомпозитов составляла 7 % [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величину параметра b можно оценить с помощью следующего уравнения [2]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2,91\varphi_n b)^{1,7}, \quad (3)$$

где φ_n — объемное содержание нанонаполнителя, определяемое для органоглин следующим образом. Как известно [6], между объемным φ_n и массовым W_n содержанием нанонаполнителя существует следующая взаимосвязь:

$$\varphi_n = W_n / \rho_n, \quad (4)$$

где ρ_n — плотность нанонаполнителя, определяемая согласно уравнению [6]:

$$\rho_n = \frac{6}{S_u D_q}, \quad (5)$$

где S_u — удельная поверхность нанонаполнителя, равная $\sim 74 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ для Na^+ -монтмориллонита [7], D_q — размер его частиц. Поскольку частица Na^+ -монтмориллонита анизотропна и имеет длину $\sim 100 \text{ нм}$, ширину $\sim 35 \text{ нм}$ и толщину $\sim 1 \text{ нм}$ [8], то в качестве D_q было выбрано среднеарифметическое значение этих размеров. Тогда величина $\rho_n = 1790 \text{ кг/м}^3$.

В свою очередь, величину C_∞ можно рассчитать согласно уравнениям (1) и (2). Более высокая степень общности предлагаемого в настоящей работе подхода определяется тем, что уравнение (1) является эмпирическим и корректным только для нанокомпозитов полимер/органоглина, тогда как уравнение (3) получено на основе перколяционного соотношения, общего для всех полимерных нанокомпозитов, но с определением члена в скобках применительно к рассматриваемым нанокомпозитам. На рис. 1 приведена зависимость характеристического отношения C_∞ от параметра b для двух исследуемых серий нанокомпозитов. Как можно видеть, снижение уровня межфазной адге-

зии, характеризуемого параметром b , приводит к росту C_∞ , т. е., увеличению l_{cm} , поскольку величина l_0 постоянна и для полиэтиленов равна $0,152 \text{ нм}$ [9]. На первый взгляд такой результат кажется неожиданным. Снижение b обусловлено увеличением содержания органоглины, этот эффект является общим для нанокомпозитов полимер/органоглина и определяется агрегацией пластин силиката [2]. На практике этот эффект отражается в замедлении роста E_n/E_m или его прекращении по мере увеличения W_n в интервале $5\text{—}10$ масс. %. Согласно существующим в настоящее время представлениям [10], усиление межфазной адгезии должно способствовать «растяжению» макромолекулярного клубка полимера на поверхности пластин монтмориллонита и, следовательно, увеличению C_∞ . Объяснить наблюдаемое расхождение можно очевидным фактом, что указанное выше «растяжение» макромолекулярного клубка определяется не только степенью межфазного взаимодействия или параметром b , но и площадью поверхности частиц нанонаполнителя, на которой это «растяжение» реализуется. Поскольку указанная площадь пропорциональна содержанию нанонаполнителя W_n , то на рис. 2 приведена зависимость C_∞ от комплексного показателя bW_n , которая, как и ожидалось, показывает увеличение C_∞ (и, следовательно, l_{cm}) по мере роста bW_n . Иначе говоря, увеличение обоих факторов (b и W_n , где W_n характеризует повышение числа контактов наполнитель-полимер) способствует росту C_∞ и повышению степени усиления нанокомпозитов (см. уравнения (1) и (2)).

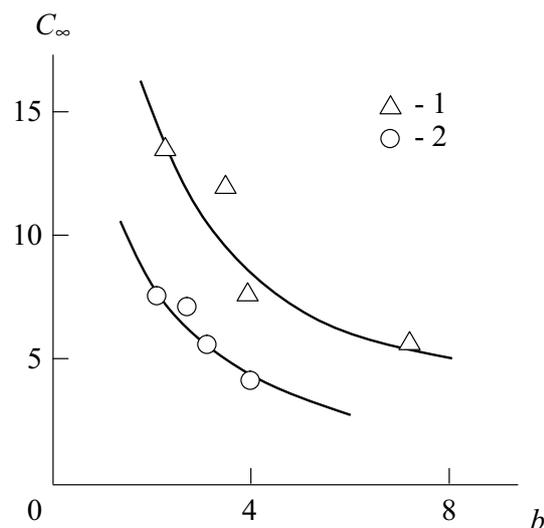


Рис. 1. Зависимости характеристического отношения C_∞ от параметра b для нанокомпозитов ЛПЭНП-М/ММТ-1 (1) и ЛПЭНП-М/ММТ-2 (2)

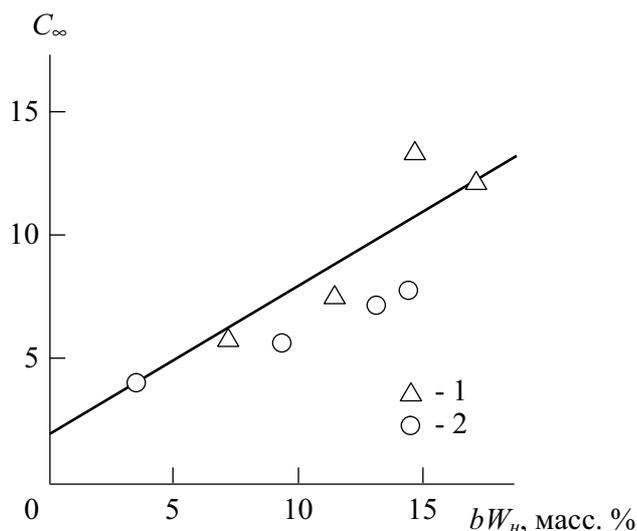


Рис. 2. Зависимость характеристического отношения C_∞ от комплексного показателя bW_n для нанокompозитов ЛПЭНП-М/ММТ-1 (1) и ЛПЭНП-М/ММТ-2 (2)

Аналитически соотношение между C_∞ и bW_n , показанное на рис. 2, можно выразить следующим образом:

$$C_\infty = 2 + 0,6bW_n. \quad (6)$$

Характерной особенностью зависимости $C_\infty(bW_n)$ является ее экстраполяция к $C_\infty = 2$ при $bW_n = 0$. Поскольку условие $W_n = 0$ для нанокompозитов не имеет физического смысла, то указанная экстраполяция означает, что при отсутствии межфазной адгезии или $b = 0$ макромолекулярный клубок имеет только тетраэдрические валентные углы, т.е., формируется предельно компактный макромолекулярный клубок, не способный к «растяжению» на поверхности пластин силиката.

Поскольку увеличение bW_n приводит к росту C_∞ , то в этом случае следует ожидать повышения относительной доли межфазных областей φ_{mf} , которую можно определить с помощью уравнения [2]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}. \quad (7)$$

На рис. 3 приведена зависимость φ_{mf} от комплексного показателя bW_n для исследуемых нанокompозитов, которая достаточно хорошо аппроксимируется линейной корреляцией, проходящей через начало координат и аналитически описывается следующим образом:

$$\varphi_{mf} = 1,75 \times 10^{-2} bW_n. \quad (8)$$

Сочетание уравнений (7) и (8) наглядно демонстрирует роль уровня межфазной адгезии в про-

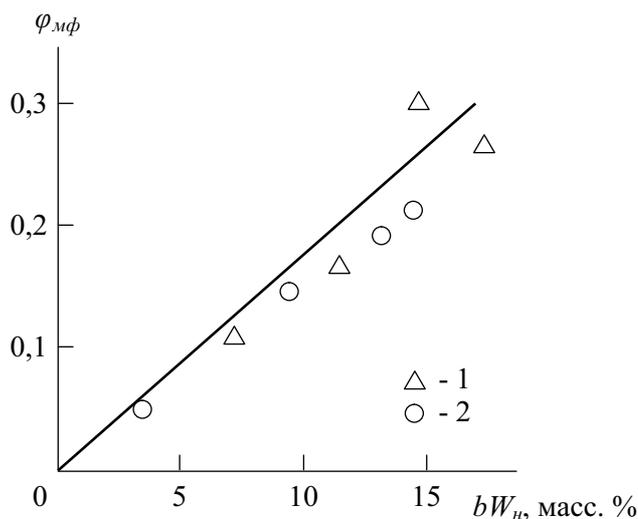


Рис. 3. Зависимость относительной доли межфазных областей φ_{mf} от комплексного показателя bW_n для нанокompозитов ЛПЭНП-М/ММТ-1 (1) и ЛПЭНП-М/ММТ-2 (2).

цессе усиления нанокompозитов полимер/органоглина. Так, для нанокompозитов ЛПЭНП-М/ММТ-1 увеличение W_n от 1 до 7 масс. % приводит к снижению b от 7,2 до 2,1. Если бы величина b не снижалась по мере роста W_n и при $W_n = 7$ масс. % была бы равна 7,2, то величина E_n достигла бы величины 2167 МПа, тогда как экспериментальное значение E_n в этом случае равно только 569 МПа. Как следует из уравнения (7) максимально возможное значение $E_n/E_m = 12$. При сохранении величины $b = 7,2$ это значение могло бы быть достигнуто при W_n всего 7,6 масс. %.

ВЫВОДЫ

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что характеристическое отношение C_∞ , которое является важным молекулярным показателем полимерной матрицы, в равной степени зависит от уровня межфазной адгезии и содержания органоглины. Минимальное значение $C_\infty = 2$ достигается при отсутствии межфазных взаимодействий независимо от содержания органоглины. Показана определяющая роль уровня межфазной адгезии в процессе усиления нанокompозитов полимер/органоглина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., et al. // Polymer. 2004. V. 45. № 2. P. 487—506.
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. *Wi S.* // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 1989. V. 27. № 4. P. 723—741.
4. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
5. *Hotta S., Paul R.D.* // Polymer. 2004. V. 45. № 22. P. 7639—7654.
6. *Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О. и др.* Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
7. *Pernyeszi T., Dekany I.* // Colloid Polymer Sci. 2003. V. 281. № 1. P. 73—78.
8. *Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., et al.* // Polymer. 2001. V. 42. № 24. P. 9513—9522.
9. *Aharoni S.M.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1722—1728.
10. *Пфейфер П.* Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности Al_2O_3 . / В кн. Фракталы в физике. Ред. Пьетроне-ро Л., Тозатти Э. М.: Мир, 1988. С. 72—81.

Джангуразов Борис Жуашевич — старший научный сотрудник ООО «ТД ПолиХимГрупп»; тел.: (495) 5041739, e-mail: mikitaev@mail.ru

Dzhangurazov Boris Z. — senior scientific worker of ООО «TD PolyChemGroup»; tel.: (495) 5041739, e-mail: mikitaev@mail.ru

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

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

Микитаев Абдулах Казбулатович — профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова; тел.: (495) 9789737, E-mail: mikitaev@mail.ru

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

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ОЛЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПВХ ПЛАСТИКАТОВ

© 2010 В. В. Калмыков¹, Г. В. Кудрина¹, А. Ю. Воротягин²

¹ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394017 Воронеж, Россия

² ЗАО ПКФ «Игрушка», ул. Пешестрелецкая 74а, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 29.03. 2010 г.

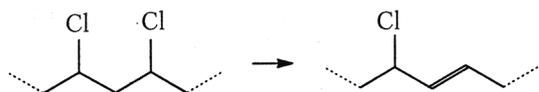
Аннотация. Изучено влияние стабилизаторов на основе кальциевых и цинковых солей жирных кислот, полученных из отхода рафинации масел, а также антиадгезионных добавок подсолнечного масла и фосфолипидной эмульсии на свойства ПВХ пластикатов.

Ключевые слова: поливинилхлорид, стабилизатор поливинилхлорида, кальциевые и цинковые соли жирных кислот, антиадгезионная добавка.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) крайне нестабилен при энергетических воздействиях, что практически исключает его переработку без дополнительной стабилизации. Поэтому разработка эффективных и экономически выгодных стабилизирующих систем для ПВХ является актуальной научной и технологической задачей.

Деструкция ПВХ начинается с потери лабильных хлоридных группировок в виде HCl и протекает по цепной реакции, образуя все больше HCl и формируя длинные полиеновые последовательности, способствуя тем самым появлению цвета:



Значительную роль в деструкционных процессах ПВХ оказывает межфазное взаимодействие между макроцепями полимера, стабилизатором и пластификатором. Процесс ускоряется в присутствии кислорода, HCl и его солей.

Условия эксплуатации ПВХ связаны с диффузионными процессами, протекающими на границе раздела фаз полимер — стабилизатор — пластификатор. Большинство композиций на основе ПВХ, содержит стабилизатор в количестве 3—5 мас. д., %.

В настоящее время для стабилизации ПВХ широко используются соли жирных кислот, среди которых наиболее часто применяемым является стеарат кальция. Недостатком большинства стабилизаторов на основе солей жирных кислот (ЖК) является их сравнительно высокая температура

плавления. В связи с этим разработка стабилизаторов с низкими температурами плавления возможна на основе ненасыщенных жирных кислот.

В последние годы в промышленности прослеживается тенденция к использованию олеохимических или так называемых «зеленых» веществ, получаемых из растительного сырья, в основном из растительных масел и отходов их переработки. Они имеют доступную возобновляемую сырьевую базу и являются более дешевыми продуктами по сравнению с синтетическими аналогами.

Одной из перспективных сырьевых баз для производства солей жирных кислот является использование отходов рафинации растительных масел, в состав которых входит до 42 % жировых компонентов, основными из которых являются ненасыщенные жирные кислоты. Кроме того, и отходы и сами растительные масла содержат в своем составе фосфолипиды, которые могут оказать положительное влияние на процессы стабилизации ПВХ. Учитывая доступность и дешевизну соапстока, нами была изучена возможность получения из него цинковых и кальциевых солей ЖК и дальнейшее их использование в качестве стабилизаторов поливинилхлорида.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного сырья для получения жировых компонентов использовался отход рафинации масел, характеризующийся следующими показателями, определенными в соответствии с [1], мас. д., %: общий жир — 46, в том числе свободные жирные кислоты — 35, нейтральный жир — 7;

влага — 42; фосфолипиды — 2; мыла — 7; неомыляемые и воскоподобные вещества — 3. В результате химических превращений из отхода были получены кальциевые и цинковые соли ЖК, которые представляют собой непьющие белые порошки с температурой плавления — 65—75° С, зольностью — 12 %, плотностью 1100—2200 кг/м³, легко дозирующиеся [2, 3].

Оценка термостабилизирующей способности кальциевых и цинковых солей ЖК показала, что они обладают более высокой активностью в сравнении с промышленным стеаратом кальция [4].

Для комплексной оценки синтезированных солей ЖК изучено их влияние на физико-механические свойства ПВХ пластикатов.

В качестве исходного был взят пластизол, полученный по стандартной технологии на основе ПВХ-С-7059М, в состав которого входили: стабилизатор — стеарат кальция, термостабилизатор — эпоксицианированное соевое масло (ЭСМ), пластификатор — диоктифталат (ДОФ), антиадгезионные добавки — олеиновая кислота, фосфолипидная эмульсия, подсолнечное масло.

Экспериментальные образцы из ПВХ пластизолой изготавливали следующим образом: в химическом стакане смешивали ЭСМ, олеиновую кислоту, стабилизатор и добавляли ДОФ. Затем в смеситель с ПВХ добавляли по каплям приготовленную смесь с получением однородной массы, добавляли оставшийся объем ДОФ. Стабилизатором в стандартном пластизоле являлся промышленный стеарат кальция.

Паковку массы производили в заранее приготовленную фторопластовую форму, равномерно распределяя ее по всей поверхности модели. После паковки массы пластизол подвергали вакуумированию.

Далее форму помещали в термостат, нагретый до определенной температуры (от 100 до 180° С) и выдерживали в течение определенного времени в соответствии с конкретной рецептурой. Затем форму охлаждали на воздухе и проводили испытания полученных образцов.

Все испытания по определению свойств эластичной пластмассы проводили по методике [5] на машине типа 2038Р-0,05.

Определение поверхностной твердости эластичного материала проводили при помощи твердомера ТШМ-2 способом Шора. При испытании на твердость [6] в образец в виде бруска вдавливали притупленную стандартную иглу и измеряли глубину погружения. Результаты испытаний вы-

ражали в условных единицах шкалы прибора от 0 до 100.

При испытании на растяжение образец в виде двойной лопатки закрепляли в плоских зажимах разрывной машины и растягивали при постоянной скорости (10 мм/мин.) взаимного перемещения захватов. Образец подвергали действию плавно возрастающего растягивающего усилия. При достижении предельного значения происходил разрыв образца. Разрушающее напряжение при разрыве, σ_p , МПа определяли по формуле:

$$\sigma_p = P_p / S,$$

где P_p — усилие при разрыве, Н; S — площадь поперечного сечения, см².

При испытании на разрыв одновременно определяли относительное удлинение при разрыве, ε , % по формуле:

$$\varepsilon = \Delta\ell \cdot 100/\ell,$$

где ℓ — свободная (между зажимами) длина образца до приложения нагрузки, мм; $\Delta\ell$ — абсолютное удлинение образца в момент, предшествующий разрыву, мм.

Определение эластичности по отскоку проводили на маятниковом упругомере УМР-2 на образцах в виде бруска.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пластификация полимеров является одним из способов их модификации, позволяющих широко изменять их механические свойства. Такое изменение свойств сопряжено с уменьшением межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями или с повышением подвижности отдельных участков самих макромолекул и более крупных структурных элементов полимеров.

Многокомпонентный состав пластизолой дает возможность проследить влияние отдельных добавок на физико-механические свойства пластикатов. Определенную роль в надмолекулярной организации пластифицированного ПВХ играет антиадгезионная добавка на основе олеиновой кислоты, а также некоторые компоненты, входящие в состав подсолнечного масла. Структура и свойства стабилизаторов также оказывают важное воздействие на свойства пластикатов.

В ходе исследований были изучены стандартные ПВХ композиции на основе стабилизаторов цинковых и кальциевых солей ЖК, с содержанием 3 мас.д., %. Проведена термообработка при различных температурных режимах от 150—180° С, время выдержки составляло 10 мин. Наблюдались

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ОЛЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПВХ ПЛАСТИКАТОВ

общие закономерности, отмеченные ранее, т. е. с увеличением температуры, времени выдержки происходит гомогенизация расплава с полной пластификацией ПВХ (табл. 1). Положительное влияние на свойства композиций оказывает комплексный стабилизатор St 2, прочностные свойства и эластичность композиции 2 выше, чем у стандартной 1,

полученной в одинаковых условиях (температура 150—160° С): $H_{ш} = 38—40$; $H_0 = 10$ %; $\varepsilon = 181,8$ %; $\sigma_p = 5,03$ МПа. Высокие показатели были улучшены при термообработке при 180° С, при этом прочность при разрыве возросла до 6,44 МПа по сравнению с промышленной композицией, которая соответствовала 4,34 МПа (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства пластика на основе кальциевых и цинковых солей ЖК и их композиций с различными антиадгезионными добавками

Номер композиции	Содержание антиадгезионной добавки, мас.д., %	Стабилизатор	Твердость по Шору, $H_{ш}$, у.е.	Эластичность по отскоку, H_0 , %	Относительное удлинение, ε , %	Разрушающее напряжение, σ_p , МПа
Антиадгезионная добавка — олеиновая кислота						
1	0,5	St 1	40	8	112,7	4,34
2	0,5	St 2	40—42	10	181,8	5,03
3	1	St 2	52—54	10	41,8	1,49
4	1	St 1	48—50	10	38,2	1,53
5	5	St 2	68—70	6	160	6,44
6	5	St 2	52—54	6	154,5	4,38
7	10	St 4	48—50	4	58,2	1,71
8	10	St 5	70—72	6	74,5	2,26
Антиадгезионная добавка — фосфолипидная эмульсия						
1	0,5	St 1	50—52	8	76,4	0,35
2	0,5	St 2	50—52	8	87,3	0,39
3	1	St 1	52—54	9	61,8	0,26
4	1	St 2	52—54	9—10	87,3	0,24
5	5	St 1	56—58	8—9	90,1	0,38
6	5	St 2	58—60	8—9	124,4	0,46
7	10	St 1	40—42	8	125,5	0,53
8	10	St 2	48—50	9	170,9	0,74
Антиадгезионная добавка — подсолнечное масло						
1	0,5	St 1	52—54	7	70,9	0,33
2	0,5	St 2	52—54	8	76,4	0,36
3	1	St 1	52—54	8	65,4	0,39
4	1	St 2	54	9	80,0	0,34
5	5	St 1	50—52	8	87,3	0,42
6	5	St 2	46—48	8	123,6	0,50
7	10	St 1	52—54	8	110,9	0,44
8	10	St 2	48—50	8	165,5	0,69

Условные обозначения стабилизаторов: St 1 — стеарат кальция промышленный (стандартный стабилизатор); St 2 — кальциевые и цинковые соли жирных кислот соапстока в мольном соотношении 1 : 1; St 3 — кальциевая соль жирных кислот соапстока; St 4 — цинковая соль жирных кислот соапстока; St 5 — цинковая соль жирных кислот соапстока и стеарат кальция промышленный в мольном соотношении 1:1.

Анализ деформационных зависимостей от состава композиций (рис. 1) показал, что увеличение содержания олеиновой кислоты способствует снижению эластичности пластика с одновременным возрастанием прочности. Таким образом, особенности свойств пластифицированного ПВХ указывают на то, что зависимости «свойство-состав» обнаруживают характерные изменения, связанные с определенной областью концентраций. Предположительно, введение значительного количества олеиновой кислоты приводит к образованию коагуляционной структуры, которая возникает из гомогенной системы областей с повышенной концентрацией полимера и срастания последнего в единую пространственную сетку. Неоднородность структур, приводит к разделению фаз и снижению прочностных показателей пластиков рис. 1 (кривые 7, 8). Стабильными и прочностными деформационными свойствами характеризуется композиция 5 (табл. 1).

Влияние фосфолипидной эмульсии на свойства пластиков практически не зависит от ее количества, это в большей степени относится к пластоэластическим свойствам. Очевидно, что полимерная фаза в системе полимер — пластификатор — фосфолипидная эмульсия представляет собой фибриллярную сетку, в которой компоненты связаны друг с другом молекулярными мостиками и не оказывают большого влияния на механические свойства (рис. 2).

Значительная стабильность свойств пластиков отмечается для композиций, модифицированных подсолнечным маслом. Пластоэластические свойства сравнимы с композициями на основе фосфолипидной эмульсии.

В результате длительной эксплуатации ПВХ пластиков наблюдаются диффузионные процессы, связанные с частичным выпотеванием пластификатора. С целью снижения скорости этих процессов было предложено введение компонентов олеохимического происхождения в исследуемые композиции, в связи с этим положительный эффект разработанных пластиков связан и с улучшением их санитарно-гигиенических показателей [7].

ВЫВОДЫ

В ходе исследований были изучены стандартные ПВХ композиции на основе стабилизаторов цинковых и кальциевых солей ЖК. Установлено, что добавка комплексного стабилизатора St 2 значительно улучшает прочностные свойства и эластичность композиции в сравнении со стандартной.

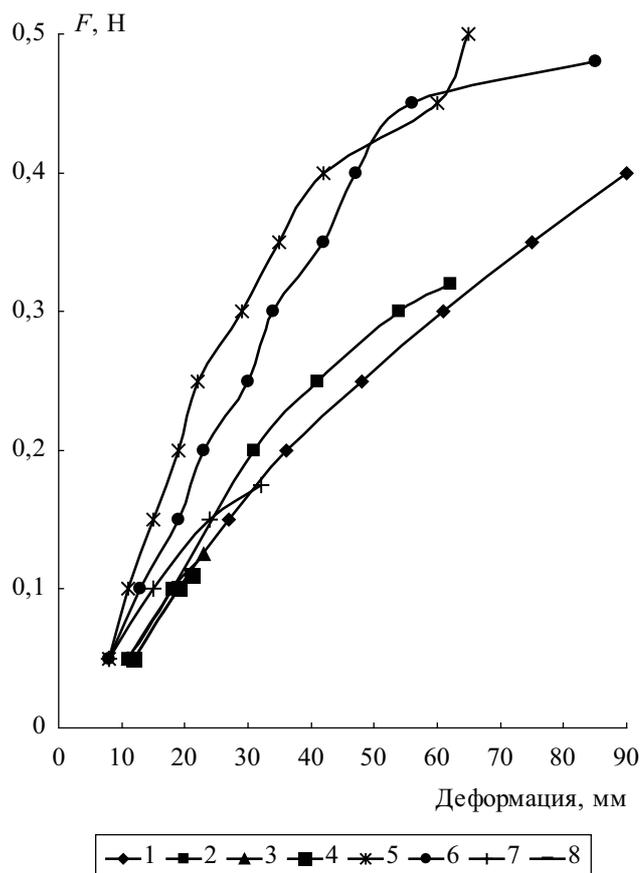


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для пластика модифицированного олеиновой кислотой

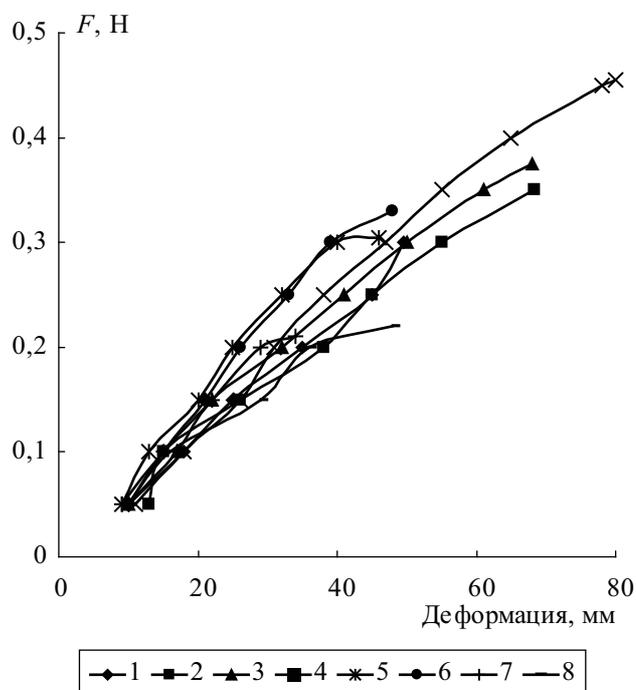


Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации для пластика модифицированного фосфолипидной эмульсией

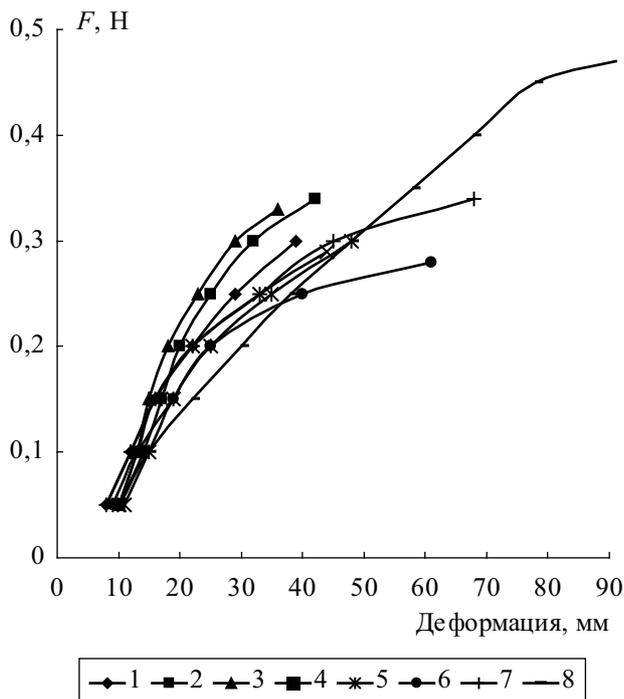


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации для пластика модифицированного подсолнечным маслом

Предложена замена антиадгезионной добавки — олеиновой кислоты на подсолнечное масло и фосфолипидную эмульсию. При этом показано, что лучшими физико-механическими свойствами обладает композиция с содержанием фосфолипидной эмульсии 10 мас.д., %. Для этого образца максимальные показатели напряжения при разрыве со-

ставляют $\sigma_p = 0,53—0,74$ МПа и относительное удлинение $\varepsilon = 125,5—170,9$ %. Кроме того, предложенные антиадгезионные добавки значительно снижают межмолекулярное взаимодействие, что сказывается на свойствах ПВХ пластикатов.

Изучено влияние стабилизаторов цинковых и кальциевых солей ЖК, полученных из отхода рафинации масла на физико-механические и физико-химические свойства пластикатов. Показано, что данные стабилизаторы не уступают по активности стандартному стабилизатору стеарату кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнян Н. С. Лабораторный практикум по химии жиров. С.-Пб.: ГИОРД, 2004. 264 с.
2. Енютина М. В., Кудрина Г.В., Корыстин С.И. и др. // Успехи современного естествознания. Материалы международной конференции «Природопользование и охрана окружающей среды». 2007. № 12. С. 40—41.
3. Кудрина Г. В., Енютина М. В., Филатова Ю. С. // Фундаментальные исследования. Материалы международной конференции «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники». 2008. № 6. С. 104—105.
4. Кудрина Г. В. Калмыков В. В., Воротягин А. Ю. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 4. С. 327—331.
5. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
6. ГОСТ 24621-81. Пластмассы. Метод определения твердости по Шору.
7. ГОСТ 22648-77. Пластмассы. Метод определения гигиенических показателей.

Калмыков Виктор Васильевич — доцент кафедры машины и аппараты химических производств Воронежской государственной технологической академии; тел. (4732) 499226

Кудрина Галина Викторовна — старший преподаватель кафедры промышленной экологии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499226; e-mail: galinavk1@yandex.ru

Воротягин Андрей Юрьевич — главный инженер ОАО «Игрушка» г. Воронеж; тел.: (4732) 637101

Kalmykov Viktor V. — associate professor, chair of machinery and devices of chemical manufacture of Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499226

Kudrina Galina V. — senior teacher of department of industrial ecology of the Voronezh state technological academy; tel.: (4732) 499226; e-mail: galinavk1@yandex.ru

Vorotygin Andrey G. — main engineer of JSO PKF «Toy»; tel.: (4732) 637101

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

© 2010 С. В. Ковалев, С. И. Лазарев, А. В. Эрлих

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

Поступила в редакцию: 11.01.2010 г.

Аннотация. В работе проведены экспериментальные исследования коэффициентов задержания и удельного потока растворителя мембран МГА-95 и ОПМ-К. Разработана экспериментальная обратноосмотическая установка для исследования кинетики разделения сульфатсодержащих растворов.

Ключевые слова: обратный осмос, мембрана, коэффициент, сульфатсодержащие растворы.

ВВЕДЕНИЕ

Для разделения сульфатсодержащих растворов, в которых растворенные вещества могут легко переходить в коллоидную форму, применяют мембранные процессы разделения [1]. Однако широкое применение этих процессов сдерживается малоизученностью кинетики массопереноса и отсутствием экспериментальных установок для их реализации.

Целью данной работы является разработка методики для исследования коэффициента задержания и удельного потока растворителя на одномодульном баромембранном рулонном аппарате при разделении сульфатсодержащих растворов.

В работах по обратноосмотическому разделению сульфатсодержащих растворов в России и за рубежом исследования влияния органических компонентов на коэффициенты задержания и удельный поток растворителя проведены на плоскокамерных баромембранных аппаратах [2—5]. Ряд исследований представлен по кинетике обратноосмотического разделения на трубчатых мембранных аппаратах, которые применяются при очистке растворов высоких концентраций [6]. Незначительное количество экспериментальных работ посвящено исследованию кинетических коэффициентов для неорганических многокомпонентных растворов на баромембранных аппаратах рулонного типа. Эти работы носят неполный характер и сопровождаются типовыми конструкциями экспериментальных установок [7]. Для исследования кинетики обратноосмотического разделения многокомпонентных сульфатсодержащих растворов предложена усо-

вершенствованная методика и конструкция установки с рулонным аппаратом, наиболее распространенным в промышленности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При экспериментальных исследованиях обратноосмотического разделения сульфатсодержащих растворов использовались серийно выпускаемые ЗАО НТЦ «Владипор» мембраны МГА-95 и ОПМ-К. Структура мембраны МГА-95 представляет собой пористую полимерную полупрозрачную или белого цвета пленку на основе ацетатов целлюлозы на подложке (нетканый полипропилен, тканый и нетканый лавсан). Мембрана ОПМ-К представляет собой пористую полимерную пленку на основе полиамида на подложке (нетканый полипропилен, тканый и нетканый лавсан). Основные характеристики исследуемых отечественных мембран сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых мембран

Рабочие параметры	Тип мембран	
	МГА-95	ОПМ-К
Рабочее давление, МПа	5,0	5,0
Производительность по воде, м ³ /м ² ·с	1,11·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁵
Коэффициент задерживания, по 0,15 % NaCl, не менее	0,95	0,92
Рабочий диапазон, pH	3—8	2—11
Максимальная температура, °С	50	45

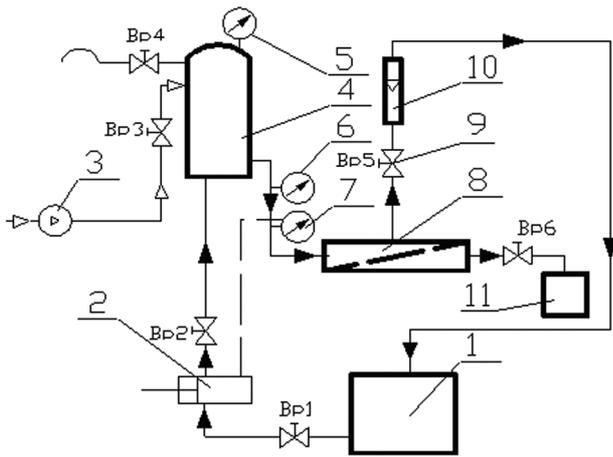


Рис. 1. Схема экспериментальной обратноосмотической установки: 1 — исходная емкость; 2 — насос высокого давления; 3 — компрессор высокого давления; 4 — ресивер; 5 — манометр; 6 — образцовый манометр; 7 — электроконтактный манометр; 8 — рулонный мембранный модуль; 9 — дроссель; 10 — ротаметр; 11 — емкость пермеата

Исследования кинетики обратноосмотического разделения сульфатсодержащих растворов гальванических производств ОАО «Электроприбор» проводились на экспериментальной установке, представленной на рис. 1. Установка работает следующим образом: из исходной емкости 1 через

систему вентиля рабочий раствор нагнетался через ресивер 4 в камеру разделения плунжерным насосом 2. Пройдя рабочий рулонный мембранный модуль 8, дроссель 9 и поплавковый ротаметр 10, разделяемый раствор возвращался обратно в исходную емкость 1, пермеат собирался в емкость 11. Для сглаживания пульсаций давления и расхода рабочего раствора в системе установлен ресивер 4 с манометром 5, предварительно заполненный сжатым воздухом компрессором высокого давления 3. Для контроля и регулировки давления использовался образцовый 6 и электроконтактный 7 манометры. Регулировка давления в системе осуществлялась дросселем 9.

Основным элементом установки являлся разделительный рулонный модуль (см. рис. 2), который представляет собой в сборе обратноосмотический аппарат с элементом ЭРО-К-3,0/475 рабочей площадью разделения 3 м². Исходный раствор подается через штуцер 4 и движется по межмембранным напорным каналам рулонного элемента в продольном направлении. Под действием давления часть раствора продавливается через мембраны 19 и образует пермеат, а обогащенный растворенными веществами ретентат проходит по всему рулонному элементу и отводится через штуцер вывода ретентата 13.

Пермеат по спирально расположенному дренажному слою поступает через отверстия отвода

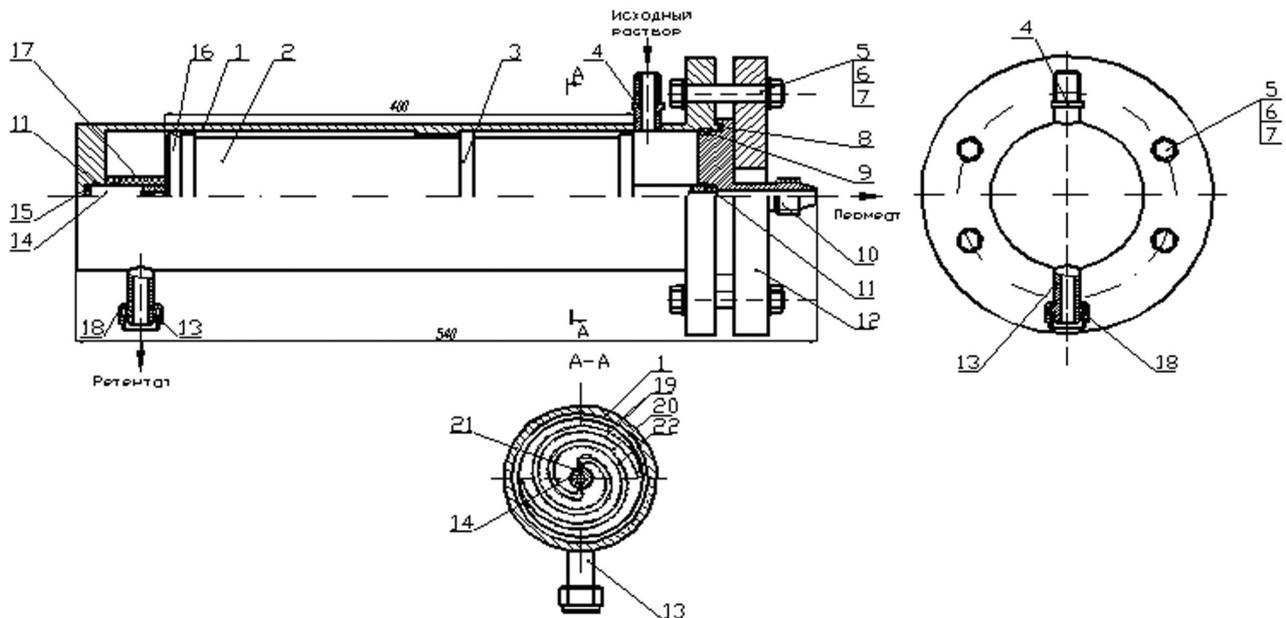


Рис. 2. Схема обратноосмотического рулонного модуля. 1 — корпус; 2 — рулонный элемент; 3 — резиновая манжета; 4 — штуцер ввода исходного раствора; 5, 6, 7 — болт, гайка и шайба; 8 — прокладка; 9 — резиновое кольцо; 10 — крышка; 11 — резиновое кольцо; 12 — фланец; 13 — штуцер вывода ретентата; 14 — трубка для отвода пермеата; 15 — заглушка; 16 — решетка; 17 — втулка; 18 — накидная гайка; 19 — мембраны; 20 — сетка-сепаратор (турбулизатор); 21 — отверстия отвода пермеата; 22 — дренажный слой

пермеата 21 в отводящую трубку 14 и выводится из аппарата через крышку 10. Для предотвращения телескопического эффекта, возникающего вследствие разности давления у торцов элемента и приводящего к сдвигу слоев в рулоне вдоль его оси, задний торец упирается в антителескопическую решетку 16 (перфорированный диск) и втулку 17. Для предотвращения байпасирования жидкости в аппарате служит резиновая манжета 3, перекрывающая зазор между рулонным элементом 2 и внутренней стенкой корпуса 1.

Методика проведения эксперимента сводилась к следующему: перед началом эксперимента обратноосмотическую установку промывали дистиллированной водой 6 часов, затем рабочим раствором 6 часов (для предотвращения попадания ранее исследуемых компонентов в исследуемый раствор). Образцы мембран исследовали на отсутствие дефектов. После предварительной подготовки образцов мембран собирали разделительный модуль рулонного типа и крепили его к установке, показанной на рис. 1. Регулировкой хода плунжера устанавливали заданный расход для обеспечения необходимой скорости в межмембранном канале, одновременно подавая холодную воду для охлаждения плунжера насоса. Далее при закрытом дросселе 9 включали насос. По мере увеличения рабочего давления проводился холостой опыт в течение 30 мин. Затем выключали установку, сбрасывали давление в системе. Собранный раствор из емкости 11 сливали в исходную емкость 1 и оставляли установку на несколько часов, с целью выравнивания концентрации исследуемого раствора по всей системе установки. После выдержки оставшийся раствор в установке сливали в емкость 1. Запускали установку, выводили на рабочий режим и проводили контрольный опыт в течение 4 часов для обжатия образцов мембран и приведения их в нормальное рабочее состояние. После этого проводили рабочий опыт в течение 0,5—2 часов, в зависимости от производительности мембран и необходимого количества собранного пермеата, требуемого для анализа. Время проведения экспериментальных исследований фиксировали секундомером. После рабочего эксперимента сбрасывали давление в системе открытием дросселя 9 и установка отключалась. Колебания давления и расхода на описанной установке не превышали 5 % от установленного значения.

По концентрациям ионов Zn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} в пермеате определяли экспериментальный коэффициент задержания для каждого компонента раствора по формуле [8, 9]:

$$K = 1 - \frac{C_{пер}}{C_{исх}}; \quad (1)$$

где K — коэффициент задержания; $C_{пер}$ — концентрация растворенного вещества в пермеате, $кг/м^3$; $C_{исх}$ — концентрация растворенного вещества в исходном растворе, $кг/м^3$.

Значение удельного потока растворителя рассчитывали для рулонного модуля по выражению [9, 10]:

$$J = \frac{V}{F_m \cdot \tau}, \quad (2)$$

где V — объем полученного пермеата, $м^3$; F_m — рабочая площадь мембраны, $м^2$; τ — время проведения эксперимента, с. Наиболее распространенными металлами при гальванической обработке поверхностей деталей и механизмов являются ионы: Zn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , образующиеся после промывки их в каскадных ваннах. Разделенные на экспериментальной обратноосмотической установке сульфатсодержащие растворы подвергались анализу по методикам, описанным в [11] (железо — комплексометрический метод, олово — экстракционно-фотометрический метод, цинк — фотометрический дитизионовый метод).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования по влиянию давления и вида раствора на коэффициент задержания и удельный поток растворителя через полиамидные и ацетатцеллюлозные мембраны (ОПМ-К и МГА-95). На рис. 3—4 представлены зависимости коэффициента задержания и удельного потока растворителя мембран МГА-95, ОПМ-К от давления по отдельным компонентам раствора, полученным при 295 К. Из приведенных зависимостей видно, что увеличение удельного потока растворителя и коэффициента задержания для всех исследуемых типов мембран происходит при росте давления, а удельный поток растворителя мембран при обратном осмосе увеличивается с ростом движущей силы, т. к. увеличивается конвективный поток растворителя через мембрану. Анализируя полученные данные, можно отметить, что в нормальном положении мембраны активный слой, опираясь на крупнопористую основу, при повышении давления уплотняется. В результате уплотнения активного слоя увеличивается коэффициент задержания [8, 9].

Возрастание коэффициента задержания и удельного потока растворителя мембран хорошо согласуется с данными, полученными на ацетат-

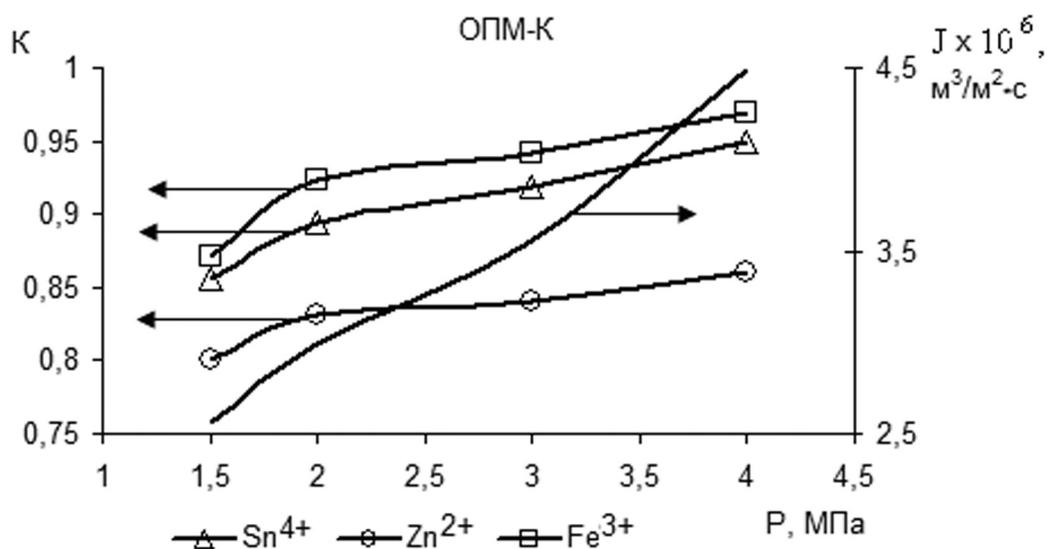


Рис. 3. Экспериментальная зависимость коэффициента задержания и удельного потока растворителя для мембраны ОПМ-К от давления по компонентам раствора (Zn^{2+} ; Sn^{4+} ; Fe^{3+}) для стоков гальванических производств

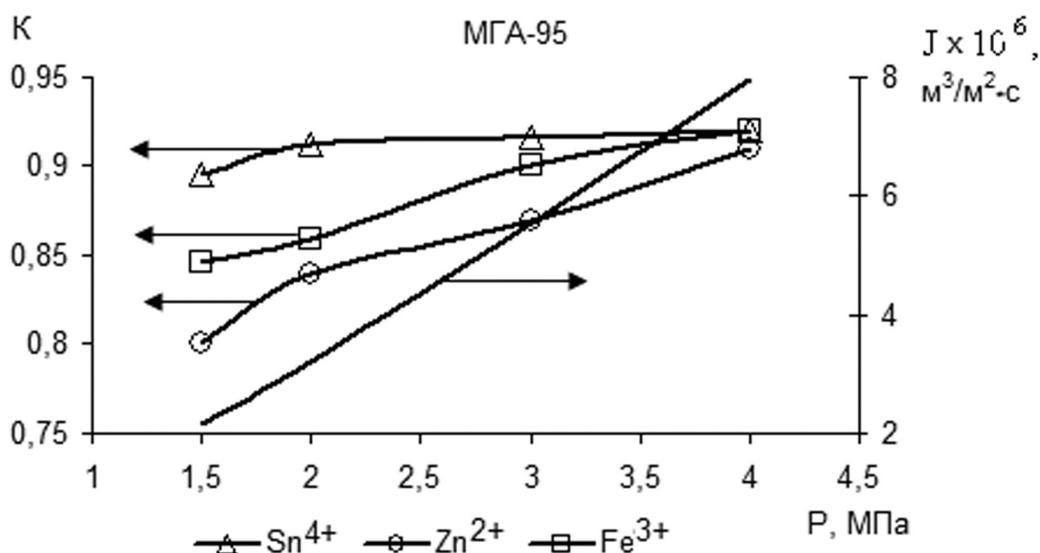


Рис. 4. Экспериментальная зависимость коэффициента задержания и удельного потока растворителя для мембраны МГА-95 от давления по компонентам раствора (Zn^{2+} ; Sn^{4+} ; Fe^{3+}) для стоков гальванических производств

целлюлозных мембранах в работе [12]. Коэффициент задержания и удельный поток растворителя также зависят и от вида мембран. С повышением давления у мембраны МГА-95 значения удельного потока растворителя выше, чем у мембраны ОПМ-К. Это связано с различным видом взаимодействия растворенного вещества и пористой структурой активного слоя этих мембран [13, 14]. Задерживающая способность мембран по компонентам, полученным после разделения на одно-

модульном рулонном мембранном аппарате, выглядит следующим образом: для ионов Fe^{3+} и Sn^{4+} она больше, чем для ионов Zn^{2+} . Это можно объяснить тем, что модельные растворы сульфатов железа и олова при дальнейшем их разделении окисляются, и окраска раствора в емкости ретентата принимает оранжевый и молочный оттенок. В отличие от раствора сульфата цинка, который остается бесцветным. То есть ион цинка легче переходит сквозь поры мембран при давлении, так

как не образует коллоидов, а ионы железа и олова переходят в жидкости в коллоидную форму и лучше задерживаются мембранами МГА-95 и ОПМ-К. Эти разъяснения можно принять и для многокомпонентных сульфатсодержащих растворов.

ВЫВОДЫ

Разработана экспериментальная обратноосмотическая установка и методика для исследования коэффициента задержания и удельного потока растворителя одномодульного рулонного аппарата при разделении сульфатсодержащих растворов.

Впервые получены экспериментальные зависимости коэффициентов задержания и удельного потока растворителя мембран МГА-95 и ОПМ-К от давления для сульфатсодержащих растворов.

Представлено описание экспериментальных зависимостей коэффициентов задержания и удельного потока растворителя от давления для мембран МГА-95 и ОПМ-К при разделении растворов содержащих сульфаты цинка, железа и олова.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терпугов Г. В. Очистка сточных вод технологических жидкостей машиностроительных предприятий с использованием неорганических мембран. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2000. 96 с.

2. Лазарев С. И., Вязовов С. А. // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 3. С. 91—94.

3. Мамонтов В. В., Редин Д. Ю., Лазарев К. С. и др. // Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 9. С. 18—20.

4. Лазарев С. И., Горбачев А. С. // Конденсированные среды межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 409—412.

5. Горбачев А. С., Шапошник В. А., Стамов В. М. // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 747—751.

6. Головашин В. Л., Лазарев С. И., Мамонтов В. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 3. С. 203—207.

7. Абоносимов О. А., Лазарев С. И., Лазарев А. С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 16—20.

8. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. Пер. с англ. под ред. Ю. П. Ямпольского, В. П. Дубяги. М.: Мир, 1999. 513 с.

9. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.

10. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 252 с.

11. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

12. Технологические процессы с применением мембран. Пер. с англ. под ред. Р. Е. Лейси, С. Леба. М.: Мир, 1976. 372 с.

13. Богданов А. П., Чураев Н. В., Эман М. И. // Коллоидный журнал. 1988. Т. 50. № 6. С. 1058—1061.

14. Яроуцук А. Э., Мецержакова Е. В. // Химия и технология воды. 1983. Т. 5. № 1. С. 8—12.

Лазарев Сергей Иванович — профессор, зав. кафедрой Прикладная геометрия и компьютерная графика, ТГТУ, Тамбов; тел.: (475) 630370; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Ковалев Сергей Владимирович — м.н.с., кафедра Прикладная геометрия и компьютерная графика, ТГТУ, Тамбов; тел.: (475) 630370; e-mail: sseedd@mail.ru

Эрлих Артур Владимирович — студент, ТГТУ, Тамбов; тел.: (475) 630370; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Sergey I. — professor, chief of the Department of Applied geometry and a computer drawing, TSTU, Tambov; tel.: (475) 630370; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Kovalev Sergey V. — younger scientific employee, Department of Applied geometry and a computer drawing, TSTU, Tambov; tel.: (475)630370; e-mail: sseedd@mail.ru

Erlich Arthur V. — student, TSTU, Tambov; tel.: (475) 630370; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

СПЕКТРОСКОПИЯ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ МЕТОДОМ LAPLACE-DLTS. КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ

© 2010 М. Н. Левин¹, А. Е. Бормонтов¹, А. Э. Ахкубеков¹, Е. А. Татохин²

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

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

Поступила в редакцию: 07.04.2010 г.

Аннотация. Метод DLTS является одним из основных при определении параметров электрически активных центров локализации заряда в полупроводниках. С целью повышения точности и адекватности получаемых результатов в работе предложен метод, основанный на применении обратного преобразования Лапласа. Показано, что использование этого метода позволяет определять параметры не только одновалентных, но и метастабильных центров, что невозможно при использовании традиционного метода DLTS.

Ключевые слова: релаксационная спектроскопия, глубокие уровни, обратное преобразование Лапласа, кинетика ионизации, метастабильные центры.

ВВЕДЕНИЕ

Метод DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) является одним из основных методов, широко используемых для определения параметров дефектов, приводящих к возникновению глубоких уровней (ГУ) в запрещенной зоне полупроводникового материала [1, 2]. Достоинствами метода являются: высокая чувствительность к концентрации глубоких центров, возможность независимого определения энергий активации и сечений захвата ловушек для основных и неосновных носителей тока.

Основной проблемой метода DLTS является недостаточная разрешающая способность, делающая практически невозможным разделение сигналов от нескольких глубоких центров, имеющих близкие значения коэффициентов эмиссии. В литературе описаны различные подходы, применяемые с целью повышения разрешающей способности метода [3—5]. Наибольший интерес в этом направлении представляет метод Laplace-DLTS [4], основанный на применении обратного преобразования Лапласа. Предельное разрешение метода Laplace-DLTS зависит от отношения сигнал/шум, а также процедуры расчета, используемой в процессе регуляризации решения при численном обращении преобразования Лапласа. Наиболее эффективной является процедура, использующая *L*-кривую [6, 7].

В предыдущей нашей работе [8] показано, что вариант метода Laplace-DLTS с использованием

L-кривой (LL-DLTS) существенно повышает достоверность получаемых результатов. В частности, на примере радиационного точечного дефекта кислород-вакансия (А-центр) в кристалле Cr-Si показана возможность значительного снижения механического давления, необходимого для расщепления энергетического уровня при определении типа симметрии дефекта, за счет повышения разрешающей способности метода. В данной работе исследуются возможности метода LL-DLTS для определения основных параметров глубоких центров с близкими значениями коэффициентов эмиссии в монокристаллах GaAs.

МЕТОДИКА

Классический метод DLTS [1] состоит в следующем: исследуемая структура, предварительно охлажденная до температуры жидкого азота, плавно нагревается и в процессе нагрева периодически переводится в неравновесное состояние. Релаксация неравновесного заряда ГУ контролируется по разности значений выбранного для измерений параметра в моменты времени t_1 и t_2 после каждого заполнения. Соотношение скорости нагрева, времен регистрации t_1 и t_2 , а также периодичности циклов заполнения выбираются такими, что в интервалах времени $\Delta t = t_2 - t_1$ структура находится в квазиизотермических условиях.

Выбор контролируемого параметра определяется тем условием, что его изменение должно без

искажений воспроизводить процесс релаксации неравновесного заряда ГУ. Например, в работе [1] эмиссию электронов с ГУ воспроизводит релаксация емкости асимметричного $n^+ - p$ перехода $C(t) = C_0 \exp(-e_n t)$, где e_n — коэффициент эмиссии электронов. В этом случае сигнал DLTS получается путем формирования разности нестационарного отклика, измеренного при двух временных задержках t_1 и $t_2 = t_1 + \Delta t$ после заряжающего импульса: $\Delta C_{21}(T) = C(t_2, T) - C(t_1, T)$. Цель обработки сигнала DLTS состоит в нахождении скоростей эмиссии для каждого ГУ и последующем расчете параметров глубоких центров (энергетического положения, сечений захвата, а также концентрации этих центров) [1].

Для определения скорости термической эмиссии $e_n(T)$ и оценки концентрации глубоких доноров $N(T)$ для заданной температуры T обычно используется уравнение [2]:

$$\frac{\Delta C_{21}(T)}{C_s(T)} = \frac{N(T)}{2N_d} \left[e^{-e_n(T)t_1} - e^{-e_n(T)t_2} \right], \quad (1)$$

где $C_s(T)$ — стационарная емкость исследуемой структуры, N_d — концентрация мелких доноров.

Температурная зависимость коэффициента эмиссии $e_n(T)$ определяется соотношением:

$$e_n = e_n^* \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где E — энергия ионизации ГУ, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $e_n^* = v_{th} \sigma_n N_c$ — частотный фактор (здесь σ_n — сечение захвата электрона на ловушку, v_{th} — средняя тепловая скорость электронов, N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости).

Величина DLTS сигнала (1) сильно зависит от температуры релаксации и имеет максимум при некоторой температуре T_{max} . Дифференцируя (1) по e_n и приравнивая производную нулю, получаем значение коэффициента эмиссии, соответствующее этой температуре:

$$e_{nmax} = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1}. \quad (3)$$

Записав серию кривых $\Delta C_{21}(T)/C_s(T)$ при разных значениях времен задержки t_1 и t_2 , мы получим семейство кривых, максимум на которых будет систематически сдвигаться. Обработка этих кривых позволяет по амплитуде пика сделать вывод о концентрации ГУ, а по смещению максимума с температурой — об энергетическом положении уровня и его сечении захвата. Действительно, в

соответствии с формулой (2), зависимость $\ln e_{nmax}$ от $1/T_{max}$ близка к линейной, и наклон прямой определяет энергетическое положение уровня в запрещенной зоне, а величина отсечки прямой при $1/T_{max} \rightarrow 0$ — сечение захвата. Далее, зная e_{nmax} , t_1 , t_2 и амплитуду DLTS сигнала, пользуясь (1), можно вычислить концентрацию ГУ при данной температуре:

$$N(T) = 2N_d \left[\frac{\Delta C_{21}(T)}{C_s(T)} \right]_{max} \times \left[e^{-e_{nmax}(T)t_1} - e^{-e_{nmax}(T)t_2} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Спектроскопический характер метода заключается в том, что он позволяет выделить сигнал, обусловленный эмиссией с каждого уровня из спектра глубоких уровней.

Несмотря на все свои преимущества, классический метод DLTS имеет существенный недостаток. На графике температурной зависимости сигнала DLTS при наличии в полупроводнике нескольких ГУ с близкими скоростями эмиссии, пики сигнала, соответствующие разным центрам, сливаются. В результате получается широкий пик, из которого практически невозможно извлечь полезную информацию о параметрах таких центров. Процесс релаксации неравновесной емкости в этом случае представляет собой сумму нескольких экспоненциальных процессов, входящих с разными весами:

$$C(t) = \sum_{i=1}^n C_{0i} \exp(-e_{ni}t), \quad (5)$$

где e_{ni} — скорость эмиссии с уровня E_i . Возникает проблема разделения нескольких близко расположенных экспоненциальных функций.

Для решения этой проблемы в работе [3] предложено использовать обратное преобразование Лапласа сигнала (5), результатом которого является сумма δ -функций:

$$R(s) = \sum_{i=1}^n C_{0i} \delta\left(s - \frac{1}{\tau_i(T)}\right), \quad (6)$$

положение которых на оси абсцисс позволяет определить значения скоростей эмиссии в (5).

Идея применения обратного преобразования Лапласа получила продолжение в методе Laplace-DLTS, предложенном в работе [4]. В общем случае измеренное значение емкости представляет собой непрерывный спектр скоростей эмиссии [4, 9]:

$$f(t) = \int_0^{\infty} F(s) \exp(-st) ds, \quad (7)$$

где $f(t)$ — измеренное значение емкости, $F(s)$ — функция спектральной плотности.

Для получения значений $F(s)$ необходимо выполнить обратное преобразование Лапласа для функции $f(t)$. Результатом подобной процедуры является спектр четких, резко выраженных пиков, позволяющий получить информацию о количестве уровней и о значениях коэффициентов эмиссии для каждого из них. Основная трудность заключается в том, что для аналитической зависимости $f(t)$ имеется однозначное решение $F(s)$, но в случае экспериментально полученных данных наличие различного вида погрешностей (шумов) ведет к появлению множества решений, которые могут сильно отличаться друг от друга.

Задачу восстановления оригинала $F(s)$ по изображению $f(t)$ можно рассматривать как задачу о нахождении решения интегрального уравнения Фредгольма первого рода, которая относится к классу некорректных задач.

Принимая во внимание дискретный характер экспериментальных данных, можно представить (7) в виде:

$$Ax = \mathbf{b}, \quad (8)$$

где \mathbf{b} — вектор N_f элементов экспериментальных данных (например, емкость), \mathbf{x} — вектор N_f элементов спектральной функции плотности, и A — матрица размера $N_f \times N_f$, представляющая дискретную аппроксимацию интегрального преобразования Лапласа. Для поиска устойчивых решений в методе Laplace-DLTS использовались алгоритмы, основанные на изложенных в работе [10] способах решения некорректно поставленных задач методами регуляризации, в частности, регуляризации Тихонова [11].

В данном методе в качестве регуляризованного решения принимается приближенное решение уравнения \mathbf{x}_λ , минимизирующее выражение:

$$\mathbf{x}_\lambda = \arg \min \left\{ \|A\mathbf{x} - \mathbf{b}\|_2^2 + \lambda \|L\mathbf{x}\|_2^2 \right\}, \quad (9)$$

где второе слагаемое — стабилизирующий (сглаживающий) функционал, λ — параметр регуляризации, контролирующий вклад стабилизатора в минимизацию нормы невязки. В качестве матрицы L может быть взята единичная матрица I_n или $p \times n$ дискретная аппроксимация дифференциального оператора порядка $(n-p)$. В данной работе использовался вид стабилизирующего функционала, предложенный в [11]. В результате получаем набор решений, отличающихся значением параметра регуляризации и степенью сглаженности.

В практических задачах правая часть уравнения (8) — вектор \mathbf{b} — всегда содержит различного рода погрешности, такие как ошибки измерений, аппроксимации или округления. Представим его в виде

$$\mathbf{b} = \bar{\mathbf{b}} + \mathbf{e}, \quad (10)$$

где \mathbf{e} — погрешность, $\bar{\mathbf{b}}$ — невозмущенная часть. Точная часть $\bar{\mathbf{b}}$ и соответствующее невозмущенное (точное) решение $\bar{\mathbf{x}}$ не известны.

В работах [4, 9] использовалась комбинация следующих стратегий для выбора наиболее устойчивого и близкого к истинному решения: (а) *Дополнительные сведения*, касающиеся решения. Например, условие $x_\lambda \geq 0$ позволяет удалить многочисленные осциллирующие компоненты; (б) *Статистические сведения* о среднем и среднеквадратическом отклонении решения, а также о величине отклонения \mathbf{e} позволяют напрямую находить оптимальное (с минимальной среднеквадратической погрешностью) решение (принцип невязки [12]); (в) *Принцип отрицания (parsimony principle)*, говорящий о том, что из всех решений, входящих во множество и не отсеянных по критериям (а) и (б), следует выбирать самое простое. В случае Laplace-DLTS это означает выбор решения с наименьшим количеством пиков, в котором удалены пики с амплитудами, сопоставимыми с уровнем шума.

Таким образом, данный подход предполагает знание или достаточно достоверную оценку нормы возмущения $\|\mathbf{e}\|_2$. Примером подобного метода может служить принцип невязки, согласно которому параметр регуляризации выбирается таким, чтобы норма невязки для регуляризованного решения удовлетворяла выражению:

$$\|A\mathbf{x}_{reg} - \mathbf{b}\|_2 = \|\mathbf{e}\|_2. \quad (11)$$

При этом недооценка $\|\mathbf{e}\|_2$ может приводить к слабой регуляризации решения с большой нормой и возникновению дополнительных пиков в спектре Laplace-DLTS, не соответствующих глубокому уровню, а переоценка, в свою очередь, к сильно регуляризованному решению и снижению разрешающей способности.

Альтернативный подход — метод автоматического и однозначного выбора параметра регуляризации, не предполагающий априорного знания величины $\|\mathbf{e}\|_2$, предложен в работах [6, 7]. Суть данного метода состоит в вычислении для набора значений параметра регуляризации λ кривизны линии в координатах $(\log \|A\mathbf{x}_\lambda - \mathbf{b}\|_2, \log \|L\mathbf{x}_\lambda\|_2)$ и

поиску точки с максимальной кривизной. Построенный для случая дискретной некорректной задачи в логарифмических координатах график приобретает характерную L -образную форму с хорошо различимым углом, разделяющим вертикальную и горизонтальную части кривой. Вертикальная часть L -кривой соответствует решениям, в которых более чувствительна к изменениям параметра регуляризации величина $\|Lx_{reg}\|_2$. Горизонтальная часть соответствует решениям, в которых наиболее чувствительна к изменениям параметра регуляризации величина нормы невязки $\|Ax_{reg} - b\|_2$, и преобладает влияние погрешности регуляризации.

Таким образом, L -кривая четко показывает оптимум между нормой решения (т.е. его близостью к точному решению) и его стабилизацией (сглаженностью). Для данной правой части $b = \bar{b} + e$, очевидно, существует значение параметра регуляризации, обеспечивающее оптимальную степень регуляризации решения x_{reg} . Одним из важных свойств L -кривой является тот факт, что оптимальное значение параметра регуляризации всегда находится вблизи угла кривой [7], по положению которого можно найти решение с наилучшим балансом между нормой невязки и нормой решения.

Численный анализ модельного релаксационного сигнала, содержащего три экспоненты с близкими значениями показателей и малой шумовой составляющей, наглядно показывает [13], что метод Laplas-DLTS с использованием L -кривой для выбора параметра регуляризации (LL-DLTS) обладает большей надежностью по сравнению с методом Laplace-DLTS с регуляризацией по невязке. В данной работе исследуются возможности метода LL-DLTS для анализа реальных релаксационных сигналов, полученных при исследовании ГУ в диодной структуре Al/GaAs.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные исследования проводились на установке емкостной спектроскопии полупроводников [14]. Отличительной особенностью установки является возможность измерения изотермической релаксации емкости (ИРЕ) в широком температурном диапазоне от 77 К до 363 К. Управление установкой осуществляется программно с использованием IBM совместимого компьютера. Программа организована таким образом, что за один цикл нагрева образца при каждой фиксированной температуре производится серия измерений в различных режимах, задаваемых перед началом

работы. Анализ массива релаксационных зависимостей, сохраняемых на жестком диске компьютера, позволяет получить семейство зависимостей DLTS сигнала от температуры путем варьирования времен выборки с точностью 0,005 с в интервале от 0 до 20 с, а также производить обратное преобразование Лапласа.

Исследовалась партия пластин арсенида галлия ориентации $\langle 100 \rangle$, выращенного по методу Чохральского, n -типа проводимости с концентрацией основных носителей $2,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы для измерения спектров DLTS представляли собой диоды Шоттки, выпрямляющие контакты которых формировались термическим напылением алюминия.

Исходные зависимости ИРЕ, измеренные при переключении диода Шоттки из режима прямого смещения в неравновесное обеднение, представлены на рис. 1, рассчитанный на их основе классический DLTS-спектр — на рис. 2. Методом LL-DLTS анализировалась серия пиков, проявляющаяся в диапазоне (200 ÷ 300) К (выделенная область на рис. 2).

Далее на рис. 3 изображен график L -кривой в логарифмических координатах, полученный для набора значений λ в пределах $[10^{-10}, 1]$. Как упоминалось выше, оптимальное с точки зрения регуляризованности решение должно выбираться максимально близко к положению угла L -кривой (отмечено стрелкой). Это можно делать визуально, анализируя график в логарифмических координатах, или автоматически, вычисляя максимальную кривизну 2D-сплайна, аппроксимирующего дискретный набор значений.

На рис. 4 приведен спектр Laplace-DLTS при температуре $T = 256 \text{ К}$, полученный для значения параметра λ , найденного с помощью L -кривой. Как видно, хорошо разрешаются два уровня, неразличимые в исходном (классическом) сигнале DLTS, что позволяет с высокой точностью определить значения коэффициентов эмиссии этих уровней.

Рассчитывая аналогичные спектры Laplace-DLTS при различных значениях температуры из рассматриваемого диапазона, были построены аррениусовские зависимости для двух выделенных уровней (рис. 5, зависимости 1 и 2). Очевидно, что эти зависимости имеют линейный характер. Поэтому, рассчитав коэффициенты уравнений линейной регрессии, мы определили значения энергий теплового возбуждения и частотные факторы для этих уровней: $E_1 = E_c - 0.51 \pm 0.01 \text{ эВ}$, $e_{n1}^* = 25.06 \text{ с}^{-1}$, $E_2 = E_c - 0.77 \pm 0.14 \text{ эВ}$, $e_{n2}^* = 39.74 \text{ с}^{-1}$.

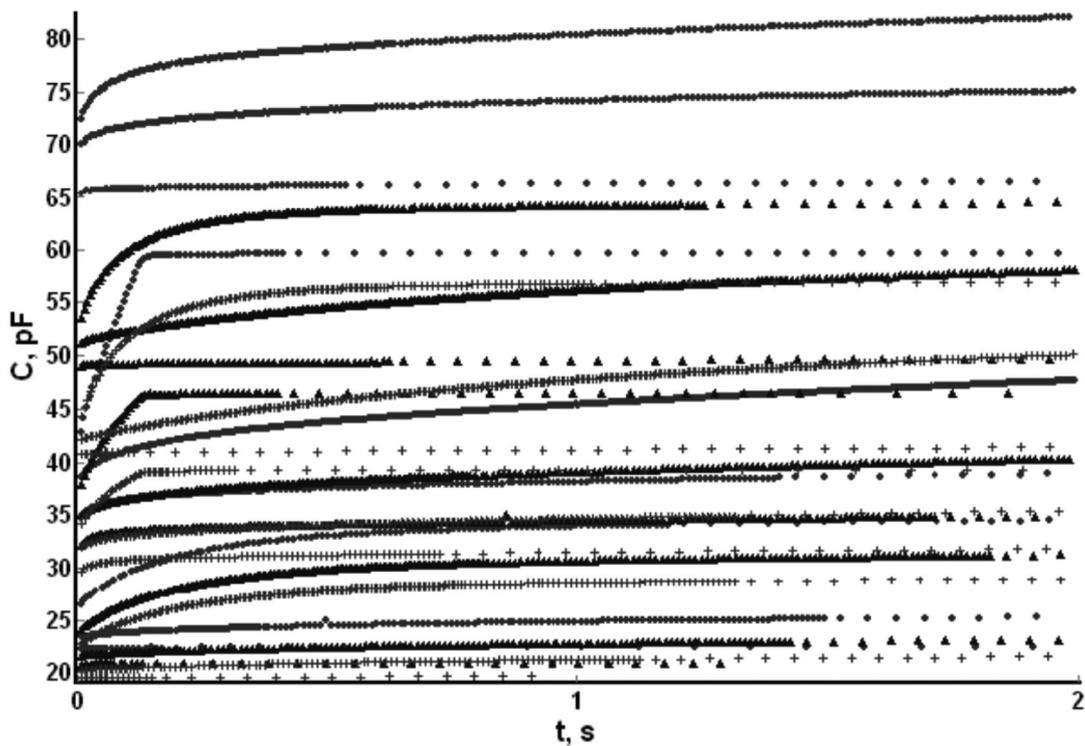


Рис. 1. Экспериментальные зависимости ИРЕ для диода Шоттки Al/n-GaAs (\bullet — $V_d = 2$ В, $V_r = -0.199$ В, $t_{imp} = 10$ мс; Δ — $V_d = 2$ В, $V_r = -1$ В, $t_{imp} = 10$ мс; $+$ — $V_d = 2$ В, $V_r = -2$ В, $t_{imp} = 10$ мс)

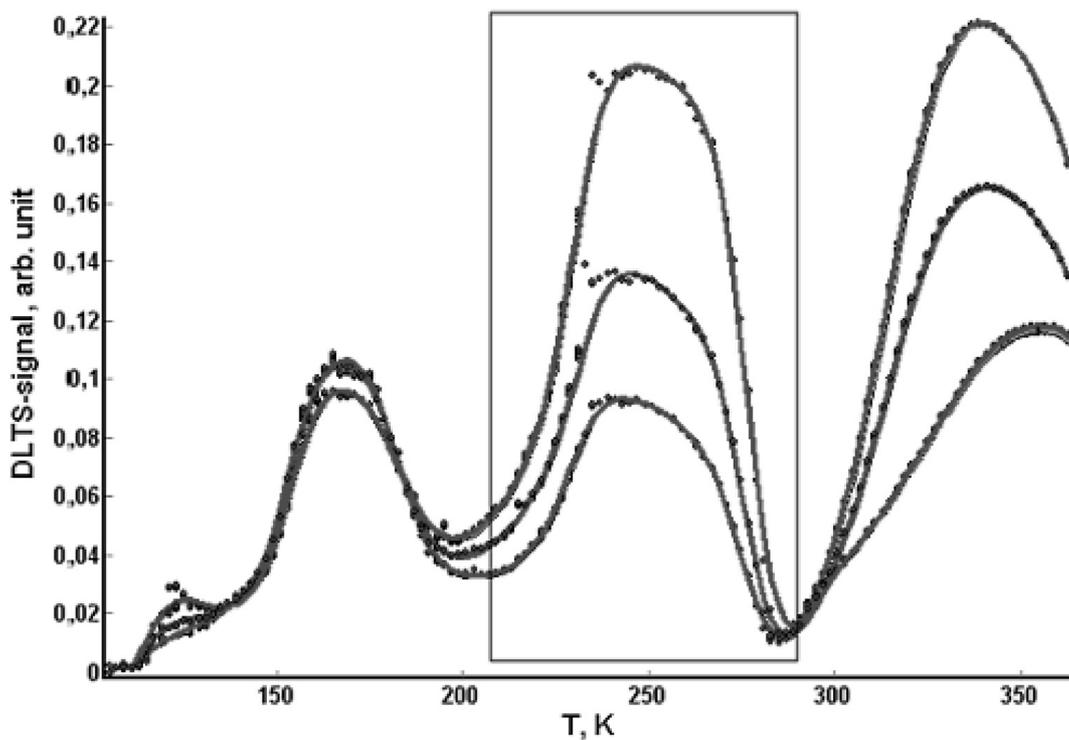


Рис. 2. Спектр DLTS для диода Шоттки Al/n-GaAs, полученный при $V_d = 2$ В, $V_r = -0.199$ В, $t_{imp} = 10$ мс (здесь V_d — напряжение прямого смещения, V_r — напряжение обратного смещения, t_{imp} — длительность импульса прямого смещения)

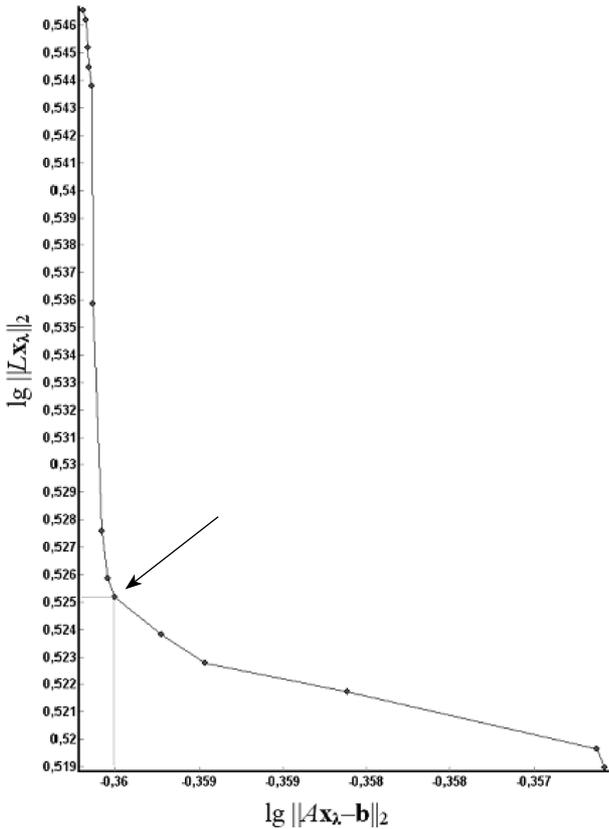


Рис. 3. График L -кривой для анализа методом Laplace-DLTS серии пиков из диапазона температур (200—300) К

Анализ рассчитанных спектров Laplace-DLTS и зависимостей Аррениуса приводит к парадоксальному, на первый взгляд, выводу. Дело в том, что коэффициент эмиссии для ГУ с энергией E_1 оказывается меньше, чем для ГУ с энергией E_2 . В частности, при температуре $T = 256$ К они отличаются на порядок (рис. 4). Кроме того, зависимости Аррениуса пересекаются при температуре $T \approx 211$ К (рис. 5). Обнаруженные факты не могут быть объяснены с позиции классических представлений о релаксационной спектроскопии ГУ [1,2]. Действительно, из соотношения (2) следует, что чем глубже уровень расположен в запрещенной зоне, тем меньше у него коэффициент эмиссии. При этом степень расхождения значений коэффициентов эмиссии определяется, в первую очередь, экспоненциальным членом в соотношении (2). Поэтому, аррениусовские зависимости для совокупности ГУ в запрещенной зоне полупроводника не должны (в рамках классических представлений) иметь общих точек.

Отмеченное противоречие может быть объяснено в рамках следующей модели. В запрещенной

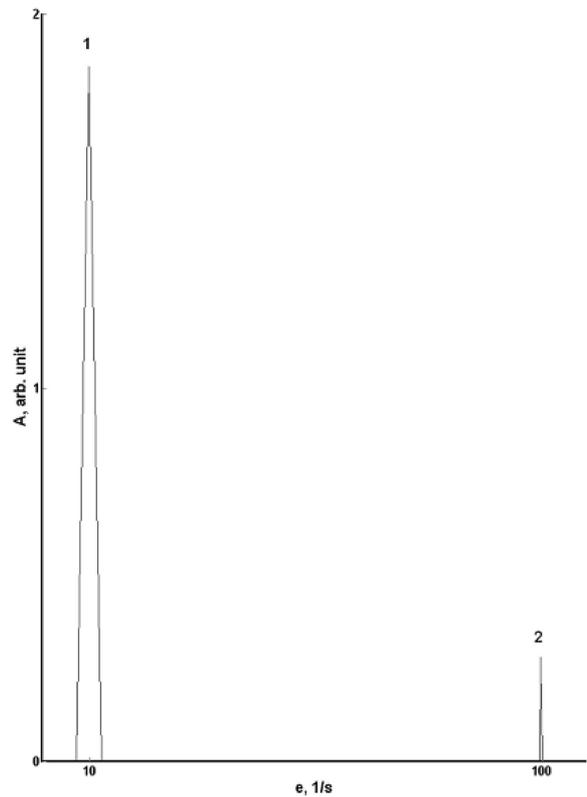


Рис. 4. Спектр Laplace-DLTS при температуре $T = 256$ К (здесь A — амплитуда функции спектральной плотности). Значение параметра регуляризации $\lambda = 0,0127$

зоне полупроводников помимо уровней, образованных однократно ионизируемыми донорными или акцепторными центрами локализации заряда, могут содержаться уровни метастабильных центров. Например, кислород в арсениде галлия является двукратно ионизируемым донором с энергией теплового возбуждения $E_1 \approx E_c - 0.41$ эВ для первого электрона и $E_2 \approx E_c - 0.6$ эВ для второго [15]. Атомы кислорода адсорбируются на поверхности GaAs и отвечают за образование поверхностных электронных состояний. Кинетика перезарядки такой бивалентной примеси может быть описана системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial n(t, T)}{\partial t} = e_{1n}(T)[N - n(t, T)] - \\ - \delta(t, T)[n(t, T) - m(t, T)] - e_{1p}(T)n(t, T) \\ \frac{\partial m(t, T)}{\partial t} = e_{2n}(T)[n(t, T) - m(t, T)] + \\ + \delta(t, T)[n(t, T) - m(t, T)] - e_{2p}(T)m(t, T) \end{cases}, \quad (12)$$

где N — концентрация бивалентной примеси; $n(t, T)$ — концентрация однократно ионизированных цен-

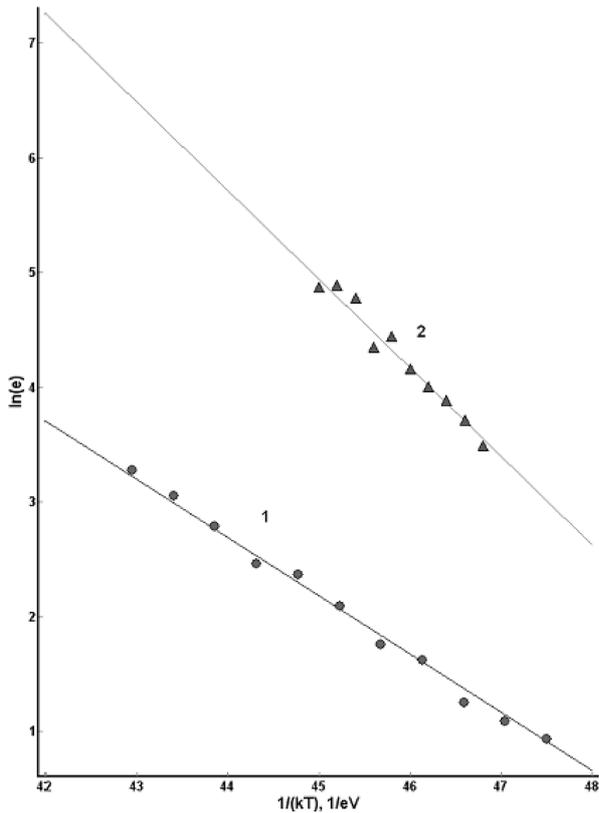


Рис. 5. Зависимости Аррениуса для глубоких уровней в диоде Шоттки Al/n-GaAs в диапазоне температур (200—300) К, полученные методом Laplace-DLTS

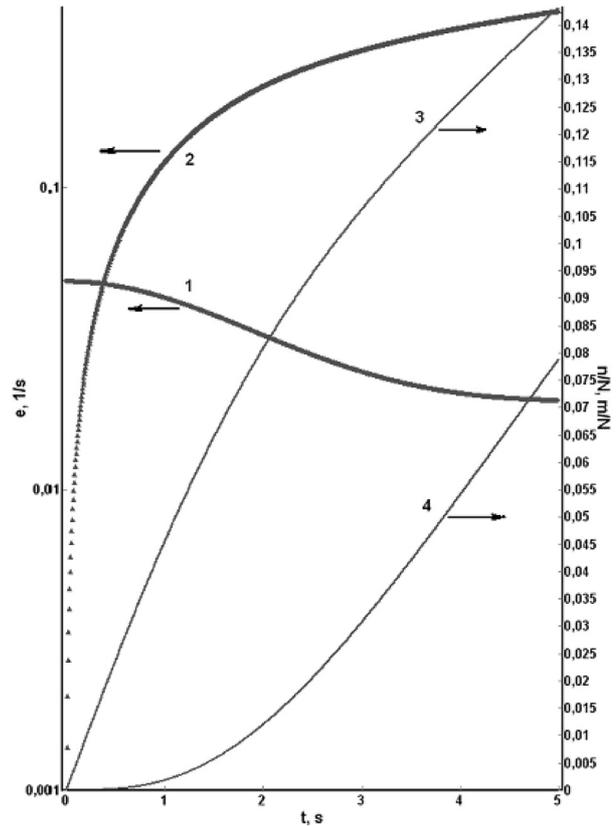


Рис. 6. Временные зависимости неравновесных коэффициентов эмиссии электронов (кривые 1, 2) и степени заполнения уровней дырками (кривые 3, 4) для двукратно ионизируемого донора с энергиями теплового возбуждения $E_1 \approx E_c - 0.41$ эВ и $E_2 \approx E_c - 0.6$ эВ при температуре $T = 256$ К

тров; $m(t, T)$ — концентрация двукратно ионизированных центров; $e_{1n}(T) = \sigma_{1n} v_{th} N_c \exp\left[\frac{E_c - E_1}{kT}\right]$ — коэффициент эмиссии электронов с первого ГУ, соответствующего однократной ионизации донора (σ_{1n} — сечение захвата для электронов, находящихся на этом уровне); $e_{2n}(T) = \sigma_{2n} v_{th} N_c \exp\left[\frac{E_c - E_2}{kT}\right]$ — коэффициент эмиссии электронов со второго ГУ, соответствующего двукратной ионизации донора (σ_{2n} — сечение захвата для электронов, находящихся на данном уровне); $e_{1p}(T) = \sigma_{1p} v_{th} N_v \exp\left[\frac{E_1 - E_v}{kT}\right]$ — коэффициент эмиссии электронов из валентной зоны на ионизированный первый ГУ (σ_{1p} — сечение захвата, характеризующее захват электрона из валентной зоны на ионизированное состояние E_1 , N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне); $e_{2p}(T) = \sigma_{2p} v_{th} N_v \exp\left[\frac{E_2 - E_v}{kT}\right]$ — коэффи-

циент эмиссии электронов из валентной зоны на ионизированный второй ГУ (σ_{2p} — сечение захвата, характеризующее захват электрона из валентной зоны на ионизированное состояние E_2); $\delta(t, T) = \sigma_{21} v_{th} n(t, T) \exp\left[\frac{E_1 - E_2}{kT}\right]$ — коэффициент эмиссии электронов со второго на ионизированный первый ГУ (σ_{21} — сечение захвата, характеризующее переход электрона с уровня E_2 на уровень E_1).

Рассмотрим решение системы дифференциальных уравнений (12) во временном диапазоне $0 \leq t < t_0$, где t_0 — момент времени, когда степень ионизации уровней ($n(t, T)/N$ и $m(t, T)/N$) становится равной единице. Очевидно, что в случае перезарядки двукратно ионизируемого донора, коэффициенты термоэлектронной эмиссии для обоих глубоких уровней будут являться функциями времени. Действительно, коэффициент термоэмиссии ГУ есть количество электронов, покидающих данное энергетическое состояние в единицу времени. Следовательно, в произвольный момент

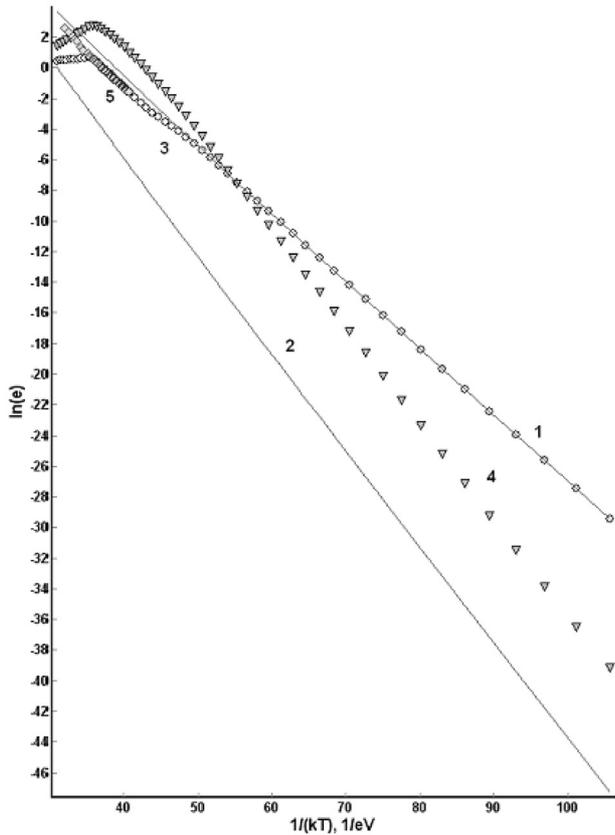


Рис. 7. Зависимости Аррениуса, рассчитанные для двукратно ионизируемого донора с энергиями $E_1 \approx E_c - 0.41$ эВ и $E_2 \approx E_c - 0.6$ эВ

времени эта величина может быть определена как отношение скорости заполнения ГУ дырками к концентрации электронов на этом уровне:

$$\begin{cases} \tilde{e}_n(t, T) = \frac{1}{N - n(t, T)} \frac{\partial n(t, T)}{\partial t} = \\ = e_{1n}(T) - \delta(t, T)A(t, T) - e_{1p}(T)B(t, T) \\ \tilde{e}_m(t, T) = \frac{1}{n(t, T) - m(t, T)} \frac{\partial m(t, T)}{\partial t} = \\ = e_{2n}(T) + \delta(t, T) - e_{2p}(T)\Gamma(t, T) \end{cases}, \quad (13)$$

где $\tilde{e}_n(t, T)$ — количество электронов, ушедших в единицу времени с ГУ, соответствующего однократной ионизации центра; $\tilde{e}_m(t, T)$ — количество электронов, ушедших в единицу времени с глубокого уровня, соответствующего двукратной ионизации центра; $A(t, T) = \frac{n(t, T) - m(t, T)}{N - n(t, T)}$; $B(t, T) = \frac{n(t, T)}{N - n(t, T)}$; $\Gamma(t, T) = \frac{m(t, T)}{n(t, T) - m(t, T)}$.

Из анализа соотношений (13) видно, что по-скольку функция $\delta(t, T)$, ответственная за переход

электронов с первого ГУ на второй ГУ, имеет сильную временную зависимость, то коэффициенты эмиссии с обоих ГУ ($\tilde{e}_n(t, T)$ и $\tilde{e}_m(t, T)$) являются неравновесными величинами, и их значения сильно зависят от степени заполнения уровней дырками. Кроме того, так как на временном интервале $0 < t < t_0$ функции $A(t, T)$, $B(t, T)$ и $\Gamma(t, T)$ являются положительными возрастающими функциями, то неравновесный коэффициент эмиссии $\tilde{e}_n(t, T)$ с течением времени будет убывать, а $\tilde{e}_m(t, T)$ — возрастать. Это подтверждают и результаты численного анализа, проведенные для ГУ атомов кислорода в арсениде галлия ($N = 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Значения сечений захвата $\sigma_{1n} = 1.5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ и $\sigma_{2n} = 1.4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ взяты из работы [16]. Для простоты полагалось, что $\sigma_{1p} = \sigma_{1n}$; $\sigma_{2p} = \sigma_{21} = \sigma_{2n}$. Начальные условия для решения системы уравнений (12) приняты следующими: $n(0, T) = 10 \text{ см}^{-3}$ и $m(0, T) = 0 \text{ см}^{-3}$. Результаты расчета представлены на рис. 6. Из рисунка видно, что неравновесный коэффициент эмиссии $\tilde{e}_m(t, T)$ для ГУ, соответствующего двукратной ионизации (рис. 6, кривая 2), через 2 с после начала процесса заполнения уровней дырками приблизительно на порядок начинает превышать значение $\tilde{e}_n(t, T)$ для ГУ, соответствующего однократной ионизации (рис. 6, кривая 1). Это соответствует данным, полученным методом LL-DLTS и представленным на рис. 4.

Для анализа температурных зависимостей неравновесных коэффициентов эмиссии для двукратно ионизируемого донора и сравнения их с соответствующими равновесными коэффициентами были построены аррениусовские зависимости (рис. 7). На этом рисунке прямые 1 и 2 соответствуют равновесным коэффициентам $e_{1n}(T)$ и $e_{2n}(T)$. Графики 3 и 4 отображают температурные зависимости средних по времени неравновесных коэффициентов $\langle \tilde{e}_n(T) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t \tilde{e}_n(t', T) dt'$ и $\langle \tilde{e}_m(T) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t \tilde{e}_m(t', T) dt'$ ($t = 5$ с). Из анализа, представленных на рисунке 7 данных, видно, что графики 3 и 4 имеют точку пересечения при той же температуре $T \approx 211$ К, что и соответствующие графики, полученные методом LL-DLTS (рис. 5, зависимости 1 и 2). Кроме того, при температурах, превышающих 211 К, зависимость Аррениуса для менее глубокого уровня (рис. 7, график 3) оказывается ниже, чем зависимость для более глубокого уровня (рис. 7, график 4). В целом результаты моделирования аналогичны результатам, полученным при

анализе экспериментальных данных методом LL-DLTS.

Таким образом, предлагаемый в работе метод позволяет не только разделять сигналы от нескольких глубоких центров с близкими коэффициентами термоэмиссии, но и определять параметры метастабильных центров, что классический метод DLTS делать не позволяет. Действительно, как следует из соотношений (1) и (2), если бы ГУ E_1 и E_2 были бы однократно ионизируемыми донорами, то температуры максимумов DLTS-сигнала $T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$ были бы различными. Об этом свидетельствуют аррениусовские зависимости (прямые 1 и 2 на рис. 7), которые достаточно далеко отстоят друг от друга (то есть коэффициенты эмиссии для этих ГУ при одной и той же температуре отличаются на порядки). В случае двукратно ионизируемого донора из-за обменного взаимодействия зарядами между уровнями коэффициенты термоэмиссии для обоих ГУ оказываются соизмеримыми, причем при температуре $T > 211$ К выполняется соотношение $\langle \tilde{e}_n(T) \rangle < \langle \tilde{e}_m(T) \rangle$ (рис. 7, зависимости 3 и 4). При этом степени заполнения дырками ГУ с энергиями E_1 и E_2 (рис. 6, кривые 3 и 4) отличаются не более, чем в два раза. Следовательно, поскольку величина DLTS-сигнала пропорциональна концентрации дырок на ГУ, то при температурах $T > 211$ К исследуемый в работе DLTS-пик (рис. 2, выделенная область) является суперпозицией сигналов от двух ГУ, разность между энергиями которых составляет 14 % от ширины запрещенной зоны. Для подтверждения этого факта смоделирован классический DLTS-спектр для рассматриваемой бивалентной примеси при различных значениях времен t_1 и t_2 . Затем с помощью соотношения (3) построена зависимость Аррениуса (рис. 7, зависимость 5) и определены энергия теплового возбуждения и частотный фактор, значения которых составили $E = E_c - 0.46$ эВ и $e^* = 17.12$ с⁻¹. Результаты моделирования свидетельствуют, что классический DLTS-метод идентифицирует сигналы от двух ГУ, как сигнал от моноэнергетического состояния. При этом полученное значение энергии теплового возбуждения отличается от энергии активации E_1 на 11 %, а от энергии E_2 — на 23 %.

Таким образом, метод LL-DLTS обладает значительно большей разрешающей способностью, чем традиционный DLTS метод. Это обусловлено тем, что в основе модифицированного метода лежит задача восстановления функции спектральной плотности по экспериментальным зависимостям изотермической релаксации емкости, т. е.

решение интегрального уравнения (7). При реализации LL-DLTS метода происходит выделение экспоненциальных составляющих временной зависимости емкостного сигнала безотносительно природы этих составляющих. В то же время традиционный DLTS метод представляет собой задачу классификации ГУ в рамках упрощенной математической модели, описывающей кинетику заполнения однозарядных ГУ, и детально разработан только для случая экспоненциальной временной зависимости релаксации емкости. Поскольку метод LL-DLTS лишен этого недостатка, он является не только более точным, но и более универсальным.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lang D. V. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 7. P. 3023.
2. Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981. 176 с.
3. Nolte D. D., Haller E. E. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. № 3. P. 900.
4. Dobaczewski L., Kaczor P., Hawkins I.D., et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 1. P. 194.
5. Берман Л. С. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 6. С. 688.
6. Lawson C. L., Hanson R. J. Solving least squares problems. Prentice-Hall, Englewood Cliffs. 1974. 340 pp.
7. Hansen R. C. // SIAM Review. 1992. V. 34. P. 561.
8. Левин М. Н., Ахкубеков А. Э., Татаринцев А. В. и др. // Труды IX Международной научно-технической конференции «Кибернетика и высокие технологии XXI века». Воронеж, 2008. Т. 2. С. 941.
9. Dobaczewski L., Peaker A. R., Bonde Nielsen K. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 9. P. 4689.
10. Provencher S. W. // Computer Phys. Commun. 1982. V. 27. P. 213.
11. Тихонов А. П., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 288 с.
12. Морозов В. А. Регулярные методы решения некорректно поставленных задач. М.: Наука, 1987. 240 с.
13. Левин М. Н., Татаринцев А. В., Ахкубеков А. Э. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 5. С. 613.
14. Каданцев А. В., Котов Г. И., Левин М. Н. и др. // ПТЭ. 2004. № 6. С. 138.
15. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 456 с.
16. Денисов А. А., Лактюшкин В. Н., Садофьев Ю. Г. // Обзоры по электронной технике. 1985. Сер. 7. Вып. 15. С. 3.

Левин Марк Николаевич — профессор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208821; e-mail: levinmn@gmail.com

Бормонтов Александр Евгеньевич — аспирант Воронежского государственного университета, тел.: (4732) 208633, e-mail: bormontovae83@mail.ru

Ахкубеков Александр Эдуардович — аспирант Воронежского государственного университета, тел.: (4732) 208633; e-mail: xandersoap@mail.ru.

Татохин Евгений Анатольевич — доцент Воронежской государственной технологической академии, тел.: (920) 2186892; e-mail: teakph43@gmail.com

Levin Mark N. — professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208821; e-mail: levinmn@gmail.com

Bormontov Alexander E. — the post graduate student, Voronezh State University, tel.: (4732) 208633; e-mail: bormontovae83@mail.ru

Ahkubekov Alexander E. — the post graduate student, Voronezh State University, tel.: (4732) 208633; e-mail: xandersoap@mail.ru

Tatokhin Evgeniy A. — associate professor of Voronezh State Technological Academy, tel.: (920) 2186892; e-mail: teakph43@gmail.com

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСИММЕТРИЧНЫХ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАН

© 2010 С. С. Мельников, В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов

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

Поступила в редакцию: 12.05.2010 г.

Аннотация. Получены асимметричные биполярные мембраны на основе гетерогенной анионообменной мембраны RALEX АМН и перфторуглеродной катионообменной МФ-4СК. Полученные мембраны исследованы методами электрохимического импеданса и вольт-амперометрии; числа переноса ионов водорода, гидроксидов, хлора и натрия измерены электроаналитическим методом. С применением математической модели гетеролитической диссоциации воды на активных центрах биполярной границы рассчитаны эффективные константы диссоциации воды. Показано, что введение катализатора существенно снижает напряжение на биполярной области и мембране в целом.

Ключевые слова: биполярная мембрана, диссоциация воды, электрохимический импеданс, вольт-амперная характеристика, числа переноса ионов.

ВВЕДЕНИЕ

Биполярные мембраны представляют собой бислойные композиты, в которых слои (катионо- и анионообменный) обладают ионселективными свойствами. Такие мембраны позволяют получать протоны и гидроксил-ионы из молекул воды под действием наложенного электрического тока. Таким образом, биполярную мембрану можно рассматривать как электрохимический реактор, обладающей функцией разделения продуктов реакции и вывода их за пределы реакционной зоны. Такие свойства позволяют создавать ряд уникальных электромембранных процессов с использованием биполярных мембран, например, корректировку pH растворов без добавления химических веществ и образования побочных продуктов или отходов, конверсию растворов солей в кислоты и основания, разделение близких по природе ионов металлов, а также непрерывную электрохимическую регенерацию ионитов при получении сверхчистой воды [1].

Использование новых биполярных мембран, способных обеспечить протекание процесса генерации ионов водорода и гидроксидов с заданной скоростью, позволит перейти к созданию электромембранных аппаратов и технологий обессоливания, концентрирования и регулирования pH растворов. Известно [2, 3], что в растворах солей при низких значениях плотности тока происходит перенос ионов соли через биполярную мембрану, од-

нако рабочая плотность тока, при которой одновременно осуществляется заметный перенос ионов соли и генерация H^+ и OH^- ионов, для классических биполярных мембран очень низка и не позволяет эффективно проводить процесс обессоливания с одновременной корректировкой pH. В тоже время возможно получение биполярной мембраны, у которой катионо- и анионообменный слои имеют разную толщину. Такие мембраны в дальнейшем будем называть асимметричными биполярными мембранами. Асимметричные биполярные мембраны обладают рядом преимуществ над обычными, в которых толщины катионо- и анионообменных слоев близки. Так, например, уменьшение толщины одного из монополярных слоев снижает омическое сопротивление и, как следствие, рабочее напряжение биполярной мембраны, а увеличение толщины — позволяет снизить перенос коионов соли и тем самым повысить эффективность протекания процесса диссоциации и чистоту получаемой кислоты и основания. Еще одним достоинством таких мембран является возможность регулировать соотношение функций транспорта ионов соли и генерации продуктов диссоциации воды путем изменения толщины одного из слоев, составляющих биполярную мембрану.

Для получения таких мембран может использоваться механически прочная гетерогенная анионообменная мембрана и раствор Nafion в водно-

спиртовой смеси (Liquion) или его более дешевый аналог раствор МФ-4СК в диметалиформамиде. Основным недостатком таких мембран является низкая адгезия перфторуглеродной матрицы катионообменной пленки к поверхности гетерогенной мембраны-подложки, что не позволяет их использовать в практическом электродиализе. Решить эту проблему удалось ООО «ИП «Мембранная технология» путем создания промежуточного слоя, состоящего из переплетенных цепей полиэтилена гетерогенной анионообменной мембраны и перфторуглеродной матрицы катионообменной мембраны. В качестве подложки авторами использовались коммерческие гетерогенные анионообменные мембраны МА-41 производства ОАО «Щекиноазот» (Россия) [4] и гетерогенные анионообменные мембраны RALEX AMH-PES производства «Mega a.s.» (Чехия) [5].

Основными характеристиками, которые определяют возможность эффективного применения биполярных мембран, являются перенапряжение биполярной области, общее падение потенциала на мембране и выход по току продуктов диссоциации воды. Как показывает анализ литературы, улучшить электрохимические характеристики биполярных мембран можно введением катализатора на биполярную границу для снижения перенапряжения биполярной области и уменьшения разности потенциалов на биполярной мембране. Возможность нанесения антиполярных мембране-подложке тонких слоев позволяет сравнительно легко вводить различные каталитические добавки в виде суспензий или зольей катализатора в пленку, наносимой на подложку. Скорость диссоциации воды в мембранных системах при фиксированной разности потенциалов на мембране с использованием катализатора выше, поскольку его присутствие увеличивает константу скорости лимитирующей стадии этой реакции, что обеспечивает каталитический механизм протекания реакции [6—9]. В качестве таких катализаторов различными исследователями предложены нано- или микрогабаритные частицы неорганических соединений [10—14], или ионполимеры с заданной природой ионогенных групп [6, 9, 15—17].

Целью данной работы является исследование электрохимических характеристик асимметричных биполярных мембран, как содержащих, так и не содержащих катализатор, в которых в качестве подложки использовалась гетерогенная анионообменная мембрана, а в качестве катионообменного слоя — гомогенная катионообменная пленка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были асимметричные биполярные мембраны с упрочненным промежуточным слоем, полученные нанесением тонкой пленки перфторуглеродной катионообменной мембраны МФ-4СК на анионообменную подложку, в качестве которой использовались мембраны RALEX AMH-PES, а также образцы, на поверхность подложки которых наносилась суспензия, состоящая из добавки, катализирующей реакцию диссоциации воды и жидкой МФ-4СК (рис. 1). Толщина мембраны-подложки в сухом состоянии составляла 450 ± 5 мкм, толщина пленки МФ-4СК — 30 ± 5 мкм.

Исследуемые асимметричные биполярные мембраны условно получили следующие маркировки: мембрана не содержащая катализатора — БМ-А, мембрана с катализатором — БМ-АК.

Измерения вольт-амперных характеристик, частотных спектров импеданса и эффективных чисел переноса ионов проводились в четырехкамерной ячейке (рис. 2). Концентрация всех подаваемых в ячейку растворов составляла 0,01 М.

Динамические вольт-амперные кривые измерялись с помощью виртуального измерителя-анализатора, сопряженного с компьютером, при скорости развертки 0,02 мА/с, скачок потенциала на мембране — с помощью стандартных хлорсеребряных электродов.

Числа переноса коионов через мембраны измерялись с использованием модифицированного метода Гитторфа [18]. Сущность метода заключается в определении суммарного потока катионов натрия в раствор кислоты из раствора щелочи и суммарного потока анионов хлора из раствора кислоты в щелочь через мембрану.

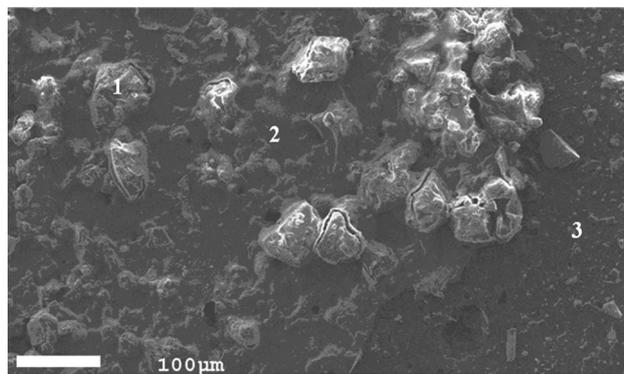


Рис. 1. Поверхность асимметричной биполярной мембраны БМ-АК. 1 — гранулы катализатора; 2 — пленка мембраны МФ-4СК; 3 — поверхность исходной мембраны

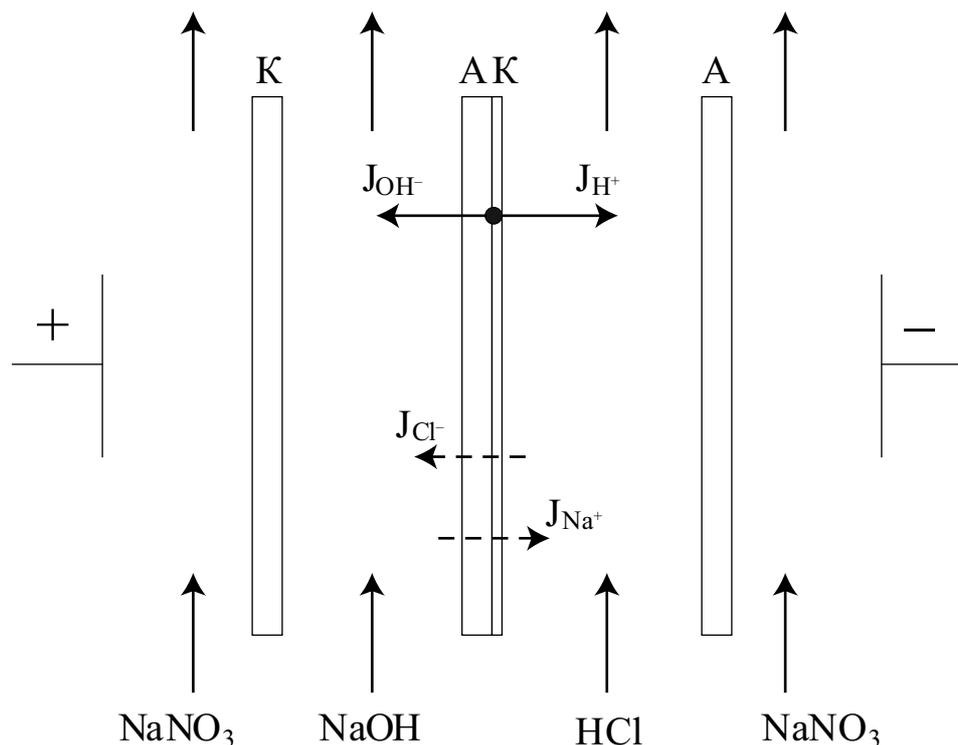


Рис. 2. Схема экспериментальной ячейки и потоков ионов через исследуемую мембрану. К — катионообменная мембрана МФ-4СК; А — анионообменная мембрана МА-41; АК — исследуемая асимметричная биполярная мембрана

Концентрацию ионов хлора в растворе гидроксида натрия на входе и выходе из щелочной камеры определяли потенциометрическим титрованием раствором нитрата серебра, предварительно нейтрализовав избыток щелочи азотной кислотой по индикатору бромтимоловому синему. Концентрацию ионов натрия в растворе соляной кислоты на входе и выходе из кислотной камеры определяли прямой потенциометрией по методу двойной добавки [19], предварительно нейтрализовав избыток кислоты этилендиамином. Дополнительно определяли концентрацию хлорид ионов и ионов натрия в исходных растворах, которые подавались в ячейку.

Эффективные числа переноса ионов через биполярную мембрану рассчитывались для ионов натрия и хлорид-ионов по формуле (1), а для протонов и гидроксил-ионов — по формуле (2):

$$T_{\pm} = \frac{(c_{\pm} - c_{\pm}^0) F v_{\pm}}{I} \quad (1)$$

$$T_{\text{H}^+, \text{OH}^-} = 1 - (T_+ + T_-) \quad (2)$$

где c_{\pm} и c_{\pm}^0 — концентрации ионов в растворе, вышедшем из измерительной электрохимической

ячейки, и в растворе, входящем в ячейку, моль/л; v_{\pm} — объемная скорость потока, л/с; F — число Фарадея; I — ток, подаваемый на ячейку, А.

Измерение частотного спектра электрохимического импеданса образцов производилось на виртуальном измерителе-анализаторе импеданса, сопряженном с компьютером. Измерения проводились в диапазоне частот переменного тока 5 мГц — 1 МГц распределенных равномерно в логарифмическом масштабе. Амплитуда измерительного переменного напряжения составляла 200 мВ. Исследуемая мембрана выдерживалась при заданной плотности тока до достижения стационарного состояния, наступление которого фиксировалось по неизменности значения импеданса мембраны в течение 5 минут на частоте 1 кГц.

Частотный спектр электрохимического импеданса мембраны позволяет выделить из общего сопротивления мембраны дифференциальное сопротивление биполярной области, по зависимости которого от плотности тока с использованием формулы (3) находилось перенапряжение η_j биполярной области мембраны и строились парциальные вольт-амперные характеристики биполярной области мембраны [9, 20]:

$$\eta_j = \int_0^{I^*} R_l dI \quad (3)$$

$$R_0 = R_0 - R_\infty, \quad (4)$$

где R_0 — сопротивление системы на «нулевой» частоте, R_∞ — сопротивление системы при экстраполяции на «бесконечную» частоту.

На основании набора экспериментальных данных по модели, предложенной в [21, уравнения (27), (28), (45)], используя уравнения (5)—(7), рассчитывались эффективные константы скорости диссоциации воды в реакционном слое биполярных мембраны. Подбор параметров k_Σ и β в уравнении (5) проводили методом минимизации остаточной дисперсии экспериментальных точек относительно расчетной кривой:

$$i_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = k_\Sigma \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\beta} \exp(\beta E_m(\eta_j)) - \exp(\beta E_m(0)) \quad (5)$$

$$E_m(\eta_j) = \sqrt{\frac{2FN_+N_-(\Delta\varphi_0 + \eta_j)}{\varepsilon \varepsilon_0(N_+ + N_-)}} \quad (6)$$

$$\Delta\varphi_0 = \frac{RT}{F} \left(\frac{C_1^k}{C_1^a} \right), \quad (7)$$

где k_Σ — суммарная эффективная константа скорости псевдомолекулярной реакции диссоциации воды в области пространственного заряда толщиной 2—4 нм в отсутствие электрического поля; E_m — напряженность электрического поля на границе раздела фаз, зависящее от перенапряжения

биполярной области мембраны, E_0 — напряженность электрического поля на этой границе при нулевом перенапряжении на биполярной области; β — слабо изменяющийся с температурой энтропийный фактор [22]; ε — относительная диэлектрическая проницаемость в области пространственного заряда; ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

Все эксперименты проводили при температуре $25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из общих вольт-амперных характеристик (рис. 3) видно, что нанесение на поверхность гетерогенной анионообменной мембраны пленки МФ-4СК приводит к существенному снижению величины предельного электродиффузионного тока (рис. 3а кривые 1, 2) по сравнению с исходной анионообменной мембраной-подложкой (кривая 3). Очевидно этот эффект вызван тем, что высоко-селективный слой МФ-4СК «запирает» принимающую сторону анионообменной мембраны и препятствует переносу анионов через получившуюся биполярную мембрану.

Введение катализатора существенно (в 3 раза) уменьшает рабочее напряжение на биполярной мембране и перенапряжение биполярной области (рис. 3б). Следует заметить, что, несмотря на более высокие значения рабочего напряжения для мембраны без катализатора при одинаковых величинах плотности тока, числа переноса продуктов диссо-

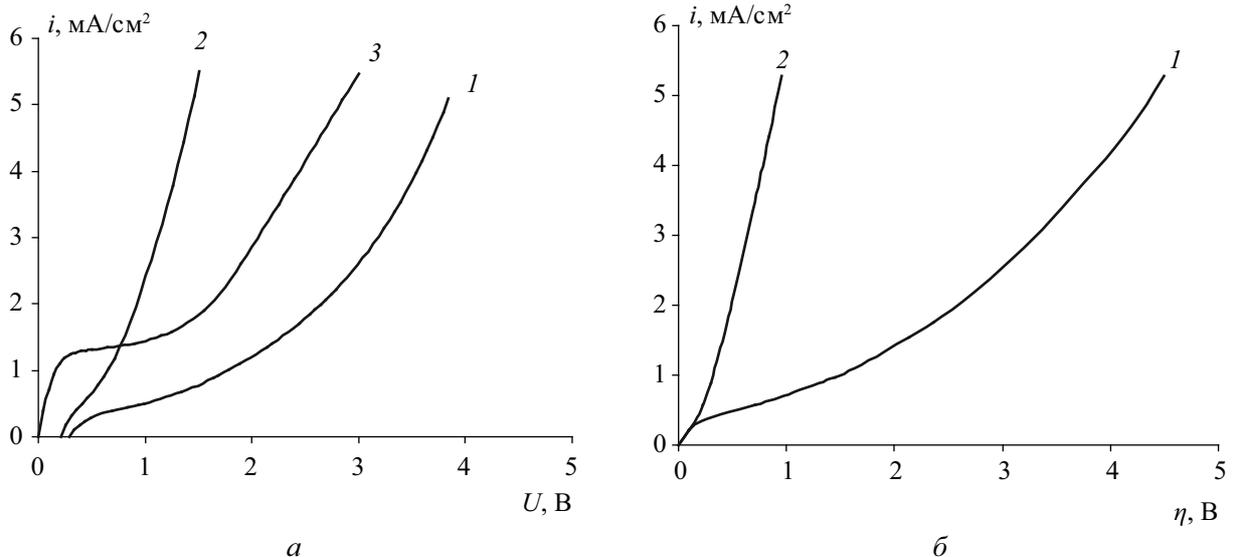


Рис. 3. Общие (а) и парциальные по перенапряжению биполярной области (б) вольт-амперные характеристики асимметричной биполярной мембраны БМ-А (1), БМ-АК (2) и общая вольт-амперная характеристика анионообменной мембраны-подложки АМН (3)

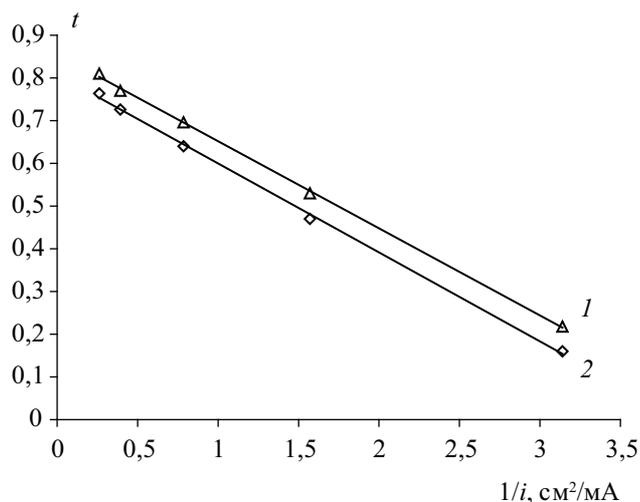


Рис. 4. Зависимость чисел переноса продуктов диссоциации воды от обратного тока для БМ-А (1), БМ-АК (2)

циации воды на ней несколько выше (рис. 4, кривые 1, 2). Этот эффект можно объяснить тем, что часть объема пленки МФ-4СК при внесении в нее порошка катализатора занята менее селективными частицами катализатора, что приводит к увеличению чисел переноса анионов (рис. 5, кривые 1, 2) из-за появления дополнительных неселективных путей переноса. В тоже время толстая мембрана-подложка препятствует переносу ионов натрия (рис. 5, кривые 3, 4).

Уравнение вольт-амперной характеристики области пространственного заряда, предложенное в [21], одинаково хорошо применимо как к классическим [21], так и к ассиметричным биполярным мембранам (рис. 6). Сравнение значений параметров k_{Σ} и β для полученных ассиметричных биполярных и промышленных биполярных мембран (таблица) показывает, что полученные мембраны занимают промежуточное положение между мембранами МБ-2 и МБ-3. Более высокое значение эффективной константы диссоциации воды в мембране БМ-А по сравнению с МБ-2 может объясняться различной природой анионообменных слоев в этих мембранах и содержанием ионогенных групп, которые определяют скорость диссоциации молекул воды. Для мембраны с катализатором перенапряжение биполярной области (рис. 6, кривая 2) и общее рабочее напряжение (рис. 3а кривая 2) ниже, чем для промышленных биполярных мембран МБ-1 и МБ-2 [21, 24], что позволяет использовать их вместо промышленных при обработке разбавленных растворов.

Полученные ассиметричные биполярные мембраны обладают более выраженной зависимостью

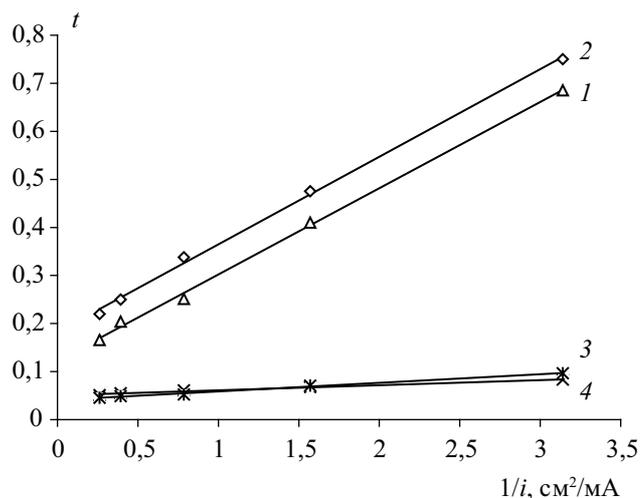


Рис. 5. Числа переноса хлорид-ионов (1, 2) и ионов натрия (3, 4) через БМ-А (1, 3), БМ-АК (2, 4)

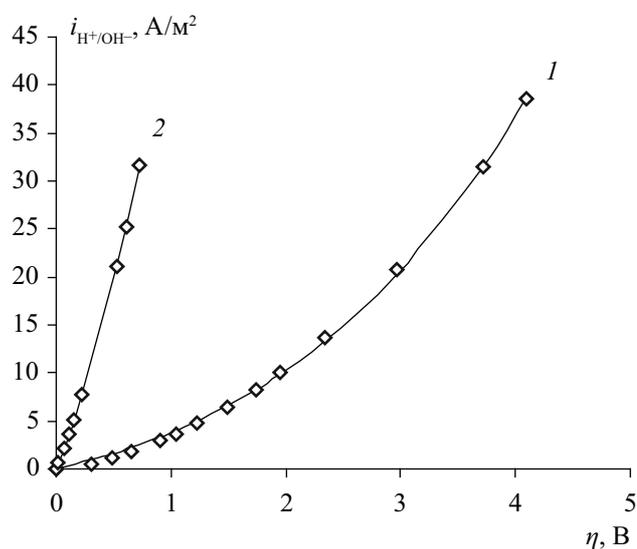


Рис. 6. Зависимость плотности тока по Н⁺ и ОН⁻ ионам от перенапряжения биполярной области для БМ-А (1) и БМ-АК (2). Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению (5)

Таблица. Характеристики ассиметричных и промышленных биполярных мембран, рассчитанные с использованием модели гетеролитической диссоциации молекул воды на активных центрах [21]

	БМ-А	БМ-АК	МБ-1*	МБ-2*	МБ-3*
$\Delta\varphi_0$, В	0.84	0.84	0.87	0.84	0.84
k_{Σ} , 1/с	3.75	20.3	8.95	0.401	248
$\beta \times 10^9$, м/В	5.16	5.21	3.65	7.17	6.41

*данные получены в работе [21].

эффективных чисел переноса ионов хлора, а также выхода по току ионов водорода и гидроксила от плотности тока, чем промышленные биполярные мембраны. Так, например, для МБ-1 [20] при концентрации ионов водорода и гидроксила равной 0,01 М в растворах кислоты и щелочи около мембраны при изменении плотности тока от 0,05 до 1 А/дм² выход по току ионов водорода и гидроксила на МБ-1 изменяется незначительно от 0,90 до 0,97, а в тех же условиях выход по току на асимметричной биполярной мембране изменяется от 0,4 до 0,7. Сильная зависимость выхода по току ионов водорода и гидроксила на асимметричной биполярной мембране от плотности тока позволяет варьировать число переноса противоиона хлора через нее от 0,55 до 0,25, путем изменения на ней токовой нагрузки. Число переноса коиона натрия через асимметричную биполярную мембрану в этих условиях мало и изменяется незначительно от 0,07 до 0,05.

Возможность регулирования чисел переноса ионов соли, ионов водорода и гидроксила путем изменения плотности тока позволяет проводить контролируемый процесс обессоливания растворов электролитов с одновременной корректировкой рН.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-96527-р_юг_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пурселли Ж. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1026.
2. Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. и др. // Электрохимия. 1980. Т. 53. № 5. С. 1069—1072.
3. Гребень В. П., Родзик И. Г. // Ионный обмен и хроматография. Л.: ЛО «Наука», 1984. С. 158.
4. Гетерогенные ионообменные мембраны. URL: <http://n-azot.ru/product.php?product=27&lang=RU>. Дата обращения: 06.05.2010.
5. Heterogenous ion-exchange membranes RALEX. URL: <http://www.mega.cz/heterogenous-ion-exchange-membranes-ralex.html>. Дата обращения: 06.05.2010.
6. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Коварский Н. Я. и др. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 2641.
7. Simons R. // Nature. 1979. V. 280. P. 824.
8. Тимашев С. Ф., Курганова Е. В. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 440—443.
9. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1488.
10. Ганыч В. В., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. // Электрохимия. 1992. Т. 28. С. 1390.
11. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Ганыч В. В. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 1458.
12. Simons R. // J. Mem. Sci. 1993. V. 78. P. 13.
13. Penga F., Penga S., Huangb C., et al. // J. Mem. Sci.. 2008. V. 322. P. 122.
14. Kang M.-S., Choi Y.-J., Lee H.-J., et al. // J. of Colloid and Interface Sci. 2004. V. 273. P. 523.
15. Xuea Y., Wang N., Huang C., et al. // J. Mem. Sci. 2009. V. 344. P. 129.
16. А. с. 745193 СССР; Институт химии ДВНЦ АН СССР. № 2665517/23-26; Заявлено 18.09.78; Опубл. 1990 / Бюл. № 14.
17. Шельдешов Н. В., Крупенко О. Н., Шадрина М. В. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 991.
18. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Шадрина М. В. и др. // Журн. прикл. химии 1990. Т. 63. С. 892.
19. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980. 282 с.
20. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 1340.
21. Умнов В. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 982.
22. Тимашев С. Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 1419—1423.
23. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1403.
24. Гнусин П. П., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. С. 1069.

Шельдешов Николай Викторович — профессор, Кубанский государственный университет, г. Краснодар; тел.: (861) 2199573; e-mail: sheld_nv@mail.ru

Мельников Станислав Сергеевич — аспирант, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (961) 5929147; e-mail: znaxxx@mail.ru

Заболоцкий Виктор Иванович — профессор, зав. кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (988) 2450407; e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Sheldeshov Nikolay V. — professor, Kuban State University, tel.: (861) 2199573; e-mail: sheld_nv@mail.ru

Melnikov Stanislav S. — the post graduate student, Kuban State University; tel.: (961) 5929147; e-mail: znaxxx@mail.ru

Zabolotsky Victor I. — professor, chief of Department Physical Chemistry, Kuban State University; tel.: (988) 2450407; e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ С ДОБАВКАМИ НИТРАТ- И СУЛЬФАТ- ИОНОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2010 Н. Г. Нафикова¹, С. А. Калужина², Н. Л. Лапунина²

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

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

Поступила в редакцию: 15.04.2010 г.

Аннотация. Интенсивность и характер разрушения теплообменного оборудования из сплавов на основе железа определяется не только агрессивностью теплоносителя, но и термическим режимом эксплуатации. В связи с этим в настоящей работе проведен анализ влияния температуры и теплопередачи на анодное поведение железа в гидрокарбонатных средах с добавками NO_3^- - и SO_4^{2-} -ионов в качестве активирующих агентов.

Ключевые слова: железо, пitting, температура, теплоперенос, пассивность.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос влияния температуры и теплопереноса на кинетику и механизм электрохимических процессов представляет теоретический и практический интерес [1—4], поскольку большинство технологических процессов протекает в жестких термических и гидродинамических условиях. К тому же рост температуры поверхности металла сопровождается тепло- и массообменными явлениями на границе металл/электролит, вклад которых необходимо учитывать.

Железо является одним из основных компонентов конструкционных материалов теплоэнергетики, используемых в различных промышленных средах, в том числе слабощелочных, содержащих гидрокарбонат-ионы [5—7]. Во многих случаях ситуация осложняется наличием в системе других ионов. Прогнозирование поведения таких систем и целенаправленный поиск адекватных способов их защиты оборудования основывается на знании механизмов протекающих электрохимических процессов и связано с учетом всех видов разрушения металла. Особое место при этом занимают локальные виды коррозии, вероятность и интенсивность которых находятся в прямой зависимости от природы и концентрации присутствующих в системе активирующих ионов, температуры, величины и направления теплового потока. Несмотря на важность указанной проблемы и значимость температурного фактора, результаты большинства исследований [2, 3, 8] носят частный характер и не дают

ее комплексного решения. В связи с этим в данной работе предпринята попытка сравнительной оценки влияния температуры и теплового потока на анодное поведение железа Армко в гидрокарбонатных средах с добавками нитрат- и сульфат-ионов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты осуществлялись на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом контактного нагрева [4] из железа Армко (С — 0,005 %, Mn — 0,010 %, Si — 0,018 %, P — 0,001 %, Cr — 0,005 %, Cu — 0,011 %, Ni — 0,005 %) при фиксированной скорости вращения диска $\omega = 350$ об/мин. Данная установка позволяет проводить испытания как в условиях термического равновесия металла с раствором, так и в режиме передачи тепла от твердой фазы к жидкой.

Рабочими растворами служили гидрокарбонатный (фоновый) 0,075 М NaHCO_3 (в котором железо находится в пассивном состоянии); гидрокарбонатно-нитратный 0,075 М $\text{NaHCO}_3 + x$ М NaNO_3 и гидрокарбонатно-сульфатный 0,075 М $\text{NaHCO}_3 + y$ М Na_2SO_4 (где $x = 0,01 \div 0,1$ моль/л; $y = 0,0075 \div 0,01$ моль/л) электролиты. Поскольку активирующее действие NO_3^- — и SO_4^{2-} — ионов растет с их содержанием в фоновом растворе, в качестве основных электролитов были выбраны 0,075 М $\text{NaHCO}_3 + 0,05$ М NaNO_3 и 0,075 М $\text{NaHCO}_3 + 0,0075$ М Na_2SO_4 , имеющие такие концентрации агрессивных частиц при фиксированной температуре поверхности металла, при которых результат

их воздействия заметен, а поражение электрода минимально.

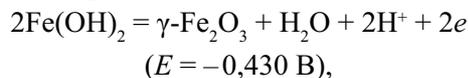
Сравнительные данные были получены на терморавновесном с раствором электроде (ТРЭ) и на теплопередающем электроде (ТПЭ) (диапазон температур поверхности (t_p) для обоих электродов составляет 20—80° С, интервал тепловых потоков на ТПЭ $Q = (7,3 \div 21,6) \times 10^4$ Вт/м²) при использовании комплекса электрохимических методов, включающих серии вольтамперометрических (скорость сканирования потенциала $v_p = 0,2$ В/мин.) и хроноамперометрических измерений на потенциостате П 5827. Для удаления естественных оксидов с поверхности металла механически полированные образцы подвергались предварительной катодной поляризации в рабочем растворе при потенциале –1,000 В (н.в.э.) в течении 10 мин. Потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода.

Состояние поверхности рабочего электрода до и после опыта контролировали на микроскопе МИМ-7 (при увеличении $\times 60$ —500).

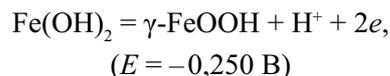
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что во всем диапазоне концентраций активизирующих частиц и термических условий форма анодных поляризационных кривых (ПК) железа Армо типична для пассивирующихся металлов и не отличается от таковой в фоновом электролите (рис. 1). Зафиксированные на ПК пики анодных токов А1 и

А2 находятся в определенной области потенциалов (табл. 1), что согласно литературным данным [8], обусловлено стадийностью формирования пассивирующего слоя и сложностью его состава. При значениях потенциалов пика А1 протекает формирование γ -Fe₂O₃ по реакции:



что вызывает торможение анодного процесса и сдвиг потенциалов до значений, соответствующих образованию γ -FeOOH по реакции:



Это приводит к потере защитных свойств образующегося пассивирующего слоя, так как γ -FeOOH частично восстанавливается до смешанного оксида Fe₃O₄ [8], который является пористым и не препятствует дальнейшему окислению металла. Однако при достижении потенциалов, соответствующих пику А2, Fe₃O₄ переходит в γ -Fe₂O₃: $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$ ($E = 0,084$ В), что стабилизирует пассивное состояние железа.

Помимо этого, в гидрокарбонатных средах могут формироваться основные карбонаты железа, а с ростом температуры поверхности и карбонаты железа (FeCO₃) [5]. Последние, как установлено в [9,10] с использованием комплекса физических методов исследования (Оже-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии), локализу-

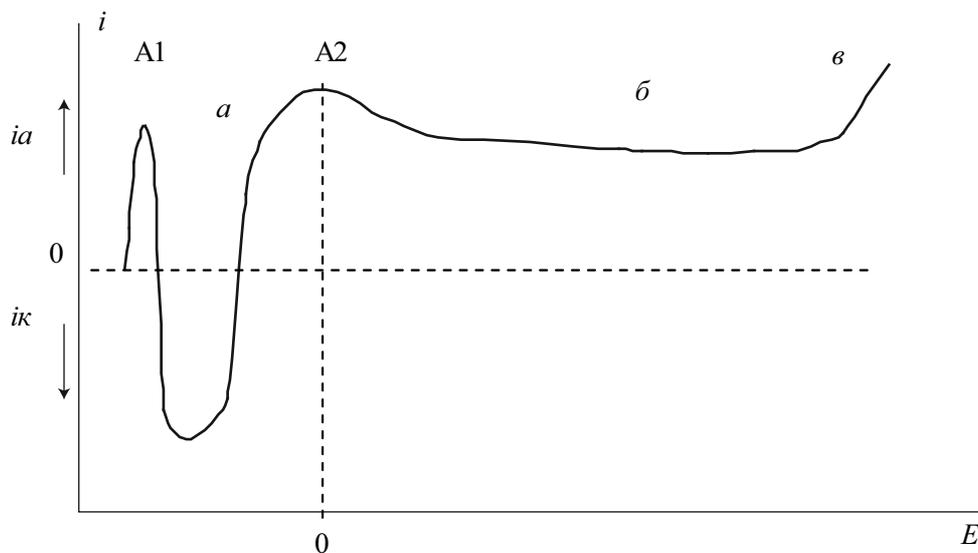


Рис. 1. Схема типичных анодных поляризационных кривых в гидрокарбонатно-нитратных и гидрокарбонатно-сульфатных средах: область активно-пассивных переходов (а), область квазипассивного состояния (б), область выделения кислорода (в)

Таблица 1. Характерные потенциалы* (В) анодных поляризационных кривых железа Армко в растворах 0,075 М NaHCO₃, 0,075 М NaHCO₃ + 0,05 М NaNO₃; 0,075 М NaHCO₃ + 0,0075 М Na₂SO₄ в различных термических условиях

Термические условия		Гидрокарбонатные растворы			Гидрокарбонатно-нитратные растворы			Гидрокарбонатно-сульфатные растворы		
		$E_{ст}$	E_{A1}	E_{A2}	$E_{ст}$	E_{A1}	E_{A2}	$E_{ст}$	E_{A1}	E_{A2}
20° С		-0,39	-0,35	0,05	-0,41	-0,36	0,09	-0,41	-0,35	0,12
40° С	ТРЭ	-0,44	-0,35	-0,01	-0,40	-0,37	0,09	-0,40	-0,37	0,03
	ТПЭ	-0,38	-0,35	0,05	-0,40	-0,33	0,09	-0,40	-0,36	0,01
60° С	ТРЭ	-0,48	-0,37	-0,01	-0,46	-0,39	0,09	-0,46	-0,37	-0,01
	ТПЭ	-0,40	-0,35	-0,01	-0,42	-0,33	0,05	-0,41	-0,37	0,09
80° С	ТРЭ	-0,53	-0,41	-0,11	-0,51	-0,45	0,09	-0,54	-0,41	-0,11
	ТПЭ	-0,42	-0,35	-0,01	-0,40	-0,33	-0,01	-0,41	-0,37	-0,01

* — $E_{ст}$ — стационарный потенциал; E_{A1} и E_{A2} — потенциалы анодных пиков А1 и А2.

ются на внешней части пассивирующей пленки в виде кластеров, и их доля возрастает с ростом температуры поверхности электрода. Образование всех перечисленных продуктов окисления, в конечном счете, и определяет сложный состав пассивирующего слоя на железе.

Присутствие агрессивных ионов в системе оказывает различное влияние на протекание анодного процесса в рассмотренной области потенциалов (от -1,000 В до 1,300 В). Так экспериментальные результаты, полученные в условиях варьирования концентрации агрессивных анионов и фиксированной температуре поверхности электрода, показал, что в условиях повышения концентрации NO₃⁻-ионов на ТРЭ и ТПЭ с $t_f = 80^\circ\text{C}$ происходит исчезновение участка пассивации при $C(\text{NO}_3^-) > 0,025$ моль/л, а у электрода с $t_f = 20^\circ\text{C}$ при $C(\text{NO}_3^-) > 0,075$ моль/л. При этом на ПК сохраняется зона независимости тока от потенциала, что характеризует переход системы в квазипассивное состояние, а комплексные исследования (вольтамперометрия, хроноамперометрия и микроскопический контроль за состоянием поверхности электрода) свидетельствуют, что введение в гидрокарбонатный раствор NO₃⁻-ионов не вызывает локальной активации железа. Аналогичные исследования, проведенные в гидрокарбонатно-сульфатных средах показали, что во всей области потенциалов при $E > E_{A2}$ протекает процесс питтингообразования, интенсивность которого зависит от величины потенциала, концентрации активирующего аниона (при увеличении концентрации SO₄²⁻-ионов число питтингов практически не изменяется, одна-

ко растет их глубина) и термических условий (повышение температуры поверхности ТРЭ и ТПЭ усиливает активирующее действие добавки уже в области потенциалов $E_{A1} < E < E_{A2}$). Несмотря на то, что на ПК сохраняется область независимости тока от потенциала, пассивной ее назвать нельзя, так как здесь протекают релаксационные процессы, связанные с образованием и репассивацией питтингов, наличие которых наблюдается на поверхности металла. Данную область ПК корректнее назвать зоной квазипассивного состояния.

Исследование влияния термических условий на протекание анодного процесса при фиксированной концентрации активирующего аниона показало (табл. 2), что по сравнению с фоновым раствором добавка NO₃⁻-ионов увеличивает скорость указанного процесса ТРЭ и ТПЭ во всей области потенциалов и диапазоне исследованных температур поверхности металла, а SO₄²⁻-ионы, напротив, тормозят анодный процесс вблизи потенциалов E_{A2} при температуре поверхности металла $t_f < 60^\circ\text{C}$ при всех термических режимах и ускоряют этот процесс при $t_f > 60^\circ\text{C}$.

В гидрокарбонатно-нитратных средах при заданной температуре поверхности скорость растворения ТПЭ ниже, чем ТРЭ. Однако эта разница нивелируется у высокотемпературного электрода. Повышение температуры раствора увеличивает степень участия нитрат-ионов в анодном процессе (кажущийся кинетический порядок реакции по нитрат-ионам высокотемпературного ТРЭ становится равным 2 при $E > E_{A2}$).

Таблица 2. Скорость анодного процесса (мкА/см²) железа в растворах 0,075 М NaHCO₃; 0,075 М NaHCO₃ + 0,05 М NaNO₃; 0,075 М NaHCO₃ + 0,0075 М Na₂SO₄ при потенциалах пика A2 (i_{A2}) и в зоне пассивации ($i_{п}$) в различных термических условиях

Термические условия		Гидрокарбонатные растворы		Гидрокарбонатно-нитратные растворы		Гидрокарбонатно-сульфатные растворы	
		i_{A2}	$i_{п}$	i_{A2}	$i_{п}$	i_{A2}	$i_{п}$
20° С		158	25	398	63	63	40
40° С	ТРЭ	501	35	1585	282	126	63
	ТПЭ	178	32	794	100	158	63
60° С	ТРЭ	1585	63	1585	355	794	100
	ТПЭ	562	56	447	158	447	199
80° С	ТРЭ	224	32	1585	501	631	89
	ТПЭ	631	126	891	398	1585	501

В гидрокарбонатно-сульфатных средах в зоне потенциалов вблизи E_{A2} температурные коэффициенты скорости анодной реакции ТРЭ и ТПЭ близки друг другу, что свидетельствует об отсутствии влияния теплового потока на протекание анодного процесса. Иначе ведет себя железо в области потенциалов $E \gg E_{A2}$ (зона квазипассивного состояния), где отмечается резкое уменьшение температурного коэффициента скорости анодной реакции ТРЭ, в то время как у ТПЭ он практически не изменяется, по сравнению с таковым вблизи E_{A2} .

Однако, согласно хроноамперометрическим исследованиям, с ростом температуры поверхности ТПЭ при $E > E_{A2}$ доминирующим становится процесс репассивации питтингов, а на ТРЭ усиливается процесс питтингообразования. При $E \gg E_{A2}$ картина меняется на противоположную, то есть повышение температуры раствора стимулирует процесс репассивации питтингов, тогда как введение теплового потока способствует развитию питтингов тем интенсивнее, чем больше их величина. Наблюдаемые эффекты, вероятно, связаны, с одной стороны, с тем, что структура пассивирующего слоя определяется температурным фактором, то есть на ТРЭ формируется более толстый пассивирующий слой, чем на ТПЭ, что усложняет продвижение анионов-активаторов к поверхности металла. С другой стороны, наличие в системе, наряду с активными ионами, ионов, способных ингибировать локальное растворение железа за счет образования нерастворимых продуктов (оксидов и карбонатов, доля которых резко возрастает в пассивирующем слое ТРЭ с $t_f = 80^\circ \text{C}$) обуславливает репассивацию питтингов. Несмотря на то, что комплексные

исследования для оценки потенциала локальной активации, характеризующего склонность металла к локальному разрушению [11], проводились в широкой области потенциалов, строго определить его значение в гидрокарбонатно-сульфатных средах не удалось. Вместе с тем, следует отметить, что при $E < E_{A2}$ во всех термических режимах не наблюдается локальное поражение железа.

Описанный неадекватный результат введения в гидрокарбонатный раствор NO₃⁻ и SO₄²⁻-ионов на первый взгляд предполагает различие в механизме рассмотренных процессов, однако, вероятнее всего, механизм их активирующего действия сходен. Формирующиеся на железе пленки не являются сплошными, и их структура подвержена влиянию термических условий и компонентов среды. Рост температуры ТРЭ от 20 до 80° С способствует разрушению защитных слоев, что интенсифицирует анодный процесс, протекающий с участием компонентов электролита. В гидрокарбонатно-нитратных средах за счет взаимодействия адсорбированных на поверхности металла NO₃⁻-ионов с веществом пассивирующей пленки образуется растворимое поверхностное соединение [FeOHNO₃]_{алс} при $E < E_{A2}$ и [FeOH(NO₃)₂] при $E > E_{A2}$ у высокотемпературного ТРЭ [12,13]. В гидрокарбонатно-сульфатных средах в результате аналогичного процесса формируется растворимый комплекс [FeOHSO₄]_{алс} [13]. К тому же, имея большую, чем NO₃⁻-ионы подвижность, и обладая способностью дегидратировать пассивную пленку [8], SO₄²⁻-ионы проникают по образовавшимся дефектам (доля которых возрастает с увеличением температуры) к поверхности металла и, взаимодействуя непосред-

ственно с железом, вызывают локальные поражения в виде автономного питтинга, растущего в глубину. В данной ситуации установить реальную скорость процесса, используя макроскопические электрохимические методы, невозможно. Степень несоответствия реальной и наблюдаемой скорости процесса тем выше, чем глубже локальное поражение железа, что выражается в наблюдаемом торможении анодного процесса. Описанные процессы становятся возможными при $E > E_{A2}$.

Введение теплового потока сопровождается возникновением термодиффузии компонентов раствора [14], тормозящей движение ионов-активаторов к электроду. В результате их концентрация у поверхности металла понижается, оставаясь в то же время выше некоторой критической величины, необходимой для ускорения анодного процесса ТПЭ в гидрокарбонатно-нитратных средах по сравнению с фоновым раствором, и инициирования питтингообразования в гидрокарбонатно-сульфатных электролитах. Наличие теплового потока от металла к раствору способствует тому, что в системе железо/гидрокарбонатно-сульфатный раствор наряду с образованием питтингов, протекает их репассивация. Следует отметить, что интенсивность этих двух процессов пропорциональна температуре металлической поверхности, что не позволяет питтингу расти в глубину, и определяет более высокие значения скоростей растворения ТПЭ по сравнению с таковыми для ТРЭ.

ВЫВОДЫ

Таким образом, по результатам исследования можно выделить общие и специфические закономерности анодного растворения железа Армко в гидрокарбонатных средах с добавками NO_3^- и SO_4^{2-} -ионов. Так, в присутствии этих анионов повышается скорость равномерного (NO_3^- -ионы) или

локального (SO_4^{2-} -ионы) растворения металла и тем сильнее, чем выше температура. Переход от ТРЭ к ТПЭ при фиксированной температуре поверхности частично защищает систему. Полученные данные могут быть использованы для управления указанными процессами с учетом различия в свойствах активирующих добавок и термических изменений состава и дефектности пассивирующих слоев в изученных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ross T. K. // Brit. Corrosion J. 1967. V. 2. № 4. P. 131—140.
2. Пахомов В. С. Дис.... докт. техн. наук. М., 1987. 458 с.
3. Акользин П. А. Коррозия и защита металлов теплоэнергетического оборудования. М.: Metallurgia, 1982. 250 с.
4. Калужина С. А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 192 с.
5. Кузнецов В. П. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 3. С. 324—327.
6. Моисеева Л. С., Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 6. С. 565—572.
7. Моисеева Л. С., Кузнецов Ю. И. // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. С. 950—955.
8. Сухотин А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л. Химия, 1989. 390 с.
9. Калужина С. А., Зибер И. В. // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 1. С. 8—13.
10. Blengino J. M., Keddum M., Labbe J. P. // Corros. Sci. 1995. Т. 37. № 4. С. 621—643.
11. Фрейман Л. И. // Итоги науки и техники, сер. Коррозия и защита от коррозии. 1985. Т. 11. С. 31—39.
12. Кузнецов Ю. И., Федотова Т. И., Подгоронова Л. П. // Защита металлов. 1996. Т. 32. С. 122—127.
13. Кузнецов Ю. И., Валуев И. А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 3. С. 424—427.
14. Михеев М. А., Михеева И. М. Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1973. 320 с.

Калужина Светлана Анатольевна — профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538; e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Нафикова Наталья Геннадьевна — заведующая испытательной лабораторией Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 553471

Лапунина Нина Леонидовна — студентка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

Kaluzhina Svetlana A. — professor of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538; e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Nafikova Natalia G. — head of testing laboratory, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 553471

Lapunina Nina L. — student of Voronezh State University; tel.: (4732) 208538

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО РЗЭ

© 2010 О. С. Полежаева, Е. А. Долгополова, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов, Ю. Д. Третьяков

*Институт общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова,
Ленинский пр-т 31, 119991 Москва, ГСП-1, Россия*

Поступила в редакцию: 26.04.2010 г.

Аннотация. Методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина получены нанокристаллические (<10 нм) твердые растворы на основе диоксида церия, допированные РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Yb) в различной концентрации (5—20 мол. %). Установлено, что увеличение концентрации допантов от 0 до 20 мольных процентов приводит к значительному уменьшению размеров частиц (от ~ 7 вплоть до 4 нм), а также к линейному изменению параметра кристаллической решетки в соответствии с законом Vegarda.

Ключевые слова: гомогенный гидролиз, диоксид церия, твердые растворы, параметр кристаллической решетки

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллический диоксид церия (CeO_{2-x}) и материалы на его основе находят широкое применение вследствие своих уникальных физико-химических свойств. Диоксид церия входит в состав защитных покрытий, трехмаршрутных катализаторов, сенсорных устройств, биомедицинских препаратов и т.д. Концентрация кислородных вакансий и кислородная проводимость диоксида церия могут быть увеличены за счет допирования элементами другой валентности, в том числе лантанидами; соответствующие твердые растворы ($\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$) являются одними из наиболее перспективных материалов электролитов в твердоотопивных элементах. Показано [1—3], что твердые растворы $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ могут быть получены в широком диапазоне концентраций допантов, причем увеличение концентрации последних приводит к увеличению ионной проводимости. Максимальная проводимость наблюдается для твердых растворов CeO_2 — Sm_2O_3 .

К настоящему времени существуют значительное число методов получения твердых растворов на основе диоксида церия в макроразмерном состоянии. Традиционно для синтеза $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ используют твердофазные реакции, протекающие при достаточно высоких температурах. В последние годы достаточно широкое распространение получили также методы синтеза допированного диоксида церия из водных растворов, в первую очередь основанные на непосредственном соосаждении

диоксида церия и гидроксидов РЗЭ из смесей растворов солей церия (III) или (IV) с растворами солей лантанидов при добавлении сильных оснований и последующей термической и/или гидротермальной обработке осадков.

Гринблатт и соавт. [4] методом гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов РЗЭ синтезировали ряд твердых растворов на основе диоксида церия, допированного редкоземельными элементами, в широком диапазоне концентраций допанта. Установлено, что осаждение катионов в выбранных условиях происходит количественно. Было показано, что полученные твердые растворы (Ce/La, Ce/Nd, Ce/Gd, Ce/Sm и т.д.) представляют собой дисперсные порошки с размером частиц от 25 до 50 нм. В работе [4] показана возможность получения плотной керамики (на основе выпеченных твердых растворов) при достаточно низких температурах (900—1300° С), а также исследована ионная и электронная проводимость полученных материалов. Авторы [5] методом гидротермальной обработки смеси гидросоединений церия и европия, осажденных раствором аммиака, был получен ряд твердых растворов с концентрацией европия в диапазоне 0—25 %. Размер частиц полученных твердых растворов составил 25—55 нм; увеличение продолжительности гидротермальной обработки вело к дополнительному росту частиц. Схожий метод был использован в работе [6] для получения целого ряда твердых

растворов ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1-\delta}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{2-\delta}$).

Для получения твердых растворов на основе диоксида церия в наноразмерном состоянии в последние годы используют также метод гомогенного соосаждения в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА). В работе [7] методом гомогенного гидролиза в присутствии ГМТА получали твердые растворы на основе диоксида церия, допированного празеодимом. Синтез проводили из водных растворов нитрата церия(III) (0.005—0.02 М) и хлорида празеодима (0.001—0.005 М) в присутствии 0.05М ГМТА при температуре 100° С. С увеличением концентрации исходного раствора нитрата церия(III) (0.001—0.01 М) средний размер частиц возрастал от 8,1 до 14,9 нм.

Аналогичным методом были получены твердые растворы диоксида церия, допированного гадолинием и самарием [8]. Авторы утверждают, что достоинством данной методики является то, что дальнейшая термическая обработка при низких температурах (400° С) способствует лучшей кристаллизации, не приводящей к увеличению размера частиц (6 нм). Установлено, что максимальный уровень допирования диоксида церия ионами Sm^{3+} составляет 22 %, а ионами Gd^{3+} — 24,4 %.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что метод гомогенного гидролиза позволяет синтезировать нанокристаллические твердые растворы на основе диоксида церия с наименьшим размером частиц. В связи с этим, в настоящей работе была впервые исследована возможность получения широкого круга нанокристаллических твердых растворов диоксида церия с различным содержанием лантанидов гомогенным гидролизом водных растворов $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ и $\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (R = Nd, Pr, Eu, Sm, Yb).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходных растворов использовали $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (х.ч.), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и гексаметилентетрамин (х.ч.).

Синтез твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ проводили из смешанных водных растворов, содержащих гексанитратоцерат (IV) аммония, нитрат соли РЗЭ и ГМТА, при этом мольное соотношение реагентов в конечных растворах составляло $\text{Ce} : \text{Me} : \text{ГМТА} = (1-x) : x : 10$. Концентрация исходного раствора ГМТА составила 0.220 М. Растворы термостатировали при 90° С в течение 1 часа. Образовавшиеся

осадки четырежды промывали дистиллированной водой, центрифугировали (6 000 об/мин.) и сушили при 50° С в течение 24 ч.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ (увеличение до $\times 500000$).

Мольное соотношение $\text{Ce} : \text{РЗЭ}$ в твердых растворах определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LA, оснащенного микрозондовым анализатором EX-54175 JMH.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) при скорости вращения гониометра 2° 2 θ /мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов диоксида церия проводили по формуле Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl}(2\theta) \cdot \cos(\theta_0)}, \quad (1)$$

где θ_0 — положение максимума пика, λ — длина волны рентгеновского излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$ (0,154056 нм), $\beta_{hkl}(2\theta)$ — истинное физическое уширение дифракционного максимума. Значение постоянной Шеррера (K) принимали равным 1.

Величину физического уширения рассчитывали по формуле:

$$\beta_{hkl} = \beta - s, \quad (2)$$

где β — полная ширина рентгеновского пика на его полувысоте, s — инструментальное уширение (0,09 \pm 0,01° 2 θ). Вклад микродеформаций в уширение дифракционных максимумов не учитывали. В качестве эталонного образца для определения инструментального уширения использовали стандартный образец CeO_2 (NIST SRM 674).

Для определения значения β после вычета фона проводили математическое описание профиля рентгеновских пиков (111) и (200) в интервале 20—40° 2 θ псевдо-функцией Фойгта:

$$V(\theta) = \frac{2cA}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right] + \frac{2(1-c)A}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (\theta - \theta_0)^2}{\omega_G^2} \right], \quad (3)$$

где ω_L , ω_G — параметры функций Лоренца и Гаусса, соответственно ($\omega_L = \omega_G = \beta$), A — нормирующая

щий множитель, c — относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность отражения.

Вычисленные по величинам $\beta_{111}(2\theta)$ и $\beta_{200}(2\theta)$ значения D_{hkl} отличались не более, чем на 0.2 нм. В качестве размера ОКР использовали среднее арифметическое между D_{111} и D_{200} .

Уточнение параметров элементарной ячейки образцов допированного диоксида церия по методу Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения JANA2000 [9]. Профиль рентгеновских пиков описывали псевдо-функциями Фойгта в интервале 15—90° 2θ с учетом немонотонности излучения ($Cu_{K\alpha 1}$ и $Cu_{K\alpha 2}$). Линии фона аппроксимировали полиномами Чебышева 15 степени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФА, все полученные материалы являются однофазными и обладают кристаллической структурой флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Дифракционные максимумы, отвечающие оксо- и гидроксо соединениям РЗЭ (Nd, Pr, Sm, Eu, Yb), на дифрактограммах отсутствуют. По мере увеличения номинальной степени допирования от 0 до 20 % наблюдается смещение положения дифракционных максимумов в сторону меньших (для Nd, Pr, Sm, Eu) и больших (Yb) углов, соответственно, что свидетельствует о

вхождении ионов РЗЭ в кристаллическую решетку диоксида церия.

На рис. 1 приведены зависимости параметра кристаллической ячейки $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ от номинального содержания допирующего агента, определенные при уточнении кристаллической структуры твердых растворов по методу Ритвельда. Видно, что полученные зависимости являются линейными, т.е. соответствуют правилу Vegard для твердых растворов. Более того, экспериментальные данные для $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$ и $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ удовлетворительно описываются корреляционным уравнением [10], характеризующим влияние уровня допирования на параметры ячеек крупнокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия:

$$a = 0,5413 + (0,0220\Delta r + 0,00015) \cdot m, \quad (3)$$

где a — параметр ячейки твердого раствора, Δr — разность ионных радиусов R^{3+} и Ce^{4+} , m — мольная доля допанта.

Для твердых растворов, содержащих Sm, Eu и Yb, наблюдается некоторое отклонение экспериментально определенных значений a от вычисленных по модели [10].

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1), в состав образцов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ входят соответствующие катионы РЗЭ, причем по мере увеличения концентрации РЗЭ в

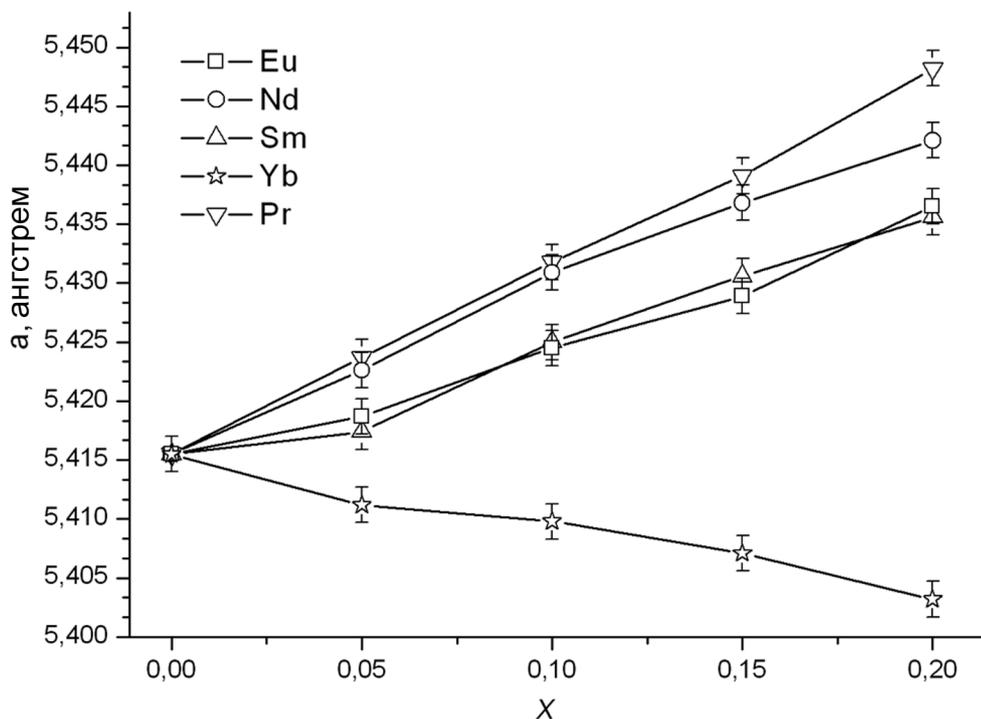


Рис. 1. Зависимости параметров элементарных ячеек нанокристаллических твердых растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Yb$) от номинального содержания допантов

Таблица 1. Результаты элементного анализа нанокристаллических твердых растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-d}$ (Sm, Eu, Yb) методом РСМА

Допант	Номинальное значение x	Значение x по данным РСМА
Sm	0,05	$0,034 \pm 0,013$
	0,10	$0,077 \pm 0,015$
	0,15	$0,144 \pm 0,010$
	0,20	$0,163 \pm 0,017$
Eu	0,05	$0,051 \pm 0,018$
	0,10	$0,088 \pm 0,014$
	0,15	$0,145 \pm 0,09$
	0,20	$0,169 \pm 0,09$
Yb	0,05	$0,043 \pm 0,018$
	0,10	$0,091 \pm 0,015$
	0,15	$0,139 \pm 0,013$
	0,20	$0,178 \pm 0,011$

исходных водных растворах их содержание в твердых растворах также увеличивается. Вместе с тем (табл. 1), найденные концентрации РЗЭ в твердых растворах несколько отличаются от номинального значений (в сторону уменьшения). Для таких элементов, как Nd и Pr, использование рентгеноспектрального микроанализа для количественного определения состава соответствующих твердых растворов на основе диоксида церия малоинформативно, поскольку L -линии в спектрах этих элементов накладываются на соответствующие линии церия. Вместе с тем, данные РСМА свидетельствуют о том, что увеличение номинального содержания Pr и Nd в твердых растворах также ведет к закономерному увеличению интенсивности линий этих элементов в рентгеновских спектрах. Следует отметить, что соотношение катионов (R:Ce) остается постоянным по всему объему образцов.

Анализ уширений дифракционных максимумов (111) и (200) свидетельствует о том, что полученные порошки являются нанокристаллическими. На основании данных рентгенофазового анализа были рассчитаны размеры частиц и построены зависимости вида «размер частиц — концентрации допирующих элементов» (Pr, Nd, Sm, Eu, Yb). Видно (см. рис. 2), что при увеличении концентрации РЗЭ от 0 до 20 мольных процентов размер частиц уменьшается практически вдвое (от 7 до 4 нм). Можно

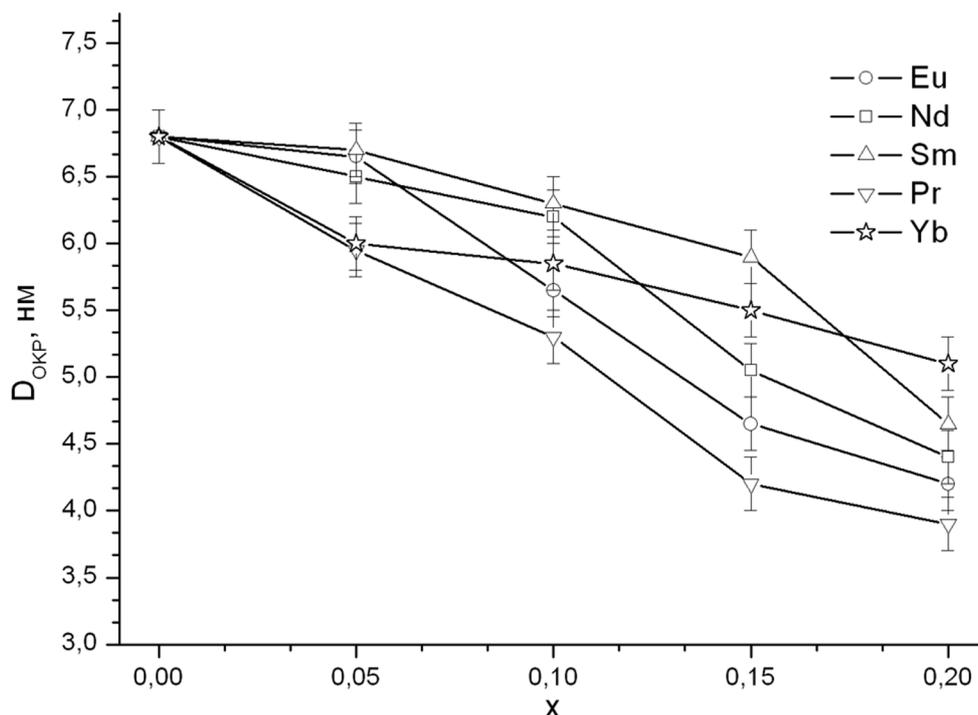


Рис. 2. Зависимости размеров частиц твердых растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-d}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Yb$) от номинального содержания допантов

предположить, что этот эффект обусловлен частичной сегрегацией допантов на поверхности формирующихся кристаллитов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$, приводящей к ограничению их роста. Указанная тенденция уменьшения размеров частиц с увеличением степени допирования подтверждается данными ПЭМ, свидетельствующими также о высокой степени агрегированности наночастиц. На рис. 3 в качестве примера представлены микрофотографии твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-\delta}$ (где $x = 0,05$ (А) и $x = 0,2$ (Б)),

$\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ (где $x = 0,05$ (В) и $x = 0,2$ (Г)). Видно, что вне зависимости от степени допирования наночастицы твердых растворов не имеют выраженной огранки. Данные электронной дифракции дополнительно свидетельствуют о высокой степени кристалличности твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Таким образом, в настоящей работе методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина впервые получены твердые растворы $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ (Pr, Nd, Sm, Eu, Yb) ($x = 0—0,2$) с раз-

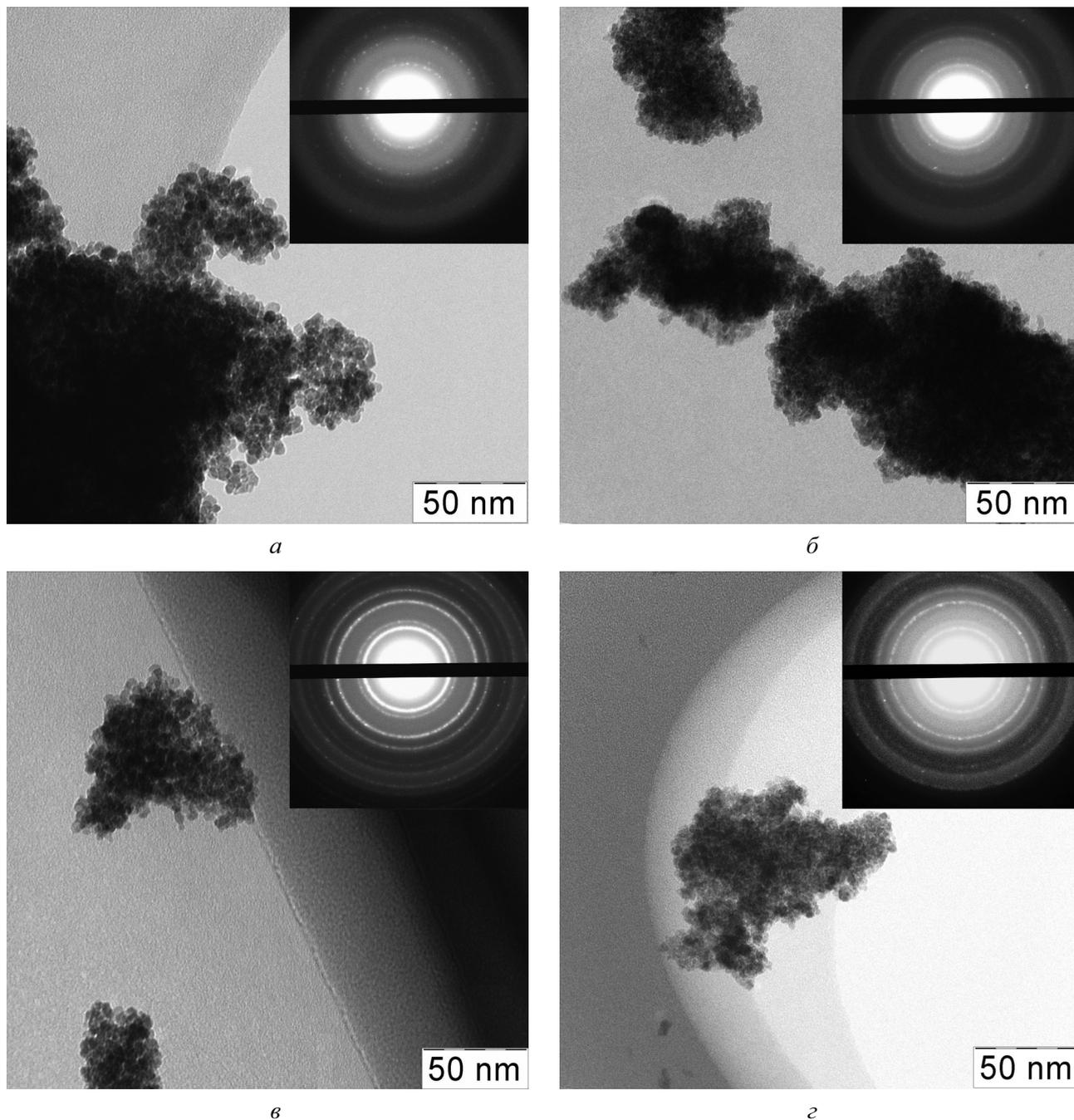


Рис. 3. Микрофотографии нанокристаллических твердых растворов $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ (а), $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (б), $\text{Ce}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ (в) и $\text{Ce}_{0,8}\text{Yb}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (г)

мерами частиц до 5—10 нм. Показано, что мольное соотношение катионов в твердых растворах соответствует соотношению катионов в исходных растворах солей, при этом увеличение содержания допантов приводит к практически двукратному уменьшению размеров наночастиц.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для молодых ученых (проект МК-4829.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kharton V. V., Figueiredo F. M., Navarro L. et al.* // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 1105.
2. *Anjana P. S., Joseph T., Mailadil T. S.* // J. All. Comp. 2010. V. 490. P. 208.
3. *Jud E., Gauckler L.-J.* // J. Electroceram. 2005. V. 15. P. 159.
4. *Dikmen S.* Hydrothermal synthesis and properties of ceria-based solid solutions as solid electrolytes for potential solid oxide fuel cell application low dimension materials. PhD Thesis, Rutgers Univ. 2005. 195 p.
5. *Shuk P., Greenblatt M., Croft M.* // J. All. Comp. 2000. V. 303—304. P. 465.
6. *Zhou H-P., Si R., Song W.-G., et al.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2475.
7. *Rojas T. C., Ocana M.* // Scripta Mater. 2002. V. 46. P. 655.
8. *Li J-G., Wang Y., Ikegami T., et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2005. V. 121. P. 54.
9. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Jana 2006. The crystallographic computing system. 2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
10. *Kim D.-J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 1415.

Иванов Владимир Константинович — ведущий научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: van@igic.ras.ru

Ivanov Vladimir K. — leading scientific employee, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338534; e-mail: van@igic.ras.ru

Полезжаева Ольга Сергеевна — научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: polezhaeva.olga@gmail.com

Polezhaeva Olga S. — researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, tel.: (495) 6338534; e-mail: polezhaeva.olga@gmail.com

Долгополова Екатерина Андреевна — студент, Факультет наук о материалах Московского государственного университета; тел.: (495) 6338534

Dolgoplova Ekaterina A. — student, Department of Material Science, Moscow State University; tel.: (495) 6338534

Баранчиков Александр Евгеньевич — старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Baranchikov Alexander E. — senior researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338534; e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Третьяков Юрий Дмитриевич — зав. кафедрой неорганической химии химического факультета Московского государственного университета; тел.: (495) 9392074; e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Tretyakov Yuri D. — chief of the Department of Inorganic Chemistry, Department of Material Science, Moscow State University; tel.: (495) 9392074; e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ InP — InAs — InSb

© 2010 Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова

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

Поступила в редакцию: 09.04.2010 г.

Аннотация. На основании расчета температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса смешения установлены координаты поверхности сольвуса в квазитройной системе InP — InAs — InSb. Методами рентгенофазового анализа подтверждено, что в этой системе при комнатной температуре однородными являются твердые растворы с содержанием арсенида индия более 90 мол. %.

Ключевые слова: твердый раствор, фазовая диаграмма, поверхность растворимости, стабильность.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$ широко применяются для изготовления оптоэлектронных приборов (лазеров, светодиодов, фотодиодов, оптических фильтров), датчиков Холла, магнетометров, детекторов, термоэлектрических и других приборов. Четверные твердые растворы, изопериодные с подложками InAs и GaSb, имеют важное преимущество перед тройными, поскольку позволяют изменять ширину запрещенной зоны материала при сохранении периода решетки. В частности, для твердых растворов, образующихся в квазитройной системе InP — InAs — InSb, совпадающих по периоду решетки с InAs, ширина запрещенной зоны и энергия спин-орбитального расщепления имеют близкие значения в широком диапазоне составов. Эта особенность, как известно, усиливает действие безызлучательной рекомбинации по механизму Оже. Благодаря этим свойствам, твердые растворы InAsSbP являются перспективными для использования в качестве материала активной области фотоэлементов [1].

Для некоторых систем на основе $A^{III}B^V$ характерно явление несмешиваемости в определенной области температур и составов. Информация о разрывах растворимости компонентов в твердой фазе является чрезвычайно важной, поскольку несмешиваемость и нестабильность могут оказаться серьезными препятствиями при оптимизации технологических режимов получения полупроводников с заданными свойствами.

Твердые растворы $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ образуются в четырехкомпонентной системе In — P — As — Sb, T - x - y - z проекция которой может быть представлена в виде концентрационного тетраэдра. Учитывая квазибинарный характер политермических сечений InP — InAs, InAs — InSb, InP — InSb [2—4], осуществляющих триангуляцию соответствующих тройных систем, очевидно, что разрез, проходящий через фигуративные точки устойчивых соединений АВ, должен осуществлять тетраэдрацию четверной системы In — P — As — Sb и может рассматриваться как самостоятельная тройная (квазитройная) система.

Цель настоящей работы заключалась в установлении границ твердофазной растворимости в квазитройной системе InP — InAs — InSb.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Поскольку в трех квазибинарных системах, ограничивающих квазитройную InP — InAs — InSb, наблюдается различная устойчивость твердых растворов: от полной их стабильности в системе InP — InAs до отсутствия твердофазной растворимости в InP — InSb, это должно отразиться на протяженности области существования четверных твердых растворов с анионным замещением. Для определения границ твердофазной растворимости в тройной системе InP — InAs — InSb были рассчитаны концентрационные зависимости относительной молярной свободной энергии смешения (G^M - x кривые). Поскольку использование модели регулярных растворов и ее модификаций затруд-

нено из-за большого разброса значений параметра взаимодействия в квазибинарных системах и отсутствия данных для квазитройной, в настоящей работе в качестве входных параметров использовали тепловые и упругие характеристики соединений InB^V. Подобный подход (т.н. «физическая концепция» твердого раствора [5]) подробно описан в [6], где представлены результаты расчета для квазибинарных систем InB^V — InC^V, а также использованные значения модуля Юнга, коэффициента линейного расширения, константы Грюнайзена и температуры Дебая.

Для тройной системы в отличие от двойных деформационная (упругая) составляющая свободной энергии рассчитывалась, исходя из разложения в ряд энтальпии смешения тройных систем [7]:

$$G_{def}(x, y, T) = G_{def}^{AB}(x_a, T) \cdot x_a \cdot x_b + G_{def}^{AC}(x_c, T) \cdot x_a \cdot x_c + G_{def}^{BC}(x_b, T) \cdot x_c \cdot x_b, \quad (1)$$

где G_{def}^{ij} рассчитывались по формуле

$$G_{def}^{ij}(x, T) = \varphi d(x, T) [\Delta d(T)]^2 E(x, T) x(1-x), \quad (2)$$

$\varphi = 3\pi N_A z/16$, z — координационное число ($z = 4$ для соединений типа A^{III}B^V со структурой сфалерита), $d(x, T)$ — кратчайшее расстояние между центрами средних атомных полиэдров для сплава заданного состава при температуре T ; $\Delta d(T)$ — разность межатомных расстояний в компонентах твердого раствора при температуре T ; $E(x, T)$ — модуль Юнга раствора в зависимости от состава и температуры. Использовались линейные температурные зависимости периода решетки и модуля Юнга для трех квазибинарных систем, образующих квазитройную.

Вибрационная составляющая свободной энергии Гиббса квазитройной системы рассчитывалась по формуле:

$$G_v(x, y, T) = G_v[\Theta(x, y, T)/T] \cong -RT - 3RT \ln(T/\Theta(x, y, T)) + 9/8(R\Theta(x, 0)), \quad (3)$$

при этом

$$\Theta(x, y, T) = \Theta(x, y, 0) [1 - \alpha_v(x, y, T) \gamma_g(x, y) t].$$

Для построения концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса смешения G^M квазитройных твердых растворов предварительно были рассчитаны избыточная энтропия смешения и энтальпия смешения:

$$S^E(x, y, T) = S^{ex}(x, y, T) - [x \cdot S_{BC} + y \cdot S_{AB} + (1-x-y) \cdot S_{AC}], \quad (4)$$

$$H^E(x, y, T) = H_v^E(x, y, T) + H_{def}^E(x, y, T), \quad (5)$$

$$G^E(x, y, T) = H^E(x, y, T) - TS^E(x, y, T), \quad (6)$$

$$G^M(x, y, T) = G^E(x, y, T) +$$

$$+ RT[x \cdot \ln x + y \cdot \ln y + (1-x-y) \ln(1-x-y)], \quad (7)$$

где $S^{ex}(x, y, T) = S_v(x, y, T) + S_{def}(x, y, T)$ — избыточная энтропия твердого раствора, S_{AB} , S_{BC} и S_{AC} — энтропии компонентов AB, BC и AC твердого раствора при температуре T :

$$S_v(x, y, T) = -\partial G_v / \partial T = 4R - 3R \ln(\Theta(x, y, T)/T) + 3RT(\beta/2)/(1-t\beta/2); \quad (8)$$

$$S_{def}(x, y, T) = -\partial G_{def} / \partial T = -G_{def}(x, y, T) [\partial \ln d(x, y, T) / \partial T + 2\partial \ln \Delta d(T) / \partial T + \partial \ln E(x, y, T) / \partial T] \quad (9)$$

$$H_v^E(x, y, T) = H_v(x, y, T) - [x \cdot H_v^{BC} + y \cdot H_v^{AB} + (1-x-y) \cdot H_v^{CA}] \quad (10)$$

$$H_v(x, y, T) = \partial(G_v/T) / \partial(1/T) = 9/8(R\Theta(x, y, 0)) + 3RT + 3RT^2(\beta/2) / (1-t\beta/2); \quad (11)$$

$$H_{def}^E(x, y, T) = H_{def}(x, y, T) = \partial(G_{def}/T) / \partial(1/T) = -TG_{def}(x, y, T) [\partial \ln d(x, y, T) / \partial T + 2\partial \ln \Delta d(T) / \partial T + \partial \ln E(x, y, T) / \partial T] + G_{def}(x, y, T). \quad (12)$$

Результаты расчетов, проведенных по формулам (1—12), представлены в виде G^M - x - y поверхностей системы InP — InAs — InSb для ряда температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для уточнения положения границ области растворимости в системе InP — InAs — InSb экспериментально были исследованы сплавы, принадлежащие семи различным политермическим сечениям концентрационного треугольника: (InSb_{0,3106}P_{0,6894}) — (InAs), (InSb_{0,1}P_{0,9}) — (InAs), (InAs_{0,98}P_{0,02}) — (InSb), (InAs_{0,8}P_{0,2}) — (InSb), (InAs_{0,9}P_{0,1}) — (InSb), (InAs_{0,5}P_{0,5}) — (InAs_{0,1}Sb_{0,9}) и (InAs_{0,5}P_{0,5}) — (InAs_{0,5}Sb_{0,5}). Выбор политермических сечений проводили, ориентируясь на результаты теоретического расчета, а также с учетом того, что область диаграммы, прилегающая к стороне фосфид индия — арсенид индия чрезвычайно трудна для экспериментального исследования ввиду высокого давления насыщенного пара летучих компонентов. Область концентрационного треугольника системы InAs — InSb — InP, прилегающая к вершине InAs, является наиболее интересной с точки зрения исследования положения границ растворимости в изучаемой системе.

Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали фосфор марки ОСЧ-9-5, индий Ин-000, сурьму Су-000. Мышьяк марки ОСЧ-9-5 предварительно очищали от оксидов сублимацией в вакууме. Образцы получали

однотемпературным синтезом в графитизированных кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 100 ч при температуре 783—800 К.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ДРОН 4-07 с фильтрованным $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучением ($\lambda = 1.7902$ нм). Съемку проводили в дискретном режиме с шагом 0.1° , время экспозиции в каждой точке составляло 1 с. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала 5×10^{-4} нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера представлены рассчитанные G^M - x - y поверхности системы $\text{InP} - \text{InAs} - \text{InSb}$ при 300 и 750 К. Набор подобного рода поверхностей при различных температурах позволил получить сечения поверхности сольвуса при фиксированных температурах (рис. 2а). Купол распада твердого раствора $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ показан на рис. 2б. Из представленных данных видно, что двухфазная область (смесь твердых растворов на основе $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ и на основе $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$) уменьшается по мере увеличения температуры, но даже при температуре немного ниже солидуса она занимает

значительную часть концентрационного треугольника.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что сплавы политермических сечений, проходящих в срединной части концентрационного треугольника: $(\text{InAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}) - (\text{InAs}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})$ и $(\text{InAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}) - (\text{InAs}_{0,1}\text{Sb}_{0,9})$, являются гетерофазными. На дифрактограммах (рис. 3) фиксируются линии, характерные для арсенида индия, смещенные в сторону меньших межплоскостных расстояний и линии антимонида сурьмы, смещенные в сторону больших углов. Это связано с замещением в решетке InSb больших по размеру атомов сурьмы атомами мышьяка и фосфора. С увеличением содержания InSb в сплаве интенсивность этих линий все больше растет.

Два разреза исходят из фигуративной точки арсенида индия. Сечение $(\text{InSb}_{0,311}\text{P}_{0,689}) - (\text{InAs})$ интересно тем, что все принадлежащие ему сплавы изопериодны InAs , таким образом, это важнейший разрез с точки зрения практического использования. Для образцов, относящихся к разрезу $(\text{InSb}_{0,311}\text{P}_{0,689}) - (\text{InAs})$, на дифрактограммах сплавов с содержанием более 90 мол. % InAs фиксируются только линии арсенида индия, практически несмещенные (рис. 4). Это свидетельствует о фор-

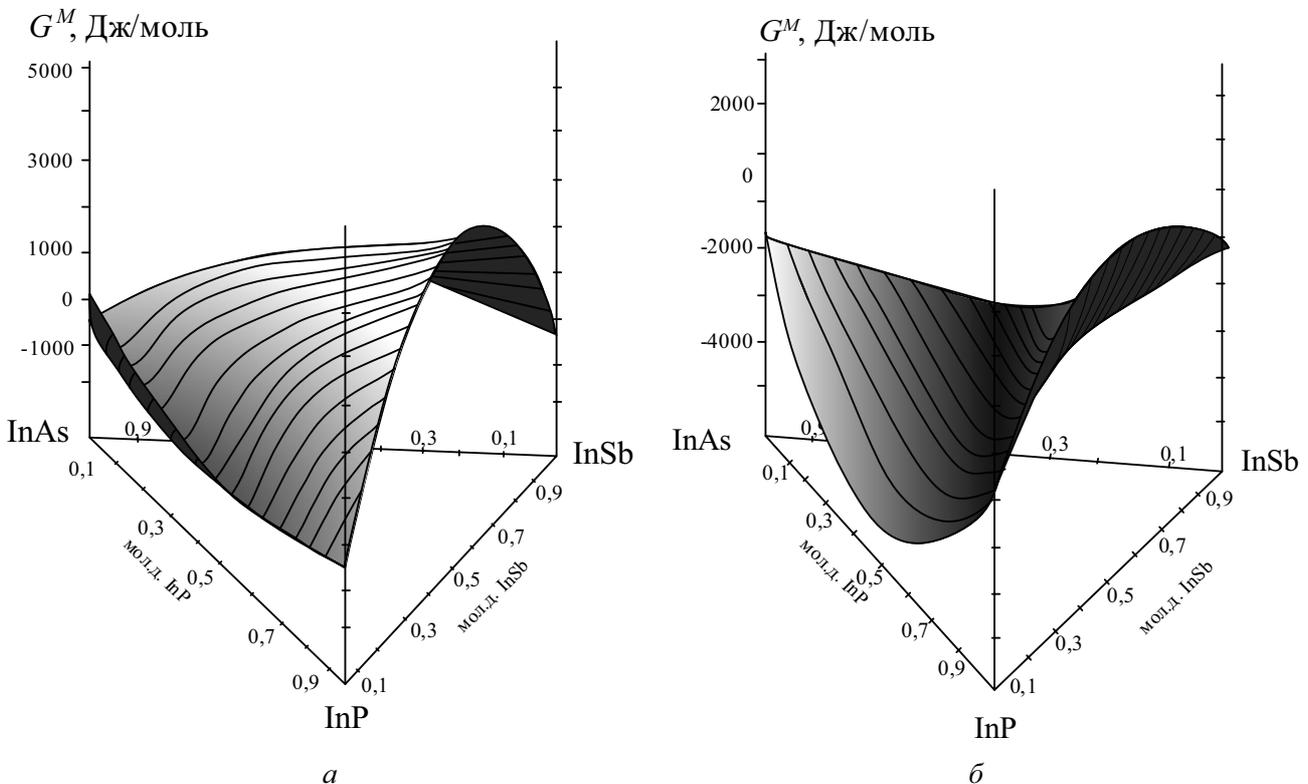


Рис. 1. Концентрационные зависимости свободной энергии смешения сплавов в системе $\text{InP} - \text{InAs} - \text{InSb}$ при температурах 300 К (а) и 750 К (б)

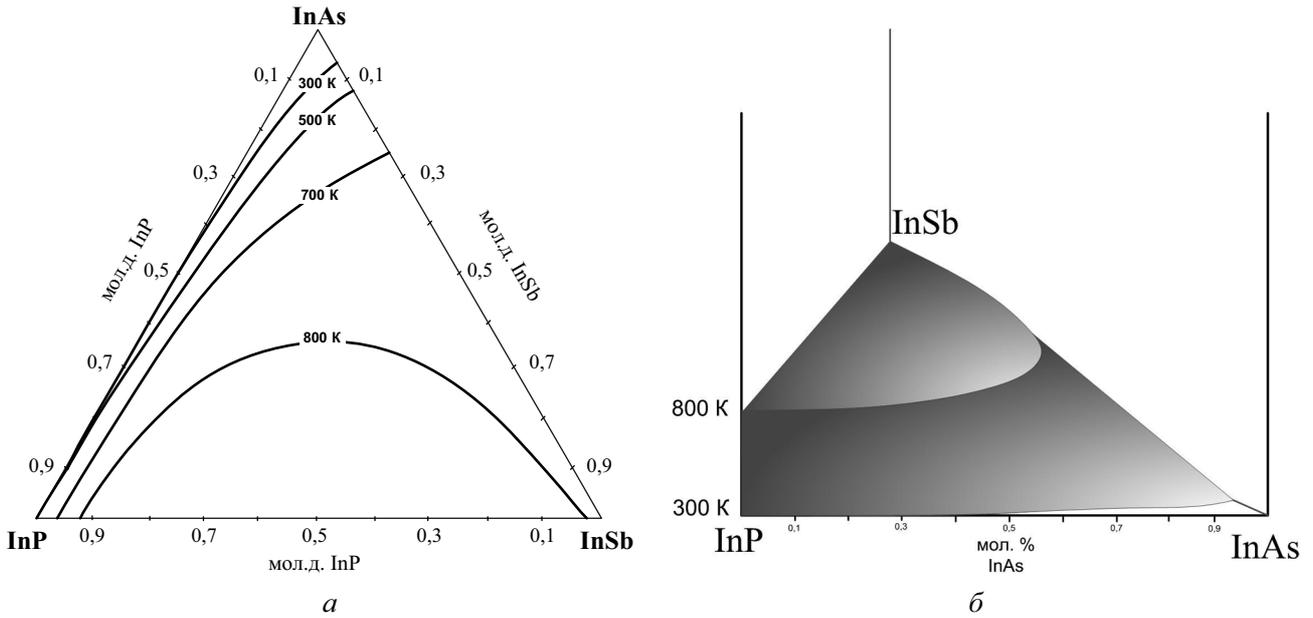


Рис. 2. Изотермические сечения поверхности сольвуса (а) и купол распада (б) в системе InP — InAs — InSb

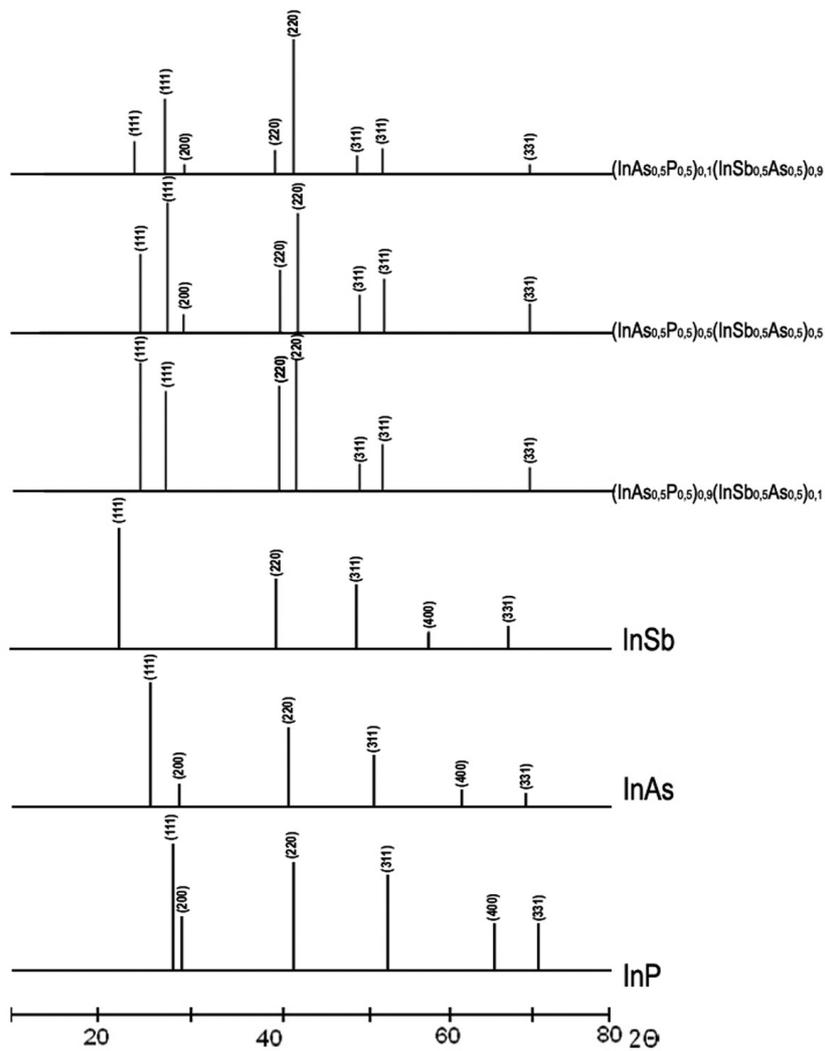


Рис. 3. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза $(\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}) - (\text{InAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})$

мировании однородного четверного твердого раствора. Поскольку в решетке арсенида индия при формировании такого твердого раствора происходит одновременное замещение мышьяка на большие по размеру атомы сурьмы и меньшие по размеру атомы фосфора, положение рефлексов изменяется незначительно. Однако на дифрактограммах образцов того же разреза, содержащих менее 80 мол. % InAs, появляются смещенные линии, отвечающие InSb, таким образом, данные образцы распадаются на две фазы, обогащенные арсенидом

и антимонидом индия, соответственно. Для разреза $(\text{InSb}_{0,1}\text{P}_{0,9}) - (\text{InAs})$ наблюдается подобная закономерность. При содержании InAs выше 90 мол. % на дифрактограмме присутствуют только линии, характерные для арсенида индия, однако уже в образце, содержащем 85 мол. % InAs, появляются линии, относящиеся к спектру InSb, что может свидетельствовать о наличии двух фаз.

Три разреза, исследованные нами, исходят из фигуративной точки антимонида индия. Их изучение позволяет проследить влияние области несме-

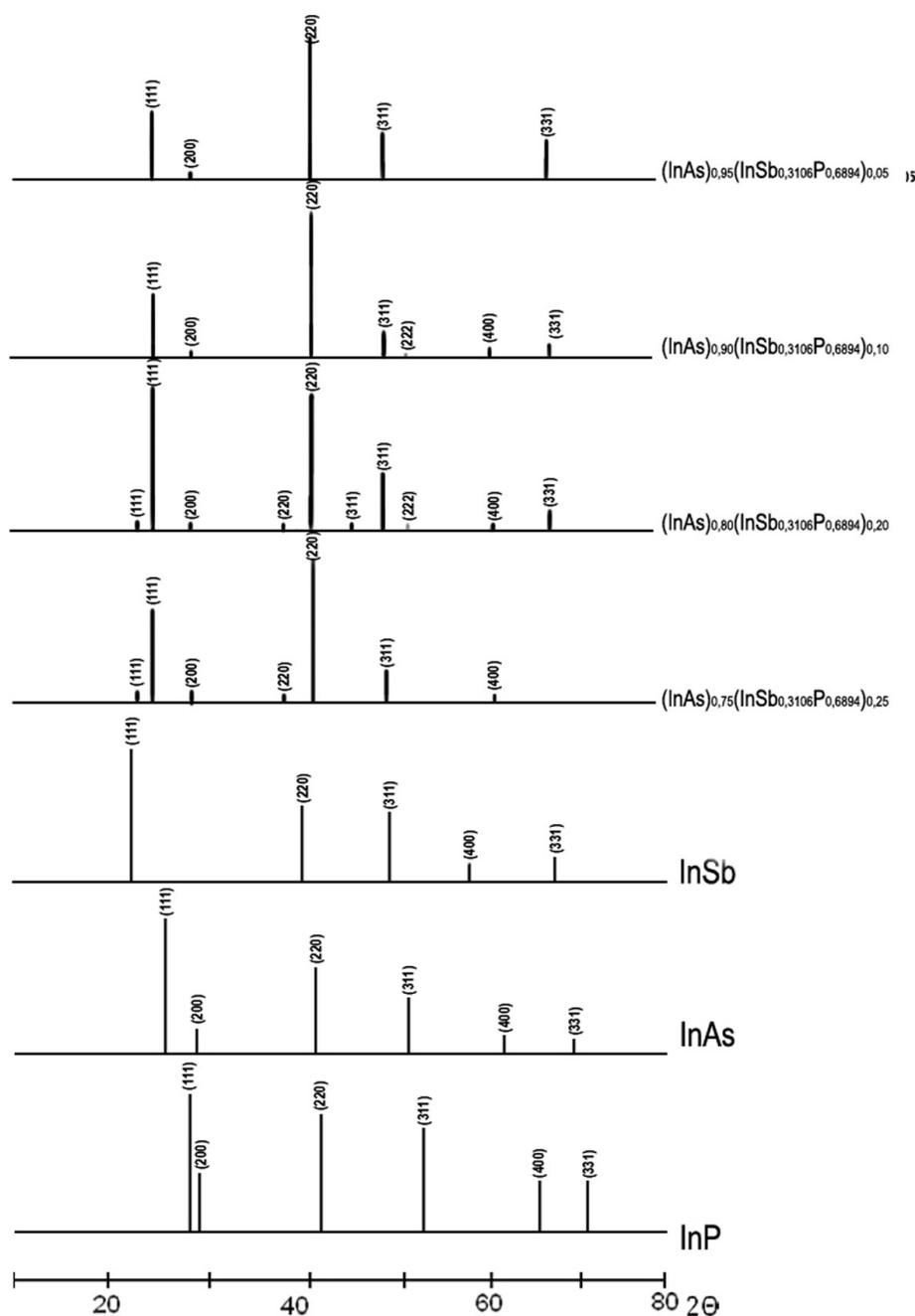


Рис. 3. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза $(\text{InAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}) - (\text{InAs}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})$

шиваемости, существующей в бинарной системе InAs — InSb, на стабильность четверных твердых растворов.

На дифрактограммах сплавов, принадлежащих сечениям $(\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2})\text{—}(\text{InSb})$ (рис. 5), $(\text{InAs}_{0,9}\text{P}_{0,1})\text{—}(\text{InSb})$ и $(\text{InAs}_{0,98}\text{P}_{0,02})\text{—}(\text{InSb})$ присутствуют как линии, характерные для арсенида индия, смещенные в сторону меньших межплоскостных расстояний, так и линии со значением межплоскостного расстояния, отвечающего антимониду сурьмы и смещенного в сторону больших углов. Таким об-

разом, для данных образцов наблюдается распад однородного раствора $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ на две фазы — обогащенных, с одной стороны, твердым раствором $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ и, с другой, $\text{InAs}_y\text{Sb}_{1-y}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для четверных растворов с замещением в анионной подрешетке $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ стабильность определяется характером взаимодействия в квазибинарной системе с участием сурьмы и фосфора: совместное присутствие этих компонентов приво-

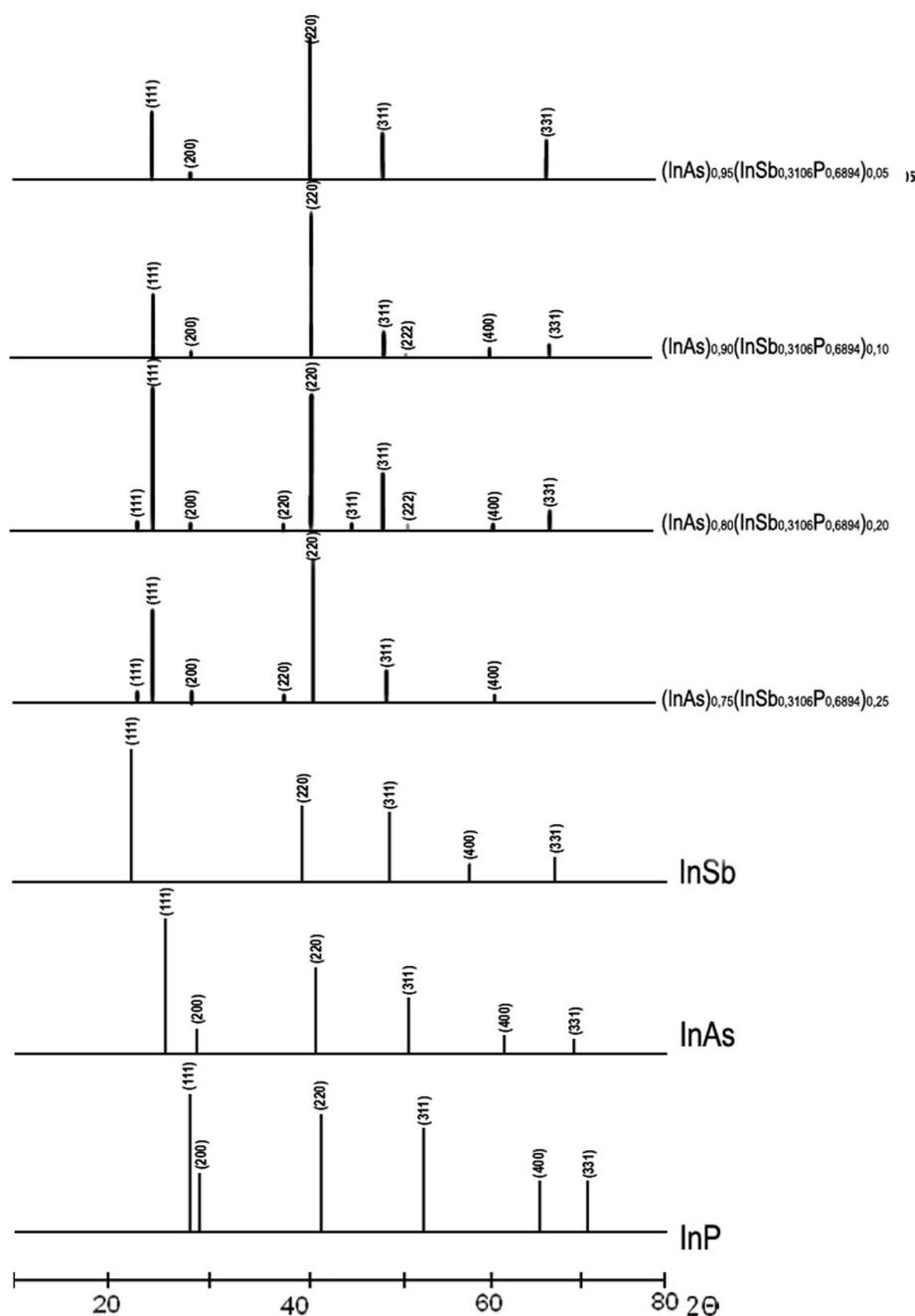


Рис. 4. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза $(\text{InSb}_{0,3106}\text{P}_{0,6894})\text{—}(\text{InAs})$

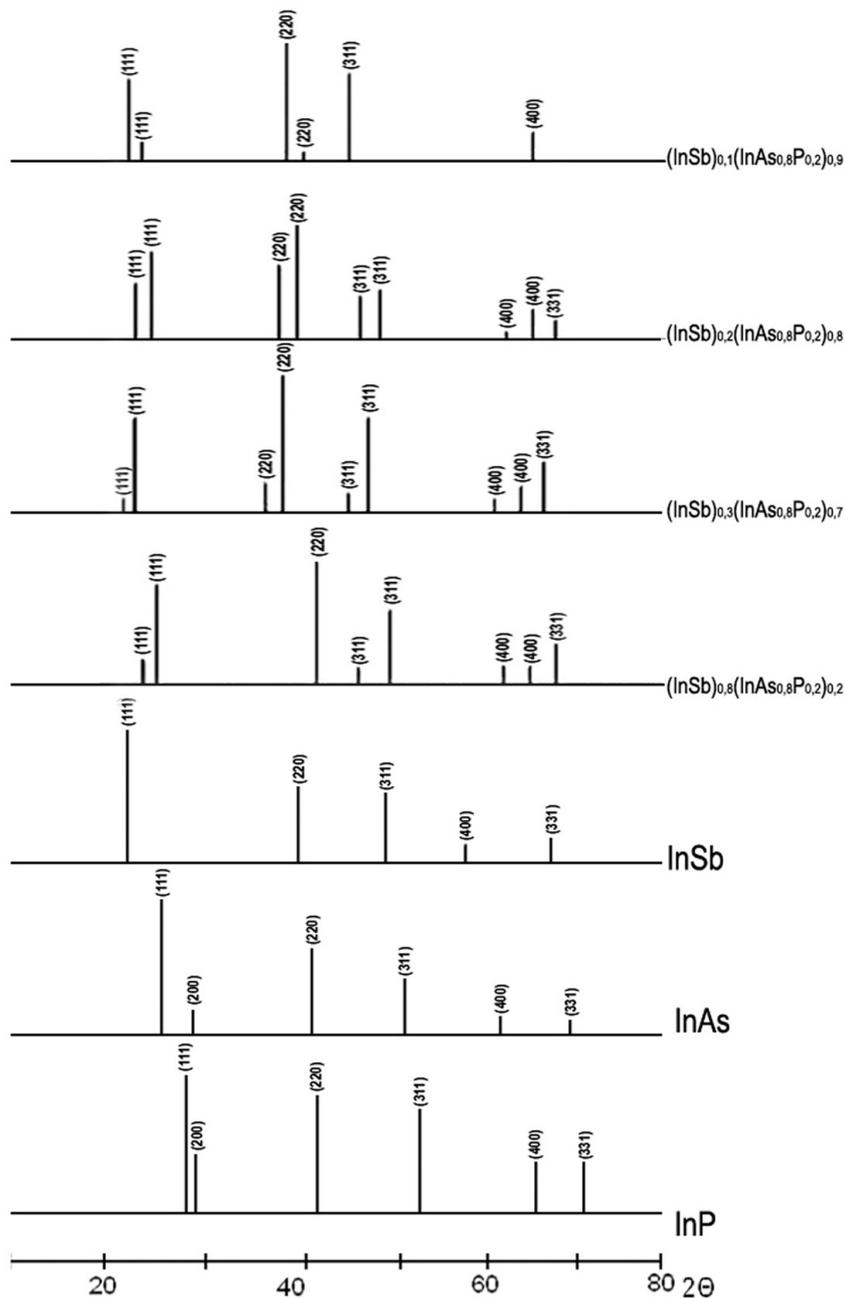


Рис. 5. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза $(\text{InAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}) - (\text{InSb})$

дит к большим деформациям решетки, следствием чего является большая положительная величина энтальпии смешения и термодинамическая неустойчивость твердого раствора. Граница области распада при различных температурах имеет преимущественную ориентацию вдоль стороны $\text{InSb} - \text{InP}$.

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований можно заключить, что для четверных твердых растворов с замещением в анионной подрешетке $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$

характерна широкая область несмешиваемости, причем выгодным является разделение на фазы, обогащенные наиболее высокоплавким и наиболее низкоплавким компонентами.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК 02.552.11.7091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хвостиков В. П., Лунин Л. С., Кузнецов В. В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 20. С. 33—37.
2. Боднарь И. В., Матяс Э. Е. // Ж. неорганической химии. 1977. Т. 22. № 3. С. 796—799.
3. Stringfellow G. B., Greene P. E. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 5. P. 805—811.
4. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Шумская О. Н. // Ж. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 4. С. 710—713.
5. Удовский А. Л., Вамберский Ю. В., Иванов О. С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 1377—1380.
6. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Шумская О. Н. // Ж. физич. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 980—984.
7. Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Сахаров Б. А. Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. М.: Металлургия, 1974. 392 с.

Семенова Галина Владимировна — профессор кафедры общей и неорганической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Semenova Galina V. — professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Татьяна Павловна — доцент кафедры общей и неорганической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: sushtp@yandex.ru

Sushkova Tatyana P. — assistant professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; e-mail: sushtp@yandex.ru

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2010 А. В. Тучин, Л. А. Битюцкая

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

Поступила в редакцию: 21.04 2010 г.

Аннотация. Методом теории функционала плотности изучено влияние электрического поля на перераспределение электронной плотности фуллера C₆₀. Обнаружена полевая стабильность молекулы в электрическом поле напряженностью от 0 до $5,14 \cdot 10^7$ В/см, сопровождающаяся поляризацией. Обнаружено два механизма реакции π -электронной системы на электрическое поле: нарушение симметрии и самоорганизация молекулярных орбиталей. Дипольный момент, возникающий в результате поляризации, линейно зависит от величины приложенного поля. Ориентационная деформация фуллера и возбуждение π -электронной системы приводит к активации шести дополнительных колебательных мод ИК-спектра.

Ключевые слова: фуллерен C₆₀, электрическое поле, поляризация, дипольный момент, электронная плотность, симметрия, самоорганизация.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное открытие и получение в макроскопических количествах фуллеренов вызвали широкие и многосторонние исследования этих молекул. Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C₆₀, которая характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью. Фуллерен C₆₀ и его многочисленные производные, благодаря своим уникальным свойствам, представляют собой перспективные нанообъекты для исследования в химии, биологии, материаловедения и использования в медицине, нанoeлектронике, фотонике, лазерной физике и оптоэлектронике [2—5]. Harneit [6] и Yang [7] изучают эндоэдральные комплексы фуллеренов 15N@C₆₀ и 31P@C₆₀. Линейные цепочки таких структур могут быть использованы для создания квантового регистра. Информационная связь осуществляется магнитным дипольным взаимодействием между соседними эндоэдральными комплексами. Электрическим полем производится контроль и считывание информации, причем возможно осуществить полностью локальную адресацию и произвести настройку системы путем изменения некоторых параметров гамильтониана.

За год до присуждения нобелевской премии Smalley, совместно со студентами, исследовал поляризацию самоорганизованных углеродных нанокластеров в электрическом поле и обнаружил

полевую стабилизацию открытых нанотрубок [8]. Shen [9] исследовал влияние электрического поля на реакции полимеризации линейных фуллереновых цепочек, в зависимости от направления поля. В связи с этим большой интерес вызывает поведение C₆₀ в постоянном и переменном электрическом поле, как перспективных материалов для нанoeлектроники и фотоники.

Целью работы является численный анализ влияния электрического поля на перераспределение электронной плотности в π - и σ -электронных подсистемах в молекуле C₆₀.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Широкое распространение среди методов моделирования электронной структуры фуллеренов получил метод теории функционала плотности DFT (density functional theory) [10, 11]. Пакет для расчета квантово-механических задач Gaussian03 позволяет реализовать данный метод. В качестве базиса выбран валентно-расщепленный базис 3-21G, как наиболее распространенный для выполнения оптимизации геометрии, в котором для описания остовных орбиталей используются три, а для описания валентных — две и одна гауссовы функции [12]. Базис хорошо зарекомендовал себя для расчетов сложных молекулярных систем, в частности фуллеренов [13]. Для тестирования метода и базиса производился расчет параметров

основного состояния фуллера C60, а именно: геометрии, электронной структуры, дипольного момента, ИК- и ЯМР-спектров и сравнение полученных данных с результатами экспериментов и компьютерного моделирования.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оптимизация молекулы C₆₀ проводилась методом DFT с использованием базиса 3-21G. Геометрия основного состояния молекулы $r_{C-C} = 1.46 \text{ \AA}$ и $r_{C-C} = 1.38 \text{ \AA}$ согласуется с экспериментальными данными $r_{C-C} = 1.44 \text{ \AA}$ и $r_{C-C} = 1.39 \text{ \AA}$ [1]. Дипольный момент равен нулю. Полная энергия системы $E_{tot} = -2260,6 \text{ а.е.}$, что соответствует значению, полученному методом Хартри-Фока [13]. В табл. 1 приведены рассчитанные значения четырех разрешенных колебательных мод основного состояния фуллера в выбранном базисе. Расчетный ИК-спектр основного состояния фуллера, согласуется с экспериментальными данными и результатами расчетов. Спектр ядерного магнитного резонанса ¹³C60 состоит из одного пика [15], что совпадает с результатами расчетов.

Таким образом, результаты моделирования основного состояния фуллера в базисе 3-21G хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими данными.

После тестирования выбранного базиса, исследовалось влияние электрического поля на поляризацию молекулы фуллера C60 в интервале полей E от 0 до $5,14 \cdot 10^7 \text{ В/см}$. Направление электрического поля выбрано параллельно оси, соединяющей центры двух противоположных пентагонов, (рис. 1а). Затем проведена оптимизация молекулы

Таблица 1. Колебательные моды основного состояния фуллера C60

Метод	см ⁻¹	см ⁻¹	см ⁻¹	см ⁻¹
ИК-спектроскопия [1]	528	577	1183	1429
ИК-спектроскопия [14]	526	577	1180	1433
метод HF [13]	522	557	1130	1410
метод DFT [11]	514	569	1143	1457
DFT LSDA 3-21G [настоящая работа]	496	576	1153	1475

фуллера в электрическом поле методом DFT LSDA 3-21G.

Анализ электронной заселенности по Малликену показал, что электрическое поле вызывает перераспределение заряда и поляризацию молекулы. Дипольный момент C60, возникающий в результате поляризации, линейно зависит от величины поля в диапазоне от 0 до $5,14 \cdot 10^7 \text{ В/см}$, (рис. 2). На рис. 1б представлен диполь C60. Противоположно заряженные полюса, разделены нейтральной экваториальной областью. Впервые подобное перераспределение заряда для углеродных наноматериалов в сильных электрических полях $\sim 1 \text{ В/\AA}$ наблюдалось Lou и Lou [8].

Визуализированные молекулярные орбитали (МО) и соответствующие им значения энергий представлены на рис. 3. В молекуле 180 занятых МО. В качестве примера на рис. 3а, 3б визуализированы 121 и 171 МО свободного фуллера, относящиеся к типичным представителям π -электронной системы, 105 МО относится к σ -электронной системе.

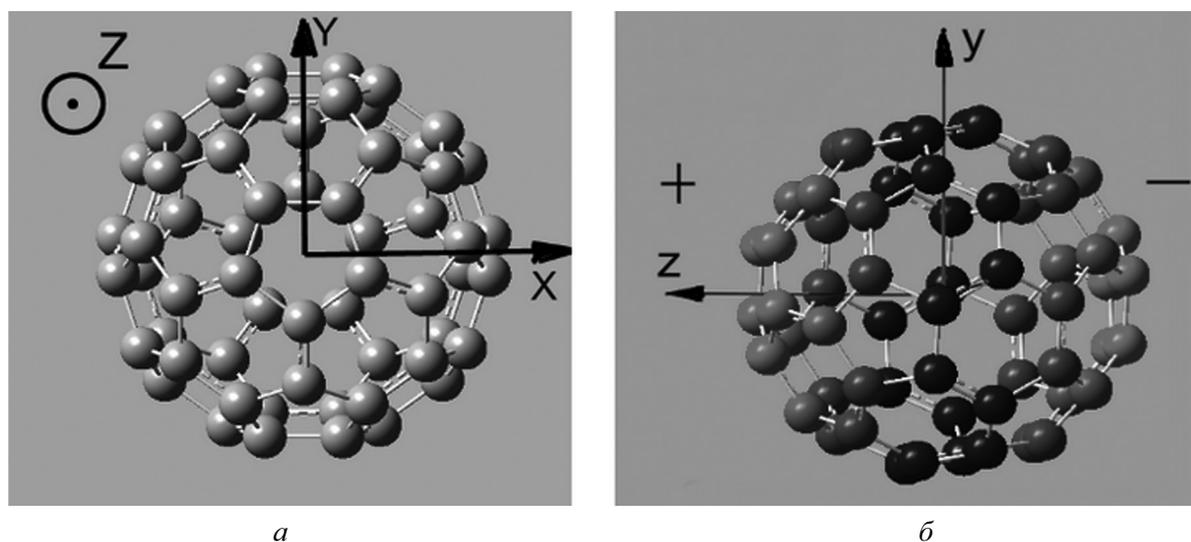


Рис. 1. Направление электрического поля (а) и перераспределение заряда в C₆₀ при величине поля $E = 5,14 \cdot 10^7 \text{ В/см}$ (б)

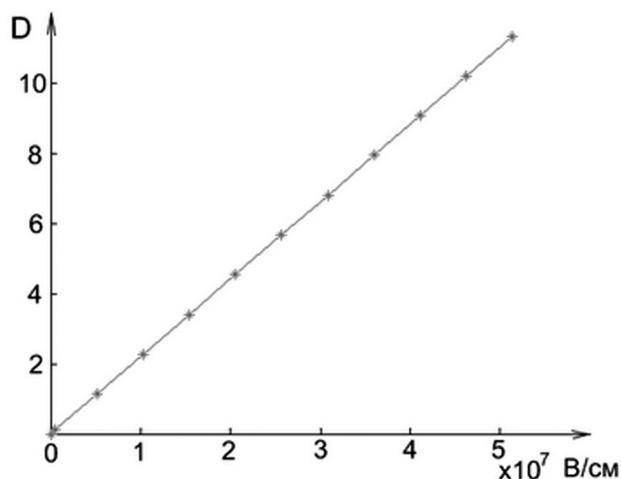


Рис. 2. Зависимость дипольного момента фуллерена C_{60} от величины электрического поля

Молекула фуллерена обладает иерархичной электронной структурой. Каждая МО обладает определенной симметрией. Электрическое поле, вызывающее перераспределение электронной плотности, не только нарушает симметрии отдельных МО (рис. 3а, з), но и приводит к самоорганизации некоторых π -электронных МО. В невозбужденном состоянии фуллерена 171 МО представляет собой π -электронные локальные области, каждая из которых образована из трех атомных р-орбита-

лей соседних атомов углерода (рис. 3в). При наложении поля величиной $E = 5,14 \cdot 10^7$ В/см происходит переориентация π -электронных областей и объединение параллельно экваториальной области, для 171 МО возникает ось симметрии пятого порядка, параллельная направлению поля.

Из полученных данных следует, что электрическое поле существенно изменяет π -электронную систему. Данный вывод согласуется с данными Shen [9] и Smalley [8]. В это же время, σ -система в электрическом поле стабильна, что обуславливает электрическую и термическую прочность молекул C_{60} .

Нарушение симметрии и возбуждение π -электронной системы приводит к изменению основных и возникновению дополнительных колебательных мод. На рис. 2. представлены ИК- и ЯМР-спектры молекулы C_{60} при приложении поля $5,14 \cdot 10^7$ В/см. Расчет спектров возбужденного фуллерена проводился после оптимизации геометрии. Положение основных пиков ($496, 576, 1153$ и 1475 $см^{-1}$) для свободного фуллерена изменилось при приложении поля на $491, 588, 1192$ и 1490 $см^{-1}$ соответственно, также отмечена активация еще шести колебательных мод $265, 788, 1117, 1252, 1536$ и 1604 $см^{-1}$, запрещенных ранее по симметрии, рис. 4. Ориентационная деформация привела к снятию вырождения и значительному усложнению ЯМР-спектра.

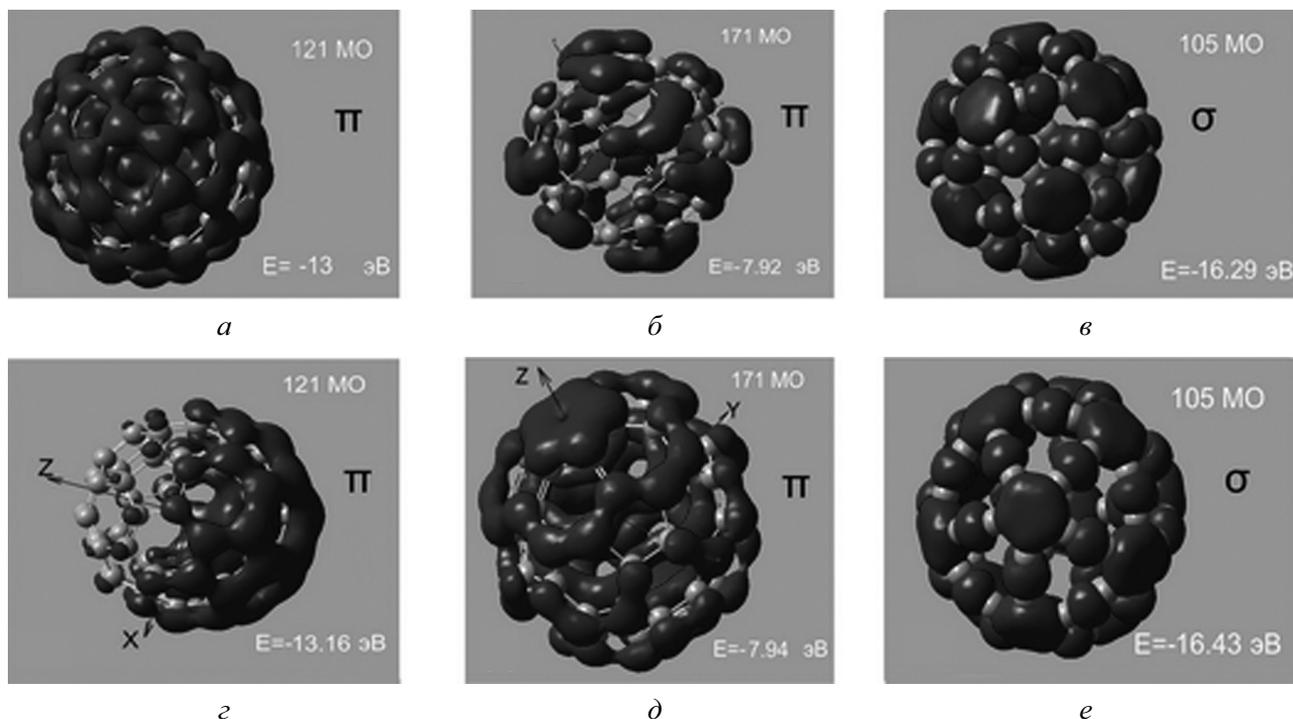
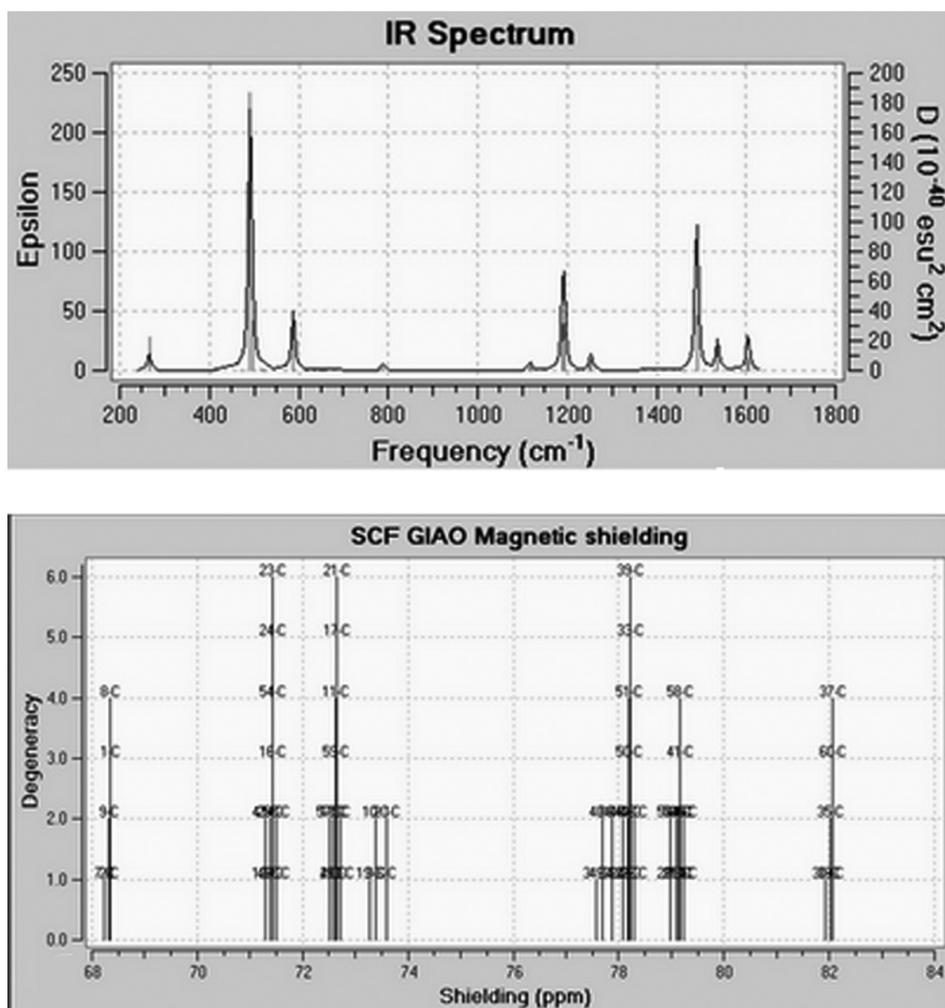


Рис. 3. Визуализация МО фуллерена основного состояния (а—в) и после приложения электрического поля величиной $E = 5,14 \cdot 10^7$ В/см (з—е)



a

b

Рис. 4. ИК-спектр (а) и ЯМР-спектр (б) фуллера во внешнем электрическом поле $E = 5.14 \cdot 10^7$ В/см

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате моделирования электронной структуры методом DFT фуллера C₆₀ во внешнем электрическом поле и анализа полученных результатов показано, что поляризация, является фундаментальным свойством самоорганизованных нанокластеров и обусловлена делокализованными π-электронами, при стабильности σ-электронной системы.

Обнаружено два механизма реакции π-электронной подсистемы на электрическое поле: нарушение симметрии и самоорганизация МО. Для более глубоких, начиная со 121 МО, наблюдается нарушение симметрии, а вблизи валентных МО наблюдается самоорганизация, проявляющаяся в возникновении новых элементов симметрии.

Нарушение симметрии и возбуждение π-электронной системы приводит к изменению

основных и возникновению шести дополнительных колебательных мод. Рассчитанные ИК- и ЯМР- спектры могут быть использованы для экспериментальной идентификации возбужденных состояний молекулы фуллера C₆₀.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А. В. // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33—60.
2. Han Young Yu // Phys. Rev. B. 2008. № 78. 155415
3. Schön J. H., Kloc Ch., Batlogg B. // Nature. 2000. V. 408. № 30. P. 549—552.
4. Каманина Н. В. Электрооптические системы на основе жидких кристаллов и фуллеренов — перспективные материалы нанoeлектроники. Свойства и области применения // СПб: СПбГУИТМО, 2008. С. 137.
5. László Forró, László Mihály // Rep. Prog. Phys. 2001. № 64. P. 649—699.
6. Harneit W., Meyer C., et. al. // Phys. Stat. Sol. B. 2002. № 3. P. 453—461.

7. *Yang W. L., Xu Z. Y., et. al.* // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. P. 032303-1—032303-8.
8. *Lou L., Nordlander P., Smalley R. E.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 3. P.1429—1432.
9. *Shen H.* // Mol. Sim. 2006. V. 32. № 1. P. 59—64.
10. *Pederson Mark R., Quong Andrew A.* // Phys. Rev. B. 1992. V 46. № 20. P. 13 584—13 591.
11. *Bohnen K. P., Heid R.* // Phys. Rev. B. 1995. № 51. P. 5805.
12. *Кобзев Г. И.* Применение неэмпирических и полумпирических методов в квантово-химических расчетах // Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. С. 150.
13. *Бутырская Е. В., Запрягаев С. А.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 3. С. 613—619.
14. *Martin M.C., Du X., et. al.* // Phys.Rev. B. 1994. № 50. P. 173.
15. *Макарова Т. Л.* // ФТП. 2001. Т. 35. № 3. С. 257—293.

Тучин Андрей Витальевич — магистр первого года, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1485775; e-mail: 24in@mail.ru

Tuchin Andrey V. — the master of the first year, Department of physics of semiconductors and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (908) 1485775; e-mail: 24in@mail.ru

Битюцкая Лариса Александровна — доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 20848; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Bityutskaya Larissa A. — assistant professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; tel.: (4732) 208481; e-mail: me144@phys.vsu.ru

СИНТЕЗ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЖНОГО ОКСИДА $TiNbO_4$

© 2010 Д. А. Ховив, Н. А. Дивакова, А. Н. Харин

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

Поступила в редакцию: 15.03.2010 г.

Аннотация. В работе изучен процесс формирования сложного оксида $TiNbO_4$ в тонкопленочном состоянии на подложке из монокристаллического кремния в условиях взаимодействия пары металл-оксид при фотонном отжиге в вакууме. Представлены данные рентгенофазового анализа и предложена модель формирования оксида сложного состава $TiNbO_4$.

Ключевые слова: тонкие пленки, титан, ниобий, оксиды, рентгенофазовый анализ, ниобат титана.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к процессам формирования оксидов металлов и полупроводников обусловлен возможностью их широкого использования в таких перспективных областях как микро- и наноэлектроника [1—3]. Физические и электрохимические свойства ряда полупроводниковых материалов: SiO_2 , TiO_2 и SnO_2 можно модифицировать путем легирования их другими катионами. Так легирование TiO_2 цинком или алюминием делает поверхность оксида проводящей, а ниобием улучшает его каталитические свойства в процессах очистки воды от органических загрязнений [4—5].

Цель настоящей работы — исследование закономерности формирования сложного оксида $TiNbO_4$ при последовательном формировании слоев оксид — металл.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования — тонкопленочные гетерофазные структуры на основе металлов титана и ниобия: $Ti/Nb_2O_5/Si$ и $Nb/TiO_x/Si$. Наиболее значимым свойством подобных гетероструктур является то, что в зависимости от последовательности межфазных границ и условий синтеза на базе одних и тех же материалов возможно формирование материалов с различными диэлектрическими, полупроводниковыми и оптоэлектронными свойствами.

В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости марки ЭКЭФ с удельным сопротивлением 20 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100).

Осаждение тонких пленок металлов толщиной 100 нм осуществляли в вакуумной установке магнетронным методом напыления на подложку без

предварительного нагрева. Данный метод позволяет в широких пределах варьировать толщину, состав и структуру напыляемых материалов, условия их взаимодействия с подложкой и между собой. Остаточное давление в рабочей камере перед напуском аргона марки ВЧ составляло $0,33 \cdot 10^{-5}$ Па, разряд возбуждали при давлении $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па. Материалом катода служили пластины, изготовленные из поликристаллического титана или ниобия, с содержанием примеси не более 0,01 ат. %.

Процесс оксидирования тонких пленок металлов проводили в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода со средним расходом — 40 л/час при температуре 773 и 723 К для пленок Nb и Ti соответственно.

После формирования гетероструктур проводили фотонный отжиг в вакууме при температуре 773 К в течение 1 ч. Остаточное давление в рабочей камере поддерживали не хуже чем $0,5 \cdot 10^{-5}$ Па.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре СУР-01 «Реном».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $Ti/Nb_2O_5/Si$

На рис. 1 представлена дифрактограмма тонкой пленки Nb, из которой следует, что на подложке формируется мелкодисперсная пленка, которая расшифровывается как Nb_6O тетрагональной структуры.

После процесса оксидирования тонкая пленка представляет собой оксид ниобия Nb_2O_5 тетрагональной структуры (рис. 2).

Термодинамически возможной реакцией, протекающей при нанесении на поверхность оксида Nb_2O_5 тонкой пленки металлического титана, яв-

ляется восстановление ниобия из оксида титаном в соответствии с реакцией (1):



Однако анализ приведенной на рис. 3 дифрактограммы показывает, что оксид ниобия сохраняет свою структуру Nb_2O_5 , а пленка титана находится в мелкодисперсном состоянии и частично вступает во взаимодействие с оксидом ниобия по приведенной выше реакции с образованием нестехиометричной фазы оксида титана $\text{TiO}_{0,5}$.

После фотонного отжига в условиях глубокого вакуума, как видно из дифрактограммы на рис. 4, процесс развивается, и уже весь титан находится в фазе Ti_5O_9 . При этом в составе образца остается оксид ниобия Nb_2O_5 тетрагональной структуры.

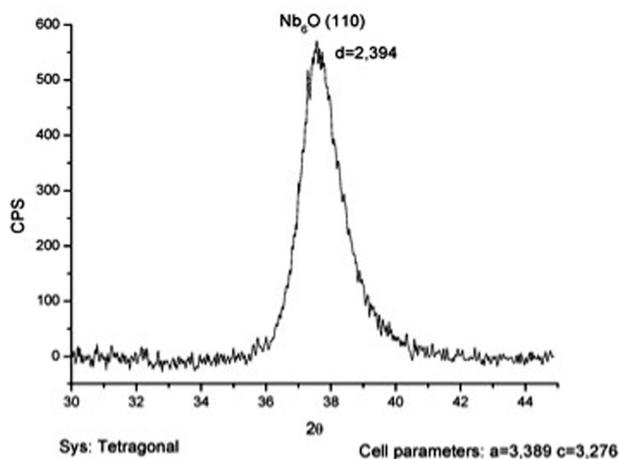


Рис. 1. Дифрактограмма тонкой пленки ниобия, осажденной методом магнетронного распыления на Si (001) без предварительного нагрева

Таким образом, после фотонного отжига гетероструктуры $\text{Ti}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$ пленка представляет собой смесь оксидов титана и ниобия: Ti_5O_9 , и Nb_2O_5 . Присутствие последнего оксида возможно связано с нехваткой количества титана для восстановления всего ниобия, а восстановленный ниобий, очевидно, находится в аморфном состоянии и поэтому не обнаруживается методом рентгенофазового анализа. В результате в конечном образце в этом случае наблюдается гетерофазная смесь двух оксидов Ti_5O_9 , и Nb_2O_5 .

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{Nb}/\text{TiO}_x/\text{Si}$

На рис. 5 представлена дифрактограмма тонкой пленки Ti, сравнение единственной интенсивной

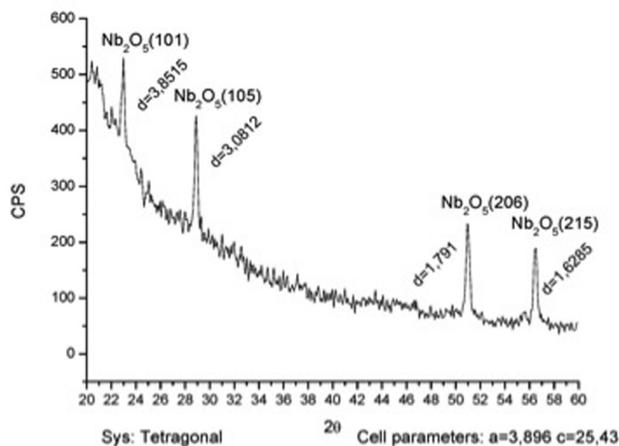


Рис. 2. Дифрактограмма тонкой пленки ниобия после оксидирования в потоке кислорода при температуре 773 К

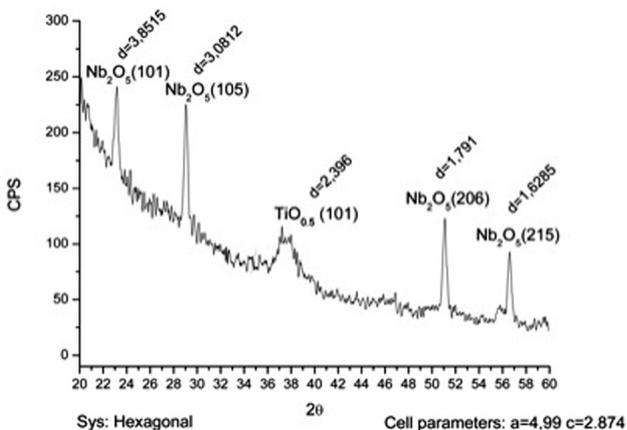


Рис. 3. Дифрактограмма гетероструктуры $\text{Ti}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$, полученной при нанесении титана методом магнетронного распыления на оксид ниобия без предварительного нагрева

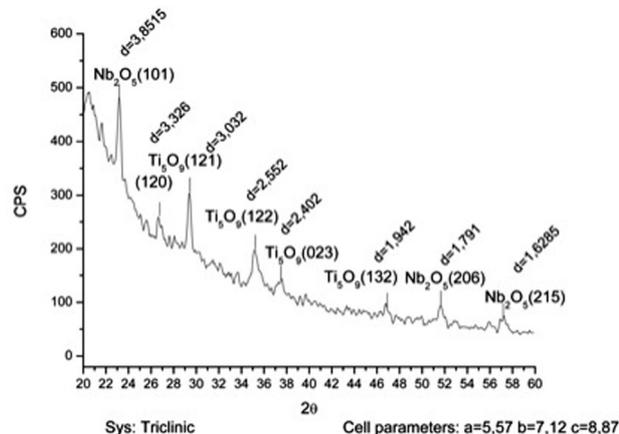


Рис. 4. Дифрактограмма гетероструктуры $\text{Ti}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$ после фотонного отжига при температуре 773 К в течение 1 ч

линии с табличными данными показывает, что мелкодисперсная тонкая пленка титана имеет гексагональную структуру и расшифровывается как Ti, с параметрами решетки: $a = 2,92$ $c = 4,67$ Å.

Оксидирование пленки Ti в потоке кислорода формирует монооксид TiO, имеющий тетрагональную сингонию. Параметры решетки в этом случае: $a = 5,33$ $c = 6,64$ Å (рис. 6).

Дифрактограмма гетероструктуры Nb/TiO/Si, полученной при нанесении ниобия на оксид титана представлена на рис. 7. Пики, соответствующие кубическому ниобию и оксиду титана TiO тетрагональной структуры, имеют близкие значения угла отражения, что осложняет интерпретацию картины дифракции.

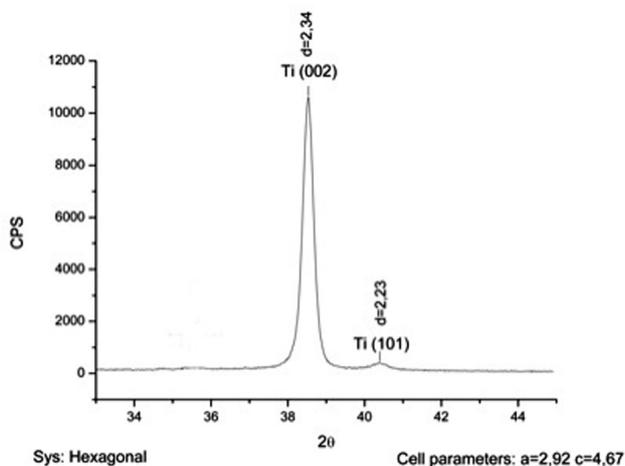


Рис. 5. Дифрактограмма тонкой пленки титана, осажденной методом магнетронного распыления на Si (001) без предварительного нагрева

На рис. 8 приведена дифрактограмма гетероструктуры Nb/TiO/Si прошедшей термическую обработку в вакууме. Анализ показывает, что пленка является многофазной и содержит $TiNbO_4$, TiO и Ti_3O_5 .

Термодинамические расчеты показывают, что реакция восстановления титана ниобием невозможна. Результат, представленный на рис. 8, позволяет предположить, что в процессе эксперимента (напыления, отжига и т.д.) даже в исходных пленках чистых металлов содержится кислород (растворенный в мишени, сорбированный и т.д.), поэтому ранее полученный монооксид титана частично доокисляется до фазы, которая расшифровывается, как Ti_3O_5 моноклинной структуры. При

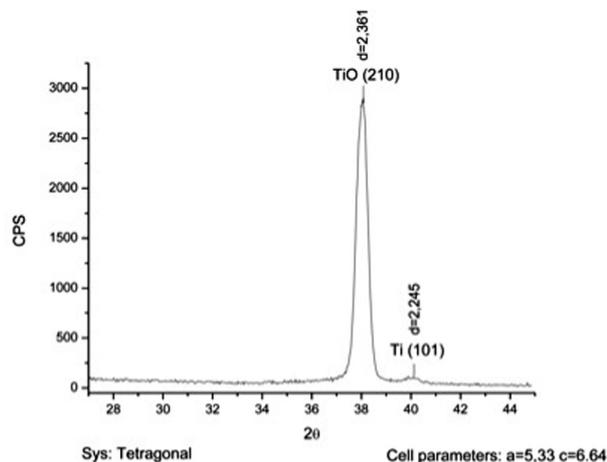


Рис. 6. Дифрактограмма тонкой пленки титана после оксидирования в потоке кислорода при температуре 723 К

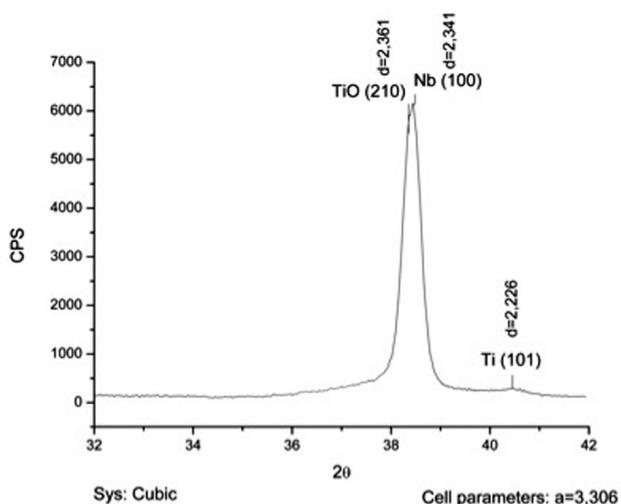


Рис. 7. Дифрактограмма гетероструктуры Nb/TiO/Si, полученной при нанесении ниобия на оксид титана без предварительного нагрева

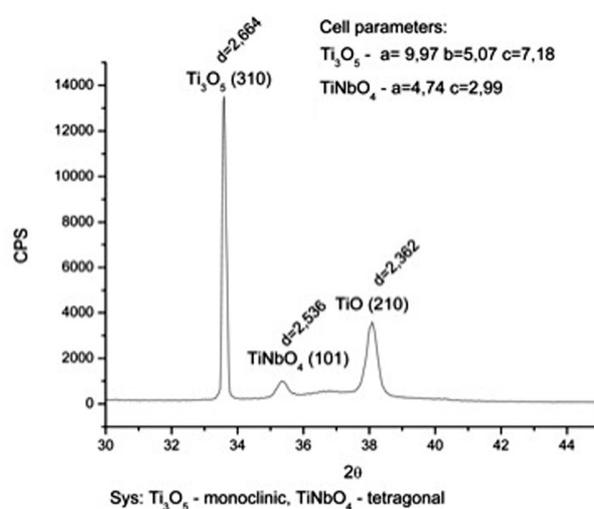


Рис. 8. Дифрактограмма гетероструктуры Nb/TiO/Si после фотонного отжига при температуре 773 К в течение 1 ч

этом остается в небольших количествах фаза TiO тетрагональной сингонии и появляется фаза сложного состава TiNbO₄ тетрагональной сингонии в результате взаимодействия Nb с оксидом титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность синтеза сложного оксида TiNbO₄ при последовательном формировании слоев оксид титана — тонкая пленка ниобия на поверхности пластины монокристаллического кремния (001).

Рассмотрен механизм формирования сложного оксида TiNbO₄ в условиях взаимодействия пары металл-оксид.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuji T., Akatsuka H., Mungkung N., et al. // Vacuum. 2008. V. 83. № 1. 4. P. 124—127.
2. Rechid J., Kampmann A., Reineke-Koch R. // Thin Solid Films. 2000. V. 361—362. P. 198—202.
3. US Patent 7580594, 08/25/2009. Kyriaki E.K., Xenophon E. V. // J. Phys. Chem. 1993. № 97(6). P. 1184—1189.
4. US Patent Publication 10—316,429.
5. Ховив А. М., Ховив Д. А. и др. // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2008. Т. 72, № 4. С. 542—546.

Ховив Дмитрий Александрович — старший научный сотрудник Технопарка ВГУ; тел.: (4732) 276303; e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Hoviv Dmitry A. — senior scientific employee of Technopark VSU, tel.: 4732)276303; e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Дивакова Наталья Александровна — старший научный сотрудник Технопарка ВГУ; тел.: (4732) 276303; e-mail: nada1@mail.ru

Divakova Natalia A. — senior scientific employee of Technopark VSU, tel.: 4732)276303; e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Харин Алексей Николаевич — директор Центра Коллективного пользования научным оборудованием ВГУ; тел.: (4732)207548; e-mail: a_kharin@mail.ru

Kharin Alexey N. — director of the Center of Collective using the scientific equipment VSU; tel: (4732)207548; e-mail: a_kharin@mail.ru

КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ PbSe — CdSe

© 2010 С. И. Ягодин¹, М.П. Миронов², Л. Н. Маскаева², В. Ф. Марков¹

¹ Уральский государственный технический университет — УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия

² Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира 22, 620062 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию: 05.04.2010 г.

Аннотация. Расчетом ионных равновесий с использованием термодинамических констант в системе «ацетат свинца — хлорид кадмия — селеномочевина — цитрат натрия — аммиак — сульфит натрия» определены граничные условия образования PbSe и CdSe и их гидроксидов с учетом образования зародышей критического радиуса. Проведены комплексные кинетические исследования осаждения PbSe и CdSe с составлением формально-кинетических уравнений скоростей превращения солей свинца и кадмия в селениды. Экспериментально показана возможность получения гидрохимическим осаждением пленок твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ широкого диапазона составов, исследованы их состав и кристаллическая структура.

Ключевые слова: ионные равновесия, граничные условия образования, кинетические исследования, селениды свинца и кадмия, твердые растворы замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря малой ширине запрещенной зоны ($E_g = 0,29$ эВ) [1] и высокой фоточувствительности в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах спектра селенид свинца используется в качестве фотодетекторов, оптических газоанализаторов, светодиодов, полупроводниковых диодов, фотопотенциометров [2—4]. Техническое применение широкозонного селенида кадмия (ширина запрещенной зоны для монокристаллов 1,74 эВ [5], для пленки 1,705 эВ [6]) заключается в создании фотоприемников и светодиодов видимого диапазона (0,4—0,7 мкм) [7].

В настоящее время известен ряд технологий получения индивидуальных тонкопленочных селенидов свинца PbSe и кадмия CdSe: термическое испарение в вакууме [8—10], пульверизация водных растворов с пиролизом на нагретой подложке [5, 11], электрохимическое осаждение [12, 13], осаждение из паровой фазы за счет электронно-лучевого и лазерного испарения [14, 15], молекулярно-лучевая и атомно-силовая эпитаксия [16, 17], метод мицеллярного синтеза в атмосфере аргона [18], химическое осаждение из растворов [3, 19].

Целенаправленный синтез пленок твердых растворов замещения в системе PbSe — CdSe позволит

создать фоточувствительные материалы с регулируемым диапазоном спектральной чувствительности в широком интервале длин волн (0,4—5,0 мкм). Согласно высокотемпературной фазовой диаграмме состояния системы PbSe—CdSe [20] при температуре 353 К растворимость CdSe в PbSe не превышает $\sim 10^{-4}$ мол. %, а при 653 К составляет ~ 5 мол. %. Условия изоморфного замещения свинца атомами кадмия в решетке PbSe неблагоприятны: разница ионных радиусов металлов превышает 23,7 %, различны кристаллические структуры этих полупроводников [21]. Селениды свинца и кадмия, имея кубическую структуру, принадлежат к различным структурным типам: B3 — CdSe (тип сфалерита, пр. гр. $F43m$) и B1 — PbSe (тип NaCl, пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

Авторами [22, 23] сообщается о возможности формирования твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ на стеклянных подложках вакуумным термическим напылением из предварительно приготовленной шихты. В монографии [24] заявлено о возможности получения твердых растворов замещения в системе PbSe — CdSe, однако условия их синтеза не рассмотрены.

Метод гидрохимического осаждения из водных сред имеет потенциальные возможности получения

метастабильных пересыщенных твердых растворов. Он обеспечивает нанесение пленок на поверхности различной конфигурации и размера. Экспериментально показано, что низкотемпературным ($T < 373$ К) химическим осаждением из водных щелочных сред возможен синтез пересыщенных твердых растворов замещения $\text{SnPb}_{1-x}\text{Se}$ [25], $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ [26], $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}_{1-\delta}$ [27], $\text{Pb}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}$ [28]. Более того, перечисленные твердые растворы получены в тонкопленочном виде, пригодном для создания функциональных оптоэлектронных структур. Эти результаты вселяют надежду на получение в системе $\text{PbSe} - \text{CdSe}$ гидрохимическим соосаждением индивидуальных селенидов пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ с более высоким по сравнению с равновесной фазовой диаграммой содержанием селенида кадмия.

Целью настоящей работы являлось гидрохимическое осаждение пленок твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ с изучением их структуры и состава путем предварительного проведения комплексного кинетико-термодинамического анализа условий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические исследования образования PbSe и CdSe проводили методом избыточных концентраций [29]. Для определения концентраций свинца, кадмия в реакционных смесях применялось обратное трилометрическое титрование с использованием в качестве индикатора эриохрома черного Т и буферного раствора [30].

Осаждение пленок селенидов металлов проводили на предварительно обезжиренные подложки из ситалла марки СТ-150-1 из реакционной смеси, содержащей ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, хлорид кадмия CdCl_2 , цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, гидроксид аммония NH_4OH , селеномочевину CSeN_2H_4 . Водные растворы CSeN_2H_4 неустойчивы в присутствии кислорода. Поэтому для исключения образования золя аморфного селена в реакторе создавалась восстановительная среда за счет введения антиоксиданта селеномочевины — сульфита натрия Na_2SO_3 . Синтез пленок осуществлялся в интервале температур 323—353 К в стеклянных герметичных реакторах, в которые помещали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые приспособления. Реакторы помещались в термостат U-10 (Ut-4) с точностью поддержания температуры $\pm 0.1^\circ$. Время осаждения пленок варьировалось от 60 до 120 мин.

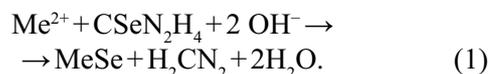
Кристаллическую структуру пленок исследо-

вали методом рентгеновской дифракции в медном-излучении на дифрактометре D/max-2500 фирмы RIGAKU (Япония) с использованием монохроматизированного (графитовый монохроматор) $\text{Cu}/\text{K}_{\alpha 1}$ излучения, $\lambda = 1,5406$ А. Съемку проводили при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 20° до 80° в режиме сканирования с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления сигнала 5 с. Измерение величины периода решетки и уточнение структурных параметров пленок проводились методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы FULLPROF [31]. Долю селенида кадмия в структуре твердого раствора оценивали по периоду решетки, предполагая, что зависимость $a = f(x)$ аддитивна и подчиняется правилу Вегарда. Учитывалось, что возможные отклонения от правила Вегарда для халькогенидных твердых растворов с малым замещением по данным работы [32] не превышают 10^{-4} нм. В расчетах для CdSe использовалось значение периода кубической решетки типа сфалерита $a = 0,605$ нм [33]. Ошибка определения содержания селенида кадмия в твердом растворе не превышала ± 0.4 мол. % с вероятностью 90 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления условий гидрохимического синтеза твердых растворов в системе $\text{PbSe} - \text{CdSe}$ расчетным путем предварительно находилась концентрационная область совместного образования селенидов свинца и кадмия. С этой целью был проведен анализ ионных равновесий в многокомпонентной системе, содержащей ацетат свинца, хлорид кадмия, цитрат натрия, водный раствор аммиака, селеномочевину и сульфит натрия.

Положение области совместного осаждения PbSe и CdSe рассчитывали, исходя из начальных условий одновременного образования в реакционной смеси твердых фаз индивидуальных селенидов свинца и кадмия по реакции:



В качестве критерия образования твердой фазы селенида металла с учетом создания необходимого пересыщения $\Delta_{\text{кр}}$, обеспечивающего образование зародышей критического размера, использовали соотношение:

$$\text{PP}_{\text{MeSe}} \cdot \Delta_{\text{кр}} = \text{ПИ} = [\text{Me}^{2+}][\text{Se}^{2-}], \quad (2)$$

где PP — произведение растворимости соответствующего селенида металла; ПИ — ионное произведение, т.е. произведение концентраций свобод-

ных ионов металла $[Me^{2+}]$ и селенид-ионов $[Se^{2-}]$.

Содержание ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} определяли из результатов анализа ионных равновесий в системе, а концентрацию ионов Se^{2-} находили из предположения об обратимом характере гидролитического разложения селеномочевины на селеноводород и цианамид [34].

Для нахождения минимально необходимых концентраций солей металлов для образования селенидов свинца и кадмия селеномочевинной, определяющих граничные условия осаждения, использовали выражение, аналогичное осаждению сульфидов металлов тиомочевинной CSN_2H_4 [35]:

$$pC_n = pPP_{MeSe} - p\alpha_{Me^{2+}} - pk_{H_2Se} + 2pH_n - \frac{1}{2}pK_c - \frac{1}{2}p[CSen_2H_4]_n - \frac{1}{2}p\frac{\beta_n}{\beta_{Se}} - \frac{2\sigma V_M}{2,3RT r_{кр}}, \quad (3)$$

где p — показатель (отрицательный десятичный логарифм); C_n — минимально необходимая для образования твердой фазы концентрация соли металла; $\alpha_{Me^{2+}}$ — долевая концентрация свободных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию, определяемая с использованием констант нестойкости образующихся в системе комплексных ионов металла при заданных концентрациях лигандов (L)

$$\alpha_{Me^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{[L_1]}{k_1} + \frac{[L_1]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[L_1]^n}{k_{1,2,\dots,n}} + \frac{[L_1]}{k_{n+1}} + \frac{[L_2]}{k_{n+2}}};$$

k_{H_2Se} — константа ионизации селеноводорода, продукта разложения тиомочевинной; K_c — константа гидролитического разложения селеномочевинной; $[CSen_2H_4]_n$ — начальная концентрация селеномочевинной; $\Delta_{кр}$ — величина критического пересыщения; σ — удельная поверхностная энергия селенида металла; V_M — мольный объем синтезируемой фазы; $r_{кр}$ — радиус зародыша критического размера; R — универсальная газовая постоянная; T — температура процесса. Величины β_{Se} и β_n , соответственно равны $\beta_{Se} = [H_3O^+]^2 + k_{HSe^-}[H_3O^+] + k_{H_2Se}$ и $\beta_n = [H_3O^+]^2 + k_{HCN_2}[H_3O^+] + k_{H_2CN_2}$, где k_{HSe^-} и k_{HCN_2} — константы ионизации селеноводородной кислоты и цианамид по первой ступени.

Последнее слагаемое в выражении (3) характеризует соотношение Томпсона-Оствальда для критического пересыщения [36] и учитывает зарождение и устойчивое формирование твердой фазы, т.е. образование зародышей критического размера. Уравнение (3) достаточно полно описывает граничные условия образования твердой фазы

селенида металла при взаимодействии его соли с селеномочевинной.

Анализ выражения (3) показывает, что условия образования селенидов свинца и кадмия, а именно, значение минимально необходимой для этого концентрации соли металла определяются следующими, поддающимися варьированию факторами: pH реакционной смеси, концентрацией селеномочевинной и величиной $\alpha_{Me^{2+}}$, которая характеризует прочность комплексных ионов металла в растворе. Наличие в системе сильных лигандов или их высокая концентрация позволяет регулировать количество незакомплексованных ионов металлов в растворе, и, следовательно, скорость образования твердой фазы селенида металла.

Значение критического радиуса селенида свинца (кадмия) при осаждении из аммиачно-цитратных растворов, установленное нами ранее экспериментально [37], находится в пределах от $3.1 \cdot 10^{-9}$ до $3.8 \cdot 10^{-9}$ м, составляя в среднем $3.5 \cdot 10^{-9}$ м.

Основными комплексообразующими агентами, препятствующими быстрому выделению свинца в осадок в рассматриваемой системе являлись цитрат- и гидроксид-ионы, образующие комплексы со следующими показателями констант нестойкости [38]:

	$Pb(Cit)^-$	$Pb(OH)Cit^{2-}$	$Pb(OH)^+$
pk_H	6,5	13,7	6,9
	$Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_3^-$	$Pb(OH)_4^{2-}$
pk_H	10,8	13,3	16,3

Расчеты ионных равновесий показывают, что в интервале $pH = 8,0-11,5$ в системе преобладают цитратные комплексы свинца, а при $pH > 11,5$ свинец находится преимущественно в составе гидроксокомплексов $Pb(OH)_3^-$, $Pb(OH)_4^{2-}$.

Кадмий в реакционной ванне образует аммиачные, цитратные и гидроксокомплексы со следующими показателями констант нестойкости [38]:

	$Cd(NH_3)^{2+}$	$Cd(NH_3)_2^{2+}$	$Cd(NH_3)_3^{2+}$
pk_H	2,51	4,47	5,77
	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$Cd(NH_3)_5^{2+}$	$Cd(NH_3)_6^{2+}$
pk_H	6,56	6,26	4,56
	$Cd(Cit)^-$	$Cd(OH)Cit^{2-}$	$Cd(OH)^+$
pk_H	5,36	9,3	4,17
	$Cd(OH)_2$	$Cd(OH)_3^-$	$Cd(OH)_4^{2-}$
pk_H	8,33	9,02	9,3

Для построения графических зависимостей $pC_{\text{H}} = f(\text{pH})$ в общем виде, характеризующих граничные условия образования твердых фаз селенидов и гидроксидов свинца и кадмия для расчетов были использованы следующие значения термодинамических величин и констант: $pK_c = 28,05$ [34], $\sigma = 1,0$ Дж/м² [39], $pPP_{\text{PbSe}} = 38$ [38], $pK_w = 14$ [38], $pK_{\text{H}_2\text{Se}} = 14,89$ [38], $pK_{\text{HSe}^-} = 3,89$ [38], $pPP_{\text{CdSe}} = 34,35$ [40], $pPP_{\text{Cd(OH)}_2} = 13,66$ [40], $pK_{\text{H}_2\text{CN}_2} = 21,52$ [41], $pK_{\text{HCN}_2} = 10,33$ [41], $pPP_{\text{Pb(OH)}_2} = 15,5$ [42], $V_M^{\text{PbSe}} = 35,3 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, $V_M^{\text{CdSe}} = 32,94 \cdot 10^{-6}$ м³/моль $T = 298$ К. Концентрацию селеномочевины принимали равной 0,05 моль/л.

Результаты расчетов приведены на рис. 1, где показаны области образования твердых фаз PbSe (кривая 1) и CdSe (кривая 2). Совместное образование этих селенидов в исследуемой системе (заштрихованная на рис. 1 область) возможно в относительно широком диапазоне pH = 8—14. Кроме того, в этих же условиях может образоваться как гидроксид свинца (кривая 3), так и гидроксида кадмия (кривая 4). Исходя из расчетов, образование цианамидов свинца и кадмия исключается. Найденная область

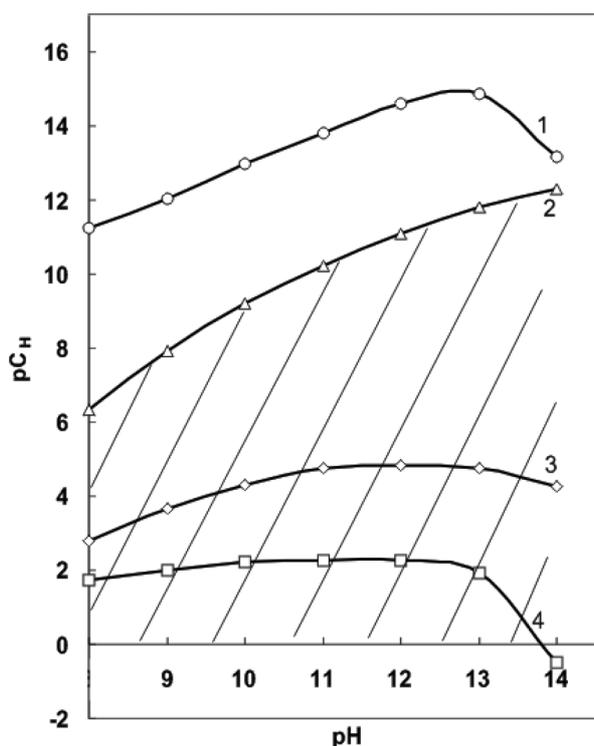


Рис. 1. Граничные условия образования гидроксида кадмия (4), гидроксида свинца (3), селенида кадмия (2) селенида свинца (1) в аммиачно-цитратной системе при 298 К. Область совместного осаждения селенидов PbSe и CdSe (заштрихована). Условия расчета: $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,3$ моль/л, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1,0$ моль/л, $[\text{CSeN}_2\text{H}_4] = 0,05$ моль/л

совместного образования селенидов металлов была использована для выбора концентраций компонентов реакционной смеси для рабочей рецептуры.

Однако для целенаправленного синтеза твердых растворов требуемого состава необходима оценка кинетических параметров системы. Ранее было показано [26, 43], что состав твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Cu}_x^{(I)}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_{1-\delta}$ при гидрохимическом осаждении определяется соотношением скоростей образования индивидуальных сульфидов металлов. Исходя из этого, можно предположить, что состав $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ и скорости образования селенидов свинца и кадмия (W_{PbSe} , W_{CdSe}) связаны соотношением:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{W_{\text{PbSe}}}{W_{\text{CdSe}}} \quad (4)$$

Кинетические закономерности накопления в растворе твердой фазы селенидов металлов изучались в интервале температур 303—353 К при следующем содержании компонентов реакционной смеси, моль/л: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,01—0,15$; $[\text{CdCl}_2] = 0,05—0,15$; $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,15—0,55$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,125—1,0$; $[\text{CSeN}_2\text{H}_4] = 0,01—0,20$; $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,01—0,1$.

Выбор указанных концентрационных и температурных пределов обусловлен результатами предварительных экспериментов и расчетов условий осаждения селенидов свинца и кадмия в цитратно-аммиачной системе.

Определение формальных скоростей W_{PbSe} и W_{CdSe} химических реакций образования селенидов свинца (II) и кадмия проводили в условиях раздельного осаждения PbSe и CdSe. Типичные кинетические кривые осаждения PbSe и CdSe при изменении в реакционной смеси концентрации селеномочевины показаны на рис. 2. Путем обработки кинетических зависимостей были найдены частные порядки по компонентам и энергии активации процессов образования PbSe и CdSe в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы. Это позволило составить формально-кинетические уравнения скоростей осаждения исследуемых селенидов металлов:

$$W_{\text{PbSe}} = 8.95 \cdot 10^{-18} \exp\left(-\frac{95600}{8,314T}\right) \times \quad (5)$$

$$\times C_{\text{CSeN}_2\text{H}_4}^{0.24} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{-0.23} C_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{Pb}^{2+}}$$

$$W_{\text{CdSe}} = 2.37 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{51630}{8,314T}\right) \times \quad (6)$$

$$\times C_{\text{CSeN}_2\text{H}_4}^{1.09} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{-2.22} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.85} C_{\text{Cd}^{2+}}$$

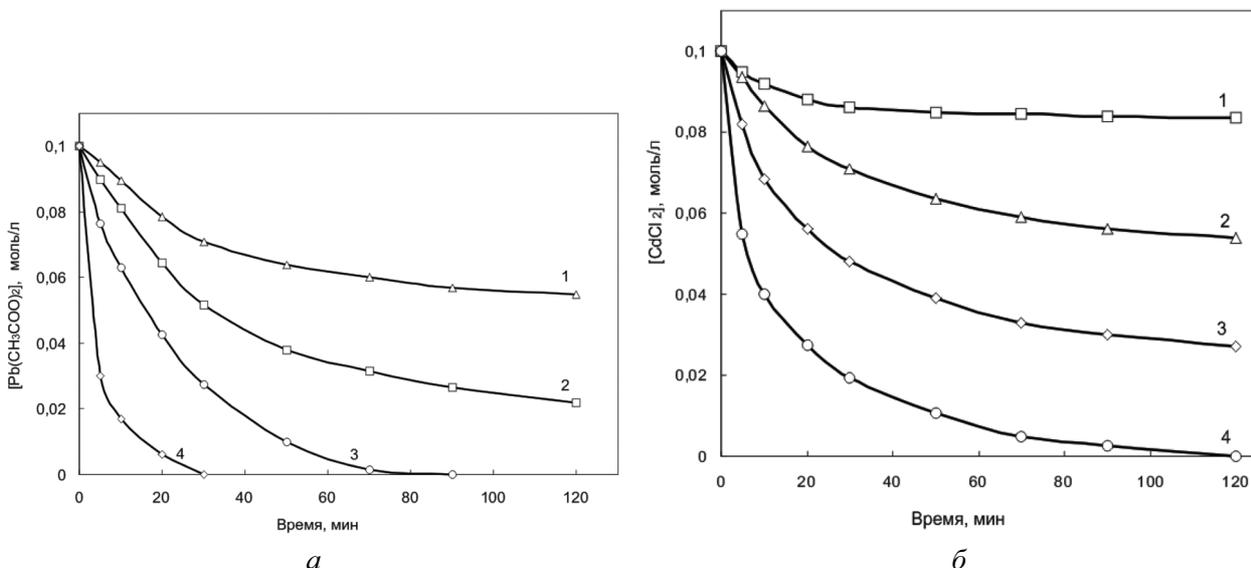


Рис. 2. Кинетические кривые осаждения PbSe (а) и CdSe (б) при концентрациях селеномочевины, моль/л: 0,15 (1), 0,085 (2), 0,05 (3), 0,02 (4) и температуре процесса 353 К. Состав реакционной смеси в моль/л для PbSe: $Pb(CH_3COO)_2 = 0,1$; $[Na_3C_6H_5O_7] = 0,35$; $[NH_4OH] = 0,25$; $[Na_2SO_3] = 0,05$; для CdSe: $[CdCl_2] = 0,1$; $[Na_3C_6H_5O_7] = 0,35$; $[NH_4OH] = 0,25$; $[Na_2SO_3] = 0,05$

Частные порядки реакций по сульфиту натрия были приняты равными нулю, поскольку их значения близки к ошибке определения.

Как видно из уравнений (5) и (6), частные порядки по цитрату натрия для обоих металлов отрицательны, однако для осаждения селенида кадмия его ингибирующая роль более значительна. Существенно выше частный порядок установлен для этой реакции и по селеномочевине. В то же время энергия активации процесса образования твердой фазы селенида кадмия заметно уступает образованию PbSe: 51,63 и 95,60 кДж/моль соответственно.

Расчет по уравнениям (5), (6) скоростей реакций образования селенидов в зависимости от температуры и состава реакционной смеси и подстановки их значений в (4) позволяет прогнозировать содержание кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}Se$. Это обеспечивает возможность проведения целенаправленного синтеза.

В результате экспериментов выполненных по данным кинетико-термодинамических исследований были синтезированы тонкие пленки совместно осажденных селенидов свинца и кадмия толщиной от 300 до 800 нм с высокой адгезией к подложке.

При изучении синтезированных пленок методом рентгеновской дифракции найденная постоянная кристаллической решетки индивидуального селенида свинца составила 0,61480 нм. Это немного больше справочного значения 0,6124 нм для

монокристаллического PbSe со структурой B1 (NaCl) [33]. На рентгенограммах пленок, полученных совместным осаждением PbSe и CdSe, обнаружена только кубическая фаза со структурой B1 со сдвигом рефлексов PbSe в область дальних углов. Увеличение содержания кадмия в реакционном растворе сопровождалось уменьшением пе-

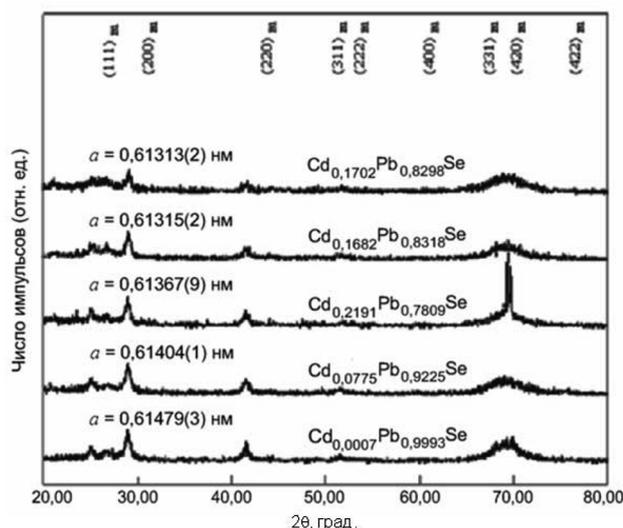


Рис. 3. Рентгенограммы пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}Se$, полученных совместным осаждением при 353 К из реакционной смеси, содержащей 0,001; 0,005; 0,02; 0,03; 0,04 моль/л $CdCl_2$. На всех рентгенограммах присутствуют отражения только кубической фазы со структурой B1. Излучение $CuK_{\alpha 1,2}$

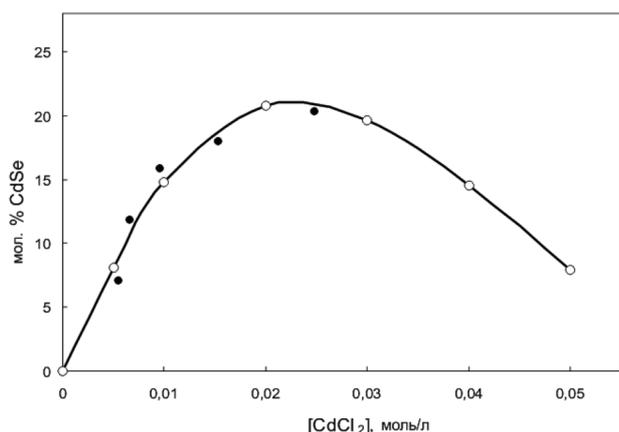


Рис. 4. Зависимость содержания CdSe в твердом растворе замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ от концентрации соли кадмия в реакционной смеси при следующих концентрациях компонентов, моль/л: $[Pb(CH_3COO)_2] = 0,10$; $[CSeN_2H_4] = 0,05$; $[NH_4OH] = 0,25$; $[Na_3C_6H_5O_7] = 0,35$; $[Na_2SO_3] = 0,05$ (○) и рассчитанные по уравнениям (4)—(6) (●)

риода решетки этой фазы от 0,61479(2) до 0,61313(3) нм. Это было интерпретировано нами как образованием со стороны PbSe твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}Se$ путем замещения ионов свинца Pb^{2+} с радиусом 0,120 нм в кристаллической решетке ионами кадмия Cd^{2+} с радиусом 0,097 нм.

Концентрация селенида кадмия в синтезированных твердых растворах по рентгеновским данным находилась в диапазоне от 2,0 до 20,8 мол. %. Установленное ее максимальное значение достигнуто при содержании соли кадмия в реакционной смеси 0,04 моль/л при следующих концентрациях компонентов системы: $[Pb(CH_3COO)_2] = 0,1$; $[Na_3C_6H_5O_7] = 0,35$; $[NH_4OH] = 0,25$; $[CSeN_2H_4] = 0,05$; $[Na_2SO_3] = 0,05$. Дальнейшее увеличение концентрации $CdCl_2$ в реакторе при указанных условиях сопровождается обеднением твердого раствора по CdSe ~4,5—5,0 мол. % (рис. 4). Это объясняется, вероятно, изменением условий формирования твердого раствора и перераспределением продуктов реакции в направлении образования в системе индивидуальной рентгеноаморфной фазы CdSe. По данным элементного анализа общее содержание селенида кадмия в пленках при этом возрастает, составляя 22,0—36,0 моль %.

Сравнение полученных результатов с высокотемпературной фазовой диаграммой системы PbSe-CdSe [20] свидетельствует о получении во всех случаях значительно пересыщенных по замещающему компоненту твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}Se$, учитывая, что рабочая температура синтеза не превышала 353 К.

В работе было проведено сопоставление результатов расчетов, выполненных с использованием уравнений (4)—(6), и экспериментальных данных рентгеновских исследований пленок. Как видно из рис. 4, наблюдается их хорошее соответствие по содержанию CdSe в составе твердого раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определена область совместного осаждения селенидов свинца и кадмия из водных растворов, содержащих соли свинца, кадмия, селеномочевину, трехзамещенный лимоннокислый натрий, аммиак и сульфит натрия.

2. Проведены комплексные кинетические исследования образования селенидов свинца (II) и кадмия из цитратно-аммиачной смеси, составлены формально-кинетические уравнения образования твердой фазы CdSe и PbSe, позволяющие прогнозировать состав твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ при совместном осаждении селенидов металлов.

3. Рентгеновскими исследованиями и элементным анализом показано, что при совместном осаждении селенидов свинца и кадмия происходит формирование пересыщенных твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ ($0,020 < x < 0,208$). Зависимость содержания CdSe в составе твердого раствора от концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси имеет экстремальный характер при $[CdCl_2] = 0,04$ моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семилетов С. А., Воронина И. П. // ДАН СССР. 1963. Т. 152. № 6. С. 1350.
2. Курбатов Л. Н. // Вопросы оборонной техники. 1995. В. 1—2. С. 3.
3. Буткевич В. Г., Бочков В. Д., Глобус Е. Р. // Прикладная физика. 2001. № 6. С. 66—112.
4. Гамарц Е. М., Крылов В. А. Оптические газоанализаторы для безопасных технологий // Петербург. журн. электроники. 2003. Т. 38. № 1. С. 54.
5. Gardona M., Harbeke G. // Phys. Rev. A. 1965. V. 1237. P. 1467.
6. Метелева Ю. В., Новиков Г. Ф. // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. В. 10. С. 1167.
7. Калинин И. П., Алесковский В. Б., Симашикевич А. В. Эптаксиальные пленки соединений $A^{IV}B^{VI}$. Л.: ЛГУ, 1978. 311 с.
8. Martin, Y. M., Hernandez, Y. L. // Semicond. Sci. Technol. 1996. V. 11. P. 1740.
9. Голубченко Н. В., Иошт М. А., Мошников В. А. // Перспективные материалы. 2005. № 3. С. 31.
10. Томаев В. В., Панов М. Ф. // Физика и химия

стекла. 2006. Т. 32. № 3. С. 511.

11. Семенов В. Н., Овечкина Н. М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 261.

12. Иванов Д. К., Стрельцов В. А., Федотов А. К. и др. // Физика твердого тела. 2005. Т. № 1. С. 416.

13. Ivanov D. K., Streltsov E. A., Fedotov A. K., et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 485. № 1—2. P. 39.

14. Baleva M. I. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. № 43. P. 7959.

15. Perna G., Cappozzi V., Pagliara S., et al. // Thin Solid Films. 2001. V. 387. P. 208.

16. Wu H. Z., Fang X. M., Sales R., et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1999. D 17 (9). P. 1263.

17. Ежовский Ю. К., Михалевич Д. П. // Цветные металлы. 2008. № 3. С. 73-75.

18. Гак В. Ю., Николаенко Д. Ю., Бричкин С. Б. и др. // Физика твердого тела. 2002. Т. 28. № 2. С. 408—410.

19. Mane R. S. // Mat. Chem. Phys. 2000. V. 65. № 1. P. 1.

20. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991. 368 с.

21. Берченко Н. Н., Крекс В. Е., Средин В. Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение А^{IV}В^{VI}. М.: Воениздат, 1982. 208 с.

22. Гамарц А. Е., Мошников В. А., Чеснокова Д. Б. // ФТП. 2006. Т. 40. В. 6. С. 683.

23. Ильин В. А., Петров А. А., Писаревский М. С. // Петербург. журн. электроники. 2001. № 4. С. 93.

24. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 435 с.

25. Маскаева Л. Н., Марков В. Ф., Лошкарева Л. Д. и др. // Изв. РАН. Неорг. материалы. 1997. Т. 33. № 6. С. 665.

26. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Китаев Г. А. // Неорг. материалы. 2000. Т. 36. № 12. С. 1037.

28. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. // Неорг. материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1037.

29. Sharma N. C., Pandya D. K., Sehgal H. K., et al. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 9. P. 1109.

30. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 480 с.

31. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. М.: Химия, 1970. 360 с.

32. Rietveld H. M. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65.

33. Чичагов А. В. Рентгенометрические параметры твердых растворов. М.: Наука, 1982. 171 с.

34. Физико-химические свойства полупроводниковых материалов. Справочник. Под ред. Новоселовой А. В., Лазарева В. В. М.: Наука, 1976. 339 с.

35. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Дивинская, Г. Г. и др. // Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая. 2003. Т. 23. № 3. С. 120.

36. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УРО РАН, 2006. 218 с.

37. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989. 462 с.

38. Маскаева Л. Н., Китаев Г. А., Марков В. Ф. // Тезисы докладов Межрег. научно-техн. конф. "Ультрасупердисперсные порошки, наноструктуры, материалы". Красноярск, 199. С. 89.

39. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

40. Таусон В. Л., Абрамович М. Г. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. Новосибирск: Наука, 1988. 272 с.

41. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1983. 266 с.

42. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Виноградова Т. В. и др. // Ж. Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. № 1. С. 84.

43. Аксельруд Н. В. // ДАН СССР. 1954. Т. 98. № 5. С. 799.

44. Maskaeva L. N., Markov V. F., Voronin V. I., et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 461. P. 325.

Ягодин Семен Иванович — аспирант, Уральский государственный технический университет г. Екатеринбург

Yagodin Semen I. — the post graduate student, Ural State Technical University, Ekaterinburg.

Миронов Михаил Пантелеймонович — начальник института, Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

Mironov Michael P. — chief of the Institute Ural Institute of State Fire Fighting Service at RF Ministry for Emergencies, Ekaterinburg

Маскаева Лариса Николаевна — профессор, Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург; тел.: (343) 3759318; e-mail: mln@ural.ru

Maskaeva Larissa N. — professor, Ural Institute of State Fire Fighting Service at RF Ministry for Emergencies, Ekaterinburg; tel.: (343) 3759318; e-mail: mln@ural.ru

Марков Вячеслав Филиппович — профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии, Уральский государственный технический университет, Екатеринбург; тел.: (343) 3759318; e-mail: markv@mail.ustu.ru

Markov Viacheslav F. — professor, chief of Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ural State Technical University, Ekaterinburg; tel.: (343) 3759318; e-mail: markv@mail.ustu.ru