

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ДИСПРОЗИЕМ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИСТОГО СЕРЕБРА

© 2010 К. В. Бочаров^{1,2}, Е. В. Рабенюк¹, Г. Ф. Новиков^{1,2}, О. В. Овчинников²,
Н. В. Личкова³, Н. А. Тихонина¹, А. Н. Латышев²

¹Институт проблем химической физики РАН, пр-т Н. Н. Семенова 1, 142432 Черноголовка, Россия

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

³Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
ул. Институтская 6, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 17.07.2010 г.

Аннотация. Исследовано влияние легирования хлоридом диспрозия (до концентраций 10^{-1} мас.%) на СВЧ-фотопроводимость, фотолюминесценцию и фотостимулированную вспышку люминесценции (ФСВЛ) плавленых образцов хлорида серебра. Обнаружено, что легирование уже при концентрациях $5 \cdot 10^{-7}$ мас.% приводит к заметному изменению кинетики гибели фотогенерированных электронов (300 К) и спектров люминесценции, а также параметров ФСВЛ (77 К). При концентрациях легирующей добавки $> 10^{-6}$ мас.% наблюдается полоса люминесценции $\lambda_{\max} = 470$ нм. Показано, что эта полоса обусловлена заряженными $[\text{Dy}_{\text{Ag}}^{\bullet\bullet} \cdot V'_{\text{Ag}}]$ или нейтральными $[\text{Dy}_{\text{Ag}}^{\bullet\bullet} \cdot 2V'_{\text{Ag}}]^{\times}$ ассоциатами. Длинноволновое плечо (570 нм) в спектрах люминесценции отнесено к внутрицентровым переходам в ионах Dy^{3+} . Обнаружено влияние легирования образцов на скорость спада высвечиваемой светосуммы ФСВЛ при выдерживании образцов в темноте. Анализ показал, что это влияние обусловлено преобразованием дырочных ловушек в сторону увеличения доли глубоких. Оценена константа скорости реакции захвата электрона в ловушки, образующиеся при введении легирующей добавки: $k_{\text{захв}} = (3\text{—}5) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Предполагается, что ловушками являются ионы диспрозия Dy^{3+} .

Ключевые слова: галогениды серебра, хлорид диспрозия, СВЧ-фотопроводимость, фотолюминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-ковалентные кристаллы галогенидов серебра в силу своих уникальных свойств заняли особое место в разработках широкого спектра элементов оптических систем: для создания на их основе ячеек памяти с оптическим способом считывания информации [1], в качестве элементов пассивных лазерных сред [2], легированные ионами редкоземельных элементов галогениды серебра оказались перспективными для создания нового поколения также активных лазерных сред [3, 4]. Например, перспективным для создания активных лазерных сред оказался AgCl , легированный DyCl_3 . Трехзарядный ион диспрозия имеет поглощение в области 0.9—1 мкм [5] и свечение в средней ИК-области [6, 7].

Для эффективной работы большинства устройств важным оказывается энергетическое распреде-

ление электронных и дырочных ловушек, природа дефектов структуры, положение уровней, создаваемых легированием в запрещенной зоне полупроводника. Эти данные не только характеризуют свойства полупроводника, но и важны для понимания механизма деградации свойств материала в процессе эксплуатации и при хранении [8]. Подходом для получения таких данных может быть изучение кинетики и механизма процессов гибели фотогенерированных носителей тока в данных материалах. При этом могут быть использованы бесконтактные методы СВЧ-фотопроводимости и фотолюминесценции, обладающие высокой чувствительностью к донорно-акцепторным примесям. В данной работе проведено исследование влияния легирования диспрозием в диапазоне концентраций (10^{-1} — $5 \cdot 10^{-7}$ мас. %) на оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов AgCl .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокоочищенный исходный хлорид серебра получали комплексным методом [9], включающим:

- очистку исходного азотнокислого серебра на неорганических сорбентах,
- зонную плавку азотнокислого серебра,
- получение галогенидов серебра осаждением из раствора AgNO_3 соответствующим галоидводородом,
- термообработку галогенидов серебра в атмосфере галоидагентов,
- зонную плавку галогенидов серебра.

Хлорид диспрозия получали из оксидов. Оксид растворяли в хлористоводородной кислоте, добавляли хлорид аммония и вводили в осажденный хлорид серебра. Полученную смесь высушивали под ИК лампой и затем в вакууме, постепенно повышая температуру для удаления хлорида аммония из смеси. Так готовили исходные смеси для разбавления. Уровень концентрации примеси хлорида диспрозия в таких образцах был 1 мас. %. Исходную смесь разбавляли высокоочищенным хлоридом серебра до соответствующей концентрации. Для получения разбавленной смеси гомогенного состава на каждом этапе разбавления через расплав барботировали инертный газ в течении 2—4 часов и закачивали до комнатной температуры в атмосфере инертного газа. Однородность состава полученных кристаллов по длине слитка определяли по данным ДТА с помощью дериватографа Q-1500 D.

Методика СВЧ-фотопроводимости (диапазон частот 9 ГГц, временное разрешение 50—100 нс) основана на регистрации изменений коэффициента отражения электромагнитных волн от резонатора TE_{101} -типа с образцом малого объема, помещенном в пучность электрического поля в центре резонатора, вызываемых воздействием на образец короткого импульса света, и детально описана в [10, 11]. Для возбуждения фотопроводимости использовали азотный лазер ЛГИ-505 (длина волны $\lambda = 337$ нм, длительность импульса $\tau_{\text{имп}} = 8$ нс). Интенсивность света изменяли в экспериментах светофильтрами. Измерения проводили при комнатной температуре.

Спектры стационарной фотолюминесценции измеряли на автоматической спектральной установке [12] в спектральном диапазоне 400—850 нм при температуре 77 К. Для возбуждения фотолюминесценции использовали лампу ДРК-120 с выделенной длиной волны 365 нм и интенсивностью $\sim 10^{15}$ квант·с⁻¹·см⁻². Первичное возбуждение фото-

стимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) проводили светом той же длины волны, который использовался для возбуждения фотолюминесценции. Для измерений спектров ФСВЛ использовали освещение в диапазоне энергий от 0.6 до 2.0 эВ. ФСВЛ регистрировали либо в синезеленой полосе ($\lambda = 490$ нм) либо в диапазоне 450—560 нм при температуре 77 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СВЧ-ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Измерения на резонансной частоте

При включении света фотоотклик сначала резко нарастал, затем после окончания импульса света спадал до нуля. В чистом плавном хлориде серебра спад фотоотклика состоял из двух достаточно различимых экспоненциальных компонент: «быстрой» и «медленной» с временами полуспада $\tau_{1/2} \sim 1$ мкс и 3.5 мкс, соответственно (рис. 1, кривая 1).

Легирование хлорида серебра хлоридом диспрозия существенно изменяло форму, амплитуду и время спада фотоотклика. Для примера на рис. 1 представлен спад фотоотклика для AgCl , легированного диспрозием в концентрации $5 \cdot 10^{-7}$ мас. % (кривая 2). Практически всегда спады фотоотклика в легированных образцах состояли из одной экспоненциальной компоненты. В табл. 1 приведены значения времен $\tau_{1/2}$. Зависимость амплитуды фото-

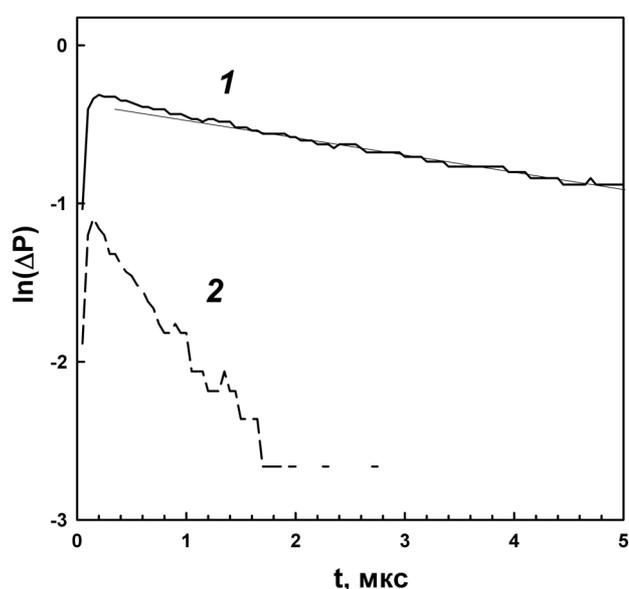


Рис. 1. Спады СВЧ фотопроводимости для плавных образцов AgCl , чистого (1) и легированного DyCl_3 в концентрации $5 \cdot 10^{-7}$ мас. % (2). $I_0 \sim 10^{14}$ квант·см⁻² за импульс

Таблица 1. Времена полуспада и экспоненциальные времена спада¹ в плавленых образцах AgCl в чистом и легированном DyCl₃

№	Образец	Время полуспада $\tau_{1/2}$	Экспоненциальное время спада τ
1	AgCl	1.85 мкс	1 мкс/5 мкс
2	AgCl — 5·10 ⁻⁷ мас.% DyCl ₃	250 нс	200нс/550 нс
3	AgCl — 10 ⁻⁶ мас.% DyCl ₃	250 нс	150 нс
4	AgCl — 10 ⁻⁵ мас.% DyCl ₃	400 нс	800 нс
5	AgCl — 10 ⁻⁴ мас.% DyCl ₃	300 нс	450 нс
6	AgCl — 10 ⁻³ мас.% DyCl ₃	200 нс	300 нс
7	AgCl — 10 ⁻² мас.% DyCl ₃	450 нс	600 нс
8	AgCl — 10 ⁻¹ мас.% DyCl ₃	300 нс	400 нс

отклика от интенсивности падающего света для всех исследуемых образцов была линейна. При этом, характеристическое время не зависело от интенсивности падающего света. Эти данные свидетельствуют о том, что за спад ответственны процессы первого порядка кинетики (характеристические времена экспоненциальных спадов также приведены в табл. 1). В принципе, такими процессами могут быть как первичный захват свободного электрона, так и реакции локализованного электрона, испытавшего повторный перезахват и термическое освобождение из ловушек.

Частотная зависимость фотоотклика

Для того, чтобы выяснить, какой электрон вносит вклад в СВЧ-фотоотклик — свободный (ни разу не захваченный в ловушку) или повторно вышедший из ловушки — анализировали зависимость фотоотклика от частоты СВЧ-генератора в разные моменты времени [11, 13]. Форма зависимостей $\Delta P(f, t)$ менялась при изменении концентрации DyCl₃. Для примера на рис. 2 представлена зависимость фотоотклика от частоты СВЧ-генератора в момент времени 200 нс после начала импульса для нелегированного образца AgCl. Из рисунка видно, что форма частотной зависимости несимметрична, что свидетельствует о вкладе в фотоотклик $\Delta P = \Delta P_Q + \Delta P_{f_0}$ не только изменения нагруженной добротности резонатора, Q_L , но и сдвига резонансной частоты, δf_0 .

Сплошной линией на рис. 2 показан результат приближения экспериментальной зависимости разностью двух функций Лоренца, соответствующих случаю хорошего согласования резонатора с волноводом. Такие расчеты, будучи проведенными для разных моментов времени, позволяют сравнить скорости спадов изменения добротности и сдвига резонансной частоты. Для примера на рис. 3 показан результат такого расчета для чистого AgCl. Чтобы избежать ошибок, вызванных влиянием сдвига резонансной частоты на величину отраженной мощности на резонансной частоте

ΔP , произ. ед.

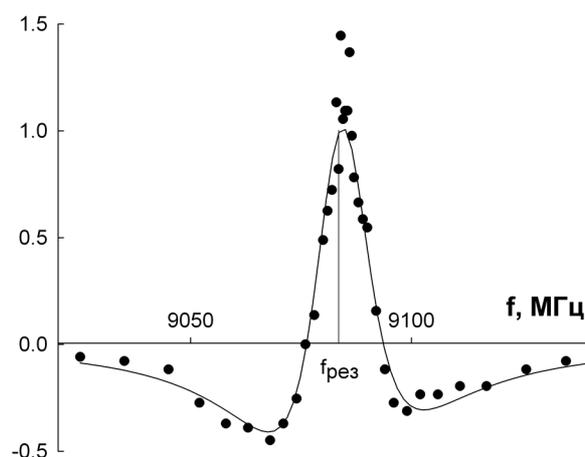


Рис. 2. Зависимость фотоотклика от частоты СВЧ генератора для момента времени 200 нс после начала импульса в плавленом образце AgCl. $I_0 = 7.7 \cdot 10^{13}$ квант·см⁻² за импульс. Резонансная частота $f_{рез} = 9084$ МГц. Сплошная линия — численный расчет

¹ Для образцов AgCl и AgCl 5·10⁻⁷ мас.% DyCl₃ приведены времена спадов «быстрой» и «медленной» компонент.

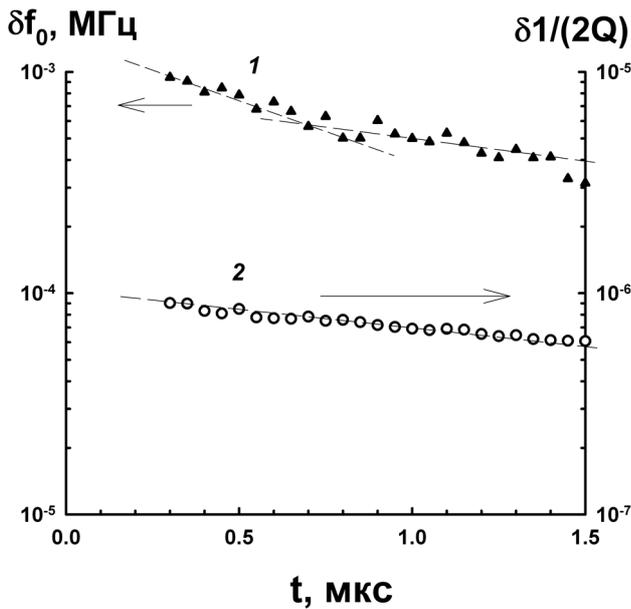


Рис. 3. Спады сдвига резонансной частоты δf_0 (1) и изменения добротности $\delta(1/2Q)$ (2) для поликристаллического AgCl

[14], в качестве характеристики концентрации электронов, вместо ΔP_Q , показана величина $\delta(1/2Q)$. Можно видеть из рис. 3, что скорости спадов δf_0 и $\delta(1/2Q)$ до момента времени $\Delta\tau \sim 750$ нс различаются приблизительно в два раза, а на больших временах практически совпадают. Можно предположить две причины такого различия. Первая — это дополнительный вклад в фотоотклик носителя тока другого знака. Такая ситуация обсуждалась в [15] для СВЧ-фотопроводимости бромида серебра, но не нашла убедительной поддержки.

Вторая, более вероятная версия — отсутствие равновесия по электронам между ловушками и зоной проводимости до момента времени $\Delta\tau$ и установление равновесия при больших временах. Такой вывод следует из соотношения [14]:

$$-\frac{\delta f_0}{f_0} \propto \delta\epsilon' + \frac{(\delta\epsilon'')^2}{\epsilon' + 2}, \quad (1)$$

принимая, что при не сильном возмущении резонатора внешним воздействием мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости, ϵ'' , пропорциональна $\delta(1/2Q)$. Так как в области более 750 нс δf_0 и $\delta(1/2Q)$ спадают с одинаковой скоростью (см. рис. 3), то, согласно (1), за δf_0 ответственно изменение действительной части диэлектрической проницаемости $\delta\epsilon'$. Симбатность изменений сдвига частоты и добротности в этом случае, вероятно, свидетельствует об установившемся равно-

весии по электронам между зоной проводимости и ловушками ко времени 750 нс [15].

Аналогичный анализ для легированных образцов показал, что первичный захват свободного электрона наблюдается только при малых концентрациях примеси. При концентрациях больших 10^{-5} мас.% DyCl_3 наблюдаются лишь «вторичные» процессы. Таким образом, быструю компоненту спада следует считать отражением процесса гибели свободного электрона по реакции:



Здесь e^- — свободный электрон, tr — электронная ловушка, e_{tr}^- — захваченный электрон.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Для получения сведений о природе образующихся при легировании дефектов в работе были проведены исследования фотолюминесценции и фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) образцов $\text{AgCl} - \text{DyCl}_3$.

Зависимость формы спектров фотолюминесценции кристаллов AgCl от концентрации DyCl_3

Легирование хлорида серебра, уже начиная с минимальных концентраций хлорида диспрозия, изменяло спектр фотолюминесценции. Но значительные изменения происходили, начиная с концентрации 10^{-4} мас.% DyCl_3 и выше. На рис. 4 а—г показаны спектры люминесценции образцов при разных уровнях легирования. В спектре чистого хлорида серебра наблюдалась несимметричная полоса люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 505$ нм (рис. 4 а) и коротковолновая полоса с максимумом менее 425 нм. На рис. 4 б—г приведены спектры люминесценции образцов, легированных диспрозием. Форма спектров зависела от уровня легирования, и это позволило выделить в спектрах повторяющиеся полосы 570 нм, 530 нм, 496 нм, 470 нм. На рис. 4 а—г показаны разложения спектров на полосы гауссовой формы [16]. Согласно литературным данным полосу с $\lambda_{\text{max}} = 496$ нм можно связать с вакансиями серебра [17], а полосу с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм — с йодными центрами [18, 19].

Сразу заметим, что интенсивности этих полос слабо зависели ($\lambda_{\text{max}} = 470$ нм (рис. 5), $\lambda_{\text{max}} = 496$ и 570 нм) или вообще не зависели ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм см. рис. 5) от концентрации вводимого DyCl_3 . Независимость интенсивности «йодной» полосы от уровня легирования вполне соответствует методу приготовления образцов путем разбавления. Коротковолновую полосу в чистом хлориде серебра

с $\lambda_{\max} < 425$ нм, вероятно, следует отнести к собственной люминесценции. В спектрах легированных образцов эта полоса не проявляется.

Полосу с $\lambda_{\max} = 570$ нм, по-видимому, можно интерпретировать как проявление излучательного внутрицентрового перехода в ионе диспрозия. Для иона Dy^{3+} наблюдали свечение с максимумами в области 490—502, 550 нм в различных кристаллических матрицах (что соответствует переходу между термами ${}^4F_{9/2}$ и ${}^6H_{15/2}$) [7, 20]. Известно, что влияние кристаллического поля основы на переходы $5d-4f$ достаточно сильное [7], величина энергетического зазора между уровнями $5d$ и $4f$

может изменяться в зависимости от матрицы. Кроме того, может изменяться вероятность излучательного перехода под влиянием поля кристаллической решетки: могут возникать либо сниматься запреты на тот или иной переход. Можно предположить, что полоса $\lambda_{\max} = 570$ нм обусловлена излучательными переходами между уровнями $5d$ и $4f$ иона диспрозия, возможно, близкими к ${}^4F_{9/2}$ и ${}^6H_{15/2}$ (являющимися верхним и нижним энергетическими уровнями, соответственно), для которых в матрице хлорида серебра имеется сравнительно высокая вероятность излучательной релаксации возбуждения. Сравнительно большая (0.25 эВ) энергетиче-

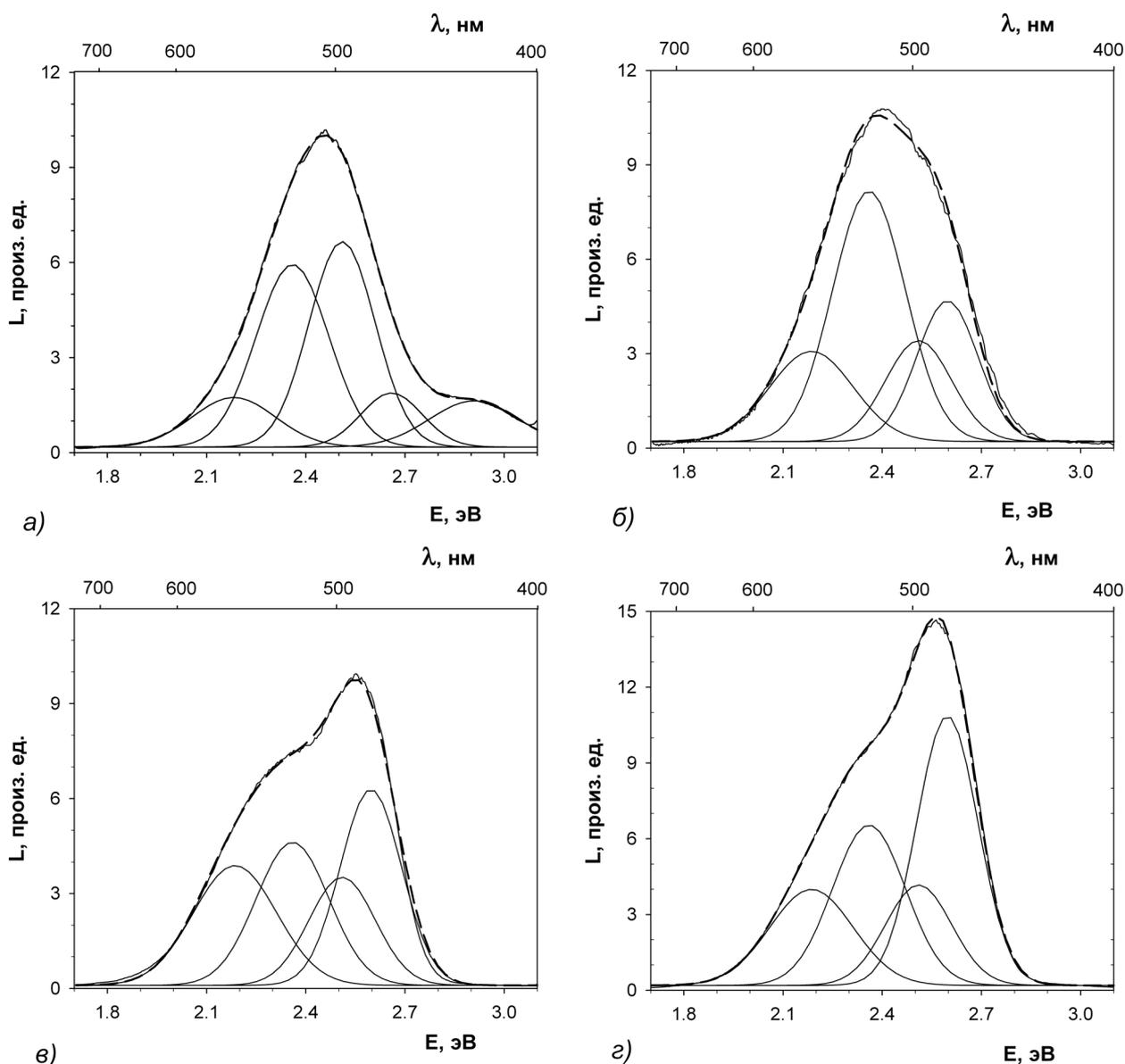


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции и разложение спектров на полосы гауссовой формы: чистого $AgCl$ (а) и легированного различными концентрациями $DyCl_3$ (б—д). Концентрации $DyCl_3$, мас. %: б — $5 \cdot 10^{-7}$, в — 10^{-4} , д — 10^{-2} . Длина волны возбуждения фотолюминесценции 365 нм, интенсивность $\sim 10^{15}$ квант \cdot с $^{-1}$ см $^{-2}$

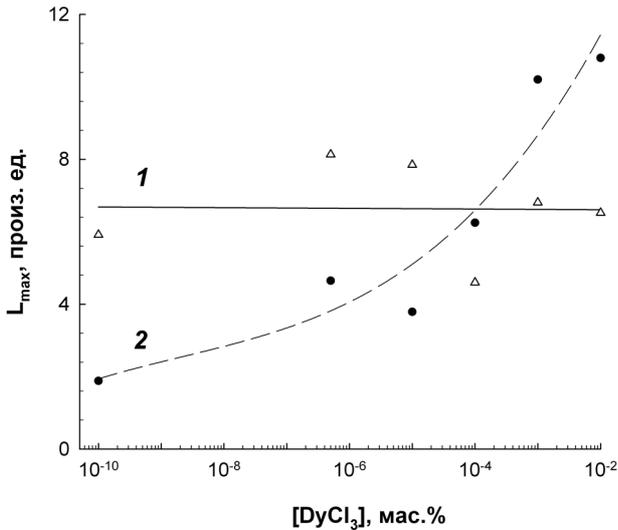
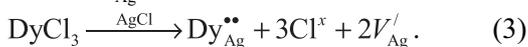


Рис. 5. Зависимость амплитуды максимума пика люминесценции с $\lambda_{\max} = 530$ нм (1) и $\lambda_{\max} = 470$ нм (2) от концентрации легирующей добавки

ская полуширина полосы $\lambda_{\max} = 570$ нм может быть связана с неодинаковым окружением ионов диспрозия, распределенных по объему исследуемого образца. Причиной этого мог послужить тот факт, что использованные образцы являлись плавленными, и кристаллиты, составляющие образец, в таком случае ориентированы друг относительно друга произвольным образом. При таких условиях следует ожидать, что влияние окружения на ионы Dy^{3+} в разных областях матрицы основы будет различным. То есть, происходит усиление квазистатического уширения спектральных линий по сравнению со случаем строго упорядоченной кристаллической решетки. Предположению о природе свечения с $\lambda_{\max} = 570$ нм вполне соответствует наблюдаемое небольшое увеличение интенсивности полосы с ростом уровня легирования.

Полоса с $\lambda_{\max} = 470$ нм, по-видимому, связана с образующимися ассоциатами вакансий серебра и ионов диспрозия. Предположительный механизм образования ассоциатов следующий. Замещение иона Ag^+ ионом Dy^{3+} в решетке $AgCl$ приводит к образованию дефекта $Dy_{Ag}^{..}$. Поскольку кристалл должен быть электронейтральным, для компенсации положительного заряда данного дефекта образуются две вакансии серебра, имеющие отрицательный заряд (V_{Ag}^{\prime}):



Чем выше концентрация легирующей добавки, тем больше вероятность, что дефекты $Dy_{Ag}^{..}$ и V_{Ag}^{\prime} окажутся близко расположенными, благодаря чему

образуются их ассоциаты — либо заряженные вида $[Dy_{Ag}^{..} \cdot V_{Ag}^{\prime}]^{\times}$; либо нейтральные вида $[Dy_{Ag}^{..} \cdot 2V_{Ag}^{\prime}]^{\times}$. В литературе имеются данные экспериментов, подтверждающих образование подобных ассоциатов в хлориде серебра при введении в его объем ионов Cd^{2+} [21]. Сделанному предположению соответствует рост интенсивности полосы с $\lambda_{\max} = 470$ нм с увеличением уровня легирования (рис. 5).

Зависимость ФСВЛ от концентрации вводимой примеси $DyCl_3$ и времени выдерживания образцов в темноте

Спектры стимуляции фотостимулированной вспышки люминесценции имели максимум возбуждения при 1.8—1.9 эВ как для амплитуды светосуммы ФСВЛ, так и для полной светосуммы. Во вставке рис. 6 для примера приведены спектры стимуляции ФСВЛ исходного $AgCl$ (кривая 1) и легированного Dy^{3+} в концентрациях 10^{-5} (кривая 2) и 10^{-4} мас. % (кривая 3) для полной высвеченной светосуммы. На основном рис. 6 приведено отношение полной светосуммы S , при энергии стимуляции 1.8 эВ, $S(1.8)$, к светосумме при 1.3 эВ, $S(1.3)$, в зависимости от концентрации добавки (такой же вид имели зависимости отношения полной светосуммы при энергии стимуляции 1.8 эВ к светосумме при 1.4—1.7 эВ). Видно, что при увеличении концентрации диспрозия происходит постепенное уменьшение количества электронных ловушек с энергией возбуждения 1.3 эВ (то же относится к ловушкам с энергиями 1.4—1.7 эВ).

Выдерживание образцов в темноте уменьшало светосумму ФСВЛ, S . На рис. 7 показаны зависи-

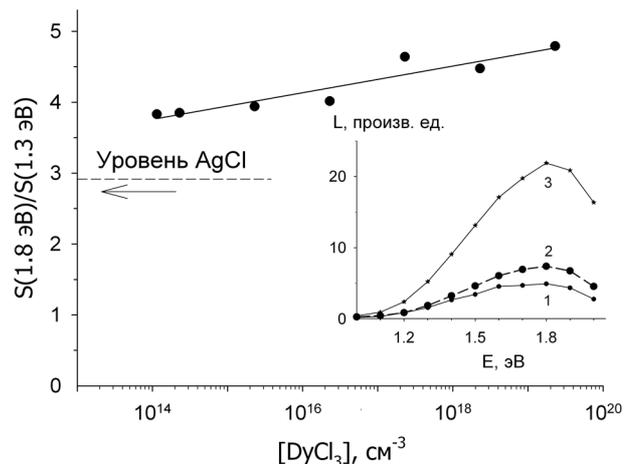


Рис. 6. Зависимость отношения светосумм ФСВЛ $S(1.8)/S(1.3)$ от концентрации легирующей добавки. Во вставке показаны спектры полной светосуммы ФСВЛ для чистого $AgCl$ (1) и легированного $DyCl_3$ в концентрациях 10^{-5} (2) и 10^{-4} (3) мас. %

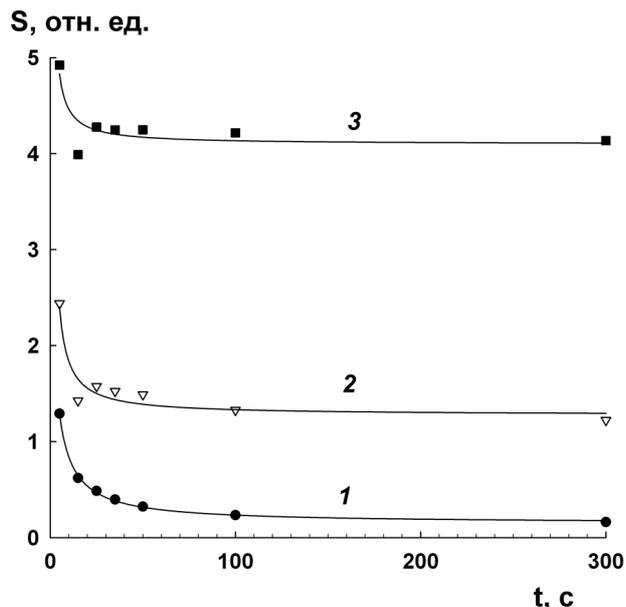


Рис. 7. Зависимость полной светосумм ФСВЛ при возбуждении светом с $E=1.8$ эВ от времени темнового интервала для чистого AgCl (1) и легированного $DyCl_3$ в концентрациях 10^{-5} (2) и 10^{-4} (3) мас.%

мости полной светосумм ФСВЛ при энергии стимуляции $E=1.8$ эВ от времени темнового интервала для чистого AgCl и легированного $DyCl_3$ в концентрациях 10^{-5} и 10^{-4} мас.%. Из рисунка видно, что скорость спада S в темноте в легированных образцах была более чем в 10 раз меньше, чем в нелегированном. Темновые изменения могут происходить в результате того, что один из зарядов локализован в мелких ловушках. Оценка показывает, что глубина этих ловушек должна быть не больше 0.23 эВ. В литературе нет указаний на присутствие в значительном количестве таких мелких электронных ловушек в хлориде серебра. Можно было бы предположить что такие ловушки создаются серебряными кластерами, формирующимися в процессе экспозиции светом [22]. Однако в [22] формирование таких кластеров происходило при значительных экспозициях, больших $4 \cdot 10^6$ эрг/см², что не соответствовало условиям наших экспериментов. С другой стороны, величины глубин ловушки меньше 0.23 эВ обнаруживались другими авторами для дырок [1, 23]. Поэтому естественно связать темновые изменения с термическим освобождением дырок из ловушек [1].

Неожиданным является зарегистрированное увеличение времени спада в легированных образцах по сравнению с чистым. Действительно, в работе [1] наблюдался противоположный эффект:

при легировании йодом время спада уменьшалось. Это связывалось с тем, что при легировании йодом возникали мелкие дырочные ловушки. Однако концентрации вводимых примесей в этой работе были на 2 порядка больше чем в нашем случае ($\sim 10^{21}$ см⁻³). Такая концентрация действительно могла конкурировать со старыми ловушками в исходном хлориде серебра. В нашем случае конкуренция между ловушками возможна только в области больших концентраций легирующей примеси. При более низких концентрациях единственным возможным вариантом может быть процесс преобразования «старых» дырочных ловушек в «новые» с глубиной более 0.23 эВ.

Существенные изменения в скорости спадов (с учетом точности измерений) начинаются с концентрации 10^{-2} мас.% $DyCl_3$ (рис. 7). При этом, в легированных образцах возникают существенные изменения концентрации ассоциатов ионов диспрозия и серебряных вакансий, которые могут служить глубокими дырочными ловушками. Учитывая, что примесь йода присутствует в исследованных кристаллах в концентрации 0.5—1 мас.% (это следует из положения максимума люминесценции чистого хлорида серебра) [19], новые ловушки-ассоциаты могут составить конкуренцию йодным мелким дырочным ловушкам. Захваченная на такой центр дырка во время темновой паузы не сможет освободиться и прорекомбинировать с электроном, локализованным на глубокой электронной ловушке. В результате скорость темнового спада должна уменьшиться.

На рис. 8 приведен спектр ФСВЛ образца AgCl 10^{-2} мас.% $DyCl_3$ в диапазоне от 450 до 560 нм при энергии возбуждения в максимуме (1.8 эВ) (кривая 2). В отличие от ФСВЛ, спектр люминесценции данного образца (рис. 8, кривая 1) имеет как пик при $\lambda_{\max} = 485\text{—}490$ нм, так и плечо в области при $\lambda = 520\text{—}530$ нм. Таким образом, в полосе с максимумом при 485 нм (неразложенный спектр) наблюдается вспышка люминесценции, то есть, свечение в этой области носит рекомбинационный характер. В области же, где кривая 1 имеет плечо, вспышка отсутствует. Этот факт указывает на то, что здесь люминесценция является внутрицентральной.

Преобразование дефектов при легировании

Результаты исследования люминесценции и ФСВЛ указывают на имеющий место процесс преобразования дефектов в хлориде серебра при легировании диспрозием. Естественно ожидать, что

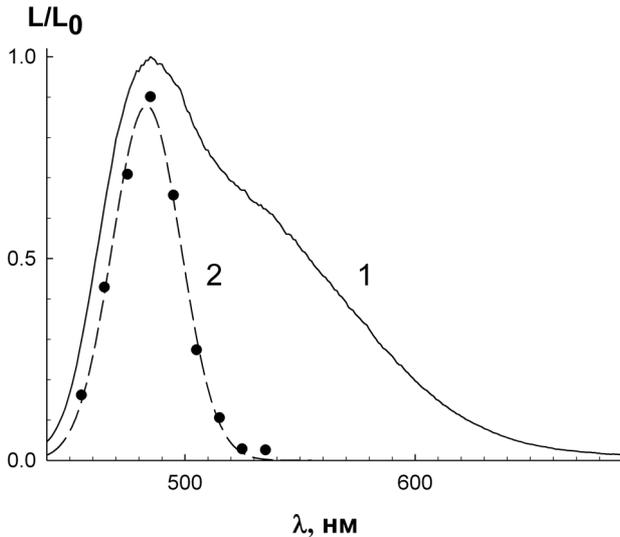
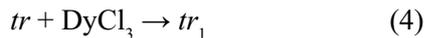


Рис. 8. Спектры фотолуминесценции (1) и ФСВЛ, снятый на фиксированных длинах волн в диапазоне от 450 до 560 нм при энергии возбуждения 1.8 эВ (2) для образца AgCl 10⁻² мас.% DyCl₃

преобразование дефектов должно приводить к изменению распределения электронных и дырочных ловушек по энергиям и сечениям захвата. В то же время, проявление отдельных компонент в спадах СВЧ фотопроводимости явно свидетельствует о том, что распределение дефектов имеет дискретный характер. Для одного из типов дефектов преобразование «старых» электронных ловушек, содержащихся в исходном хлориде серебра, в «новые» можно записать:



(здесь tr_1 — новая ловушка). Уменьшение времени жизни свободного электрона (рис. 1 и рис. 3) при легировании свидетельствует об увеличении скорости захвата электрона в результате преобразования ловушек. По влиянию легирования на время жизни свободного электрона можно определить константу скорости захвата электрона на центры, образующиеся при легировании в хлориде серебра:

$$k_{\text{захв.}} = \frac{\Delta(1/\tau)}{\Delta(A)} \approx (3-5) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \quad (5)$$

(использованы данные для чистого AgCl и AgCl, легированного DyCl₃ в концентрации 5·10⁻⁷ мас.%).

Для того, чтобы выяснить природу центров захвата электронов, образующихся при легировании, заметим следующее. Трудно себе представить высокую вероятность формирования ассоциатов при низких уровнях легирования. В то же время уже при концентрациях меньше 10⁻⁶ мас.% наблюдается влияние легирования на время жизни свободного

электрона. Поэтому естественно предположить, что при низких уровнях легирования захват осуществляется на ионы диспрозия в узлах решетки, не связанные в ассоциаты. Этому предположению соответствует величина полученной константы скорости, которая оказалась близкой к константе скорости реакции захвата электрона на трехзарядном ионе In³⁺ в монокристаллическом AgBr, оцененной в [24].

Авторы выражают благодарность М.В. Гапановичу за помощь в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вострикова Ю.В., Клюев В.Г. // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 3. С. 277—281.
2. Личкова Н.В., Загороднев В.Н., Бутвина Л.Н. и др. // Квант. Электроника. 2009. Т. 39. № 3. С. 283.
3. Nagli L., Gayer O. and Katzir A. // Opt. Lett. 2005. V. 30. P. 1831.
4. Shafir I., Nagli L. and Katzir A. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. № 23. P. 1907.
5. Seki Y., Furukawa Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 529—530.
6. Каминский А.А., Курбанов К., Уварова Т.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. С. 1049.
7. Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 121 с.
8. Грибковский В.П. Полупроводниковые лазеры. Учеб. пособие по спец. «Радиофизика и электроника». Мн.: Университетское. 1988. 304 с.
9. Личкова Н.В., Загороднев В.Н. // Высокочистые вещества. 1991. № 3. С. 19—38.
10. Метелева Ю.В., Новиков Г.Ф. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 10. С. 1167.
11. Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Рабенек Е.В. // ПТЭ. 2010. № 2. С. 83.
12. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С. // ЖНиПФ. 2003. Т. 48. № 5. С. 47.
13. Рабенек Е.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф., Один И.Н. // ФТП. 2009. Т. 43. № 7. С. 878.
14. Deri R.J., Spoonhower J.P. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 4. P. 2821—2827.
15. Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф., Моисеева Л.С., Любовский М.Р., Алфимов М.В. // ЖНиПФ. 1990. Т. 35. № 2. С. 134.
16. Матвеев А.Н. Оптика. М.: Высшая школа, 1985. 351 с.
17. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого изображения. М.: Наука, 1972. 399 с.
18. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 404 с.
19. Белоус В.М., Чибисов К.В. // ДАН СССР. 1969. Т. 187. № 3. С. 593—596.
20. Феофилов П.П. // Изв. АН СССР, сер. физич. 1962. Т. 26. С. 435.

21. *Шapiro Б.И.* Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС. 2000. 288 с.

22. *Рабенок Е.В., Голованов Б.И., Новиков Г.Ф.* // Журн. Научн.и прикл. Фотогр. 2003. Т. 48. № 4. С. 22—26.

23. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С.* // Жур. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. № 2. С. 223—226.

24. *Deri R.J., Spoonhower J.P.* // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. № 1. P. 65—67.

Бочаров Константин Викторович — с.н.с., Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН); тел.: (496) 5221842, e-mail: kostya55b@rambler.ru

Рабенок Евгения Витальевна — с.н.с., Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН); тел.: (496) 5221842, e-mail: rabenok@icp.ac.ru

Новиков Геннадий Федорович — зав. лаб., Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН); тел.: (496) 5221842; e-mail: ngf@icp.ac.ru

Овчинников Олег Владимирович — зав. каф., Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780; e-mail: ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Личкова Нинель Васильевна — зав. лаб., Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН; тел.: (496) 5244185; e-mail: lichkova@iptm-hpm.ac.ru

Тихонина Наталья Александровна — инженер-исследователь, Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН); тел.: (496) 5221842; e-mail: ngf@icp.ac.ru

Латышев Анатолий Николаевич — проф., Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780; e-mail: anlat@rambler.ru

Bocharov Konstantin — Institute of problems of chemical physics of Russian academy of science; tel.: (496) 5221842, e-mail: kostya55b@rambler.ru

Rabenok Evgeniya — Institute of problems of chemical physics of Russian academy of science; tel.: (496) 5221842, e-mail: rabenok@icp.ac.ru

Novikov Gennady — Institute of problems of chemical physics of Russian academy of science; tel.: (496) 5221842; e-mail: ngf@icp.ac.ru

Ovchinnikov Oleg — Voronezh State University, head of department; e-mail: ovchinnikov_o_v@rambler.ru, tel.: (4732) 208780

Lichkova Ninel — Institute of microelectronics technology and high purity materials of Russian academy of science; tel.: (496) 5244185; e-mail: lichkova@iptm-hpm.ac.ru

Tikhonina Nataliya — Institute of problems of chemical physics of Russian academy of science; e-mail: ngf@icp.ac.ru

Latyshev Anatoly — Voronezh State University, professor; tel.: (4732) 208780; e-mail: anlat@rambler.ru

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ

© 2010 И. В. Зарапина, Н. В. Шель, Е. Ю. Копылова, В. И. Вигдорович

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

Поступила в редакцию: 12.04.2010 г.

Аннотация. Изучена диффузия водорода через стальную мембрану (Ст3) из этиленгликолевых растворов HCl (0,01—0,99 моль/л), содержащих 0,1, 2 и 10 масс. % воды в присутствии стимуляторов наводороживания (гидроарсенат натрия и пиридин). Результаты интерпретированы с учетом степени заполнения поверхности двумя формами адсорбированного водорода: надповерхностной $H^r_{\text{адс}}$ и подповерхностной $H^s_{\text{адс}}$.

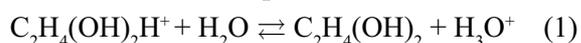
Ключевые слова: сталь, мембрана, этиленгликоль, вода, ионы водорода, гидроарсенат натрия, пиридин, диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы теории и практики наводороживания металлов широко изучаются в нашей стране и за рубежом. Но многие аспекты этой проблемы в настоящее время только обозначены. Вместе с тем, наводороживание металлов, вызывая их специфическую хрупкость и широкую потерю механических характеристик, приводит к огромным материальным потерям, экономическим затратам и экологическим проблемам.

Многочисленные работы по изучению водородопроницаемости проводились преимущественно в водных растворах электролитов и частично обобщены в [1, 2]. Однако исследования в подобных условиях не позволяют выявить влияние природы растворителя, в полной мере учесть закономерности и условия латеральной диффузии атомов водорода, определяемые различной природой адсорбированных частиц системы, и, прежде всего, молекул растворителя. Напротив, при изменении соотношения компонентов смешанного сольвента такая возможность появляется.

Ранее в работах [3—5] изучено влияние ряда факторов на кинетику реакции выделения водорода (РВВ) на железе в этиленгликолевых и водно-этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой. Использование смешанного растворителя за счет основных свойств воды по отношению к этиленгликолю посредством взаимодействия



позволило целенаправленно менять природу доноров протонов (объемная сольватация), с учетом, по крайней мере, трех вариантов: разряд $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{H}^+$ ($C_{\text{воды}}$ до 0,1 масс. %); параллельный разряд $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{H}^+$ и H_3O^+ ($C_{\text{воды}}$ — 0,2...5,0 масс. %); разряд H_3O^+ ($C_{\text{воды}}$ — 10 и более масс. %).

Влияние природы поверхностной сольватации также регулировалось составом растворителя: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_{2,\text{адс}}$ (содержание воды в объеме жидкой фазы до 0,1 масс. %); соадсорбция $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_{2,\text{адс}}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ (содержание воды в объеме жидкой фазы 2 и 10 масс. %); адсорбция только H_2O (содержание воды в объеме жидкой фазы больше или равно 50 масс. %).

Одновременно было изучено влияние на кинетику и механизм реакции выделения водорода ряда стимуляторов наводороживания, в частности, гидроарсената натрия [6] и пиридина [7].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния состава смешанного этиленгликоль-водного растворителя и природы стимуляторов наводороживания на диффузию водорода через стальную мембрану из кислых хлоридных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов использовался этиленгликоль квалификации «ч.д.а.». Смешанные водно-этиленгликолевые растворители получено введением в условно безводный (у.б) этиленгликоль рассчитанного количества бидистиллята с после-

дующим насыщением их сухим хлороводородом. Содержание HCl контролировали титрованием щелочью предварительно разбавленных водой проб в присутствии фенолфталеина.

Использованы растворы состава x М HCl + $(1-x)$ М LiCl, где x : 0,01—0,99 моль/л. Хлорид лития перед использованием предварительно высушивали при 110 ± 5 °С в воздушном термостате. В качестве стимуляторов наводороживания использовали гидроарсенат натрия ($C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 0,5\text{—}10$ ммоль/л) и пиридин ($C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} = 0,5\text{—}10$ ммоль/л) классификации «х.ч.» без дополнительной очистки.

Диффузию водорода через вертикальную мембрану из стали (Ст3) площадью $3,63$ см² и толщиной 300 мкм изучали по методике [8] в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, выполненной из стекла «Пирекс». В поляризационную часть ячейки вводили рабочий раствор, а в диффузионную — точно фиксированный объем перманганата калия. Продолжительность экспериментов, проводимых при потенциале коррозии 2—8 часа (комнатная температура).

СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННЫХ СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ В РАСТВОРЕ

Гидроарсенат-ионы. Гидроарсенат — ионы при наличии достаточной исходной концентрации C_{H^+} протонируется по реакциям:



Для водных сред в изотермических условиях (25 °С) выражения $C_{\text{H}^+} \times C_{\text{HAsO}_4^{2-}} / C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$ и $C_{\text{H}^+} \times C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} / C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ равны соответственно $1,05 \times 10^{-7}$ и $5,98 \times 10^{-3}$ [9]. Таким образом, в растворе одновременно могут присутствовать два вида мышьяксо-держащих частиц (МСЧ), различающихся, возможно, по адсорбционной способности, стимулированию диффузии водорода в металл, воздействию на кинетику восстановления ионов водорода в различной сольватной форме и скорости собственного восстановления на катоде в качестве доноров протонов.

Учитывая равновесия реакций (2) и (3) и материальный баланс по мышьяку с учетом электро-нейтральности, имеем [9]:

$$\left(C_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{HA}}^0 \cdot C_{\text{H}^+} - K_w \right) \cdot \left[C_{\text{H}^+}^2 + K_a^I (C_{\text{H}^+} + K_a^{II}) \right] + C_1 \cdot C_{\text{H}^+} + 2C_{\text{H}^+} \cdot K_a^{II} = 0 \quad (4)$$

где $C_1 = C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} + C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} + C_{\text{HAsO}_4^{2-}}$, K_a^I и K_a^{II} — кон-

станты кислотности мышьяковой кислоты по первой и второй ступени электролитической диссоциации. Используя (4), при известных для водных сред K_a^I и K_a^{II} [10] нетрудно рассчитать распределительные диаграммы всех частиц в зависимости от исходных концентраций $C_{\text{H}^+}^0$ и $C_{\text{HAsO}_4^{2-}}^0$ [6, 10].

Согласно таким диаграммам (рис. 1), при минимальной исходной концентрации HAsO_4^{2-} ($0,5$ мМ) и $C_{\text{H}^+}^0 \leq 1$ мМ основной мышьяксо-держащей частицей в растворе является H_2AsO_4^- (рис. 1а). Примерно, на порядок ниже $C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ и исчезающе мала $C_{\text{HAsO}_4^{2-}}$. С ростом $C_{\text{H}^+}^0$ до 10 мМ содержание мышьяковой кислоты быстро возрастает, а

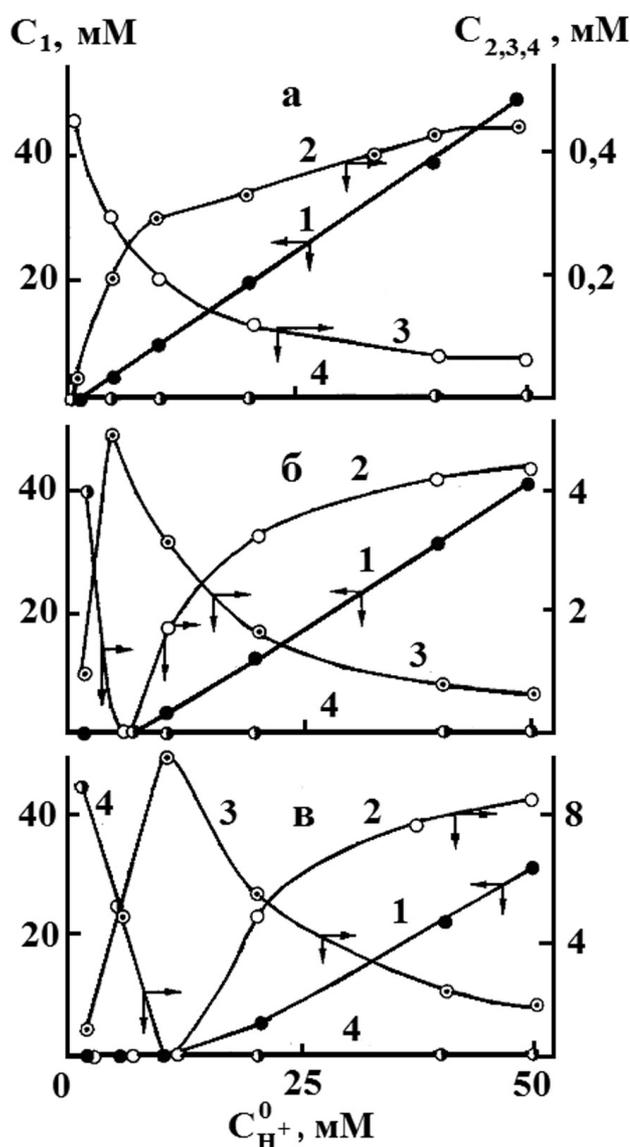


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации ионов водорода (1), H_3AsO_4 (2), H_2AsO_4^- (3), HAsO_4^{2-} (4) от исходной концентрации H_3O^+ в растворе одноосновной сильной кислоты. ΣAs , ммоль/л: а — 0,5; б — 5; в — 10

гидроарсенат-иона, напротив, снижается. Равенство $C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ и $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$ достигается при C_{H^+} , равной 7 мМ ($C_{\text{HAsO}_4^{2-}}$ близка к нулю).

Десятикратное повышение содержания гидроарсената натрия заметно меняет картину (рис. 1б): начиная с $C_{\text{H}^+} > 5$ мМ, зависимость $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$ от C_{H^+} существенно проявляется, а функция $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} = f(C_{\text{H}^+})$ проходит через максимум (5 мМ HCl). До $C_{\text{H}^+} \leq 1$ мМ анион HAsO_4^{2-} остается основной мышьяксодержащей частицей. Концентрации H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} равны между собой при $C_{\text{H}^+} \approx 1,5$ мМ, когда $C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ много меньше содержания заряженных форм мышьяксодержащих частиц. Последующий рост исходной концентрации HAsO_4^{2-} вдвое качественно не изменяет характера зависимости в координатах $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$, C_{H^+} (номер указывает на то, что речь идет об исходном содержании частиц) (рис. 1в).

В этиленгликолевых растворах соответствующие константы кислотности K_a^I и K_a^{II} неизвестны. Ситуация усугубляется тем, что в нивелирующих растворителях, каким является $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, сила незаряженных кислот линейно зависит от $1/\epsilon$ [11]. Так как диэлектрическая проницаемость спирта $\epsilon = 37,7$ [12], то при переходе от воды к этиленгликолю K_a^I , вероятно, снижается на полтора — два порядка. Вместе с тем, K_a^I катионных кислот (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) практически не зависит от природы спирта и величины его ϵ [11]. Таким образом, в этиленгликоле K_a^I и K_a^{II} должны сближаться по сравнению с водой, протонирование H_2AsO_4^- усиливаться, а мышьяк, очевидно, в большей мере находится в виде H_3AsO_4 . Это тем более вероятно, что кислотные свойства этиленгликоля выражены слабее, чем воды [2].

Ионы пиридиния. Закономерности адсорбции $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в кислых средах на ртути и, в меньшей мере, на железе обобщены в обзоре [13]. Там же рассмотрено влияние $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ на кинетические параметры парциальных электродных реакций при коррозии Fe. Адсорбция пиридина на Hg происходит преимущественно на отрицательно заряженной поверхности в виде катионов пиридиния, образующихся в результате его протонирования:



Отношение $C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+} / C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}$ порядка 10^4 [11]. Это вытекает из следующих соображений. В водных растворах pK_a пиридина (20 °C) равен 5,23 [14], и действительно зависимость:

$$1/K_a = [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] / [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] [\text{H}^+], \quad (6)$$

откуда

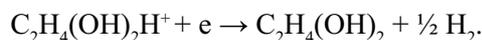
$$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] / [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] = 1,7 \times 10^5 [\text{H}^+] \quad (7)$$

и в присутствии C_{H^+} в пределах $1,0—10^{-2}$ моль/л отношение концентрации ионов пиридиния к непротонированной молекулярной форме пиридина составляет $1,7 \times 10^5—1,7 \times 10^3$. Следовательно, в них $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ практически отсутствует.

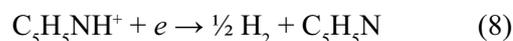
Однако при переходе от водных к этиленгликолевым растворам картина может существенно измениться в связи с влиянием природы растворителя на основность пиридина. В частности, для реакции (1) величина константы равновесия:

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}]$$

равна 3,2 (20 °C, [14]). Данные по pK_a пиридина в этиленгликолевых и этиленгликоль — водных средах в литературе отсутствуют. В связи с этим K_a оценивали из величин предельных токов реакции:



Исходили из следующих соображений и допущений. Предварительно было экспериментально показано, что предельный катодный ток $i_{\text{пред}}$ реакции разряда ионов гликоля, характеризующихся аномальной подвижностью [2, 15] за счет эстафетного механизма передачи протона, имеет диффузионную природу. Постулировано, что аномальная подвижность громоздкого иона пиридиния отсутствует, и вкладом реакции:



в этой области потенциалов в $i_{\text{пред}}$ можно пренебречь. Тогда величина $i_{\text{пред, H}^+}$ пропорциональна $C_{\text{H}^+}^{\text{равн}}$, в присутствии пиридина снижается в результате (5). Одновременно, при введении в раствор пиридина, из реакции (5) следует:

$$C_{\text{H}^+}^{\text{равн}} = C_{\text{H}^+}^{\text{исх}} \times i_{\text{пред}} / i_{\text{пред}}^0.$$

$$C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}^{\text{равн}} = C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}^{\text{исх}} - C_{\text{H}^+}^{\text{исх}} \times (1 - i_{\text{пред}} / i_{\text{пред}}^0).$$

Подставляя соответствующие величины в (6), можно получить pK_a . Статистическая обработка экспериментальных данных, частично в качестве примера приведенных на рис. 2, по методике малых выборок [16] с доверительной вероятностью $\alpha = 0,95$ и τ_α по Стьюденту 2,365 привела к $pK_a = 2,67 \pm 0,05$ для условно безводных (у. б.) сред.

Из (7) следует, что в 1,0 М и близким к ним растворам HCl в у. б. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ пиридин протонирован практически нацело, в 0,1 и 0,01 М средах доля протонированной формы составляет соответственно 98 и 82 %.

Для оценки корректности методики была предпринята попытка получить pK_a пиридина в кислых

хлоридных средах для сопоставления с литературными данными. Полученная величина pK_a в 10^{-3} и 5×10^{-3} молярных растворах HCl (состав электролита x M HCl + $(1 - x)$ M LiCl) равна $2,78 \pm 0,05$, что несколько ниже, чем приводимая в [14]. Но тем не менее, и в этом случае равновесие (8) нацело сдвинуто вправо.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Растворы, содержащие гидроарсенат-ионы.

В условно безводных этиленгликолевых растворах (до 0,1 масс. %) характер зависимости $i_H = f(C_{H^+})$ представлен на рис. 3. На кривой 1 рост исходной концентрации ионов водорода ($C_{H^+}^0$) от точки А к В вызывает резкое повышение величины i_H . Равновесные концентрации $C_{H^+}^A$ и $C_{H^+}^B$ равны соответственно $\approx 10^{-5}$ и $\approx 10^{-4}$ ммоль/л. Последующий рост $C_{H^+}^0$ вдвое приводит к появлению минимума на зависимости $i_H = f(C_{H^+}^0)$. Дальнейшее увеличение $C_{H^+}^0$ при преобладающей (среди МСЧ) и практически постоянной $C_{H_3AsO_4}$ вызывает увеличение i_H .

Для 0,5 ммоль/л Na_2HAsO_4 зависимость $i_H = f(C_{H^+}^0)$ имеет качественно тот же вид (рис. 3, кривая 2).

Связь величины i_H с $C_{HAsO_4^{2-}}^0$ при $C_{H^+}^0 = const$ носит сложный характер и определяется, при прочих равных условиях, соотношением $C_{H^+}^0 / C_{HAsO_4^{2-}}^0$ (рис. 4). В растворах с C_{HCl}^0 , равной 0,05 mM ($C_{H^+}^0 \gg C_{HAsO_4^{2-}}^0$) при продолжительности эксперимента $t \leq 4$ часов, наблюдается максимум (рис. 4, кривая 1).

Увеличение продолжительности эксперимента до 8 часов смещает максимум на зависимости $i_H = f(C_{HAsO_4^{2-}}^0)$ в область существенно меньших величин $C_{HAsO_4^{2-}}^0$.

При введении 2 масс. % воды в этиленгликолевые растворы HCl, зависимость $i_H = f(C_{HAsO_4^{2-}}^0)$ при $C_{H^+}^0 = const$ также проходит через максимум.

Увеличение концентрации воды до 10 масс. % H_2O приводит к более сложной зависимости потока твердофазной диффузии от концентрации кислоты при различной начальной концентрации $HAsO_4^{2-}$ (рис. 5). Рост концентрации $C_{H^+}^0$ до 0,1 моль/л обуславливает значительное увеличение i_H , как в отсутствии гидроарсенат-ионов, так и в присутствии их. Последующее повышение концентрации кислоты в 5 раз приводит к появлению минимума на зависимости $i_H = f(C_{H^+}^0)$. Дальнейший рост $C_{H^+}^0$ вновь облегчает диффузию водорода в металл. Для $C_{HAsO_4^{2-}}^0 = 10$ mM зависимость $i_H = f(C_{H^+}^0)$ имеет аналогичный вид. Отличие заключается лишь в отсутствии минимума в интервале концен-

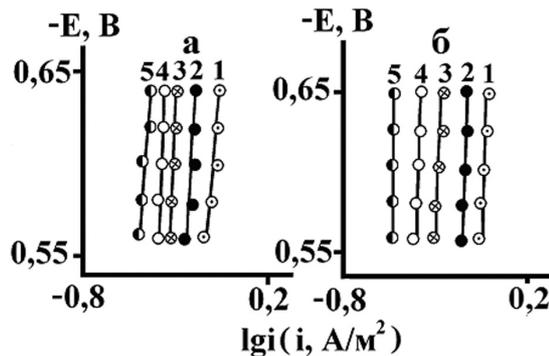


Рис. 2. Зависимость предельных диффузионных токов на железе в этиленгликолевых растворах, содержащих 50 масс.% воды, от концентрации пиридина. Состав электролита: а — 10^{-3} M HCl + 0,999 M LiCl; б — 5×10^{-3} M HCl + 0,995 M LiCl. Комнатная атмосфера, неподвижный электрод. $C_{\text{пиридина}}$, mM: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 3, 4 — 5, 5 — 10

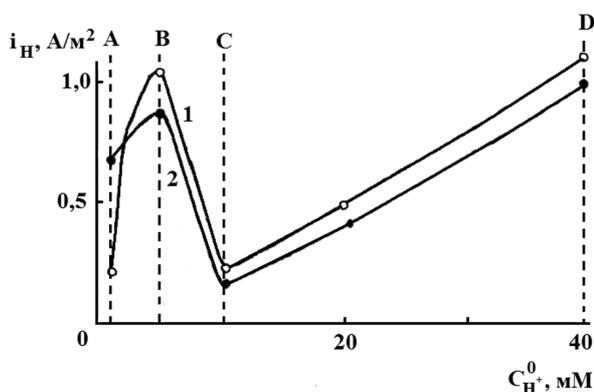


Рис. 3. Влияние исходной концентрации ионов водорода на величину потока диффузии через стальную мембрану из у.б. этиленгликолевых растворов с составом электролита x M HCl + $(1 - x)$ M LiCl + y mM Na_2HAsO_4 . y , ммоль/л: 1 — 10; 2 — 0,5. Водородная атмосфера, комнатная температура

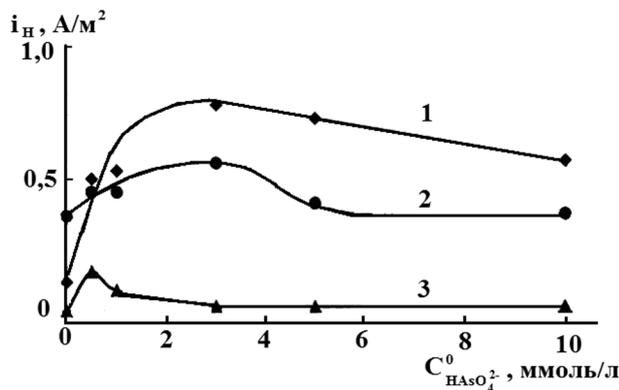


Рис. 4. Влияние исходной концентрации ионов водорода на величину потока диффузии через стальную мембрану из у.б. этиленгликолевых растворов. Состав фонового электролита: 0,05 M HCl + 0,95 M LiCl. Продолжительность опытов, ч: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 8. Водородная атмосфера, комнатная температура

траций HCl 0,05—0,1 моль/л (рис. 5, кривая 3). Возможно, это связано с тем, что преобладающей и постоянной в растворе остается концентрация мышьяковой кислоты, а $C_{\text{HAsO}_4^{2-}}$ и $C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$ незначительны.

Растворы, содержащие пиридин. В условно безводных средах протонированная форма пиридина является выраженным стимулятором наводороживания (рис. 6).

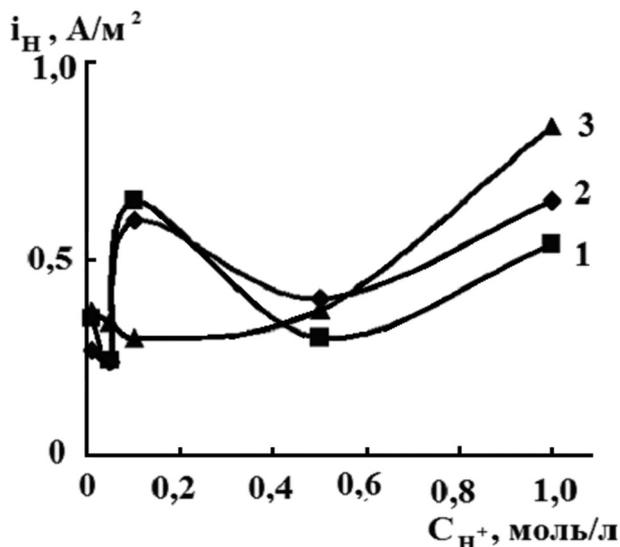


Рис. 5. Зависимость потока твердофазной диффузии водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов с 10 масс. % H₂O и составом электролита x M HCl + (1 - x) M LiCl от концентрации кислоты при разной концентрации $C_{\text{HAsO}_4^{2-}}^0$, ммоль/л: 1 — 0,0; 2 — 0,5; 3 — 10,0

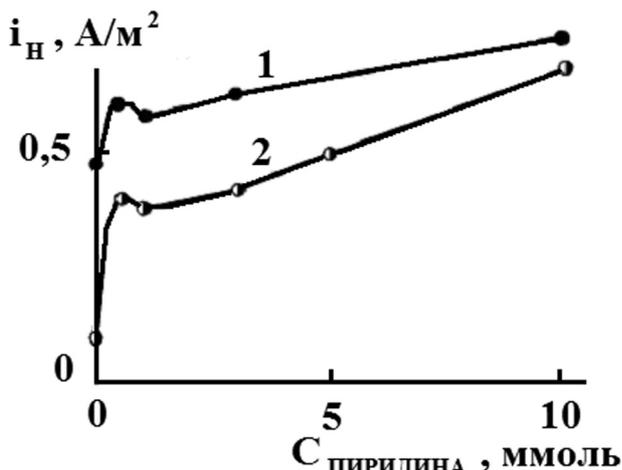


Рис. 6. Влияние концентрации ионов пиридиния на диффузию водорода через стальную (Ст3) мембрану при $E_{\text{кор}}$ ее входной стороны из условно безводных этиленгликолевых растворов HCl с постоянной ионной силой. C_{HCl} , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,1. Комнатная температура, атмосфера — воздух

Однако функция $i_{\text{H}} = f(C_{\text{пиридиния}})$ достаточно сложна, и ее вид не связан с кислотностью среды. Наличие 0,5 мМ $C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+}$ приводит к резкому возрастанию потока твердофазной диффузии. Затем i_{H} несколько снижается с увеличением $C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+}$ вдвое, и далее наблюдается его систематическое повышение, симбатное $C_{\text{пиридиния}}$. Существенно, что с ростом продолжительности эксперимента i_{H} снижается при $C_{\text{H}^+} = \text{const}$ и $C_{\text{пиридиния}} = \text{const}$ (рис. 7).

В растворах с 2 масс. % воды и $C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+} = \text{const}$ поток твердофазной диффузии снижается с ростом кислотности (рис. 8а), хотя, из самых общих соображений [1, 17], можно было прогнозировать обратную картину.

С повышением $C_{\text{H}_2\text{O}}$ до 10 масс.% наблюдается независимость i_{H} от C_{H^+} (рис. 8б). Отсутствие связи величины i_{H} с кислотностью можно объяснить, в первом приближении, лимитирующим процесс массопереносом. Вместе с тем снижение i_{H} (рис. 8а) не коррелирует ни с ростом скорости РВВ, ни с наличием диффузионных ограничений.

В условиях поверхностной сольватации преимущественно молекулами спирта (2 масс. % воды) функция $i_{\text{H}} = f(C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+})$ проходит через максимум

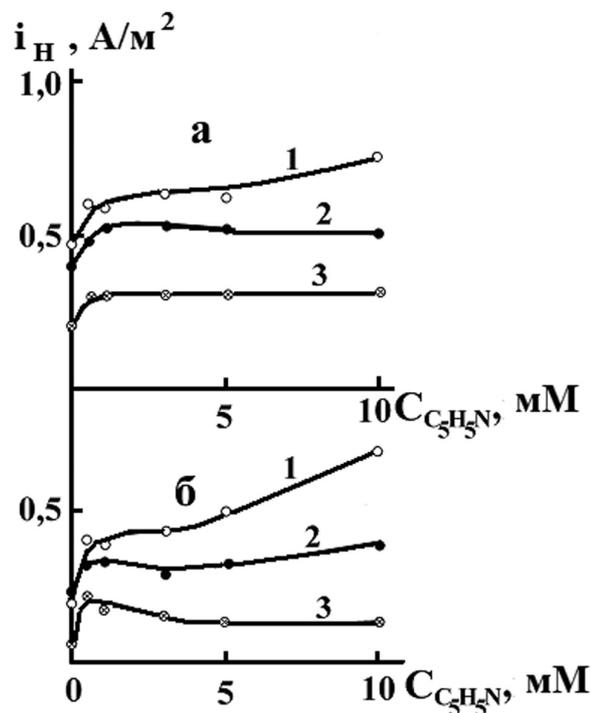


Рис. 7. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану в условно безводных этиленгликолевых растворах от концентрации пиридина при $E_{\text{кор}}$. Состав электролита: а — 0,99 M HCl + 0,01 M LiCl; б — 0,10 M HCl + 0,90 M LiCl. Продолжительность эксперимента, ч: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 8. Комнатная температура, воздушная атмосфера

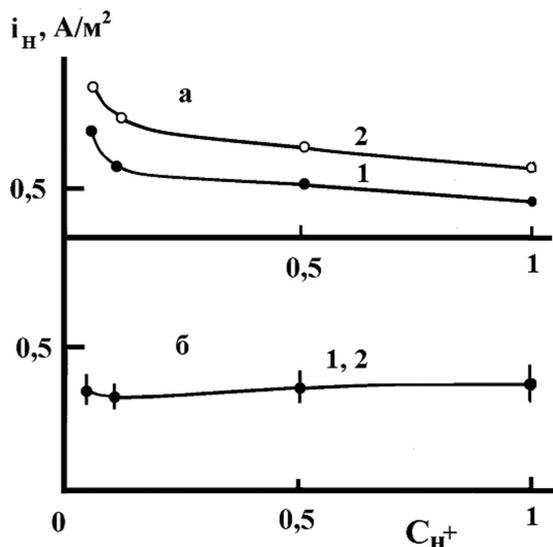


Рис. 8. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану (Ст3) от исходной концентрации C_{H^+} в этиленгликолевом растворе с 2 (а) и 10 (б) масс. % H_2O . $C_{\text{пиридиния}}$, мМ: 1 — 1; 2 — 10. Комнатная температура, атмосфера — воздух

(3 мМ $C_5H_5NH^+$) (рис. 9а). Рост величины $\theta_{\text{воды}}$ (10 масс. % H_2O) слабо влияет на абсолютную величину i_H , в целом, несколько понижая ее (рис. 9б). Максимум зависимости i_H от $C_{C_5H_5NH^+}$ смещается в область меньших концентраций катионов пиридиния (1 мМ $C_5H_5NH^+$). В области $0,5 \text{ мМ} \leq C_{C_5H_5NH^+} \leq 3 \text{ мМ}$ повышение кислотности стимулирует абсорбцию водорода. При $C_{C_5H_5NH^+} \geq 5 \text{ мМ}$ отсутствует связь i_H с C_{H^+} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует учитывать, что, как уже отмечалось выше, на железе существуют две формы адсорбированного водорода [2, 18, 19]: надповерхностная — H^r и подповерхностная — H^s . Подчеркнем, что H^s — именно адсорбированный водород. Его не следует отождествлять с возможным третьим, адсорбированным видом таких частиц. Обе адсорбированные формы находятся в равновесии, но зависимость соотношения поверхностных концентраций участников процесса имеет необычный вид. Построенная по данным [18], она приведена в [4]. Там же постулировано, что форма H^r ответственна за поверхностную диффузию и кинетику стадии рекомбинации, а H^s — за диффузию в металл (абсорбция). Им соответствуют, в терминах двумерной концентрации, θ_H^r и θ_H^s . Это может привести, по крайней мере, к двум эффектам:

1. Наличие параллельно адсорбирующихся с атомами водорода частиц смещает равновесие

$$\theta_H^r \rightleftharpoons \theta_H^s$$

Сдвиг его вправо, при прочих равных условиях, когда

$$\theta_H^r + \theta_H^s = \text{const},$$

увеличивает i_H , влево — снижает поток твердофазной диффузии водорода. Подобный эффект должен иметь место и при отсутствии постоянства $\Sigma \theta_H^i$, если соответствующим образом изменяется соотношение θ_H^s/θ_H^r . Рост указанного соотношения стимулирует i_H , обратный характер изменения — его уменьшает.

2. Частицы, адсорбирующиеся с атомами водорода на одних и тех же активных центрах, снижают θ_H^r . Соответственно изменяется и θ_H^s . Однако, согласно [20], изменения θ_H^r и θ_H^s могут происходить непропорционально, т. к. отношение θ_H^s/θ_H^r , согласно [18], является функцией статистической суммы состояний системы, связанной с определенным заполнением поверхности адсорбатом. Тогда, независимо от характера изменения скорости РВВ, i_H может как возрастать, так и уменьшаться под влиянием одних и тех же факторов.

Кроме того, для объяснения наблюдаемых явлений учтем высокую вероятность энергетической неоднородности активных центров (АЦ), приняв,

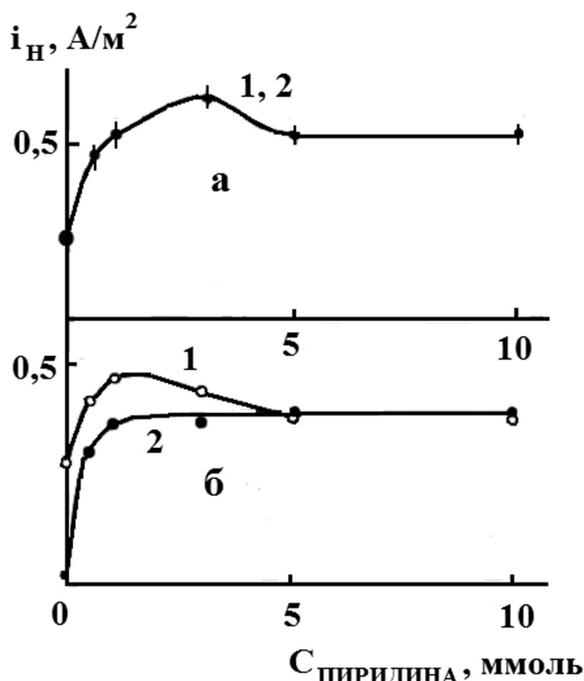
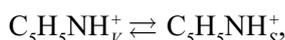
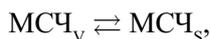
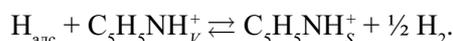
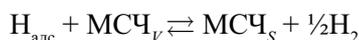


Рис. 9. Влияние концентрации ионов пиридиния на диффузию водорода через стальную (Ст3) мембрану при $E_{\text{ее}}$ ее входной стороны из этиленгликолевых растворов $HC1^{\text{кор}}$ с постоянной ионной силой, содержащих 2 (а) и 10 (б) масс. % H_2O . $C_{\text{НС}^r}$, моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,1. Комнатная температура, атмосфера — воздух

что кинетика адсорбции МСЧ и катионов пиридиния является функцией природы и, безусловно, величины $\Delta H_{\text{адс}}$ адсорбционных центрах. Представляется очевидным, что энергия активации адсорбции на центрах с большой $\Delta H_{\text{адс}}$ мала. Тогда они быстро «отравляются» при посадке частиц стимулятора. На оставшиеся свободные АЦ в результате реакции разряда садятся атомы Н, определяя соответствующие величины θ_{H} и i_{H} . Напротив, на менее активных центрах равновесие:



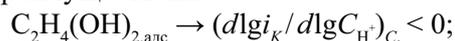
где v и s — индексы частиц в объеме раствора и на поверхности металла, устанавливается гораздо медленнее, и, в первом приближении, возможно, имеет вид:



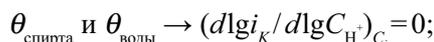
Иначе говоря, первоначально занимающие такие АЦ ад — атомы Н вытесняются частицами стимулятора. Тогда θ_{H} , равная $\theta_{\text{общ}} - \theta_{\text{стимулятора}}$, а соответственно и i_{H} должны уменьшаться во времени до достижения стационарного состояния, что и наблюдается экспериментально.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно постулировать, что величина i_{H} является функцией природы молекул растворителя, участвующих в поверхностной сольватации, в частности:

- преимущественно



- сравнимые величины



- преимущественно



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.

2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Электрохимическое коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых средах. М.: Радиотехника, 2009. 328 с.

3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Журнал физической химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2968—2970.

4. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437—1445.

5. Шель Н.В., Зарипина И.В., Копылова Е.Ю. и др. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2008. Т. 14. № 4. С. 917—927.

6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 7. С. 836—843.

7. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Зарипина И.В. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 9. С. 7—14.

8. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441—446.

9. Справочник химика. М.: — Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.

10. Вигдорович В.И. Копылова Е.Ю., Брюске Я.Э. // Вестник ТГУ. 2002. Т. 7. № 1. С. 153—157.

11. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.

12. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. // М.: Химия, 1967. 192 с.

13. Антропов Л.И., Погребова И.С. // Итоги науки и техники. 1972. Т. 2. С. 27—112.

14. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: — Л.: Химия, 1964. 179 с.

15. Вигдорович В.И. Автореф. дисс... докт. химич. наук. М. 1990. 48 с.

16. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского // Л.: Химия, 1971. 424 с.

17. Кудрявцев В.Н., Балакин Ю.П., Ваграмян А.Т. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 5. С. 477—481.

18. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел. / Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. С. 3—103.

19. Тоя Т., Ито Т., Иши И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703—710.

20. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 6. С. 719—729.

Зарипина Ирина Вячеславовна — старший преподаватель кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: Irina-Zarapina@mail.ru

Шель Наталья Владимировна — профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Zarapina Irina V. — senior lecturer of Department «Chemistry», Tambov State Technical University; e-mail: Irina-Zarapina@mail.ru

Shel Natalya V. — professor of Department «Chemistry», Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Копылова Елена Юрьевна — старший преподаватель кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Kopylova Elena Yu. — senior lecturer of Department «Chemistry», Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

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

Vigdorovich Vladimir I. — professor of Department «Chemistry», Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ GaAs ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2 И V_2O_5 С ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И ИТТРИЯ

© 2010 Т. В. Кожевникова¹, П. К. Пенской¹, В. Ф. Кострюков¹, И. Я. Миттова¹,
Б. Л. Агапов¹, И. В. Кузнецова², С. В. Куцев³

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

² Воронежская государственная технологическая академия, пр-т. Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

³ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т 49, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 01.07.2010 г.

Аннотация. Использование оксидных композиций, состоящих из хемостимулятора (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2 , V_2O_5) и инертного по отношению к окисляемому полупроводнику оксида (Al_2O_3 , Y_2O_3) позволило обнаружить линейное изменение толщины оксидного слоя на GaAs в зависимости от состава композиций, представляющее собой аддитивную прямую. Для композиций с участием Y_2O_3 эта аддитивность зафиксирована во всем интервале составов. При отсутствии взаимодействий между оксидами в композициях, заключающихся в образовании совместных фаз и твердых растворов, выявлены дополнительные факторы, обуславливающие отклонения от аддитивности. В присутствии Al_2O_3 изменяется режим собственных превращений оксидов-хемостимуляторов композиции, приводящих, в конечном счете, к изменению характера их воздействия на окисление GaAs.

Ключевые слова: полупроводники, тонкие пленки, окисление, хемостимулятор, нелинейность.

ВВЕДЕНИЕ

Термическое окисление арсенида галлия в атмосфере кислорода при отсутствии каких-либо дополнительных химических соединений получило название собственного [1]. Помимо процессов окисления компонентов подложки с образованием соответствующих оксидов имеет место взаимодействие $As_2O_3 + Ga \leftrightarrow Ga_2O_3 + As$ [2]. Эта реакция представляет собой отрицательный канал связи между стадиями покомпонентного окисления, поскольку на внутренней границе раздела сегрегируется мышьяк, что приводит к ухудшению характеристик структуры, и формируется слой, состоящий преимущественно из Ga_2O_3 и обладающий полупроводниковыми свойствами. Введение в окислительную атмосферу соединений-хемостимуляторов, в частности, оксидов *p*- и *d*-элементов, позволяет ускорить рост оксидной пленки на поверхности GaAs за счет передачи кислорода компонентам подложки и изменить механизм процесса, блокируя вышеуказанный отрицательный канал связи [1].

При изучении термического окисления арсенида галлия под воздействием двух оксидов, способ-

ных передавать кислород компонентам полупроводника, установлена нелинейная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции этих оксидов [3, 4]. Показано, что эта нелинейная зависимость обусловлена взаимодействиями между оксидами композиции в твердой и газовой фазах, приводящими к возникновению дополнительных каналов связи между ними [5].

В [6] рассмотрен процесс термического окисления GaAs в присутствии двух оксидов, один из которых (Ga_2O_3) термодинамически не может передавать кислород ни галлию, ни мышьяку (композиция $Sb_2O_3 + Ga_2O_3$). Такой оксид получил название инертного оксида (компонента) по отношению к окислению GaAs. Была установлена линейная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава в широком интервале составов композиции оксидов. Согласно [7], в условиях эксперимента Ga_2O_3 инертен и по отношению к Sb_2O_3 , поскольку не образует с ним совместных фаз и твердых растворов. Однако было установлено, что малые добавки оксида галлия к Sb_2O_3 приводят к

уменьшению толщины оксидного слоя на GaAs по сравнению с практически аддитивным воздействием, т.е. имеет место отрицательное отклонение достигаемой толщины оксидного слоя на поверхности полупроводника от аддитивности.

Отсюда возникает вопрос о принципиальной возможности полностью аддитивного изменения толщины оксидного слоя на GaAs в зависимости от состава композиции оксидов. В случае реализации аддитивной зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов становится возможным гибко регулировать концентрацию хемостимулятора и создавать высокочувствительные сенсорные слои с заданными свойствами.

Цель настоящей работы — установление характера процесса термического окисления GaAs под воздействием композиций оксидов-хемостимуляторов Sb₂O₃, Bi₂O₃, MnO, MnO₂, V₂O₅ с инертными Al₂O₃ и Y₂O₃.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Окисляемыми образцами служили полированные монокристаллические пластины GaAs марки АГЦЦ-1 (111), которые сначала подвергали химическому травлению в свежеприготовленном растворе HCl : HNO₃ : H₂O = 2 : 1 : 2 с целью идентификации А и В поверхностей. При этом на поверхности А (галлиевой) наблюдались многочисленные ямки травления, которые отсутствовали на поверхности В (мышьяковой). Рабочей являлась «галлиевая» сторона полупроводниковой пластины. Предокислительную обработку поверхности GaAs осуществляли в концентрированной плавиковой кислоте (49%) в течение 10 минут с последующей отмывкой в дистиллированной воде.

Для приготовления композиций оксидов использовались порошкообразные Sb₂O₃, Bi₂O₃, MnO, MnO₂ и V₂O₅ а также инертные оксиды Al₂O₃ и Y₂O₃ (все квалификации ЧДА). Оксид алюминия был предварительно отожжен в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 6 часов для исключения присутствия неконтролируемой влаги в атмосфере при термическом окислении арсенида галлия. Все оксиды подвергали механическому измельчению в вибраторе Ардэна в течение 15 минут (каждый оксид измельчался отдельно для исключения механохимического синтеза продуктов взаимодействия) и взвешивали на аналитических весах в количестве, необходимом для приготовления серии составов с шагом 20 мол. %. Навеску композиции заданного состава перемешивали и

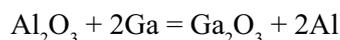
помещали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила окисляемая пластина GaAs (на расстоянии 10 мм от поверхности композиции оксидов). Контейнер помещали в горизонтальный кварцевый реактор, предварительно разогретый до заданной температуры в печи МТП-2М-50-500. Постоянство температуры в реакторе обеспечивалось измерителем ПИД-регулятором ТРМ-10 (±1 °С). Процесс осуществляли при 530 °С в потоке кислорода со скоростью 30 л/ч в течение 10—40 мин. методом доокисления. Выбор режима окисления был обусловлен необходимостью сравнения результатом с полученными ранее [5, 6].

Толщину оксидного слоя на GaAs определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-3М) [8], состав слоев — методами ИК спектроскопии (ИКС, SPECORD-M80) [9] и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, CamScan) [10]. Превращения в композициях оксидов идентифицировали методами термогравиметрии (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey Q-1500D) [11] и рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-4) [12]. Изменение удельной поверхности композиции оксидов при нагревании определяли методом тепловой десорбции азота (БЭТ) [13].

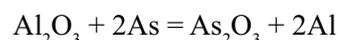
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор компонентов для используемых в процессе окисления GaAs композиций оксидов обусловлен следующими причинами:

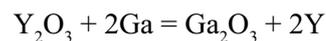
Оксиды алюминия и иттрия в условиях эксперимента инертны по отношению к GaAs. Во-первых, об этом свидетельствуют данные термодинамического расчета по [14], демонстрирующие неспособность данных оксидов к транзитной передаче кислорода компонентам окисляемого полупроводника:



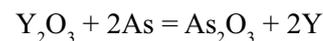
$$\Delta G_{800}^{\circ} = 2512 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{800}^{\circ} = 2400 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{800}^{\circ} = 2782 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{800}^{\circ} = 2564 \text{ кДж/моль}.$$

Во-вторых, контрольные эксперименты по собственному окислению GaAs и в присутствии Y₂O₃ и Al₂O₃ в аналогичных условиях показали полную идентичность кинетики процесса и отсутствие следов алюминия и иттрия в полученных

Таблица 1. Результаты ИКС оксидных слоев на GaAs, полученных в атмосфере кислорода в «чистых» условиях (собственное окисление) и в присутствии Al_2O_3 и Y_2O_3 в аналогичных условиях

Собственное окисление			
Связь			Режим процесса
	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	
Ga—As	540	—	530 °C 40 минут
Ga—O	430	900	
As—O	839	967	
В присутствии Al_2O_3			
Ga—As	540	—	530 °C 40 минут
Ga—O	430	900	
As—O	839	967	
В присутствии Y_2O_3			
Ga—As	540	—	530 °C 40 минут
Ga—O	430	900	
As—O	839	967	

оксидных слоях (ИКС и ЛРСМА, табл. 1 и 2 соответственно).

С целью проверки инертности оксидов композиции по отношению друг к другу в наших условиях их, а также используемые композиции отжигали в кислороде при температуре эксперимента (530 °C) в течение 1 часа. Методом РФА (табл. 3) показано, что инертные компоненты (Al_2O_3 и Y_2O_3) при отжиге не претерпевают никаких изменений.

Из табл. 3 следует, что индивидуальный Sb_2O_3 в условиях эксперимента окисляется до Sb_2O_4 . В присутствии Al_2O_3 он обнаружен в виде β - Sb_2O_3 и Sb_2O_4 . Сам Bi_2O_3 не претерпевает никаких изменений, однако, в присутствии Al_2O_3 обнаружена фаза BiO . Индивидуальные оксиды марганца в условиях эксперимента не истощаются, а лишь претерпевают частичное превращение: $MnO \rightarrow MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ и $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$. При наличии Al_2O_3 в композициях с MnO и MnO_2 такие превращения не только имеют место, но и протекают более полно с образованием малоактивного по отношению к окислению арсенида галлия Mn_3O_4 ($MnO \rightarrow MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$, $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$).

Таблица 2. Результаты ЛРСМА оксидных слоев, полученных при собственном термоокислении GaAs и в присутствии Al_2O_3 и Y_2O_3 при температуре 530 °C в течение 40 мин.

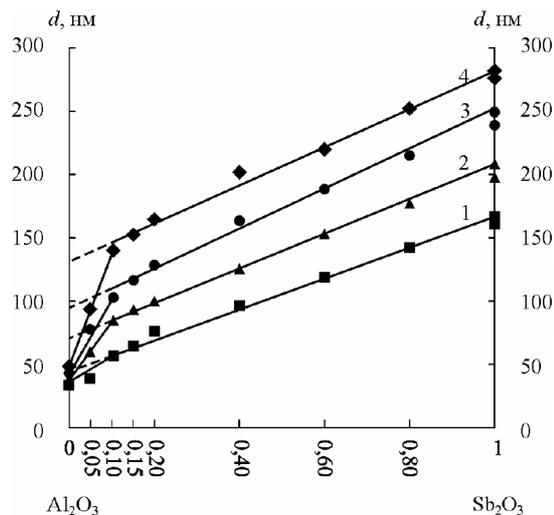
	Содержание элементов в оксидной пленке, ат. %				
	Ga	As	O	Al	Y
собственное окисление	46,60	8,49	44,97	—	—
в присутствии Al_2O_3	46,64	8,24	45,41	—	—
в присутствии Y_2O_3	46,78	8,40	44,81	—	—

Индивидуальный оксид ванадия, как и в присутствии оксида иттрия, не изменяется, а вот в присутствии оксида алюминия (композиция $(Al_2O_3)_{0,2}(V_2O_5)_{0,8}$) имеет место частичное превращение $V_2O_5 \rightarrow V_2O_3$. Никаких совместных фаз и твердых растворов для данного режима отжига этим методом не обнаружено. Таким образом, подтверждено, что в условиях эксперимента оксиды алюминия и иттрия химически не взаимодействуют с оксидами-хемостимуляторами и инертны по отношению к окисляемому полупроводнику. Однако, в присутствии Al_2O_3 изменяется характер собственных превращений некоторых оксидов-хемостимуляторов.

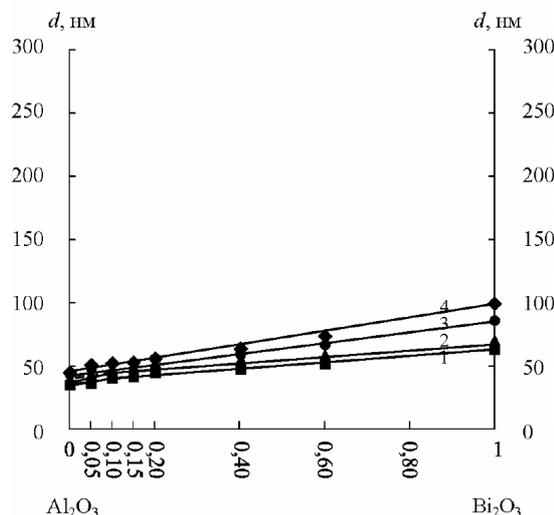
Результаты кинетических исследований процессов термического окисления GaAs под воздействием композиций оксидов $Al_2O_3+Sb_2O_3$ и $Al_2O_3+Bi_2O_3$ представлены на рис. 1. Как видно из приведенных зависимостей, в случае применения композиции $Al_2O_3+Sb_2O_3$ (рис. 1а) можно выделить линейный участок изменения толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции в пределах 10—100 мол. % Sb_2O_3 , т.е. на основном протяжении оси составов. Однако экстраполяция прямых (1—4) к ординате Al_2O_3 (пунктир на рис. 1а) дает завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным окислением GaAs в аналогичных условиях. Для процесса окисления арсенида галлия под воздействием композиции $Al_2O_3+Bi_2O_3$ (рис. 1б) при времени окисления 10—20 минут на протяжении составов 10—100-% Bi_2O_3 также имеет место линейная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции. Но, как и в предыдущем случае, экс-

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа индивидуальных оксидов и их композиций после отжига при температуре 530 °С в течение 40 мин.

Образец	Фазовый состав
Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃
Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₄
Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
MnO ₂	MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
MnO	MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; β-Sb ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; β-Sb ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃ ; BiO
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (MnO) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (MnO) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (MnO) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (MnO) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (V ₂ O ₅) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (V ₂ O ₅) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅ ; V ₂ O ₃
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (V ₂ O ₅) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (V ₂ O ₅) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅



(а)



(б)

Рис. 1. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций Al₂O₃+Sb₂O₃ (а) и Al₂O₃+Bi₂O₃ (б) при 530 °С и продолжительности окисления 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

трапеция линейной зависимости к ординате Al₂O₃ дает несколько завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным окислением GaAs в аналогичных условиях. Однако на развитой стадии процесса (время окисления 30—40 мин.) аддитивность наблюдается во всем концентрационном интервале композиций Al₂O₃+Bi₂O₃.

Зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава для композиции Al₂O₃+MnO (рис. 2а) в небольшом интервале составов является линейной (с коэффициентом кор-

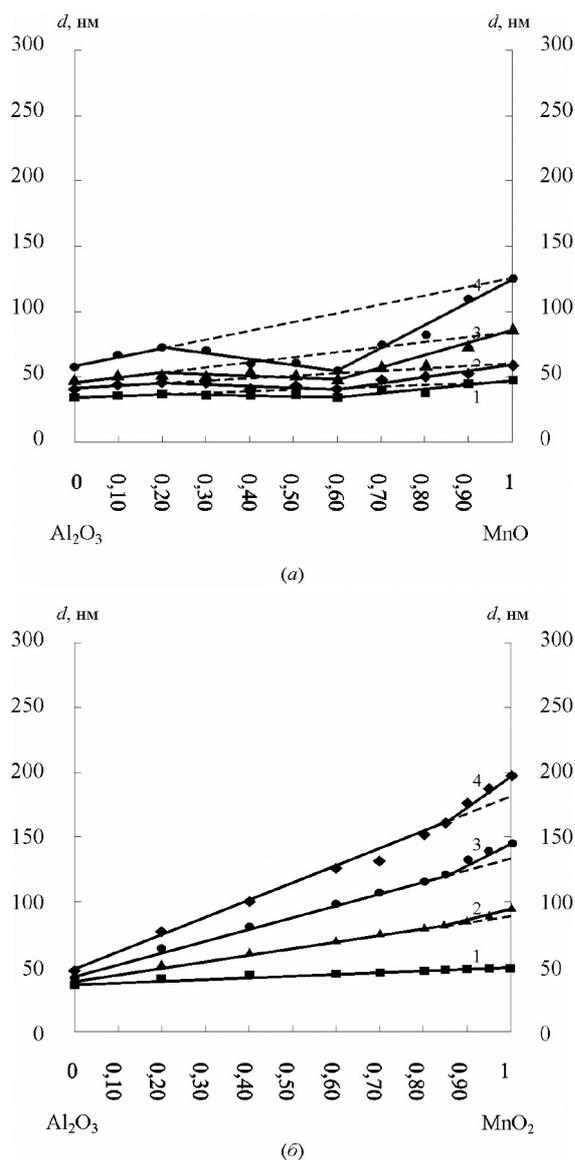


Рис. 2. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ (б) при 530°C и продолжительности окисления 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

реляции не хуже 0,97), однако, при добавлении Al_2O_3 к MnO обнаружено отрицательное отклонение от аддитивности с минимумом для состава 40% Al_2O_3 + 60% MnO . При увеличении содержания Al_2O_3 в композиции это отрицательное отклонение уменьшается и, начиная с 80 мол. % Al_2O_3 , наблюдается аддитивная зависимость.

Для аналогичной композиции с участием MnO_2 (рис. 2б) линейная зависимость сохраняется от чистого оксида алюминия (что аналогично собственному окислению) до 80 мол.% MnO_2 , а экстраполяция к ординате диоксида марганца дает

заниженные значения толщины по сравнению с окислением при индивидуальном воздействии MnO_2 . Для малого времени окисления (кривая 1) аддитивность наблюдается во всем интервале составов, а с увеличением времени процесса отрицательное отклонение от аддитивности выражено все интенсивнее.

Количественной мерой отклонения от аддитивности является относительная интегральная толщина [15], теоретически рассчитываемая по уравнению:

$$d^R(x, \tau) = d(x, \tau) - [x_1 \cdot d_1^0(\tau) + x_2 \cdot d_2^0(\tau)],$$

где $d_i^0(\tau)$ — толщина, обусловленная индивидуальным действием оксидов, x_i — мольные доли оксидов в композиции, $d(x, \tau)$ — толщина оксидного слоя, полученная экспериментально под воздействием композиции оксидов.

Использование относительных интегральных толщин позволяет более точно определить интервалы составов, при которых имеет место аддитивная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов и количественно определить величину отклонения от аддитивности для составов композиции при которых это отклонение от аддитивности имеет место.

Рассчитанные значения относительной интегральной толщины как функции состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 3.

Характер изменения относительной интегральной толщины оксидного слоя от состава композиции для обеих систем в определенной степени аналогичен. Вблизи ординаты Al_2O_3 наблюдаются отклонения от аддитивности. Экстраполяция полученной линейной зависимости к ординате Al_2O_3 приводит к завышенному «эффективному» значению d^R , в то время как в присутствии 100 % Al_2O_3 должно быть $d^R = 0$.

С увеличением времени процесса окисления GaAs под воздействием композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ это отклонение существенно возрастает, в то время как для окисления под воздействием $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ отклонение от аддитивности отмечается лишь при малом времени окисления, а с увеличением времени (рис. 3б, кривые 3, 4) зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции оказывается аддитивной во всем интервале составов.

Для термического окисления GaAs под воздействием композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ (рис. 4а) имеет место отрицательное отклонение от аддитивности,

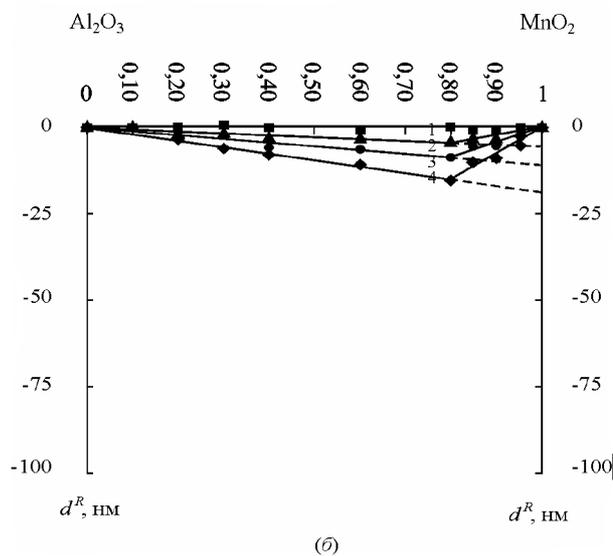
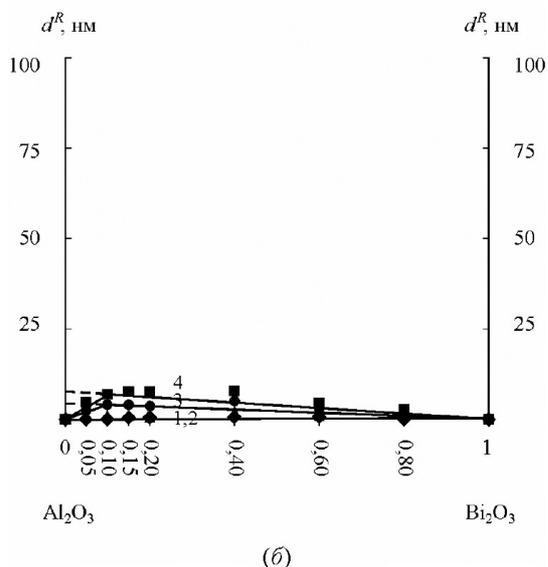
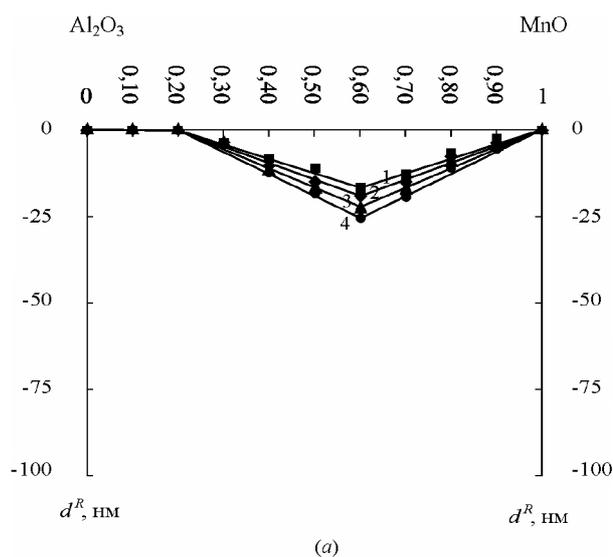
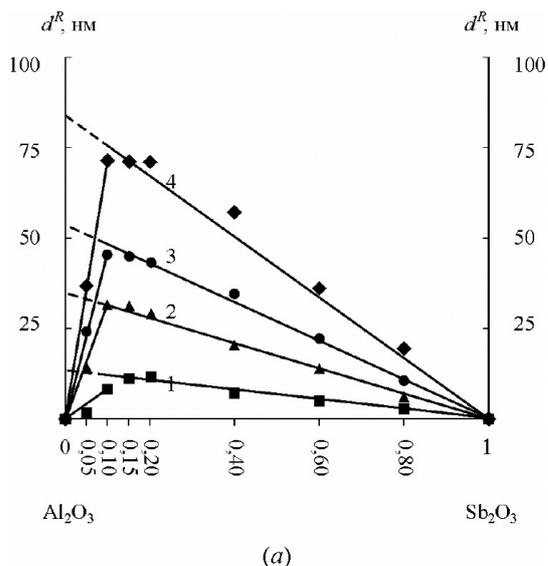


Рис. 3. Зависимость относительной интегральной толщины d^R оксидной пленки на GaAs от состава композиций $Al_2O_3+Sb_2O_3$ (а) и $Al_2O_3+Bi_2O_3$ (б) при 530 °С и продолжительности окисления 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

Рис. 4. Зависимость относительной интегральной толщины d^R оксидной пленки на GaAs от состава композиций Al_2O_3+MnO (а) и $Al_2O_3+MnO_2$ (б) при 530 °С и продолжительности окисления 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

усиливающееся с увеличением времени процесса. Линейное изменение толщины оксидного слоя на GaAs имеет место только для двух составов с максимальным содержанием оксида алюминия, и эта линейность наблюдается для всех времен окисления.

Для композиции с участием оксида марганца (IV) ситуация принципиально иная относительно рассмотренных выше систем. Здесь, как видно из рис. 4б, на графике зависимости относительной интегральной толщины формируемого на GaAs слоя от состава композиции экспериментально

обнаружено отрицательное отклонение от аддитивности вблизи ординаты MnO_2 , в отличие от $Al_2O_3+Sb_2O_3$ и $Al_2O_3+Bi_2O_3$, где в этой области наблюдалась линейность, а вблизи ординаты Al_2O_3 имело место положительное отклонение от аддитивности (рис. 3). Добавление оксида алюминия к оксиду марганца (IV) (рис. 4б) приводит к тому, что реально достигаемая толщина оксидного слоя меньше аддитивно возможной. Однако, если состав $(Al_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$ рассмотреть как опорную точку, то в области составов 0—80 % MnO_2 наблюдается аддитивность. Можно отметить, что для времени

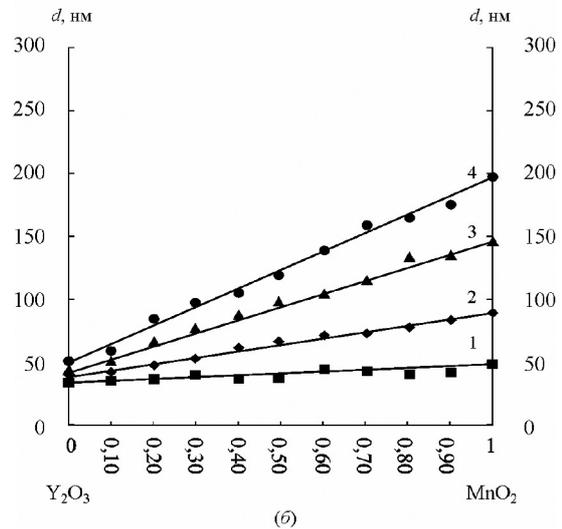
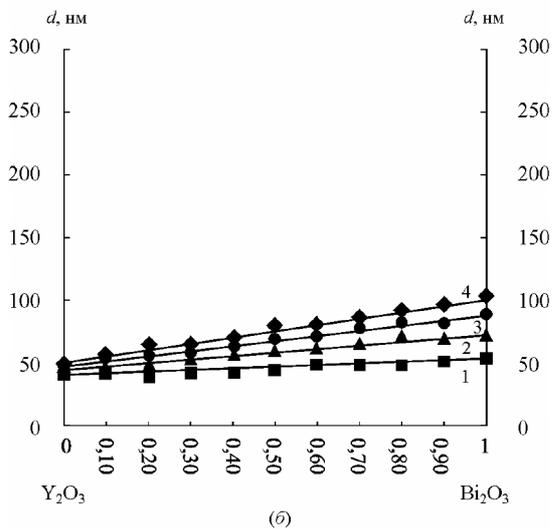
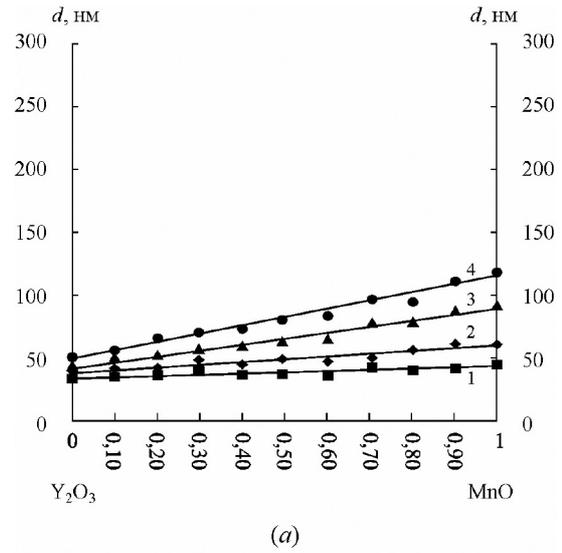
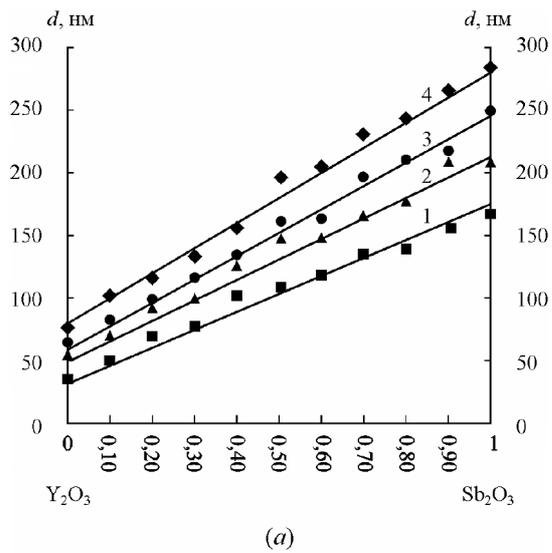


Рис. 5. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $Y_2O_3+Sb_2O_3$ (а) и $Y_2O_3+Bi_2O_3$ (б) при $530^\circ C$ и продолжительности окисления t — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

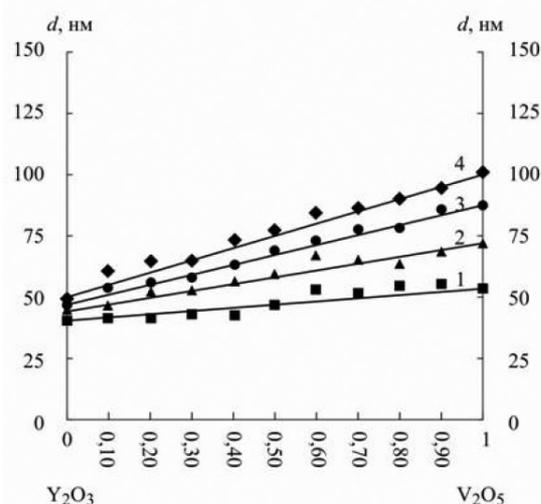
Рис. 6. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций Y_2O_3+MnO (а) и $Y_2O_3+MnO_2$ (б) при $530^\circ C$ и продолжительности окисления t — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

окисления 10 минут (рис. 4б) во всем диапазоне составов прослеживается аддитивная зависимость.

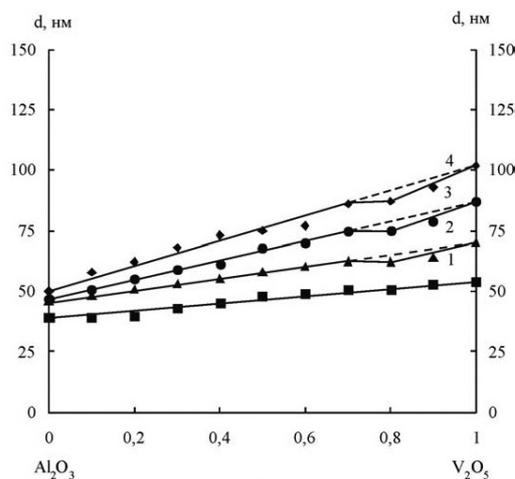
Для процессов окисления арсенида галлия под воздействием композиций $Y_2O_3+Sb_2O_3$, $Y_2O_3+Bi_2O_3$, Y_2O_3+MnO и $Y_2O_3+MnO_2$ экспериментально получена аддитивная линейная зависимость во всем концентрационном интервале составов с коэффициентом корреляции — 0,97. При этом точки на ординате Y_2O_3 всегда соответствуют собственному окислению GaAs в аналогичных условиях, т. е. действительно наблюдается линейная зависимость, аддитивно определяемая толщиной оксидного слоя, полученного на GaAs под воздействием оксидов,

способных передавать кислород компонентам подложки, и в их отсутствие (рис. 5, 6).

На рис. 7 представлены зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава при его термическом окислении под воздействием композиций оксида ванадия с Y_2O_3 и Al_2O_3 . Полученные зависимости для композиций с участием оксида иттрия коррелируют с приведенными выше данными и, как и в случае других композиций с участием Y_2O_3 , демонстрируют аддитивную зависимость толщины оксидного слоя на GaAs во всем интервале составов композиции. Для термического окисления GaAs под воздействием компо-



(a)



(б)

Рис. 7. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $Y_2O_3+V_2O_5$ (a) и $Al_2O_3+V_2O_5$ (б) при $530^\circ C$ и продолжительности окисления t — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

зиций $Al_2O_3+V_2O_5$ зависимость толщины оксидного слоя от состава также очень близка к аддитивной, с незначительным отклонением вблизи состава $(Al_2O_3)_{0,2}(V_2O_5)_{0,8}$, чего для рассмотренных выше композиций с участием оксида алюминия не наблюдалось (имели место существенные отклонения от аддитивности в широких интервалах составов).

Таким образом, при термическом окислении GaAs под воздействием композиций оксидов-хемостимуляторов с Y_2O_3 и Al_2O_3 возможны три принципиально различных варианта зависимости толщины оксидного слоя на поверхности полупро-

водника от состава композиции оксидов. В первом случае, для композиций оксида иттрия со всеми исследованными оксидами-хемостимуляторами, наблюдается аддитивная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции оксидов во всем интервале составов. Во втором случае также наблюдается аддитивная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов в широком интервале составов, но для некоторых из них имеет место отклонение от аддитивности. Это композиция Al_2O_3+MnO , для которой минимум отклонения несколько растянут по оси составов, что связано с разнообразием промежуточных степеней окисления марганца (РФА, см. табл. 3). В третьем случае (композиции $Sb_2O_3+Al_2O_3$ и $Bi_2O_3+Al_2O_3$), так же, как и в первом, в широком интервале составов наблюдается линейная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов. Однако, эта линейная зависимость не совпадает с аддитивной прямой — экстраполяция линейной зависимости к ординате Al_2O_3 (пунктир на рис. 3) дает завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным окислением GaAs в аналогичных условиях, а для композиции $Al_2O_3+MnO_2$ (пунктир на рис. 4б) при экстраполяции к ординате MnO_2 зафиксированы заниженные значения толщины по сравнению с реально достигаемой при окислении под воздействием индивидуального диоксида марганца.

При отсутствии химических взаимодействий определяющую роль могут играть дополнительные факторы, в частности, процессы спекания, влияющие на динамику испарения оксидов и эффективность их воздействия. В случае воздействия композиций оксидов существенное влияние может оказывать активирующее воздействие второго компонента на спекание первого. При отсутствии химического сродства между компонентами композиций это воздействие может стать доминирующим.

Определение площади удельной поверхности порошковых композиций и их компонентов (табл. 4) показало, что для индивидуального оксида сурьмы после десятиминутного отжига при температуре $530^\circ C$ удельная поверхность немного возрастает, видимо, за счет перехода $Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4$ (РФА, см. табл. 3). Общей закономерностью полученных результатов является отсутствие резкого изменения площади удельной поверхности композиции оксидов в результате их нагревания, т.е. спекания оксидов в процессе отжига не происходит. Исключение составляет композиция 60 мол.% Al_2O_3

Таблица 4. Результаты исследования удельной поверхности индивидуальных оксидов и их композиций

Образец	$s_{уд}^0$, м ² /г	$s_{уд}^1$, м ² /г
Al ₂ O ₃	105,25	104,51
Y ₂ O ₃	9,14	9,13
Sb ₂ O ₃	0,78	0,94
Bi ₂ O ₃	0,94	0,93
MnO	5,94	5,81
MnO ₂	10,78	10,75
Al ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (20% — 80%)	19,37	18,94
Al ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (80% — 20%)	64,09	64,16
Y ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (20% — 80%)	4,48	3,51
Y ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (80% — 20%)	8,16	8,07
Al ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (20% — 80%)	20,04	19,54
Al ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (80% — 20%)	65,88	64,53
Y ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (20% — 80%)	5,54	4,54
Y ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (80% — 20%)	9,88	9,03
Al ₂ O ₃ —MnO ₂ (80% — 20%)	74,48	74,14
Al ₂ O ₃ —MnO ₂ (20% — 80%)	29,89	25,56
Y ₂ O ₃ —MnO ₂ (20% — 80%)	10,58	10,34
Y ₂ O ₃ —MnO ₂ (80% — 20%)	9,98	9,75
Al ₂ O ₃ —MnO (40% — 60%)	26,35	25,34
Al ₂ O ₃ —MnO (60% — 40%)	48,72	24,58
Y ₂ O ₃ —MnO (20% — 80%)	6,43	6,32
Y ₂ O ₃ —MnO (80% — 20%)	8,04	7,95

где $s_{уд}^0$ — удельная поверхность неотожженных образцов; $s_{уд}^1$ — удельная поверхность после десятиминутного отжига при температуре 530 °С

+40 мол% MnO, для которой имеет место практически двукратное уменьшение удельной поверхности в ходе высокотемпературной обработки.

Как показано выше, оксиды алюминия и иттрия в условиях процесса химически инертны по отношению к оксидам-хемостимуляторам композиции (РФА, см. табл. 3) в том смысле, что не образуют с ними совместных фаз и твердых растворов. Однако в некоторых случаях присутствие инертного компонента изменяет температурный диапазон и характер превращений оксидов-хемостимуляторов. Согласно результатам термогравиметрических исследований (табл. 5) в сочетании с данными РФА (см. табл. 3), Bi₂O₃ в интервале температур до 650 °С не испытывает никаких изменений, а в присутствии Al₂O₃ в интервале 460—550 °С наблюдается незначительная потеря массы, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, что интерпретировано как частичный переход в фазу BiO (РФА).

Индивидуальный Sb₂O₃ при нагревании на воздухе в интервале температур 20—460 °С никаких изменений не испытывает. В области 460—550 °С отмечается экзотермический эффект, сопровождающийся увеличением массы, что, согласно литературным данным [16] и данным РФА, отвечает образованию при температурах выше 400 °С устойчивого соединения Sb₂O₄. В композициях с оксидом иттрия также осуществляется переход в высокотемпературную модификацию Sb₂O₄. Однако, хотя Al₂O₃ в условиях процесса химически инертен по отношению к Sb₂O₃, в его присутствии изменяется температурный диапазон и характер этих превращений. Для композиции с оксидом алюминия в интервале температур 460—510 °С имеется небольшой экзотермический эффект, сопровождающийся увеличением массы (частичное окисление до Sb₂O₄), с последующим восстановлением исходной массы Sb₂O₃ и эндотермическим эффектом в интервале температур 510—580 °С (диссоциация Sb₂O₄). Таким образом, добавление Al₂O₃ в качестве инертного компонента к оксиду сурьмы снижает вероятность перехода Sb₂O₃ → Sb₂O₄. Возможно, это происходит за счет того, что в присутствии Al₂O₃ возрастает концентрация дефектов, ответственных за скорость диффузионного массопереноса [17], то есть при добавлении оксида алюминия к оксиду сурьмы увеличивается концентрация катионных вакансий в Sb₂O₃, что способствует стабилизации оксидной фазы сурьмы в степени окисления +3. Результаты термогравиметрических исследований (табл. 5)

Таблица 5. Результаты дериватографических исследований индивидуальных оксидов и их композиций

Образец	T, °C	Характер эффекта
Al ₂ O ₃	—	—
Y ₂ O ₃	—	—
Sb ₂ O ₃	460—550	Sb ₂ O ₃ → Sb ₂ O ₄ ; экзотермический эффект
Bi ₂ O ₃	—	—
MnO ₂	618—675	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
MnO	300—480	Экзотермический эффект (MnO → MnO ₂)
	480—567	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (50% — 50%)	460—510	Sb ₂ O ₃ → Sb ₂ O ₄ ; экзотермический эффект
	510—580	Sb ₂ O ₄ → Sb ₂ O ₃ ; эндотермический эффект
Y ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (50% — 50%)	460—550	Sb ₂ O ₃ → Sb ₂ O ₄ ; экзотермический эффект
Al ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (50% — 50%)	460—550	Bi ₂ O ₃ → BiO; эндотермический эффект
Y ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (50% — 50%)	—	—
Al ₂ O ₃ —MnO ₂ (50% — 50%)	480—567	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
	567—618	Эндотермический эффект (Mn ₂ O ₃ → Mn ₃ O ₄)
Y ₂ O ₃ —MnO ₂ (50% — 50%)	618—675	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃ —MnO (50% — 50%)	300—480	Экзотермический эффект (MnO → MnO ₂)
	480—567	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
	567—618	Эндотермический эффект (Mn ₂ O ₃ → Mn ₃ O ₄)
Y ₂ O ₃ —MnO (50% — 50%)	300—480	Экзотермический эффект (MnO → MnO ₂)
	480—567	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)

показали, что для диоксида марганца в области температур 618—675 °C отмечен эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, и соответствующий, по данным РФА, превращению MnO₂ в Mn₂O₃. Для композиции 40 мол. % Al₂O₃ + 60 мол. % MnO₂ при 480—567 °C также имеется эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы. Следом за ним — еще один эндотермический эффект при 567—618 °C. Поэтому можно считать, что добавление оксида алюминия к MnO₂ приводит к смещению температуры перехода последнего в Mn₂O₃ примерно на 100 °C (табл. 5) и в присутствии Al₂O₃ понижение степени окисления марганца происходит более полно (MnO₂ → Mn₂O₃ → Mn₃O₄).

Для композиции состава 20 % Al₂O₃ + 80 % MnO₂, наряду с образованием малоактивного в процессе окисления арсенида галлия Mn₃O₄, отмечено незначительное спекание оксида марганца (IV) (см. табл. 4). Этот фактор должен еще более ослаблять воздействие MnO₂ на термическое окисление GaAs, и на графике зависимости толщины слоя от состава композиции наблюдается отрицательное отклонение от аддитивной прямой (см. рис. 4б). Для индивидуального MnO₂ методом РФА в составе исходной навески зафиксировано присутствие Mn₂O₃ за счет термической диссоциации, что качественно коррелирует с данными дериватографии (см. табл. 5). Mn₂O₃ обладает наибольшим давлением пара (3·10⁻¹ мм. рт. ст.) [18], что благоприятно сказыва-

ется на его способности оказывать воздействие на окисление GaAs, в присутствии же Al_2O_3 , как это следует из данных РФА, происходит более глубокое разложение MnO_2 ($p(\text{O}_2, \text{мм. рт. ст.}) = 4 \cdot 10^{-2}$ [18]) до Mn_3O_4 ($p(\text{O}_2, \text{мм. рт. ст.}) = 4 \cdot 10^{-5}$ [18]). Девиватографические исследования показывают двухэтапную потерю массы при более низких температурах (480—567 и 567—618 °C), характеризующую частичную более глубокую диссоциацию $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$.

Оксид марганца (II) при 300—400 °C превращается в MnO_2 , который затем при 480—567 °C переходит в Mn_2O_3 . Присутствие Al_2O_3 в композициях с MnO приводит к интенсификации превращений MnO в Mn_3O_4 (РФА; $\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$). Для этой же композиции наблюдается заметное спекание (см. табл.4) (MnO), и как следствие отрицательно отклонение от аддитивности с минимумом для состава 40 % Al_2O_3 + 60 % MnO (см. рис. 4а).

Аддитивность совместного воздействия и отклонения от нее качественно подтверждаются элементарным анализом полученных оксидных слоев методом ЛРСМА, результаты которого представлены в табл. 6.

Из табл. 6 следует, что количественное содержание сурьмы, висмута, марганца и ванадия в слоях закономерно изменяется в зависимости от содержания их оксидов в композиции. Относительное содержание сурьмы, висмута, марганца и ванадия в полученном оксидном слое рассчитывали следующим образом. Содержание элемента, определенное в оксидном слое при индивидуальном воздействии оксида-хемостимулятора, принимали за 1, а остальные полученные значения на эту величину делили. При этом предполагали, что, поскольку второй оксид — условно инертный, то в первом приближении содержание элемента-хемостимулятора в слое должно быть пропорционально его содержанию в композиции.

Для композиций с участием оксида иттрия относительное содержание сурьмы, висмута, марганца и ванадия в полученных оксидных слоях практически совпадает с таковым в исходных композициях во всем исследованном интервале составов, и для этих композиций наблюдается аддитивная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции. То есть при линейном окислении, действительно, инертный компонент, добавляемый ко второму оксиду, позволяет регулировать его содержание в полученных оксидных слоях.

При термоокислении GaAs в присутствии $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ (область положительного отклонения см. рис. 3а) имеет место повышенное содержание сурьмы в оксидном слое по сравнению с исходным составом. В случае же композиций оксида висмута с оксидом алюминия относительное содержание висмута в слоях совпадает с его содержанием в исходной композиции во всем исследованном интервале составов, и здесь (на развитой стадии процесса) соблюдается аддитивность (см. рис. 3б).

Для композиций оксида алюминия с оксидом марганца (II) в области отрицательного отклонения (см. рис. 4а) составу $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,4}(\text{MnO})_{0,6}$ соответствует пониженное содержание марганца в слое по сравнению с содержанием, обеспечивающим линейную зависимость.

В случае воздействия композиций $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{MnO}_2)_{0,2}$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{MnO}_2)_{0,8}$ и 100 % MnO_2 при соотношении марганца в навесках 0,20 : 0,80 : 1, в полученных оксидных пленках это соотношение равно 0,21 : 0,38 : 1. Из такого соотношения содержания марганца в оксидном слое можно объяснить минимум на графике концентрационной зависимости относительной интегральной толщины оксидного слоя от состава (см. рис. 4б). Так, для композиций с минимальным содержанием диоксида марганца его соотношения в исходной навеске и в результирующем оксидном слое сохраняются (линейная область). При дальнейшем его увеличении в композиции концентрация марганца в оксидном слое значительно ниже по сравнению с ожидаемой (нелинейная область).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что оксид иттрия является оксидом, действительно полностью инертным как по отношению ко всем рассмотренным оксидам, так и к окисляемому полупроводнику. Обнаруженное впервые аддитивное изменение толщины слоя на GaAs на протяжении всего интервала составов композиций с участием оксида иттрия, обусловлено отсутствием химических взаимодействий в них (РФА), и обосновано неизменностью относительного содержания оксида, влияющего на окисление GaAs, в сформированных слоях по сравнению с исходными оксидными композициями для всех их составов (ЛРСМА) и практическим постоянством удельной поверхности используемых композиций на протяжении всего процесса окисления GaAs (БЭТ).

В присутствии же Al_2O_3 (условно инертный оксид) для Sb_2O_3 и Bi_2O_3 относительное содержание

Таблица 6. Результаты ЛРСМА оксидных слоев на поверхности GaAs, полученных его термоокислением в присутствии исследованных композиций при 530 °С в течение 40 мин.

Состав композиции	Содержание элемента-хемостимулятора в оксидном слое, ат. %	Относительное содержание хемостимулятора в исходной композиции и в оксидном слое
	Sb	Sb(комп.) : Sb(слой)
Sb_2O_3	3,06	1 : 1
$(Al_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	1,25	0,20 : 0,40
$(Al_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	2,51	0,80 : 0,82
$(Y_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	0,72	0,20 : 0,23
$(Y_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	2,61	0,80 : 0,83
	Bi	Bi(комп.) : Bi(слой)
Bi_2O_3	0,47	1 : 1
$(Al_2O_3)_{0,8}(Bi_2O_3)_{0,2}$	0,11	0,20 : 0,23
$(Al_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$	0,38	0,80 : 0,81
$(Y_2O_3)_{0,8}(Bi_2O_3)_{0,2}$	0,10	0,20 : 0,22
$(Y_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$	0,38	0,80 : 0,81
	Mn	Mn (комп.) : Mn (слой)
MnO_2	1,97	1 : 1
$(Al_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$	0,42	0,20 : 0,21
$(Al_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$	0,75	0,80 : 0,38
$(Y_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$	0,49	0,20 : 0,24
$(Y_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$	1,65	0,80 : 0,83
MnO	1,87	1 : 1
$(Al_2O_3)_{0,8}(MnO)_{0,2}$	0,39	0,20 : 0,20
$(Al_2O_3)_{0,2}(MnO)_{0,8}$	0,78	0,60 : 0,41
$(Y_2O_3)_{0,8}(MnO)_{0,2}$	0,41	0,20 : 0,21
$(Y_2O_3)_{0,2}(MnO)_{0,8}$	1,59	0,80 : 0,83
	V	Bi(комп.) : Bi(слой)
V_2O_5	1,27	1:1
$(Al_2O_3)_{0,8}(V_2O_5)_{0,2}$	0,34	0,20:0,26
$(Al_2O_3)_{0,2}(V_2O_5)_{0,8}$	0,77	0,80:0,60
$(Y_2O_3)_{0,8}(V_2O_5)_{0,2}$	0,30	0,20:0,23
$(Y_2O_3)_{0,2}(V_2O_5)_{0,8}$	1,03	0,80:0,81

хемостимулятора в выращенных слоях (ЛРСМА) повышено по сравнению с исходными композициями и, как следствие, усиливается их ускоряющее воздействие на оксидирование GaAs. Методами РФА и дериватографии показано, что Al_2O_3 тормозит переход Sb_2O_3 в малоактивный Sb_2O_4 и способствует частичному превращению Bi_2O_3 в более летучую фазу BiO . Ослабление же эффективности воздействия оксидов марганца (II) и (IV) происходит за счет интенсификации их превращений (РФА в сочетании с термогравиметрией) в малоактивный по отношению к окислению GaAs оксид Mn_3O_4 , что коррелирует с пониженным относительным содержанием марганца в оксидных слоях (ЛРСМА). Для композиций Al_2O_3+MnO в области отрицательного отклонения от аддитивности воздействие MnO ослаблено и процессом спекания, обеспечивающим снижение удельной поверхности композиций при используемых параметрах окисления в 2 раза (БЭТ).

Al_2O_3 , будучи инертным по отношению к процессу окисления GaAs (ИКС, ЛРСМА, данные кинетики), и не образуя совместных фаз и твердых растворов с оксидами-хемостимуляторами, является условно инертным оксидом, поскольку он изменяет характер и температурный диапазон собственных превращений оксидов-хемостимуляторов. Вышеуказанные факторы обуславливают отклонения от линейной зависимости толщины формируемого на GaAs слоя от состава композиций Al_2O_3 +хемостимулятор.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00949-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И.Я., Пишестанчик В.Р. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 9. С. 1898—1919.
2. Wilmsen C.W. // Thin Solid Films. 1976. V. 30. № 1—2—3. P. 105—117.
3. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Пишестанчик В.Р. и др. // Журн. Неорган. химии. 2002. Т. 47. № 6. С. 886—891.
4. Миттова И.Я., Пишестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. и др. // Журн. Неорган. химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 559—562.
5. Миттова И.Я. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия химия, биология. 2000. С. 5—12.
6. Миттова И.Я., Лопатин С.И., Пишестанчик В.Р. и др. // Ж. Неорган. Химии. 2005. Т. 50. № 10. С. 1599—1602.
7. Пенской П.К. Автореф. дисс... канд. химич. наук. Воронеж, 2009. 191 с.
8. Кольцов С.И., Громов В.К., Рачковский Р.Р. Эллипсометрический метод исследования поверхности твердых веществ. Л.: Наука, 1983. 248 с.
9. Накомото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
10. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Пер. с англ. М. Мир, 1984.
11. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
12. X-ray diffraction date cards, ASTM.
13. Грег С. Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
14. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. Suppl. 2. 394 p.
15. Миттова И.Я., Пишестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. // Докл. РАН 1996. Т. 349. № 5. С. 641—643.
16. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы (серия «Аналитическая химия элементов»). М.: Наука, 1978. 223 с.
17. Масленникова Г.И., Мамаладзе Р.А., Мидзута С. и др. Керамические материалы. 1991. 320 с.
18. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов М.: Наука, 1997. 543 с.

Кожевникова Татьяна Викторовна — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета, Воронежский государственный университет; e-mail: kozhevnikova-tv@yandex.ru

Пенской Петр Константинович — научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета, Воронежский государственный университет; e-mail: sad666@hotmail.ru

Кострюков Виктор Федорович — доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; e-mail: vc@chem.vsu.ru

Kozhevnikova T.V. — post graduate student of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: kozhevnikova-tv@yandex.ru

Penskoy P.K. — scientific employee Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: sad666@hotmail.ru

Kostryukov V.F. — assistant professor, Voronezh State University; e-mail: vc@chem.vsu.ru

Миттова Ирина Яковлевна — профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 531213, e-mail: imittov@yahoo.co.uk

Агапов Борис Львович — сотрудник центра коллективного пользования, Воронежский государственный университет

Кузнецова Ирина Владимировна — доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежская государственная технологическая академия; e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

Куцев Сергей Викторович — Московский институт стали и сплавов

Mittova I.Ya. — grand PhD, professor, doctor of chemical sciences, Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: imittov@yahoo.co.uk

Agapov B. L. — The employee of the centre of collective using

Kuznetsova I. V. — grand PhD, assistant professor of the general and inorganic chemistry, Voronezh State Technological Academy; e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

Kutsev S.V. — grand PhD, Moscow institute of a steel and alloys

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ МОП ИС В УСЛОВИЯХ НИЗКО-ИНТЕНСИВНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

© 2010 М. Н. Левин, А. В. Татаринцев, Е. В. Бондаренко, А. Е. Бормонтов, В. Р. Гитлин

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

Поступила в редакцию: 07.04.2010 г.

Аннотация. Предложена модель накопления заряда в слое стеклообразной двуокиси кремния и на поверхностных состояниях границы раздела Si — SiO₂ кремниевой МОП структуры под воздействием рентгеновского излучения, основанная на едином механизме генерации радиационных дефектов E' ($-\text{Si}=\text{O}_3$) и P_b ($-\text{Si}=\text{Si}_3$) в переходном нестехиометрическом слое с высоким уровнем упругих внутренних напряжений. На основе модели предложена методика прогноза радиационной деградации статических характеристик кремниевых МОП структур в радиационных полях низкой интенсивности (космическое излучение).

Ключевые слова: МОП ИС, дефекты, модель, радиационная стойкость, прогнозирование

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений исследований, связанных с воздействием ионизирующих излучений (ИИ) на структуру металл-окисел-полупроводник (МОП), является разработка методов прогноза радиационной стойкости МОП ИС к воздействию низко-интенсивного космического излучения.

Под воздействием ИИ в МОП структуре происходит образование радиационно-индуцированного заряда в окисле и радиационных поверхностных состояний (ПС) на границе полупроводник-окисел. Наряду с этим протекают долговременные процессы туннельной и термической разрядки заряда в окисле и на ПС. Соотношение этих процессов определяет изменение зарядового состояния МОП структуры в процессе воздействия ИИ. При действии ИИ большой мощности дозы при низкой температуре определяющим является накопление заряда и генерация ПС, туннельная разрядка не вносит существенного вклада. При малой мощности дозы, что имеет место при воздействии низко-интенсивного излучения, процессы генерации заряда и его туннельной разрядки становятся соизмеримыми.

Сложность прогнозирования радиационной стойкости МОП интегральных схем (ИС) к воздействию ИИ малой мощности дозы обусловлена тем, что проведение натуральных испытаний не представляется возможным из-за больших времен испытаний, соизмеримых со временами эксплуатации прибора. Актуальной задачей является разработка

методов прогноза, основанных на исследовании отклика МОП структуры к воздействию ИИ большой мощности дозы.

Существующие методы решения этой задачи не являются универсальными и применимы лишь для определенных технологий изготовления МОП ИС. В частности, для подзатворного окисла, содержащего водород, одной из причин зарядовой нестабильности является долговременная генерация ПС. Для прогноза поведения таких схем при воздействии ИИ разработаны тесты, включающие облучение при ИИ большой мощности дозы и последующий отжиг [1, 2]. Другой подход к прогнозированию радиационной стойкости МОП ИС — компьютерное моделирование процессов зарядовой деградации под воздействием ИИ на основе определенной физической модели, адекватно описывающей структуру. На данный момент существует несколько подобных методик тестирования [3, 4]. Эти методики используют модель генерации ПС с участием водорода, присутствующего в слое окисла.

Базовой технологией комплементарных (КМОП) ИС является технология, использующая МОП структуры с поликремниевым затвором, легированным фосфором до металлической проводимости, и подзатворным окислом, полученным окислением в сухом кислороде при температуре 1050 °С (poly-Si — SiO₂(P) — Si). Для таких структур характерна высокая концентрация внутренних упругих напряжений на границе полупроводник-окисел, что и является причиной образования

радиационно-индуцированных ПС. Для ИС, изготовленных по такой технологии необходима разработка модели, учитывающей механизм образования ПС без участия водорода.

В настоящей работе представлены результаты исследований, основанные на модели МОП структуры с поликремниевым затвором (poly-Si — SiO₂ — Si), учитывающей наличие собственных дефектов в окисле и на границе с полупроводником, являющиеся логическим развитием работ [5, 6].

МОДЕЛЬ

Анализ воздействия ИИ на МОП транзисторы (МОПТ), показывает синхронное изменение зарядов в окисле и на ПС как во время облучения, так и в процессе последующей долговременной релаксации, что позволяет сделать вывод о едином механизме процессов генерации и последующего отжига заряда, расположенного в приповерхностной области окисла и ПС системы Si — SiO₂ [7, 8]. На этом основании выбрана модель (рис. 1), которая учитывает два типа дефектов: объемные и поверхностные.

Объемные дефекты — известные собственные дефекты стеклообразной двуокиси кремния (E'-центры), равномерно распределенные по толщине диэлектрика. Такие дефекты образуются в результате захвата дырки на напряженных связях кремний-кислород, который происходит с разрушением кислородных тетраэдров стеклообразной сетки SiO₂. Поверхностные дефекты — радиационно-индуцированные ПС на границе Si-SiO₂, обусловленные P_b-центрами — трехвалентными атомами кремния (-Si≡Si₃), имеющими одну ненасыщенную валентную связь, и дающие спектр энергетических уровней, равномерно распределенный по ширине запрещенной зоны полупроводника. Зарядовое состояние P_b-центра определяется величиной и знаком поверхностного потенциала ψ_s. При отрицательных значениях ψ_s оборванная связь заполнена двумя электронами и P_b-центр становится заряженным отрицательно. При положительных значениях ψ_s оборванная связь не содержит электронов и P_b-центр заряжается положительно. При равенстве поверхностного потенциала потенциалу Ферми P_b-центры нейтральны. Таким образом, P_b-центры имеют амфотерный характер и ведут себя как доноры в нижней половине запрещенной зоны кремния и как акцепторы в верхней половине зоны.

Генерируемые под воздействием ИИ электронно-дырочные пары разделяются электрическим полем, и более подвижные носители

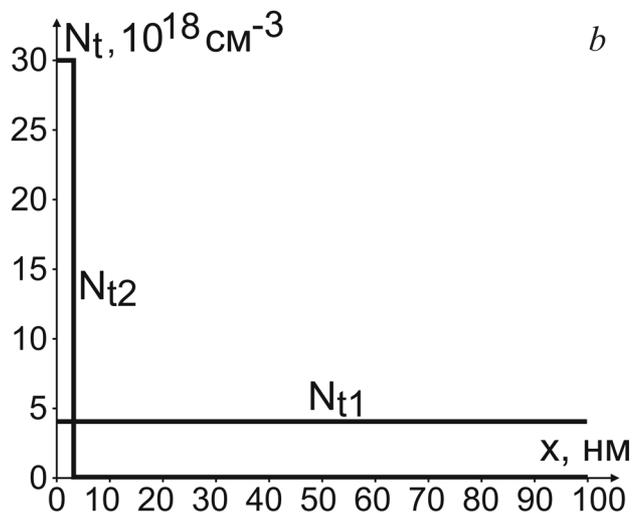
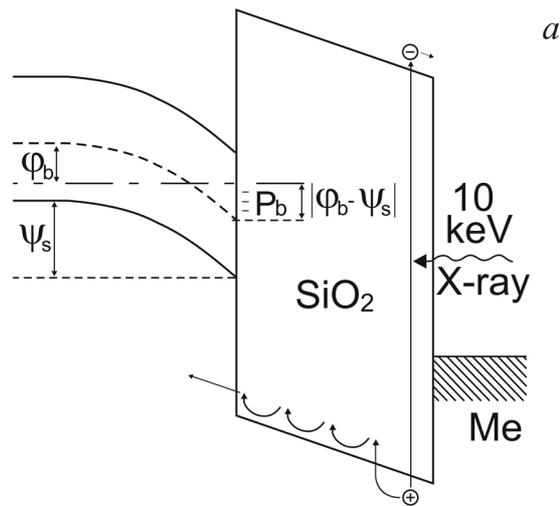


Рис. 1. Схема уровней (a) и распределение объемных и поверхностных дефектов по толщине диэлектрика (b)

(электроны) покидают окисел. При этом в диэлектрике происходит захват дырок, медленно двигающихся на ловушечные уровни SiO₂.

При проведении моделирования воздействия ИИ на МОП структуру выбраны следующие параметры модели. В диэлектрике имеется два типа уровней дефектов. Первый — глубокий уровень с предельной концентрацией дефектов N₁ до 4·10¹⁸ см⁻³, соответствует радиационно-индуцированным E'-центрам, равномерно распределенным по толщине диэлектрика. Второй тип дефектов — индуцированные излучением ПС (P_b-центры) — расположены в слое толщиной 10 нм вблизи границы Si — SiO₂ и дают равномерно распределенный по ширине запрещенной зоны полупроводника спектр энергетических уровней с предельной концентрацией N₂ до 3·10¹⁹ см⁻³.

Численное моделирование процессов накопления радиационного заряда в структуре poly-Si-SiO₂(P) — Si проводилось с использованием системы уравнений [9], которая включает уравнения непрерывности для свободных электронов и дырок, уравнение Пуассона и уравнения, описывающие кинетику накопления дырочного заряда на ловушечных уровнях.

В расчетах принято: энергия квантов рентгеновского излучения 20 кэВ, экспозиционная доза до 5×10^5 рентген (Р), мощность дозы ИИ 100 Р/с, концентрация легирующей примеси в полупроводнике $N_B = 10^{15}$ см⁻³, материал затвора — легированный фосфором поликремний, энергия ионизации E'-центра $E_{i1} = 0,65$ эВ, подвижность электронов $\mu_n = 10^2$ см²В⁻¹с⁻¹, подвижность дырок $\mu_p = 0,6 \times 10^{-3}$ см²В⁻¹с⁻¹.

Полевые зависимости сечений захвата дырки $\sigma_p(E)$ и электрона $\sigma_n(E)$ имеют вид [10]

$$\sigma_p(E) = 1.4 \cdot \sigma_p^s (1.0 + 1.9 \cdot 10^{-4} E^{\sigma_p^f})^{-1} \quad (1)$$

$$\sigma_n(E) = \sigma_n^s (1.0 + 10^{-4} E^{\sigma_n^f})^{-1} \quad (2)$$

где $\sigma_{n,p}^{f,s}$ — варьируемые параметры, определяющие абсолютную величину и характер полевой зависимости сечений захвата.

Туннельный и термический механизмы разряда накопленного заряда в слое диэлектрика описываются выражениями [11]

$$P_i(x, t) = P(0, t) \cdot \exp(-\alpha \cdot \exp(-\beta \cdot x) \cdot t), \quad (3)$$

$$P_i(E_i, t) = P(E_i, 0) \cdot \exp(-AT^2 \cdot \exp(-E_i/kt) \cdot t), \quad (4)$$

где α и β — частотный и барьерный факторы, соответственно ($\alpha \equiv \hbar/16m^*\sigma_p$; $\beta \equiv m^*\Delta E_i/2h$; ΔE_i — высота барьера, m^* — эффективная масса электрона, h — постоянная Планка, E_i — энергия дырочного центра, A — феноменологический параметр, который зависит от природы дырочного центра).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модель позволила провести анализ влияния параметров модели на характер изменения основного технологического параметра МОП ИС — порогового напряжения МОПТ. Анализировалось влияние параметров сечений захвата для электронов и дырок $\sigma_{n,p}^{f,s}$, подвижностей электронов и дырок $\mu_{n,p}$, предельной концентрации E' и P_b-центров $N_{i1,2}$, энергии активации E'-центров. Коэффициенты полевой зависимости сечений захвата для электронов и дырок σ_n^f и σ_p^f изменялись в пределах (0,1—1,5); коэффициент сечения захвата электронов σ_n^s — в диапазоне ($5 \cdot 10^{-16}$ — $5 \cdot 10^{14}$) см⁻², дырок σ_p^s — ($5 \cdot 10^{-14}$ — $5 \cdot 10^{-12}$) см⁻²; концентрация ловушек в

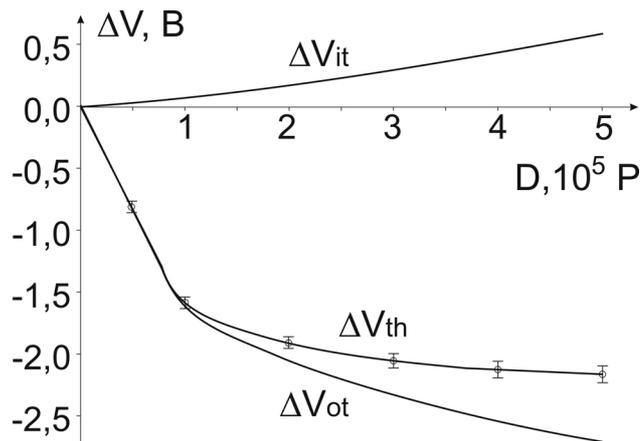


Рис. 2. Дозовые зависимости изменения порогового напряжения ΔV_{th} и его составляющих ΔV_{ot} и ΔV_{it}

окисле N_{i1} — (10^{18} — 10^{20}) см⁻³, на ПС N_{i2} — (10^{19} — 10^{21} см⁻³); подвижность электронов μ_n — (1—200 см²В⁻¹с⁻¹), дырок μ_p — (10^{-6} — 10^{-2} см²В⁻¹с⁻¹); толщина слоя окисла — (17—100) нм.

Установлено, что при изменении перечисленных параметров расчетные дозовые зависимости изменения порогового напряжения МОПТ ΔV_{th} и его составляющих, связанных с зарядом в окисле ΔV_{ot} и на ПС ΔV_{it} имеют подобный вид и включают участок практически линейного роста с последующей тенденцией к насыщению. В качестве примера на рис. 2 приведены экспериментальная кривая изменения порогового напряжения *n*-канального МОП транзистора [9] и расчетные зависимости этого напряжения и его составляющих, полученные путем вариации параметров модели. Хорошее соответствие расчетной и экспериментальной дозовых зависимостей порогового напряжения свидетельствует об адекватности предлагаемой модели.

Переход дозовой зависимости порогового напряжения от линейной зависимости к сублинейной связан с формированием потенциальной ямы для электронов внутри диэлектрического слоя по мере роста дозы. Это видно из координатных зависимостей напряженности электрического поля $E(x)$ и захваченного в объеме окисла дырочного заряда $P_{i1}(x)$, рассчитанных для различных доз радиации (рис. 3). Действительно, как видно из рисунка, на начальном этапе облучения поле в диэлектрике отсутствует и поэтому захват дырок происходит практически равномерно по толщине окисла. С ростом поглощенной дозы в глубине диэлектрика формируется потенциальная яма для электронов, создаваемая полем накапливаемого дырочного

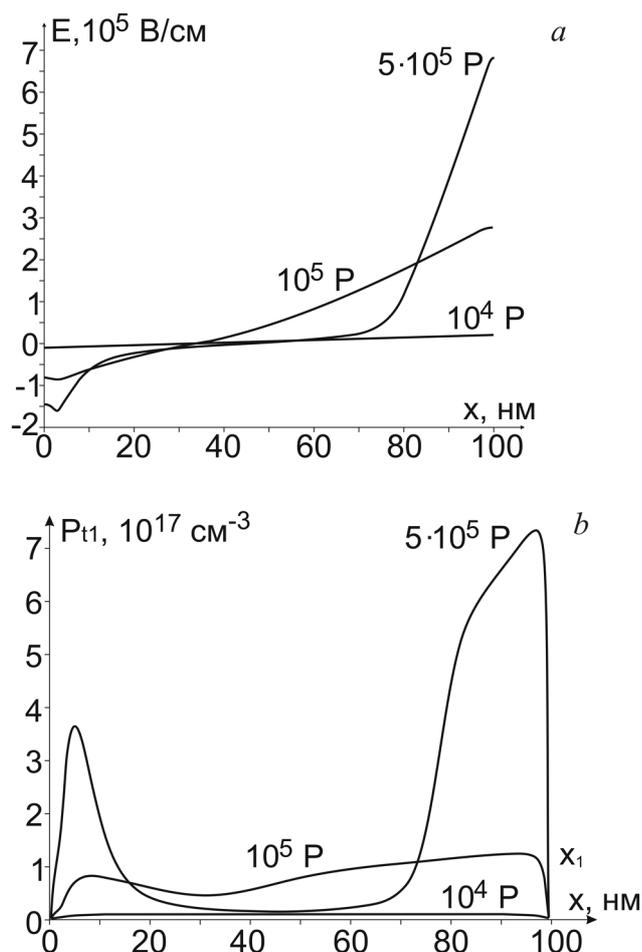


Рис. 3. Распределение напряженности электрического поля (а) и радиационно-индуцированного заряда (б) в подзатворном окисле облученного МОПТ

заряда. Это препятствует уходу электронов из окисла и приводит к аннигиляции ранее накопленного положительного заряда в глубине диэлектрика. Дырочный захват продолжается лишь на приграничных участках окисного слоя. Накопление дырочного заряда приводит к повышению напряженности электрического поля в областях его локализации, что приводит к уменьшению сечения захвата дырок и ограничивает дальнейший процесс накопления радиационного заряда. Такой характер изменения величины захваченного в диэлектрике заряда приводит к выходу его дозовой зависимости на насыщение. Сама точка перехода к насыщению существенно зависит от полевой зависимости сечения захвата и дозовая кривая может стать нелинейной уже при дозах порядка 10^4 P.

Установлено, что при наличии смещения на затворе V_g скорость накопления заряда в объеме диэлектрика повышается в связи с увеличением

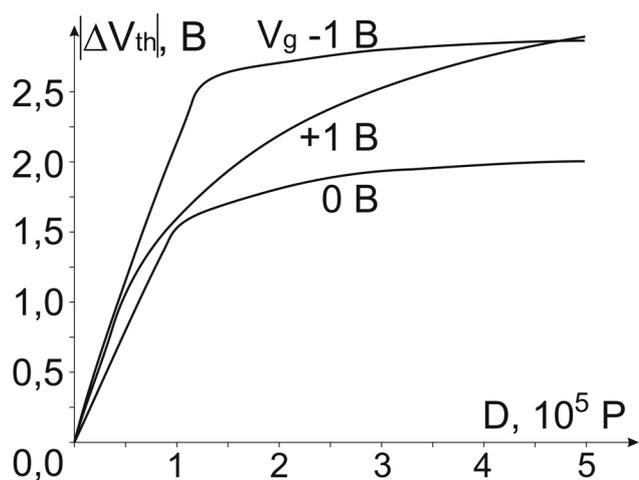


Рис. 4. Дозовые зависимости изменения порогового напряжения при подаче напряжения на затвор МОПТ в процессе облучения

вероятности разделения электронно-дырочных пар во внешнем поле. При этом изменение порогового напряжения в процессе облучения оказывается более существенным при положительных смещениях, чем при отрицательных смещениях (рис. 4). Это объясняется тем, что поле захваченного в диэлектрике положительного заряда частично компенсирует воздействие отрицательно смещенного затвора и, соответственно, уменьшает темпы захвата дырок на ловушечные уровни по сравнению со случаем положительного смещения на затворе.

Следует также отметить, что при положительном смещении на затворе переход кривой к насыщению начинается при меньших дозах, что обусловлено более быстрым появлением потенциальной ямы, поэтому, в этом случае, требуется накопить меньший заряд для компенсации внешнего поля. Сдвиг порогового напряжения оказывается не симметричным по отношению к величине и знаку затворного напряжения. При этом минимальный сдвиг порогового напряжения наблюдается при положительном затворном напряжении $V_g \sim 0,3$ В. Асимметрия обусловлена контактной разностью потенциалов затвор — кремниевая подложка. Качественный вид зависимостей изменения порогового напряжения МОПТ и его составляющих от приложенного напряжения в процессе облучения (рис. 4, 5), совпадает с известными зависимостями [12], что является еще одним подтверждением адекватности предлагаемой модели.

Моделирование облучения при подаче на МОП структуру импульсного напряжения показало, что увеличение результирующего изменения порого-

вого напряжения (после выхода на насыщение) не зависит от частоты переключений, а зависит лишь от скважности импульсов, причем эта зависимость является нелинейной (рис. 6).

Моделирование влияния толщины диэлектрика на вид дозовой зависимости подтвердило известный факт, что уменьшение толщины диэлектрического слоя повышает радиационную стойкость МОП структуры (рис. 7). Уменьшение результирующего изменения порогового напряжения в процессе облучения МОП структур с тонким диэлектриком обуславливается вкладом туннелирования и изменившимся в результате уменьшения толщины окисла распределением захваченного заряда (рис. 8).

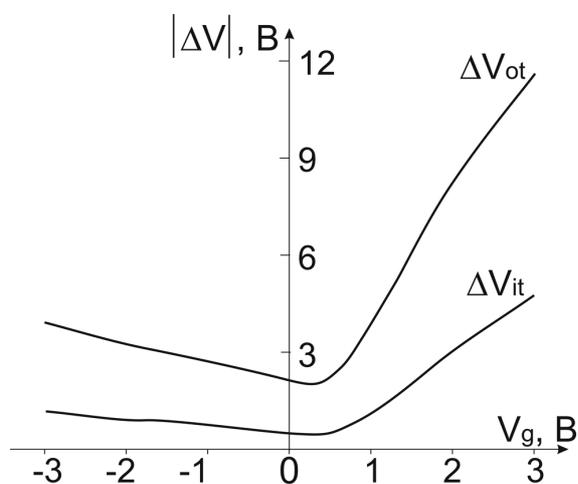


Рис. 5. Зависимости изменения составляющих порогового напряжения при дозе облучения $5 \cdot 10^5$ Р от величины затворного напряжения в процессе облучения

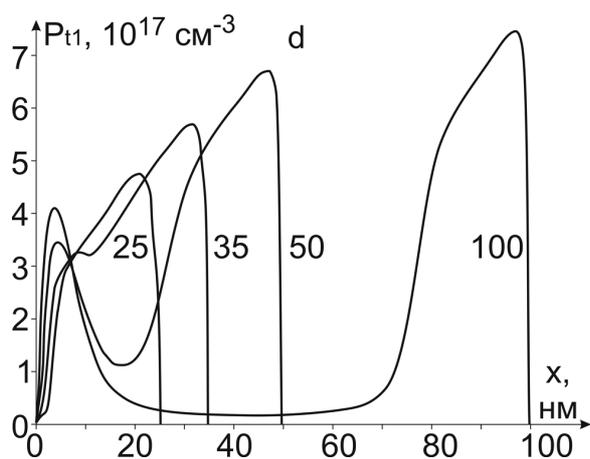


Рис. 8. Распределение заряда по глубине окисла после облучения дозой $5 \cdot 10^5$ Р для МОПТ с различной толщиной диэлектрика: 25, 35, 50 и 100 нм

Моделирование показало, что характер дозовой зависимости изменения порогового напряжения МОПТ существенно меняется при варьировании параметров модели (рис. 9) и полностью определяется значениями микроскопических параметров ловушек в окисле, а также характером зависимости этих параметров от напряженности электрического поля в окисле. Выявлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на дозовую зависимость порогового напряжения МОПТ — это полевая зависимость сечения захвата для дырок σ_p^f и предельные концентрации объемных и поверхностных дефектов $N_{1,2}$. Следовательно, вести прогноз радиационной стойкости МОПТ по начальному

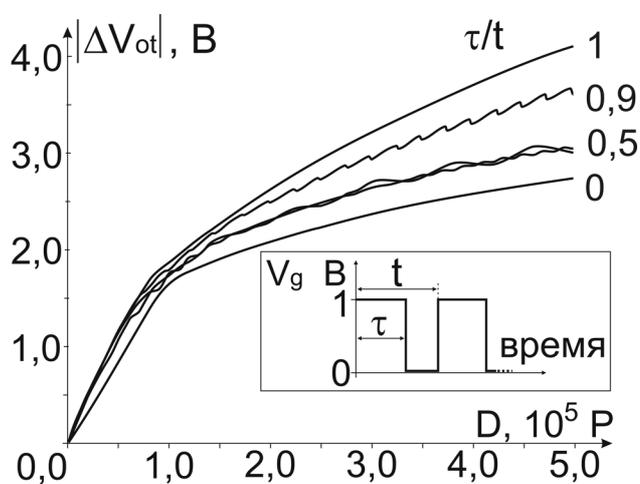


Рис. 6. Дозовые зависимости изменения составляющей порогового напряжения ΔV_{ot} при подаче на затвор в процессе облучения импульсного напряжения амплитудой +1 В. На вставке параметры импульса

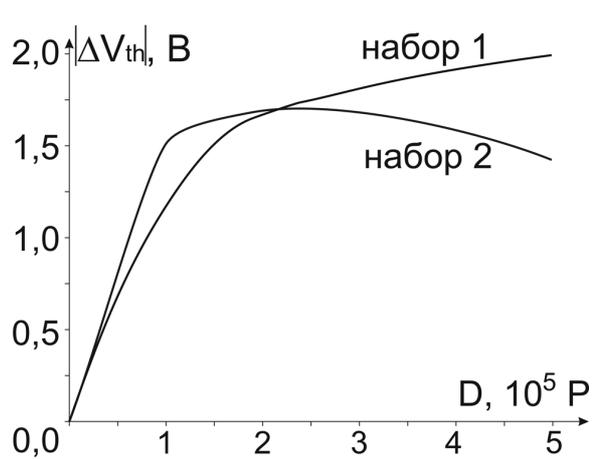


Рис. 9. Дозовые зависимости изменения порогового напряжения ΔV_{th} при различных наборах параметров дефектов: $\sigma_p^f = 1,0$; $\sigma_n^f = 1,2$; $N_{11} = 10^{18}$ см⁻³; $N_{12} = 10^{19}$ см⁻³ для набора 1; $\sigma_p^f = 0,8$; $\sigma_n^f = 0,8$; $N_{11} = 4 \cdot 10^{18}$ см⁻³; $N_{12} = 10^{21}$ см⁻³ для набора 2; остальные параметры и условия набора дозы для обеих зависимостей одинаковы

участку дозовой зависимости не представляется возможным, если не известны параметры ловушек. Вместе с тем, если эти параметры известны, модель позволяет решить задачу прогнозирования отклика МОПТ на действие радиации как большой, так и малой мощности дозы.

Энергии активации ловушек могут быть оценены из релаксационных зависимостей составляющей порогового напряжения ΔV_{ot} при температурах, при которых происходит отжиг заряда, захваченного на соответствующие уровни ловушек (параметры E_i и A в выражении (4)). Частотный и барьерный факторы α и β , определяющие туннельную разрядку ΔV_{ot} (см. (3)), а также эффективные параметры, определяющие долговременную разрядку ΔV_{it} , могут быть определены из релаксационных зависимостей при низкой температуре, когда термическая разрядка отсутствует.

Задача определения оставшихся параметров ловушек в окисном слое и на границе Si — SiO₂ сводится к варьированию их величин для наилучшего соответствия расчетной и экспериментальной дозовых зависимостей. При этом одной дозовой зависимости изменения порогового напряжения ΔV_{th} для однозначного решения задачи недостаточно. Задача имеет однозначное решение при дополнительном анализе составляющих порогового напряжения ΔV_{ot} , ΔV_{it} и сводится к подбору таких параметров модели, чтобы минимизировать отклонение расчетных дозовых зависимостей радиационного сдвига порогового напряжения ΔV_{th} и его составляющих ΔV_{ot} и ΔV_{it} от соответствующих экспериментальных зависимостей, измеренных в реальном времени при большой мощности дозы радиации. Для решения этой задачи разработана процедура, которая включает следующие этапы: выбор диапазонов значений варьируемых параметров, потенциально содержащих локальные минимумы; нахождение значений варьируемых параметров, при которых эти минимумы достигаются в каждом из диапазонов; определение оптимального набора варьируемых параметров [6].

На основе предложенной модели, используя дозовую зависимость при большой мощности дозы ($10^2 \text{ P}\cdot\text{c}^{-1}$) и кривые изотермической релаксации ΔV_{ot} и ΔV_{it} при температурах 300 К и 750 К, были установлены следующие параметры дефектов: $\sigma_p^f = 1,0$; $\sigma_n^f = 0,8$; $\sigma_p^s = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}$; $\sigma_n^s = 10^{-14} \text{ см}^{-2}$; $N_{t1} = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $N_{t2} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$; $E_{t1} = 0,65 \text{ эВ}$. С использованием этих параметров, в качестве примера, рассчитана дозовая зависимость сдвига напряже-

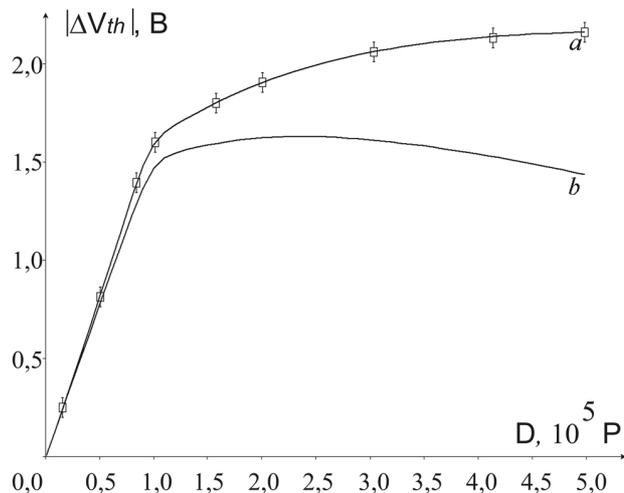


Рис. 10. Дозовые зависимости изменения порогового напряжения ΔV_{th} n-канального МОПТ при различных мощностях доз: $10^2 \text{ P}\cdot\text{c}^{-1}$ (кривая a) и $10^{-1} \text{ P}\cdot\text{c}^{-1}$ (кривая b)

ния ΔV_{th} n-канального МОПТ (рис. 10, кривая b) при малой мощности дозы ($10^{-1} \text{ P}\cdot\text{c}^{-1}$).

Существенно меньшие значения радиационного сдвига ΔV_{th} в случае малой мощности дозы радиации обусловлены тем, что становятся соизмеримы процессы образования радиационно-индуцированного заряда в диэлектрике вблизи границы и его туннельной разрядки. Уменьшение величины ΔV_{th} с ростом дозы радиации происходит за счет роста отрицательного заряда на ПС.

Таким образом, может быть предложена следующая методика прогноза изменения порогового напряжения МОПТ при воздействии ИИ малой мощности дозы:

1) из экспериментальной зависимости временной релаксации порогового напряжения при повышенной температуре ($T = 750 \text{ К}$), при которой вкладом туннельной разрядки можно пренебречь, определить параметры термической разрядки;

2) из экспериментальной зависимости релаксации порогового напряжения при низкой температуре ($T = 300 \text{ К}$), когда изменение напряжения происходит преимущественно за счет туннелирования, определить параметры туннельной разрядки;

3) из наилучшего совпадения экспериментальной и расчетной дозовых зависимостей изменения порогового напряжения при большой мощности дозы определить недостающие параметры ловушек в окисле;

4) рассчитать дозовую зависимость изменения порогового напряжения для необходимой мощности радиационной дозы.

ВЫВОДЫ

Построена модель накопления заряда в слое стеклообразной двуокиси кремния и на поверхностных состояниях границы раздела Si-SiO₂ кремниевой МОП структуры под воздействием рентгеновского излучения, основанная на едином механизме генерации радиационных дефектов E' (-Si≡O₃) и P_b (-Si≡Si₃) в переходном нестехиометрическом слое с высоким уровнем упругих внутренних напряжений. Модель позволила адекватно описать наблюдаемые в структуре радиационно-термические эффекты.

Представленная модель позволила рассчитать дозовые зависимости изменения порогового напряжения МОПТ и его составляющих, обусловленных зарядом в окисле и на ПС. Показано, что вид этих зависимостей определяется значениями микроскопических параметров ловушек в окисле и на границе с полупроводником. Это не позволяет вести прогноз радиационной стойкости МОПТ по начальному участку дозовой зависимости изменения порогового напряжения, если не известны параметры ловушечных уровней.

Предложена методика прогнозирования процесса деградации порогового напряжения МОПТ под влиянием ИИ низкой интенсивности. Методика основана на анализе экспериментальной дозовой зависимости, измеренной в реальном времени при большой мощности дозы, экспериментальных зависимостей изотермической релаксации порогового напряжения при различных температурах и решении системы уравнений, описывающих в рамках предложенной модели процессы накопления инду-

цированного радиацией заряда в окисле и последующей его релаксации за счет туннельной разрядки и термоэмиссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oldham T.R., McLean F.B. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2003. V. 50. № 3. P. 483.
2. Fleetwood D.M., Eisen H.A. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2003. V. 50. № 3. P. 552.
3. Беляков В.В., Першеников В.С., Зебрев Г.И., Согоян А.В., Чумаков А.И., Никифоров А.Ю., Скоробогатов П.К. // Микроэлектроника. 2003. Т. 32. № 1. С. 31.
4. Lenahan P.M., Conley J.F. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1998. V. 45. № 6. P. 2413.
5. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Бондаренко Е.В., Гитлин В.Р., Макаренко В.А., Бормонттов А.Е. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. 2008. № 2. С. 30.
6. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Минин Л.А., Бондаренко Е.В., Гитлин В.Р., Бормонттов А.Е. // Материалы XII Международной научно-технической конференции «Кибернетика и высокие технологии XXI века». Воронеж, 2009. Т. 2. С. 770.
7. Кадменский А.Г., Кадменский С.Г., Левин М.Н. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 3. С. 41.
8. Levin M.N., Maslovsky V.M. // Solid State Communications. 1994. V. 90. № 12. P. 813.
9. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Макаренко В.А., Гитлин В.Р. // Микроэлектроника. 2006. Т. 35. № 5. С. 382.
10. Benedetto J.M. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1987. V. 34. № 6. P. 1540.
11. McWhorter P.J., S.L. Miller S.L., Miller W.M. // IEEE Trans. Nucl. Phys. 1990. V. 37. № 6. P. 1682.
12. Першеников В.С., Попов В.Д., А.В. Шальнов А.В. Поверхностные радиационные эффекты в ИМС. М.: Энергоатомиздат, 1988. 256 с.

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

Татаринцев Александр Владимирович — профессор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208821, e-mail: tav@box.vsi.ru.

Бондаренко Евгений Владимирович — аспирант Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208821, e-mail: ebon@bk.ru

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

Гитлин Валерий Рафаилович — доцент Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208821

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

Tatarintzev Alexander V. — the professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208821, e-mail: tav@box.vsi.ru

Bondarenko Evgeniy V. — the post graduate student, tel.: (4732) 208821, e-mail: ebon@bk.ru

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

Gitlin Valeriy R — associate professor of Voronezh State University, tel.: (4732) 208821

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАНЫ СМХ ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ

© 2010 Н. А. Мельник, К. А. Шевцова, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко

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

Поступила в редакцию: 27.07.2010 г.

Аннотация. Измерены суммарные и парциальные вольтамперные характеристики гомогенной мембраны СМХ в 0.02 М растворе NaCl, определены контактные углы смачивания и визуализирована топология поверхности этой мембраны до и после ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах. Выявлена связь между изменением микротопологических характеристик поверхности, увеличением ее гидрофобности и интенсификацией массопереноса в мембранной системе при сверхпредельных токах. Показано, что причиной приращения массопереноса мембраны является создание более благоприятных условий для развития электроконвекции у поверхности СМХ.

Ключевые слова: мембрана, топология поверхности, контактный угол смачивания, интенсивный токовый режим, гидрофобность, массоперенос, электроконвекция.

ВВЕДЕНИЕ

Обессоливание, концентрирование и разделение растворов методом электродиализа относится к одному из направлений «зеленой» химии. В сочетании с другими мембранными процессами этот метод может обеспечить создание безотходных (или малоотходных) промышленных технологий с нулевыми стоками [1]. Известно, что интенсификация массопереноса ионов соли при электродиализе разбавленных растворов может быть осуществлена путем подавления генерации H^+ , OH^- ионов поверхностью мембран [2] и стимулирования электроконвекции [2—4], уменьшающей толщину обедненного диффузионного слоя [5]. Основную роль в управлении этими сопряженными эффектами концентрационной поляризации играют химические свойства, а также топология поверхности мембран. Более глубокое понимание явлений, лежащих в основе этих эффектов, требует значительных усилий теоретиков и экспериментаторов.

Вопросы контроля скорости генерации ионов H^+ и OH^- , а также эффектов сопряженной конвекции широко обсуждаются в литературе. В настоящее время достоверно установлен ряд каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды и показано, что генерация H^+ , OH^- ионов идет в тонком (несколько

нанометров) слое на границе мембрана/мембрана [6, 7] (или мембрана/раствор). Чтобы подавить эту химическую реакцию, достаточно преобразовать вторичные и третичные амины в четвертичные аммониевые основания в тонком (несколько микрометров) приповерхностном слое мембраны [2].

Важную роль в электрохимическом поведении мембраны играет наличие на ее поверхности мембраны участков с высокой и низкой электрической проводимостью. В случае гетерогенных мембран доля участков поверхности с высокой проводимостью всегда ниже, чем на поверхности гомогенной [8]. Как следствие, при одной и той же силе тока в мембранном пакете, содержащем гомогенную и гетерогенную мембрану, плотность тока на участках с высокой проводимостью в случае гетерогенной мембраны всегда выше, чем на гомогенной поверхности, то есть на гетерогенной поверхности создаются более благоприятные условия для генерации H^+ , OH^- ионов. С другой стороны, в растворе вблизи такой поверхности всегда возникают тангенциальные вихревые конвективные потоки ионов соли, зарождающиеся на участках с высокой электрической проводимостью [8, 9, 3].

Исходя из механизмов электроконвекции, описываемых в теоретических работах [3, 4], логично предположить, что она развивается тем сильнее,

чем большее количество воды, находящейся в гидратных оболочках ионов электролита, вовлекается в движение [2, 10, 11]. Именно этот эффект является причиной более интенсивной электроконвекции у катионообменной мембраны по сравнению с анионообменной при обессоливании раствора NaCl [10] и ослабления электроконвекции при появлении в области пространственного заряда H^+ , OH^- ионов, перенос которых осуществляется не по гидродинамическому, а по гротгусовскому механизму [11, 2].

Большое значение для развития электроконвекции играет степень гидрофобности поверхности мембраны [12]. Это связано с явлением «проскальзывания» жидкости вдоль гидрофобной поверхности [13]: чем гидрофобнее поверхность, тем легче проскальзывает вдоль нее жидкость. Аналогичное электрогидродинамическое явление, лежит в основе функционирования микронасосов и других устройств в микрофлюидике [14].

Анализ обширной научной литературы, посвященной разработке супергидрофобных поверхностей (например, обзорные статьи [13, 15]), позволяет говорить о двух основных составляющих гидрофобно-гидрофильного баланса. Первая из них — это химическая природа поверхности: полярные группы полимеров являются гидрофильными, а неполярные — гидрофобными. Вторая, не менее значимая составляющая, — это микро- и нано- рельеф межфазной границы. В соответствии с теорией Вензеля (Wenzel) [16, 15], контактный угол смачивания жидкостью шероховатой поверхности θ^* определяется соотношением:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta, \quad (1)$$

где θ — контактный угол смачивания гладкой поверхности данного материала, а r — фактор извилистости, равный отношению величины реальной поверхности к видимой поверхности (r всегда больше единицы).

Из выражения (1) следует: если материал гидрофобен (в нем преобладают неполярные компоненты) и $\theta > 90^\circ$, то шероховатость способствует увеличению гидрофобности поверхности: $\theta^* > \theta > 90^\circ$. Напротив, в случае гидрофильного материала (преобладает полярная составляющая) шероховатость способствует росту гидрофильности поверхности: $\theta^* < \theta < 90^\circ$. Управление гидрофобностью поверхности путем целенаправленного изменения ее химической природы и шероховатости на микро- и нано- уровне широко используется при разработке супергидрофобных материалов для

изготовления сенсоров [17], самоочищающихся поверхностей и мембран [18, 19]. Вместе с тем, вопрос о том, каким образом можно влиять на электроконвекцию через гидрофобизацию поверхности, до сих пор остается открытым.

Данная работа является попыткой внести больше ясности в понимание связи между топологическими характеристиками поверхности, степенью ее гидрофобности и сопряженной конвекцией раствора, определяющей прирост массопереноса при интенсивных токовых режимах.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования является гомогенная мембрана CMX (Tokuyama Soda, Япония). Мембрана изготовлена пастовым методом. Паста содержит мономер с функциональными группами (на которые в дальнейшем прививают ионообменные группы), дивинилбензол в качестве сшивающего агента, инициатор радикальной полимеризации и измельченный в порошок поливинилхлорид [20]. Пасту наносят на армирующую сетчатую поливинилхлоридную ткань, осуществляют сополимеризацию, а затем — сульфирование [20]. Матрица ионообменной мембраны представляет собой сополимер глицидил метакрилата с дивинилбензолом [21]. Она содержит сульфокислотные фиксированные группы, характеризующиеся низкой каталитической активностью в отношении генерации H^+ , OH^- ионов [6, 7].

Визуализация поверхности и сечения мембраны осуществлена методом сканирующей электронной микроскопии с предварительным напылением на образец микроколичеств платины. Использовался микроскоп LEO (ex LEICA, ex CAMBRIDGE) Type S260.

Контактные углы смачивания поверхности мембраны CMX, предварительно переведенной в натриевую форму, измерены методом покоящейся капли. Методика измерений [22] отличается тем, что каплю 0.02 М раствора NaCl объемом 0.7 мкл наносят на набухшую, предварительно уравновешенную с этим раствором мембрану. Перед нанесением капли мембрану вынимают из раствора; помещают в закрытый оптически прозрачный бокс на фильтровальную бумагу, пропитанную тем же 0.02 М раствором NaCl; фильтровальной бумагой удаляют пленку раствора с обращенной к дозирующему устройству поверхности и уравнивают в течение 30—40 мин. Форму капли фиксируют цифровой фотокамерой. Размеры капли определя-

ются из фотографий, используя не менее трех изображений, полученных через 20 с после ее нанесения на поверхность мембраны. Эксперимент повторяют не менее 10 раз, нанося каплю на различные участки поверхности. Полученное изображение обрабатывают с использованием компьютерной программы ImageJ для повышения контрастности основания и контуров капли; определяют среднее значение контактных углов, найденных методом касательных.

Используемая нами методика позволяет регистрировать форму капель в условиях, близких к термодинамическому равновесию. К тому же, эти условия приближены к тем, при которых мембрана функционирует в процессе электродиализного обессоливания разбавленного солевого раствора.

Суммарные и парциальные вольтамперные характеристики мембраны в 0.02 М растворе NaCl измерялись на установке и по методике, подробно описанной в [10, 2]. Особенностью применяемой шестикамерной проточной электрохимической ячейки являются специальные гребнеобразные устройства ввода и вывода раствора. Они обеспечивают ламинарный гидродинамический режим в межмембранном пространстве. Массоперенос в канале обессоливания такой ячейки хорошо описывается конвективно-диффузионной моделью [23]. Эта модель позволяет рассчитывать значения предельного тока, который может быть достигнут в исследуемой мембранной системе в отсутствие сопряженных эффектов концентрационной поляризации:

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1.47 \frac{FDC}{h(T_i - t_i)} \left(\frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3}. \quad (2)$$

Здесь F — постоянная Фарадея, D и C — коэффициент диффузии и концентрация электролита (NaCl) на входе в ячейку; h — межмембранное расстояние; L — длина пути обессоливания; T_i и t_i — числа переноса противоиона в мембране и растворе; V — средняя линейная скорость протока раствора.

Проточные камеры ячейки не содержат наполнителя; поляризуемая электрическим током площадь исследуемой мембраны $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$; $h = 6.3 \text{ мм}$, $V = 0.36 \text{ см/с}$. Мембранный пакет в проведенных экспериментах расположен горизонтально. Обедненный диффузионный слой находится под исследуемой мембраной, что исключает возникновение у ее поверхности гравитационной конвекции. Вспомогательной является мембрана МА-40М с подавленной функцией генерации H^+ , OH^- ионов.

Предварительные эксперименты показали, что в канале обессоливания, образованном мембранами СМХ и МА-40М раствор подщелачивается. Это означает, что скорость генерации ионов H^+ и OH^- выше на мембране СМХ. В этом случае ионы OH^- , образованные на МА-40М, не доходят до поверхности СМХ: они полностью израсходуются в объеме раствора между мембранами при взаимодействии с ионами H^+ , генерированными на МА-40М. Поэтому величина регистрируемого в эксперименте парциального тока протонов через СМХ обусловлена только интенсивностью генерации H^+ , OH^- ионов на поверхности этой мембраны.

Соединенные с закрытыми хлорсеребряными электродами капилляры Луггина подведены с двух сторон к центру исследуемой мембраны. Расстояние между поверхностью мембраны и кончиком капилляра в 4 раза превышает толщину диффузионного слоя (δ). Величина δ , рассчитанная по конвективно-диффузионной модели, уравнение (2), составляет 260 мкм. Тот факт, что кончик измерительного капилляра находится за пределами диффузионного слоя, а также предварительное уравновешивание мембранного пакета с равновесным раствором и измерение электрохимических характеристик мембраны в квазиравновесных условиях обеспечивают получение воспроизводимых данных.

Диффузионную проницаемость мембраны СМХ до и после ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах измеряли в той же ячейке и при такой же скорости протока раствора, что и в случае определения электрохимических характеристик. Со стороны мембраны, ранее обращенной в камеру обессоливания, циркулировала дистиллированная вода, а с другой стороны, обращенной ранее в камеру концентрирования — 0.5 М раствора NaCl.

Визуализацию поверхности и сечения мембраны, а также определение контактного угла смачивания провели перед электрохимическими измерениями на образце мембраны СМХ, предварительно прошедшем стандартную солевую подготовку. Затем образец поместили в электрохимическую ячейку и прорабатывали под током 6.25 мА/см^2 , в 3 раза превышающем значение предельного тока, рассчитанного по уравнению (2) ($i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 2 \text{ мА/см}^2$). Ток периодически отключали, уравновешивали мембрану с равновесным раствором (0.02 М NaCl) и регистрировали суммарную вольтамперную характеристику. Через 25 часов такой проработки мембрану вынули из электрохимической ячейки, измерили угол смачивания на поверхности, обра-

щенной в камеру обессоливания, и снова поместили мембрану в ячейку. Последние измерения суммарных и парциальных ВАХ провели после того, как мембрана проработала под током в течение 100 часов. Затем были измерены контактные углы смачивания на поляризованной поверхности мембраны, а после ее осушения в эксикаторе получены микрофотографии поверхности и среза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

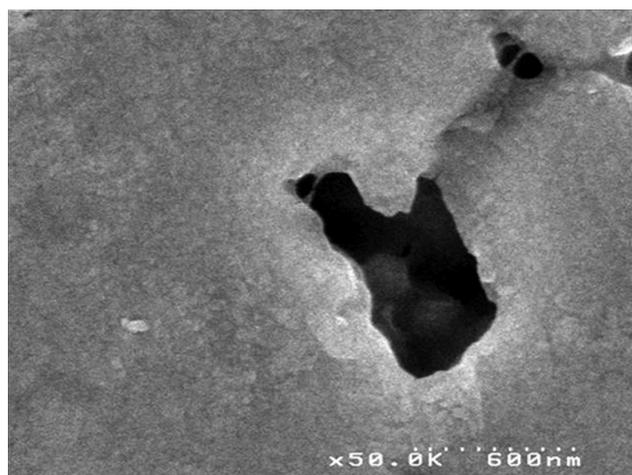
ТОПОЛОГИЯ И ГИДРОФИЛЬНО/ ГИДРОФОБНЫЙ БАЛАНС ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАНЫ СМХ

Проведенные исследования показывают, что величина контактного угла смачивания поверхности мембраны СМХ растет с 32 ± 3 град (исходная мембрана) до 49 ± 2 град (мембрана после 25 часов эксплуатации) и при дальнейшей проработке при интенсивных токовых режимах не изменяется в пределах погрешности измерений: 49 ± 6 град (мем-

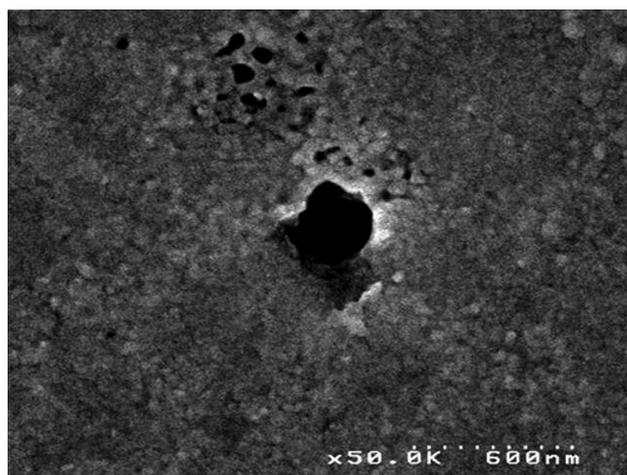
брана после 100 часов эксплуатации). Найденные значения контактных углов смачивания позволяют заключить, что поверхность мембраны СМХ, подвергнутой воздействию сверхпредельного тока, становится более гидрофобной.

Для того, чтобы определить, что является причиной наблюдаемых изменений, проанализируем результаты визуализации поверхности и сечения приповерхностного слоя мембраны до и после ее непрерывной эксплуатации при плотности тока 6.25 mA/cm^2 в течение 100 часов, представленные на рис. 1 и 2.

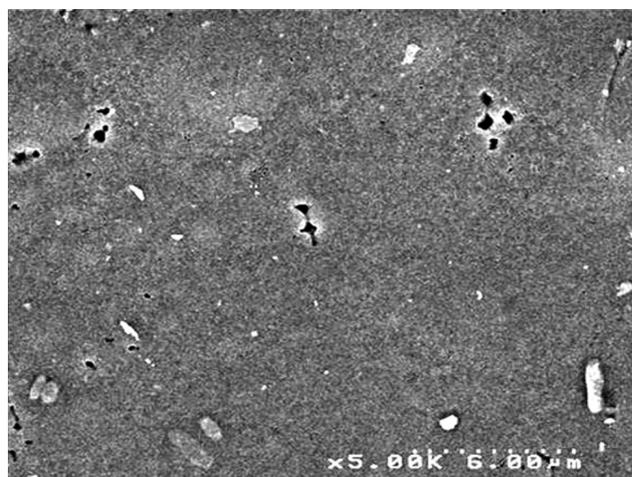
Мембрана СМХ (рис. 1, 2), как уже было отмечено в [24], является микрогетерогенной и содержит две взаимно переплетающиеся фазы: фазу инертного связующего (ПВХ) и фазу ионообменного материала. В «свежей» мембране, не подвергавшейся воздействию электрического тока, материал, образующий поверхность мембраны выглядит практически однородным (рис. 1а). Масштаб



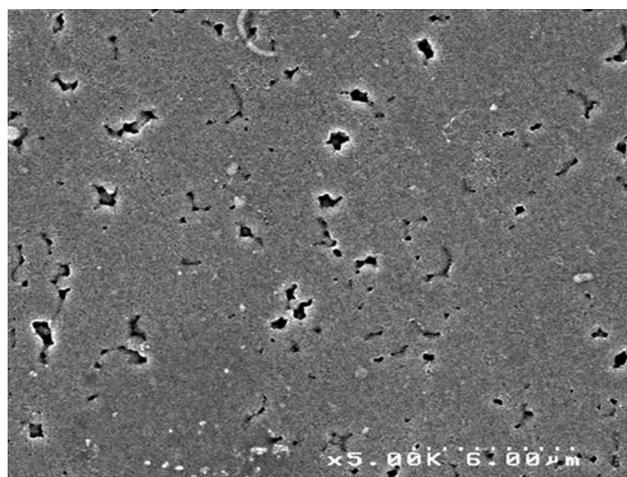
а



б



в



з

Рис. 1. Поверхность мембраны СМХ до (а, в) и после (б, з) ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах

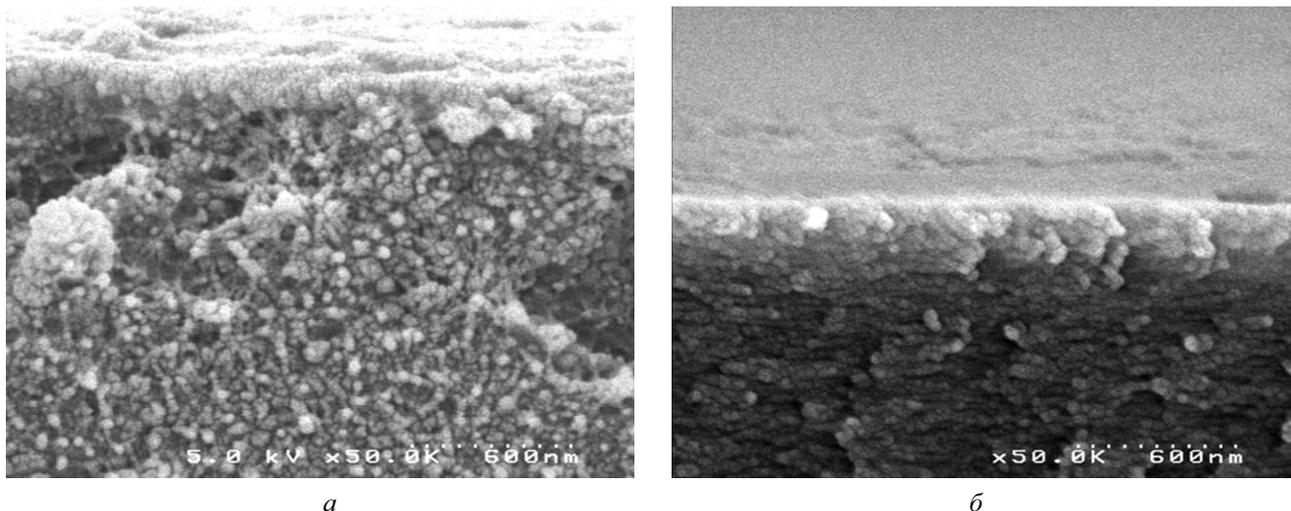


Рис. 2. Сечение объема (*а*) и приповерхностного слоя (*б*) мембраны СМХ после ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах

неоднородности поверхности мембраны до ее использования в электродиализе — порядка 100 нм (рис. 2*а*). Поверхность «свежей» мембраны содержит небольшое количество отдельных каверн, линейные размеры которых составляют 0.5—1 мкм (рис. 1*а, в*). Наличие этих каверн, возможно, связано с дефектами подложки, на которой осуществлялся процесс изготовления мембран.

Эксплуатация мембраны в сверхпредельном токовом режиме, по-видимому, приводит к химической эрозии поверхности, и, в первую очередь, ионообменного полимера (рис. 1*б*). Причиной такой эрозии могут стать, например, реакции дегидратации эфирных групп ионообменной матрицы, провоцируемые наличием высокой напряженности электрического поля и появлением в сверхпредельных токовых режимах протонов и ионов гидроксидов на границе мембрана/раствор. Продукты деструкции ионпроводящего полимера с полярными гидрофильными ионогенными группами удаляются омывающим мембрану раствором, и доля слабополярного поливинилхлорида (ПВХ) на поверхности мембраны растет. Из литературных данных [25—28] известно, что контактный угол смачивания этого материала составляет 83 ± 6 град, то есть поверхность поливинилхлорида является достаточно гидрофобной. Визуализация приповерхностного слоя мембраны показывает, что толщина такого (обогащенного ПВХ) слоя на поверхности проработанной под током мембраны составляет около 120—150 нм (более светлый зернистый слой на рис. 2*б*). В то же время на «свежей мембране» структура границы раздела является более одно-

родной (рис. 2*а*). Вероятно, омывающий мембрану поток раствора удаляет не только продукты деструкции ионообменного материала, но и вкрапленные в него гранулы ПВХ, и на границе мембрана/раствор появляется еще не вступивший в электрохимическую деструкцию слой ионообменного материала. Такое динамическое равновесие сохраняется даже в том случае, когда на поверхности мембраны, проработавшей длительное время при интенсивных токовых режимах, появляется большое количество каверн с линейными размерами от 0.2 до 2 мкм; расстояние между кавернами сокращается до 1—2 мкм (рис. 1*з*). В целом, относительно гладкая межфазная граница мембраны СМХ, в процессе длительной эксплуатации при сверхпредельных токовых режимах превращается в изрезанную, обогащенную поливинилхлоридом поверхность с характерными линейными размерами шероховатостей 0.2—2 мкм.

Заметим, что в соответствии с выражением (1), формирование в процессе эксплуатации мембраны СМХ микрорельефа может лишь уменьшить гидрофобность ее поверхности. Действительно, в условиях проведения эксперимента угол смачивания даже самой гидрофобной составляющей ее поверхности — ПВХ — не превышает 90° .

Важно подчеркнуть, что значения углов, измеренных на поверхности набухшей мембраны, на 20—30 градусов меньше тех, которые регистрируются в случае воздушно сухой поверхности. Например, в случае мембраны Nafion-117 (прошедшей окислительно-термическую подготовку), значение контактного угла смачивания,

полученное нами на поверхности набухшей в 0.02 М растворе NaCl мембраны равно $63 \pm 1^\circ$, в то время как измерения, осуществленные в момент касания капель сухой поверхности мембраны Nafion-117, дают значение $82 \pm 5^\circ$. По литературным данным, значения контактных углов, измеренных на поверхности сухой мембраны Nafion, составляют от 85° (мембрана после термической подготовки) [29] до $98 \pm 1.2^\circ$ [30] и даже 116° [31]. Контактный угол, измеренный в момент касания капель поверхности воздушно-сухой мембраны СМХ равен $90 \pm 2^\circ$, а после 20 секунд ее нахождения на поверхности мембраны он уменьшается до $81 \pm 2^\circ$. Такая разница в значениях контактных углов определяется химической природой и строением мембран. Напомним, что любая ионообменная мембрана содержит гидрофобную (полимерная матрица, инертное связующее) и гидрофильную (ионогенные группы) составляющие. Наблюдаемые изменения значений контактного угла связаны с непрерывным увеличением гидрофильной составляющей свободной поверхностной энергии в процессе поглощения мембраной воды, содержащейся в капле. Аналогичные процессы описаны для мембран Nafion [32], где показано, что чем выше обменная емкость мембраны (то есть содержание в ней гидрофильных фиксированных групп), тем сильнее деформируется под каплей ее поверхность и изменяется форма капли. В результате значения измеренных контактных углов смачивания сильно зависят от количества содержащейся в исследуемой мембране воды, а также от времени, которое прошло с момента нанесения капли до регистрации ее формы.

СУММАРНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Рис. 3 демонстрирует эволюцию суммарных и парциальных (по ионам H^+) ВАХ мембраны СМХ, полученных на разных стадиях ее эксплуатации при электродиализном обессоливании 0.02 М раствора NaCl. Кривые 1 и 1^{H^+} получены на «свежей», еще не использованной в процессе обессоливания мембране; кривая 2 — после 10 часов, кривая 3 — после 25 часов; кривые 4 и 4^{H^+} — после 95 часов ее непрерывной проработки при плотности тока, равной 6.25 mA/cm^2 (предельная плотность тока, рассчитанная по конвективно-диффузионной модели, уравнение (2), равна 2.0 mA/cm^2).

Отметим, что описанные выше трансформации гидрофильно-гидрофобного баланса и топологии поверхности не приводят к изменению скорости

генерации H^+ , OH^- ионов на поверхности СМХ. Действительно, парциальные токи протонов до и после эксплуатации мембраны (рис. 3, кривые 1^{H^+} и 4^{H^+}) одинаковы в пределах погрешности измерений и составляют не более 7% от суммарного тока (рис. 3, кривые 1—4). Это значит, что основная доля тока в исследованных мембранных системах переносится ионами натрия, то есть наблюдаемая на рис. 3 эволюция формы суммарных ВАХ в основном связана с изменением механизмов переноса этих ионов в обедненном диффузионном слое.

Как видно из рис. 3, ВАХ «свежей» мембраны СМХ (кривая 1) и мембран, проработавших под током (кривые 2—4), значительно различаются между собой. Значения i_{lim}^{exp} и i_{lim}^{theor} в системе 1 очень близки. Даже небольшая проработка мембраны при интенсивных токовых режимах, ведет к росту i_{lim}^{exp} , определяемого из ВАХ. После 10 часов предельный ток увеличивается примерно на 5% (рис. 3, кривая 2), а после 25 и 95 часов, соответственно, на 30% (рис. 3, кривая 3) и 70% (рис. 3, кривая 4) по сравнению с i_{lim}^{theor} . Обращает на себя внимание тот факт, что после первых 10 часов проработки мембраны участок наклонного плато ВАХ удлиняется (рис. 3, кривая 2) по сравнению с вольтамперной характе-

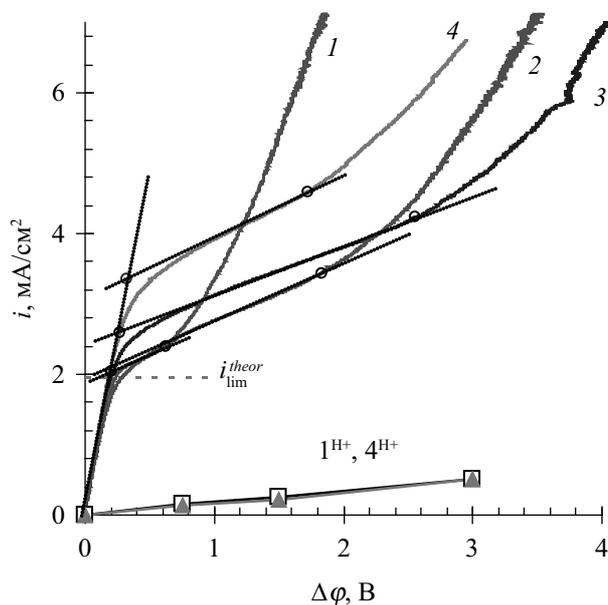


Рис. 3. Эволюция суммарных (1—4) и парциальных для ионов H^+ (1^{H^+} , 4^{H^+}) вольтамперных характеристик мембраны СМХ в процессе ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах. Пунктиром обозначен предельный ток, рассчитанный по конвективно-диффузионной модели. Кривые 1 получены на «свежей» мембране; кривые 2—4 соответственно после 10, 25 и 100 часов проработки этой мембраны при плотности тока 6.25 mA/cm^2 . Остальные пояснения в тексте статьи

Таблица 1. Значения контактных углов смачивания и длины плато ВАХ мембраны СМХ

Время проработки мембрана при интенсивных токовых режимах, час	Значение контактного угла смачивания, град	Длина «плато» ВАХ, В
0	32±2	0.43
10	—	1.63
25	49±2	2.30
95	49±6	1.40

ристикой, полученной для «свежей» мембраны (рис. 3, кривая 1). Последующая проработка мембраны (рис. 3, кривая 3) ведет к еще большему удлинению «плато», и лишь ее длительная эксплуатация (рис. 3, кривая 4) сопровождается сокращением участка «плато» ВАХ и ростом его наклона по сравнению с кривыми (1—3). Отметим, что существенные изменения ВАХ наблюдаются уже в первые часы проработки мембраны под током. Это позволяет предположить (наряду с данными по зависимости контактного угла смачивания от времени (табл. 1), что кардинальное изменение гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности мембраны происходит в первые несколько часов, и последующая проработка мембраны слабо влияет на этот параметр.

Важно подчеркнуть, что увеличение сверхпредельного переноса ионов соли никак не связано с характеристиками объема мембраны СМХ, который практически не изменился в ходе экспериментов. Действительно, наклон начального участка ВАХ остается постоянным при каждом измерении (рис. 3). Измеренные нами значения интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости СМХ до и после измерения ВАХ составляют $(3.8 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $(3.7 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Прежде чем перейти к обсуждению причин, вызывающих наблюдаемые изменения ВАХ, напомним, что применяемая методика получения электрохимических характеристик мембраны СМХ исключает появление у поверхности исследуемой мембраны гравитационной конвекции. Низкая скорость генерации H^+ , OH^- ионов на границе мембрана/раствор обуславливает пренебрежимый вклад эффекта экзальтации тока противоионов [33] (в рассматриваемых мембранных системах он не превышает 2%). Поэтому единственным механиз-

мом, который может приводить к существенному сверхпредельному росту суммарного тока, остается электроконвекция, протекающая, по всей видимости, как электроосмотическое скольжение второго рода [3, 4]. В том случае, если формирование диффузионного слоя и его развитие обусловлено электродиффузией и вынужденной конвекцией электролита в межмембранном пространстве, определяемое из эксперимента значение предельного тока $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ должно совпадать с $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$, рассчитанным из конвективно-диффузионной модели, уравнение (2). Достижение предельного тока сопровождается формированием области пространственного заряда, наличие которого является неременным условием развития электроосмоса 2 [3, 4]: по определению, электроосмос 1 обусловлен воздействием внешнего электрического поля на равновесный двойной слой у поверхности мембраны, тогда как электроосмос 2 — это результат действия внешнего поля на «расширенный» пространственный заряд, возникающий под действием того же внешнего поля. В соответствии с теоретическими оценками И. Рубинштейна и Б. Зальцмана [3], для гомогенных мембран возможны три последовательно реализуемых режима «нелинейной» электроконвекции (другой термин [3], эквивалентный электроосмосу 2-го рода [4]), протекающей по механизму электроосмотического проскальзывания второго рода. В случае режима 1, который имеет место при очень небольшом превышении предельного тока (порядка нескольких процентов), в прилегающем к поверхности мембраны обедненном растворе образуются небольшие стационарные парные вихри одинакового диаметра. Такие вихри не вызывают осцилляций потенциала, но способны доставлять к межфазной границе порции более концентрированного раствора. Хотя прирост тока по отношению к предельному значению (принимаемому фиксированным в модели [3]) и очень мал, важно понимать, что появление вихрей приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя и к росту предельного тока. Поэтому абсолютный прирост тока (начальный участок плато на ВАХ) может быть вполне заметным уже в этом режиме.

С увеличением скачка потенциала отдельные пары вихрей объединяются в более крупные (режим 2): к межфазной границе начинает доставляться более концентрированный раствор, что приводит к более заметному росту сверхпредельного тока ионов соли. Этот режим характеризуется регулярными осцилляциями потенциала, по-видимому, ему отвечает переходный участок ВАХ вблизи точки

перегиба. Наконец, при достижении третьего порогового значения скачка потенциала, объединение вихрей принимает хаотический характер, причем размеры наиболее крупных вихрей становятся сопоставимыми с толщиной диффузионного слоя (режим 3). Это приводит к росту амплитуды и хаотическому характеру колебаний потенциала (участок ВАХ после точки перегиба). Интересно отметить, что, согласно расчетам [3], отношение плотности тока к предельному значению по-прежнему не превышает 110%, хотя абсолютное значение тока увеличивается, а толщина диффузионного слоя уменьшается в несколько раз. Например, обработка экспериментальных данных по парциальным ВАХ разбавленного раствора (0.002 М NaCl) в канале с малым межмембранным расстоянием (1 мм) показала [5], что толщина диффузионного слоя может сократиться от 65 мкм (допредельный режим) до 12 мкм (при напряжении 8 В на камере обессоливания). Предельная плотность тока возрастает при этом в $65/12 \approx 5$ раз.

Тот факт, что для «свежей» мембраны СМХ (рисунок 3, кривая 1) предельный ток (в пределах погрешности измерений) совпадает с рассчитанным по конвективно-диффузионной модели (2), означает, что при достижении предельного состояния никаких других механизмов доставки ионов соли к межфазной границе, кроме электродиффузии и вынужденной конвекции раствора, нет. Участок «плато» ВАХ «свежей» мембраны СМХ является наклонным и составляет 0.4 В, затем он сменяется интенсивным ростом тока ионов Na^+ , причем на «сверхпредельном» участке ВАХ наблюдаются усиливающиеся с ростом тока низкочастотные осцилляции потенциала (рис. 3, кривая 1). Это значит, что после достижения предельного состояния режим 1 электроконвекции достаточно быстро уступает место режиму 2, который сменяется режимом 3.

Можно предположить, что гидрофобизация поверхности мембраны в процессе ее эксплуатации при интенсивных токовых режимах играет очень важную роль в ее поведении. Вода, приводимая в движение противоионами, находящимися в расширенной области пространственного заряда (ОПЗ) вблизи мембраны, значительно легче проскальзывает вдоль более гидрофобной поверхности. Поэтому при одних и тех же скачках потенциала в случае гидрофобной поверхности электроконвекция протекает более интенсивно, по сравнению со случаем гидрофильной поверхности.

Как видно из микрофотографий (рис. 1, 2), проработка мембраны под током приводит к по-

явлению дополнительных каверн, и по всей вероятности, к росту электрической неоднородности ее поверхности. Заметим, что причиной появления электрической неоднородности может быть не только чередование проводника и диэлектрика, но и шероховатость электрически однородного материала: у вершин шероховатостей проводимость выше, во впадинах она ниже вследствие образования застойных зон. Электрическая неоднородность (наличие хорошо и плохо проводящих ток участков поверхности) вызывает два направленных в противоположные стороны эффекта. С одной стороны, наличие хорошо проводящих участков обуславливает появление «островков» ОПЗ с высокой плотностью заряда и обеспечивает появление тангенциального градиента электрической силы, вызывающей электроосмос второго рода. Это облегчает начало электроконвекции при меньших скачках потенциала [9, 3]. С другой стороны, эффект «воронки» (сгущение линий тока в зоне хорошей проводимости) вызывает локальное увеличение концентрационной поляризации и связанные с этим негативные явления (завышенное значение напряжения, необходимое для пропускания заданной средней плотности тока, увеличение скорости диссоциации воды [9, 8]). Можно также предположить, что наличие фиксированных центров приложения объемной силы (вблизи хорошо проводящих участков с высокой плотностью заряда) будет оказывать стабилизирующее влияние на электроконвективные вихри, затрудняя тем самым переход к нестабильному режиму 3. По всей вероятности, последнее и является причиной, объясняющей большую длину наклонного плато на ВАХ образцов, подвергнутых проработке под током (рис. 3, кривые 2, 3).

Заметим, что величина образующихся парных вихрей соизмерима с размером электрических неоднородностей [3, 23]. Постепенно размеры каверн и их количество растут. Возникает ситуация (рис. 1з), когда образовавшиеся в окрестностях каждой каверны достаточно крупные парные вихри заполняют всю поверхность мембраны. Можно предположить, что достижения такой топологической неоднородности оказывается достаточно, чтобы обеспечить переход к режиму 3 электроконвекции при меньших значениях скачка потенциала (рис. 3, кривая 4), чем в других исследованных системах (рис. 3, кривые 2,3). Появление более крупных взаимодействующих между собой вихрей при относительно низких скачках потенциала обеспечивает больший наклон

«плато» ВАХ и сокращает пороговое значение скачка потенциала (длину «плато») ($\Delta\phi_{plateau} = 1.4$ В) по сравнению с системами 2 ($\Delta\phi_{plateau} = 1.6$ В) и 3 ($\Delta\phi_{plateau} = 2.3$ В).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эволюция вольтамперных характеристик мембраны СМХ на разных стадиях электрохимической деструкции ее поверхности качественно описывается развиваемой И. Рубинштейном и Б. Зальцманом моделью электроконвекции, протекающей по механизму электроосмотического скольжения второго рода. Для получения такого качественного согласия мы предположили, (1), что гидрофобизация поверхности облегчает реализацию режима 1, и (2), что рост числа каверн на единице поверхности приводит к более интенсивному взаимодействию соседних вихрей, что обуславливает «облеченный» переход к режиму 3. В условиях частичного разрушения диффузионного слоя электроосмотическим перемешиванием, даже очень небольшое превышение предельного тока (растущего вместе с ростом тока) в режиме 1 приводит к увеличению массопереноса до 70 %, по сравнению с той же мембраной, имеющей более гидрофильную поверхность. Стационарный характер вихрей в этом режиме не вызывает осцилляций потенциала, а вид ВАХ таков, что указанное выше увеличение массопереноса регистрируется как рост экспериментально определяемого предельного тока. Еще более заметный рост массопереноса происходит в режиме 3 после прохождения точки перегиба на наклонном плато ВАХ. Слияние и расщепление соседних вихрей в этом режиме приводят к появлению осцилляций скачка потенциала (электрохимическому шуму).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-08-96523 и ФЦП, шифр № 2010-1.1-234-069, контракт 02.740.11.0861

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Macedonio F., Drioli E.* // Membrane Water Treatment. 2010. V. 1. N. 1. P. 75.
2. *Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Pismenskaya N. D., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13458.
3. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238.
4. *Dukhin S.S., Mishchuk N.A.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 199.
5. *Urtenov M. A.-Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 14208.
6. *Simons R.* // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. P. 151.
7. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. Вып. 6. С.1403.
8. *Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285. P. 247.
9. *Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. P. 17.
10. *Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И. и др.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. Вып. 3. С. 325.
11. *Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. J.* // Colloid Interface Sci. 2001. V. 238. P. 188.
12. *Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., et al.* // Proceedings of the international conference "PERMEA 2009". 2009. P. 42.
13. *Voronov R.S., Papavassiliou D.V., Lee L.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 2455.
14. *Yossifon G., Mushenheim P., Chang Yu-Ch., et al.* // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. P. 1.
15. *Quere D.* // Physica A. 2002. V. 313. P. 32.
16. *Wenzel R.N.* // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. P. 988.
17. *Luo Ch., Zuo X., Wang L., et al.* // Nano letters. 2008. V. 8. №. 12. P. 4454.
18. *Madaeni S.S., Ghaemi N.* // Applied Surface Sci. 2007. V. 254. P. 627.
19. *Ping-Sheng L., Chen Q., Shi-Shan W., et al.* // J. Membr. Sci. 2010. V. 350. P. 387.
20. *Krol J.J., Wessling M., Strathmann H.* // J. Membr. Sci. 1999. V. 162. P. 155.
21. *Kang M.-S., Choi Y.-J., Moon S.-H.* // AIChE J. 2004. V. 49. P. 3213.
22. *Nebavsky A.V., Shevtsova K.A., Pismenskaya N.D., et al.* // Proceedings of the International Conference "Ion transport in organic and inorganic membranes". 2010. P. 121.
23. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах М.: Наука, 1996. 390с.
24. *Balster J., Yildirim M. H., Stamatiadis D. F., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 2152.
25. *Balazs D.J., Hollenstein C., Mathieu H.J.* // European Cells and Materials. 2002. V. 3. P. 7.
26. *Boulangue-Petermann L., Debacq C., Poiret P., et al.* // Contact angle, wettability and adhesion. 2003. V. 3. P. 501.
27. *McCafferty E., Wightman J. P.* // J. Adhesion Science and Technology. 1999. V. 13. P. 1415.
28. *Etzler F.M., Simmons J., Ladyzhynsky N., et al.* // Relevance to Science and Technology. 2000. V. 2. P. 385.
29. *Curtin D., Lousenberg R., Henry T., et al.* // J. Power Sources. 2004. V. 131. P. 41.
30. *Bass M., Berman A., Singh A., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 3784.
31. *Zawodzinski T.A., Springer N.E., Davey J., et al.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 1981.
32. *Goswami Sh., Klaus Sh., Benziger J.* // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 8627.
33. *Харкац Ю.И.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. Вып. 7. С. 974.

Мельник Надежда Андреевна — аспирант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: melnik_nadezhda@inbox.ru

Шевцова Ксения Андреевна — студент, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: littlegreenchemist@yandex.ru

Письменская Наталья Дмитриевна — профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Никоненко Виктор Васильевич — профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Melnik Nadezhda A. — Ph.D. student, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: melnik_nadezhda@inbox.ru

Shevtsova Kseniya A. — student, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: littlegreenchemist@yandex.ru

Pismenskaya Natalia D. — professor, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Nikonenko Viktor V. — professor, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$

© 2010 Н. В. Моисеев¹, П. А. Попов¹, В. М. Рейтеров², П. П. Федоров³

¹ Брянский государственный университет им. академика И. Г. Петровского,
ул. Бежицкая 14, 241036 Брянск, Россия

² ФГУП НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова», ул. Бабушкина, 36, 192171 Санкт-Петербург, Россия

³ Научный центр лазерных материалов и технологий
Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 18.06.2010 г.

Аннотация. Методом адиабатической калориметрии в интервале температур 73—313 К исследована теплоемкость монокристалла твердого раствора $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ со структурой флюорита. Рассчитаны температурные зависимости характеристической дебаевской температуры, изменения энтропии и энтальпии и средней длины свободного пробега фононов.

Ключевые слова: теплоемкость, энтропия, энтальпия, средняя длина свободного пробега, фононы, характеристическая температура.

ВВЕДЕНИЕ

Матрицы MF_2 со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) способны растворять большие количества фторидов редкоземельных элементов RF_3 с образованием гетеровалентных твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x \leq 0.5$). Физические свойства твердых растворов резко отличаются от свойств матриц. Состав $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ отвечает максимуму на кривых плавления твердого раствора в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$. Это облегчает выращивание монокристаллов высокого оптического качества, которые являются перспективным оптическим материалом, а также характеризуются высокой фтор-ионной проводимостью [1—4].

Ранее при измерении теплопроводности монокристалла твердого раствора $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ было установлено, что его теплопроводность проявляет стеклоподобный характер, а именно в исследованном интервале температур 50—300 К очень слабо растет, не достигая величины 1 Вт/(м К) [5]. Подобные эффекты установлены для различных высококонцентрированных бинарных твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{Ca}$ [6], Sr [7], Ba [8], Cd [9]) с трифторидами некоторых РЗЭ. Теплоемкость является одним из основных факторов, определяющих величину теплопроводности диэлектрического монокристалла [10]. В связи с этим экспериментальное определение теплоемкости указанных твердых растворов представляет практический

интерес. О калориметрических исследованиях твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ в области $T \leq 1$ К сообщалось в [11]. В работе [12] измерена теплоемкость образца $\text{Ba}_{0.51}\text{La}_{0.49}\text{F}_{2.49}$ в интервале 500—1000 К.

Целью настоящего исследования является изучение особенностей поведения температурной зависимости теплоемкости высококонцентрированного твердого раствора с гетеровалентным ионным замещением в интервале температур от азотных до комнатных. Объектом исследования служил монокристаллический образец конгруэнтно-плавящегося состава $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$, соответствующего максимуму на кривой плавления твердого раствора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы диаметром 15 мм, длиной 60 мм выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации в вакууме в графитовых тиглях с использованием графитового теплового узла. Для очистки от примеси кислорода в исходную шихту добавляли 0.5 % фторида свинца [13]. Скорость выращивания кристалла составляла 4 мм/ч при вертикальном градиенте температуры 50—65 град/см. Потери на испарение составили около 1 масс. %.

Теплоемкость $C_p(T)$ в интервале температур 63—313 К измерялась методом адиабатической

калориметрии со ступенчатым вводом тепла. Аппаратура и методика измерений описаны в [14], погрешность определения величины теплоемкости не превышала $\pm 1\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений $C_p(T)$ представлены графически на рис. 1.

Видно, что никаких явных температурных аномалий на кривой $C_p(T)$ не наблюдается. Теплоемкость в исследованном температурном интервале монотонно растет от 25.14 Дж/(моль К) ($T = 60$ К) до 78.70 Дж/(моль К) ($T = 310$ К). Можно отметить, однако, сравнительно высокую степень температурной зависимости $C_p(T)$ в области комнатной температуры, где значение теплоемкости приближается к величине $3Rn$ (в нашем случае $n = 3.30$), определяемой законом Неймана-Коппа.

В связи с этим представляет интерес температурная зависимость характеристической дебаевской температуры $\Theta_D(T)$, полученная нами сравнением результатов по теплоемкости с дебаевскими значениями $C_v(\Theta/T)$ [15]. Видно (рис. 1), что величина Θ_D растет от 335 К при $T = 60$ К до 413 К при 310 К. Небольшие отклонения роста $\Theta_D(T)$ от монотонности соответствуют погрешности экспериментального определения $C_p(T)$ и сильной зависимости $C_v(\Theta_D/T)$. Отличие от дебаевского поведения теплоемкости данного твердого раствора не является оригинальным и в различной мере характерно для большинства соединений.

На рис. 2 приведены кривые температурных зависимостей изменения энтропии и энтальпии, определенных соответственно по формулам:

$$\Delta S(T) = S(T) - S(60 \text{ К}) = \int_{60}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \text{ и}$$

$$\Delta H(T) = H(T) - H(60 \text{ К}) = \int_{60}^T C_p(T) dT .$$

Эти характеристики необходимы для оптимизации технологических процессов при выращивании кристаллов. Монотонно изменяющиеся в исследованном температурном интервале $\Delta S(T)$ и $\Delta H(T)$ составили для $T = 310$ К соответственно 90.8 Дж/(моль К) и 15.63 кДж/моль.

Полученные данные по теплоемкости позволяют с помощью известного дебаевского выражения рассчитать температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов в кристалле $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ из экспериментально определенной в интервале температур 50—300 К теплопроводности этого твердого раствора [5]. В качестве средней скорости распространения фононов (звука) была принята величина $v = 2.4$ км/с. Видно (рис. 3), что полученная зависимость $l(T)$ характеризуется слабым убыванием с ростом температуры. Такое поведение величины $l(T)$, являющейся параметром, определяемым структурными особенностями материала, более характерно для стеклообразных веществ. В области комнатной температуры значения l составляют величину порядка 5 Å, что срав-

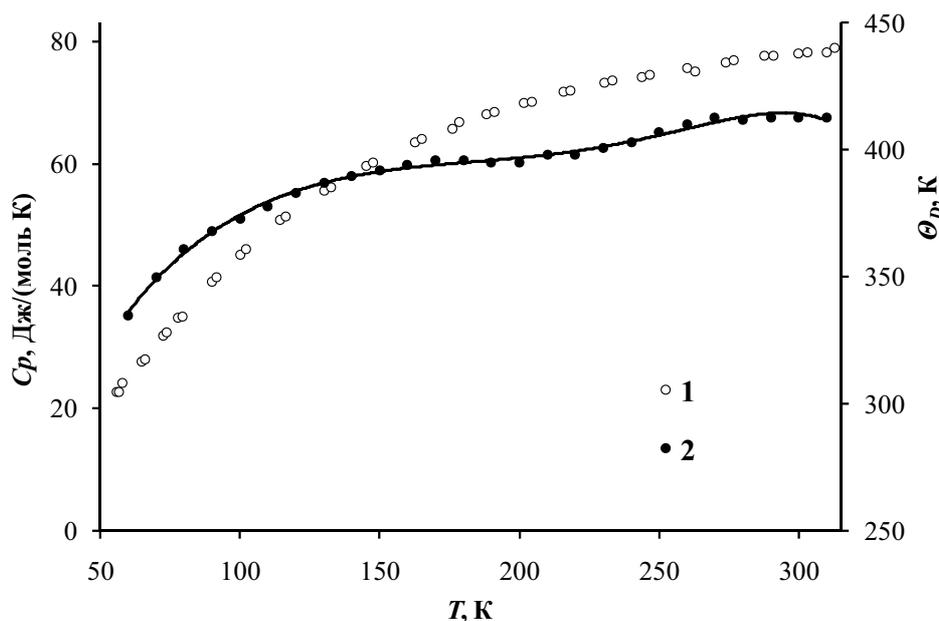


Рис. 1. Температурные зависимости молярной теплоемкости (1) и характеристической температуры Дебая (2) монокристалла твердого раствора $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$

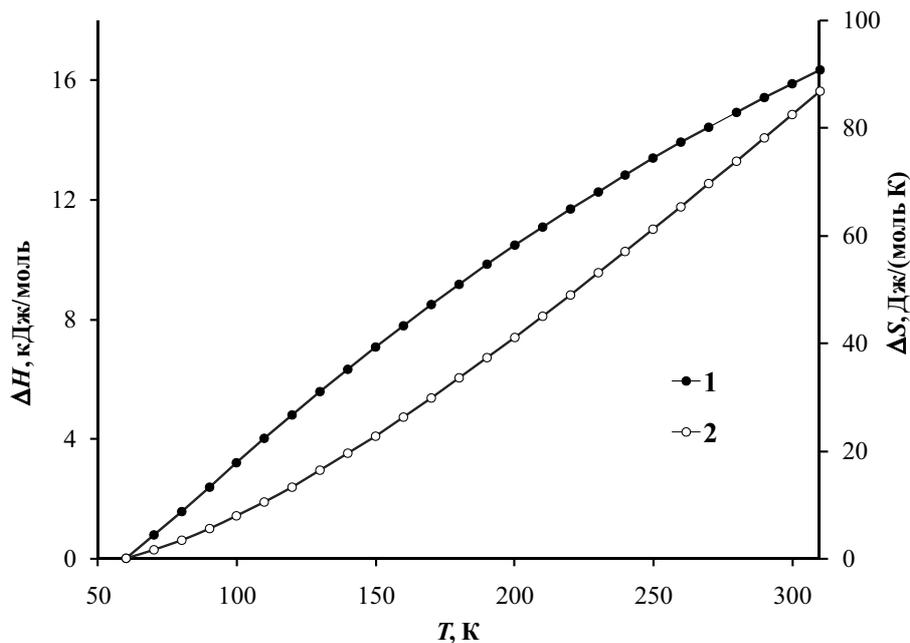


Рис. 2. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов (l) в кристалле $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$, рассчитанная из его теплопроводности (2)

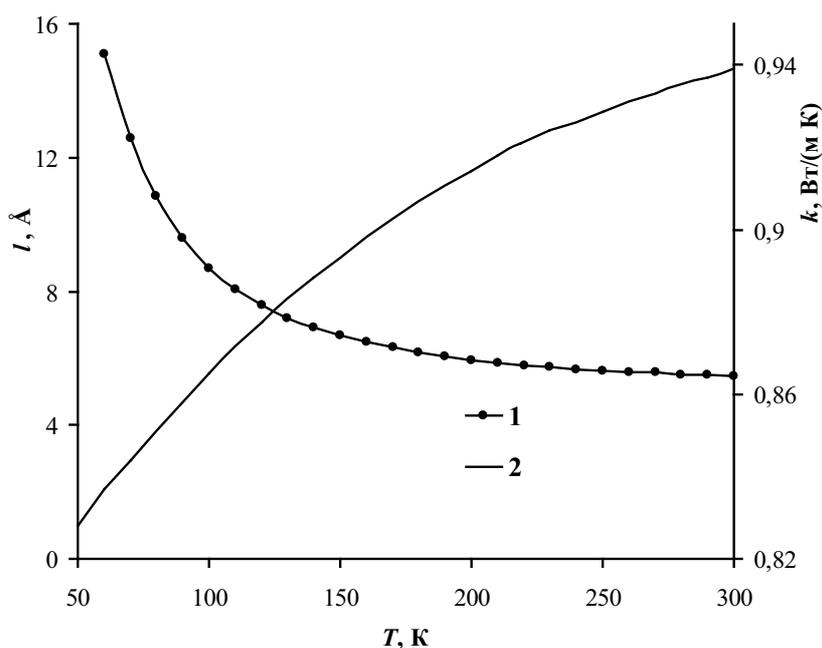


Рис. 3. Температурные зависимости отклонения энтропии (1) и энтальпии (2) от соответствующих значений при $T = 60$ К

нимо с размерами кластеров, характерных для данного состава [5, 16]. В связи с этим обстоятельством можно считать объяснимым, что зависимость $l(T)$ в области $T = 300$ К слабее, чем $T^{-0.2}$.

Работа выполнена при поддержке программы Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала Высшей школы» грант 2.1.1/422.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. P.1. The High-temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona 2000.
2. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. P.2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Barcelona 2001.

3. Федоров П.П. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 4. С. 346.
4. Федоров П.П. Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами редкоземельных элементов как основа получения новых материалов // Дис. ... д.х.н. М.: МИТХТ. 1991. 608 с.
5. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н. // Неорг. Матер. 2010. Т. 46. № 5. С. 621.
6. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. // Докл. РАН 2008. Т. 419 № 5. С. 615.
7. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т. // Докл. РАН 2008. Т. 421. № 5 С. 614.
8. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. // Докл. РАН 2008. Т. 421. № 2. С. 183.
9. Попов П.А., Федоров П.П., Осико В.В. // ФТТ. 2010. Т. № 3. С. 469.
10. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир. 1979. 286 с. [R. Berman. Thermal Conduction in Solids. Clarendon Press, Oxford (1976)].
11. Cahill D.G., Pohl R.O. // Rhys. Rev. B. 1989. V. 39. № 14. P. 10477.
12. Andeen N.H., Clausen K.N., Kjems J.K., Schoonman J. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V.19. P. 2377.
13. Fedorov P.P., Osiko V.V. Crystal Growth of Fluorides // In: Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials. Ed. P.Capper. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son, Ltd. 2005. P. 339.
14. Сирота Н.Н., Антохов А.М., Новиков В.В., Федоров В.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 2. С. 362.
15. Debye P. Annalen der Physik. 1912. V. 39. S. 789.
16. Аминов Л.К., Куркин И.Н., Курзин С.П., Громов И.А., Мамин Г.В., Рахматулин Р.М. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 11. С. 1990.

Моисеев Николай Васильевич — доцент кафедры общей физики, Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского; тел.: (4832) 666153, e-mail: tfbgubry@mail.ru

Попов Павел Аркадьевич — доцент кафедры общей физики, Брянский государственный университет им. академика И. Г. Петровского; тел.: (4832) 666153, e-mail: tfbgubry@mail.ru

Рейтеров Владимир Михайлович — в.н.с., ФГУП «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «ГОИ им. С. И. Вавилова»; тел.: (812) 5601221, e-mail: reiterov@mail.ru

Федоров Павел Павлович — заведующий сектором Научного центра лазерных материалов и технологий, Учреждение Российской Академии Наук Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова; тел.: (495) 1328276, e-mail: ppf@lst.gpi.ru

Popov Pavel A. — associate professor, Bryansk State University; tel.: (4832) 666153, e-mail: tfbgubry@mail.ru

Moiseev Nikolay V. — associate professor, Bryansk State University; tel.: (4832) 666153, e-mail: tfbgubry@mail.ru

Fedorov Pavel P. — head of sector, A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences; tel.: (495) 1328276, e-mail: ppf@lst.gpi.ru

Reiterov Vladimir M. — senior researcher, FGUP NITIOM VNTS «GOI im. S. I.Vavilova»; tel.: (812) 5601221, e-mail: reiterov@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК $Cd_{1-x}Zn_xS$

© 2010 Т. В. Самофалова, А. В. Наумов, В. Н. Семенов, С. Н. Салтыков

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

Поступила в редакцию: 11.07.2010 г.

Аннотация. Исследованы спектры поглощения и фазовый состав пленок $CdS—ZnS$, полученных методом пиролиза аэрозоля из растворов смешанных хлоридных, ацетатных и сульфатных тиомочевинных комплексов цинка и кадмия. Определены зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок системы $CdS—ZnS$ и температуры синтеза. Установлено, что температура осаждения и природа исходных координационных соединений оказывают влияние на оптическую ширину запрещенной зоны и фазовый состав осажденных пленок.

Ключевые слова: твердые растворы сульфидов кадмия-цинка, оптические спектры поглощения, тиокарбамидные координационные соединения, метод пиролиза аэрозоля.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды кадмия и цинка, а также твердые растворы на их основе $CdS—ZnS$ являются востребованными материалами для изготовления солнечных батарей и сенсорных устройств, создания преобразователей оптического изображения в электрические сигналы и различных оптоэлектронных устройств [1—4]. Существенное влияние на оптические, электрические, люминесцентные, а также сенсорные свойства сульфидных пленок оказывают их состав и микроструктура, а эти параметры, в свою очередь, зависят от условий синтеза пленок. Одним из удобных способов получения пленок сульфидов металлов с регулируемой структурой и свойствами является метод пиролиза аэрозоля растворов тиокарбамидных координационных соединений (ТКС) [5]. Сущность метода состоит в термической деструкции ТКС, содержащихся в аэрозоле исходного раствора, с образованием сульфида. Приготовление координационных соединений разного состава и строения, а также использование различных условий осаждения, делает возможным варьирование кристаллохимической структуры и свойств сульфидов, синтезируемых методом пиролиза.

Известно, что фазовый состав и твердофазная растворимость в системе $CdS—ZnS$ определяются природой исходных координационных соединений. Ранее был установлен ограниченный характер растворимости в пленках $CdS—ZnS$, осажденных из хлоридных комплексов $[Cd(thio)_2Cl_2]$ и

$[Zn(thio)_2Cl_2]$ при температуре 350 °С [6]. Это связано с особенностями пространственного и геометрического строения координационных прекурсоров и их влиянием на характер твердофазного взаимодействия и кристаллическую структуру твердой фазы [7]. Поэтому представляет интерес выяснение особенностей влияния температуры осаждения на формирование твердых растворов в системе $CdS—ZnS$. Целью данной работы являлось исследование влияния температуры синтеза и природы ТКС на оптическую ширину запрещенной зоны и фазовый состав пиролитических пленок $CdS—ZnS$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки системы $CdS—ZnS$ осаждали методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений состава $[M(thio)_2Cl_2]$, $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$, $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$ ($M=Zn, Cd$). Указанные комплексные соединения получали из солей $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2,5H_2O$ марки «ч.д.а.» и тиомочевины (thio) марки «ос.ч.». ТКС синтезировали в водном растворе с концентрацией соответствующих солей металлов 0,05 моль/л в соотношении с тиомочевинной 1:4. Совместные растворы координационных соединений металлов нужного состава распыляли при помощи пульверизатора на нагретые кварцевые и силиконовые подложки. Температура синтеза варьировалась от 350 до 500 °С с шагом 50 °С.

Для исследования оптических свойств пленок регистрировали спектры поглощения образцов, осажденных на кварцевых подложках, на спектрофотометре СФ-2000-02 в диапазоне 190—1100 нм. Измерения проводились относительно чистой подложки (стекл-SiO₂). Ширину запрещенной зоны E_g определяли линеаризацией края поглощения в предположении прямого разрешенного перехода для сульфидов кадмия и цинка [8]. В этом случае край поглощения описывается зависимостью

$$\alpha \cdot hv = \alpha_0 (hv - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

где α — показатель поглощения; α_0 — постоянная.

Элементный состав образцов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380 LV. Масс-спектры исследуемых образцов регистрировали на приборе LKB 9000 с вводом вещества в ионный источник, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) проводилась идентификация фазового состава синтезированных сульфидов. Дифрактограммы пленок, осажденных на кварц, записывали с помощью дифрактометров ДРОН-3М (фильтрованное Ni из-

лучение Cu-K_α) и ARLX TRA Thermo Scientific (излучение Cu-K_{α1}). Набор рефлексов, наблюдаемых на дифрактограмме, сопоставляли со справочными из базы данных [9, 10].

Размеры кристаллитов (R) определяли по интегральному уширению дифракционных пиков. Расчет размеров кристаллитов по направлению, перпендикулярному плоскости (110), проводили по формуле Шеррера [11]:

$$R = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения; β — ширина на половине высоты дифракционного пика; θ — угол отражения. Для этой цели был выбран дифракционный пик (110), так как он не перекрывался с другими пиками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных из хлоридных комплексов [M(thio)₂Cl₂] при температуре 350 °С, показал, что происходит выделение твердого раствора Cd_{1-x}Zn_xS вюртцитной структуры (w) в области от 0 до 30—40 мол. % ZnS и сфалеритной структуры (s) в области от 60—70 до 100 мол. % ZnS (табл. 1) [6]. Об этом свидетель-

Таблица 1. Межплоскостные расстояния пленок Cd_{1-x}Zn_xS, полученных из ТКС [M(thio)₂Cl₂] при различных температурах

x_{ZnS} , мол. %	350 °С				400 °С		450 °С				500 °С			
	w (100)		s (111)		w (100)		w (100)		w (002)		w (100)		w (002)	
	d , Å	I , %												
0	3,53	25,2			3,57	13,6	3,57	58,2			3,58	50,9		
10	3,47	25,7			3,54	26,7	3,53	22,9			3,55	51,7		
20	3,44	25,9			3,50	100	3,51	37,4			3,52	41,2		
30	3,44	25,9			3,46	100	3,48	100			3,47	25,4		
40	3,44	25,9	3,22	27,8	3,46	100	3,45	17,9			3,44	33		
50			3,21	27,7			3,36	25,9			3,35	66		
60			3,19	28	3,31	35,6							3,22	26,3
70			3,14	28,4	3,32	39			3,17	38,9			3,16	100
80			3,13	28,2					3,16	25,2			3,13	25,9
90			3,12	28,5										
100			3,08	28,4									3,11	72,4

ствует плавное изменение оптической ширины запрещенной зоны E_g в указанных областях концентраций ZnS (рис. 1, кривая 2) [12]. Линейное изменение E_g в диапазоне концентраций от 30—40 до 60—70 мол. % ZnS указывает на осаждение гетерофазной смеси твердых растворов на основе сульфидов кадмия и цинка, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. При той же температуре синтеза из ацетатных комплексов $[M(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, выделяются сульфиды CdS и ZnS кубической модификации (табл. 2). В данном случае происходит формирование неограниченных твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ на основе сфалерита, что отражается плавным увеличением ширины запрещенной зоны с повышением содержания сульфида цинка (рис. 1, кривая 1), а также постепенным уменьшением межплоскостного расстояния (111).

При температуре синтеза 400 °С из растворов ацетатных прекурсоров выделяются сульфиды

преимущественно сфалеритной модификации, которые образуют неограниченный твердый раствор $s\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ [6]. Об этом свидетельствует постепенное уменьшение межплоскостного расстояния (111) с увеличением содержания сульфида цинка в образцах (табл. 2), а также плавное повышение оптической ширины запрещенной зоны (рис. 2, кривая 1). Межплоскостное расстояние пленок, синтезированных из хлоридных ТКС в тех же условиях, изменяется подобным образом (табл. 1). На дифрактограммах таких образцов зафиксированы максимумы, соответствующие гексагональной фазе, а также малоинтенсивные пики, относящиеся к кубической модификации. При этом сфалеритная фаза в большей степени проявляется в интервале концентраций 0—20 мол. % ZnS, что отражается экстремумом зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ от состава (кривая 2 на рис. 2). В данном случае гексагональная структура для каждого состава рас-

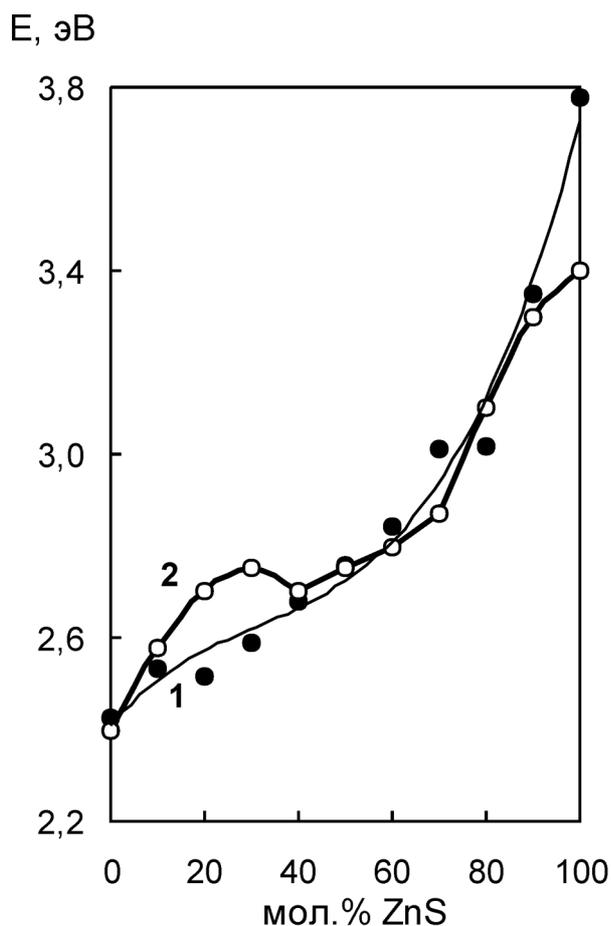


Рис. 1. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, осажденных из ТКС $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (1) и $[\text{M}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ (2) при температуре 350 °С

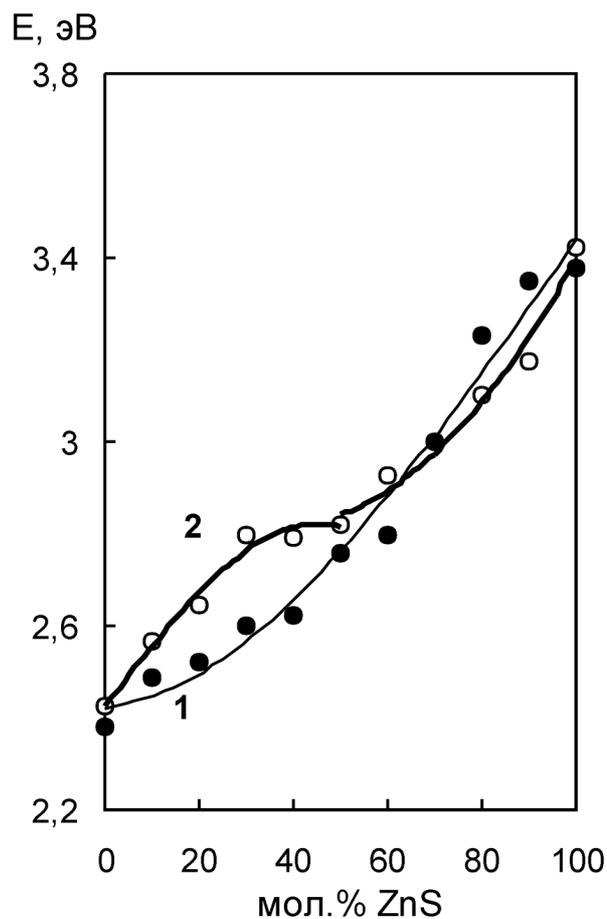


Рис. 2. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, осажденных из ТКС $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (1) и $[\text{M}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ (2) при температуре 400 °С

Таблица 2. Межплоскостные расстояния пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, полученных из ТКС $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$ при различных температурах

x_{ZnS} , МОЛ. %	350 °С		400 °С		450 °С		500 °С	
	<i>s</i> (111)		<i>s</i> (111)		<i>w</i> (100)		<i>w</i> (100)	
	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %						
0	3,36	40	3,34	100	3,57	60,9	3,59	85
10	3,30	28	3,33	100	3,53	58,3	3,51	77,8
20			3,28	100	3,43	53,8	3,46	54,2
30	3,24	24	3,27	100	3,41	60,9	3,44	70
40	3,20	70	3,25	100	3,36	50	3,41	47,8
50			3,20	83,3	3,31	70	3,40	65
60	3,14	52			3,33	40	3,36	68,8
70			3,16	100	3,30	55,6	3,36	26,3
80	3,14	72	3,12	100	3,30	50		
90			3,12	100				
100	3,13	100	3,08	50	3,31	52,9	3,30	58,8

смаатриваемой системы является преимущественной, что позволяет говорить о формировании непрерывного ряда твердых растворов на основе w - $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Анализ дифрактограмм образцов, полученных из растворов комплексов $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$, показывает наличие как кубической, так и гексагональной фаз при любой температуре синтеза (табл. 3, 4). Как и в случае ацетатных ТКС, при низкой температуре 350 °С выделяются сульфиды $Cd_{1-x}Zn_xS$ преимущественно вюртцитной структуры. Наибольшее число пиков, принадлежащих сфалеритной фазе, приходится на интервал концентраций 30—40 мол. % ZnS. Именно для этих составов наблюдаются минимальные значения оптической ширины запрещенной зоны (кривая 1 на рис. 3), а в области составов 40—100 мол. % ZnS происходит увеличение E_g . Межплоскостное расстояние таких образцов плавно изменяется с ростом содержания в них сульфида цинка. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, полученных при 400 °С, состоит из трех участков. В областях 0—40 мол. % ZnS и 60—100 мол. % ZnS характерно плавное изменение E_g , а в диапазоне концентраций 40—60 мол. % ZnS — линейное (рис. 3, кривая 2). Такие особенности поведения оптической ширины запрещенной зоны при изменении состава характерны при образовании ограниченных твердых растворов. Однако

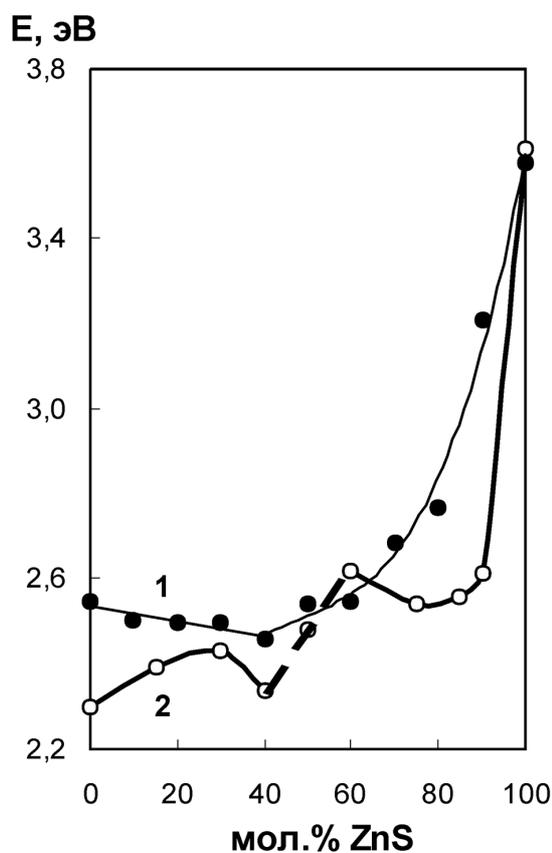


Рис. 3. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, осажденных из ТКС $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$ при температурах: 1 — 350 °С; 2 — 400 °С

Таблица 3. Межплоскостные расстояния пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, полученных из ТКС $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ при температурах 350 и 400 °С

x_{ZnS} , МОЛ. %	350 °С				x_{ZnS} , МОЛ. %	400 °С			
	w (100)		MSO_4			w (100)		MSO_4	
	d , Å	I , %	d , Å	I , %		d , Å	I , %	d , Å	I , %
0	3,63	83,3	3,22 2,11 1,56	100 44,4 66,7	0	3,53	61,5	2,39 1,95 1,52	57,1 71,4 57,1
10	3,57	90,9	2,39 1,71 1,52	36,4 27,3 27,3	10	3,47	71,4	3,66 1,86 1,41	64,3 35,7 21,4
20	—	—	4,93 3,62 3,22	30,8 69,2 84,6	20	3,43	64,7	1,97	29,4
30	3,52	54,5	2,46 1,39	36,4 36,4	30	3,39	100	3,60 2,29	66,7 26,7
40	3,43	73,3	3,62 3,22 2,38	73,3 93,3 26,7	40	3,37	73,7	2,36 2,11	36,8 31,6
50	3,37	83,3	3,37 2,29 1,95	83,3 22,2 22,2	50	—	—	3,75	77,8
60	3,34	100	1,58	20	60	3,35	76,9	3,62 2,44 2,03	46,2 30,8 53,8
70	3,31	100	—	—	70	3,33	100	2,30	23,8
80	—	—	3,10 2,48 1,68	91,7 33,3 33,3	80	3,32	63,6	3,74 3,21 2,11	54,5 100 36,4
90	3,31	66,7	2,47	26,7	90	—	—	1,59	22,2
100	—	—	2,42 2,36 1,58	19 19 23,8	100	3,27	50	4,17 3,62 2,30	94,4 72,2 27,8

результаты РФА указывают на образование непрерывного ряда твердых растворов CdS—ZnS на основе вюрцитита (табл. 3).

Особенности формирования кристаллической структуры сульфидов кадмия и цинка обусловлены химическим строением исходного тиомочевинного координационного соединения. В предыдущих исследованиях [7] показано, что в зависимости от природы ТКС сульфид кадмия может быть осажден в различных модификациях. Из координационных

соединений $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ формируется более устойчивая вюрцитная структура $w\text{-CdS}$, тогда как из комплексов $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ и $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ осаждаются преимущественно кристаллы $s\text{-CdS}$. Объемные ацетатные и сульфатные лиганды являются «стерически затрудненными», поэтому в процессе выделения фазы CdS пространственно наиболее выгодным оказывается такое окружение атома кадмия во второй координационной сфере, которое соответствует структур-

ному типу сфалерита [12, 13]. В случае, когда CdS и ZnS кристаллизуются в одной решетке, оказывается возможной непрерывная растворимость компонентов. Так как при использовании хлоридных прекурсоров и низкой температуры синтеза (350 °С) происходит выделение CdS и ZnS разного кристаллохимического строения, твердые растворы формируются в термодинамически устойчивых модификациях w -Cd_{1-x}Zn_xS вблизи сульфида кадмия и s -Cd_{1-x}Zn_xS вблизи сульфида цинка, что и обуславливает ограниченную растворимость. Выделение сульфидов кадмия и цинка с кубической решеткой при использовании ацетатных прекурсоров и низких температур синтеза (350—400 °С) способствует образованию неограниченных твердых растворов s -Cd_{1-x}Zn_xS.

Значительным фактором, оказывающим воздействие на фазовый состав и оптическую ширину запрещенной зоны пленок Cd_{1-x}Zn_xS, является характер твердофазного равновесия в рассматриваемой системе. Известно, что в системе CdS—ZnS наблюдается неограниченная растворимость на основе низкотемпературной сфалеритной (s) и высокотемпературной вюртцитной (w) модификаций [14]. Температура полиморфных превращений $s \rightleftharpoons w$ составляет ~ 20 °С для CdS и 1020 °С для ZnS. Поэтому образование неограниченных твердых растворов вюртцитной структуры должно наблюдаться при температурах выше, чем температура полиморфного превращения $s \rightarrow w$ для ZnS (около 1020 °С). Изоморфное замещение цинка кадмием вызывает определенный структурный эффект, состоящий в образовании гексагональной решетки вюртцита при температурах более низких, чем точка полиморфного превращения в чистом ZnS [15]. Так, с повышением температуры область гомогенности твердого раствора w -Cd_{1-x}Zn_xS расширяется.

Данные рентгенофазового анализа показали, что дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к стабилизации вюртцитной модификации. Так, для пленок CdS—ZnS, полученных из хлоридных комплексов [M(thio)₂Cl₂] при температуре 450 и 500 °С, характерна гексагональная структура. Дифрактограммы образцов, осажденных из ацетатных прекурсоров при тех же условиях синтеза, содержат пики, соответствующие смеси гексагональной и кубической фаз, но преобладает вюртцит. Таким образом, при использовании хлоридных и ацетатных ТКС при высоких температурах синтеза происходит образование непрерывного ряда твердых растворов на основе

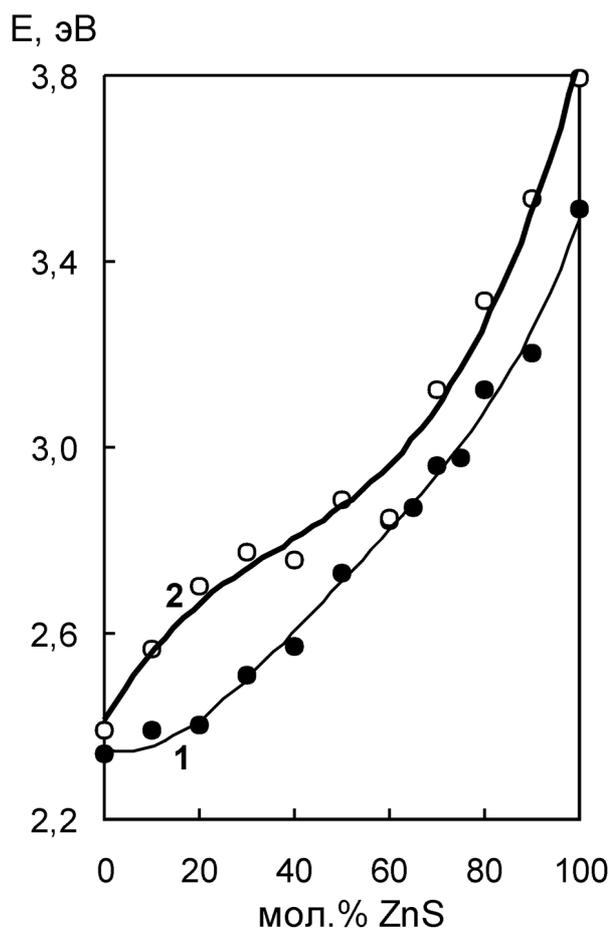


Рис. 4. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок Cd_{1-x}Zn_xS, осажденных из ТКС [M(thio)₂(CH₃COO)₂] (1) и [M(thio)₂Cl₂] (2) при температуре 450 °С (ε)

w -Cd_{1-x}Zn_xS, на что указывает постепенное уменьшение межплоскостного расстояния для вюртцитной фазы при изменении состава (табл. 1, 2). Экстремум зависимости E_g от состава пленок Cd_{1-x}Zn_xS, осажденных из хлоридных ТКС, вблизи чистого сульфида кадмия постепенно сглаживается и для образцов, синтезированных при 500 °С, полностью исчезает (кривая 2 на рис. 4, 5). Для пленок, осажденных при 500 °С из хлоридных и ацетатных прекурсоров, природа исходного ТКС не оказывает сильного влияния на характер изменения ширины запрещенной зоны (рис. 5). В этом случае наблюдается постепенное увеличение E_g при повышении содержания сульфида цинка.

Кроме того, гексагональной структурой характеризуются почти все пленки CdS—ZnS, осажденные из растворов комплексов [M(thio)₂(bi-SO₄)] при температурах 450 и 500 °С. Однако, в первом случае исключение составляет чистый CdS, кристаллизующийся как в кубической, так и гексагональ-

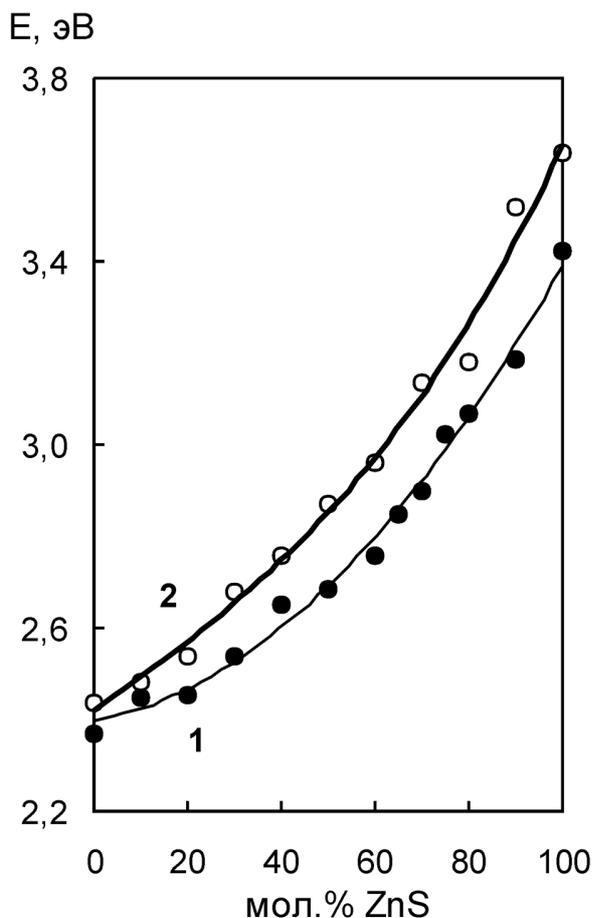


Рис. 5. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, осажденных из ТКС $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$ (1) и $[M(thio)_2Cl_2]$ (2) при температуре 500 °C (z)

ной модификациях, а также эквимольный состав $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$, для которого помимо нескольких дифракционных пиков, относящихся к вюртцитной фазе, характерно наличие максимума, принадлежащего к сфалеритной фазе (табл. 4). Этим может быть обусловлено резкое изменение плавного хода зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава в диапазоне концентраций 40—50 мол. % ZnS (кривая 1 на рис. 6). Во втором случае наибольшее число дифракционных максимумов, относящихся к кубической модификации, замечено в диапазоне концентраций 40—60 мол. % ZnS, что заметно понижает E_g (кривая 2 на рис. 6). Следует отметить наличие во всех образцах, полученных из соединений $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$, сульфатной фазы. Ее присутствие в структуре пленки связано с окислением при высоких температурах сульфида, образующегося при разложении кислородсодержащих комплексов, до сульфата [16].

Температура синтеза оказывает некоторое влияние и на размер кристаллитов сульфида кадмия. Данные табл. 5 показывают, что при высокой температуре синтеза (500 °C) формируются кристаллиты большего размера, чем при меньших температурах. Следует отметить, что при использовании метода пиролиза аэрозоля происходит осаждение кристаллитов сульфида кадмия большего размера (16—90 нм) по сравнению с размером частиц CdS, полученного, например, химическим осаждением из водных растворов (2—10 нм [17]). Как показано в работе [18], структура наночастиц

Таблица 4. Межплоскостные расстояния пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, полученных из ТКС $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$ при температурах 450 и 500 °C

x_{ZnS} мол. %	450 °C				500 °C			
	$d, \text{Å}$	$I, \%$	Отнесение		$d, \text{Å}$	$I, \%$	Отнесение	
			фаза	hkl			фаза	hkl
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	3,41	20,2	—	—	3,15 2,11 1,79	63,6 36,4 36,4	w	101 — 200
	3,31	20,8	—	—				
	2,91	21,4	s	002				
	2,88	23,2	—	—				
	2,069	100	w	110				
10	3,32	15,1	—	—	3,32 3,30 2,90 2,45 1,80 1,59 1,45	100 87,5 50 37,5 37,5 37,5 37,5	w	002 100 200 102 — 202 —
	3,25	15,1	CdSO ₄	—				
	3,13	15,9	w	002				
	2,93	13,8	w	101				
	2,067	100	w	110				
	—	—	—	—			ZnSO ₄	
—	—	—	—	w	202			
—	—	—	—	CdSO ₄	—			

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	3,70 3,56 2,068	21,1 16,4 100	CdSO ₄ w w	— 100 110	3,57	71,4	w	100
					3,30	100	w	100
					3,15	57,1	w	101
					2,37	57,1	CdSO ₄	—
					1,62	42,9	ZnSO ₄	—
1,58	42,9	w	202					
30	3,65 3,54 3,46 3,32 3,17	57,9 66,7 56,4 56,4 84,1	ZnSO ₄ ZnSO ₄ — ZnSO ₄ w	— — — — 101	3,10	100	CdSO ₄	—
					2,61	57,1	ZnSO ₄	—
					1,56	71,4	w	222
					1,46	57,1	s	202
					3,60	71,4	ZnSO ₄	—
40	3,69 3,18 2,071	22,5 14,5 100	ZnSO ₄ w w	— 101 110	3,36	71,4	w	002
					2,05	57,1	s	220
					1,86	57,1	CdSO ₄	—
					1,73	42,9	w	201
					3,10	40	CdSO ₄	—
50	3,67 3,36 3,25 2,44 2,069 4,19	34,3 91,7 23,8 41,7 100 33,3	ZnSO ₄ s — w w w	— 111 — 102 110 104	2,45	50	w	102
					1,74	40	w	201
					1,67	30	w	004
					1,45	30	s	400
					3,10	40	CdSO ₄	—
60	3,70 2,07	25 100	CdSO ₄ w	— 110	2,44	40	ZnSO ₄	—
					1,76	30	w	112
					1,62	30	w	112
					1,59	30	w	201
					1,45	40	s	400
70	2,071	100	w	110	3,59	100	w	100
					3,16	42,9	w	101
					2,07	42,9	w	110
					1,79	42,9	w	200
					1,61	42,9	ZnSO ₄	—
					1,57	42,9	w	222
					1,46	42,9	w	202
					1,45	57,1	s	400
80	3,13 2,069	31,5 100	w w	002 110	3,57	88,9	w	100
					3,31	66,7	w	100
					2,61	44,4	ZnSO ₄	—
					1,71	44,4	CdSO ₄	—
90	4,008 2,068	19,5 100	— w	— 110	3,31	64,3	w	100
					3,16	57,1	w	101
					2,10	28,6	CdSO ₄	—
					1,97	28,6	ZnSO ₄	—
					1,72	28,6	w	201
100	3,90 3,74 3,70 2,07	30,8 26,9 57,7 100	ZnSO ₄ ZnSO ₄ — —	— — — —	3,619	61,5	ZnSO ₄	—
					2,921	38,5	w	101
					1,684	23,1	ZnSO ₄	—
					—	—	—	—

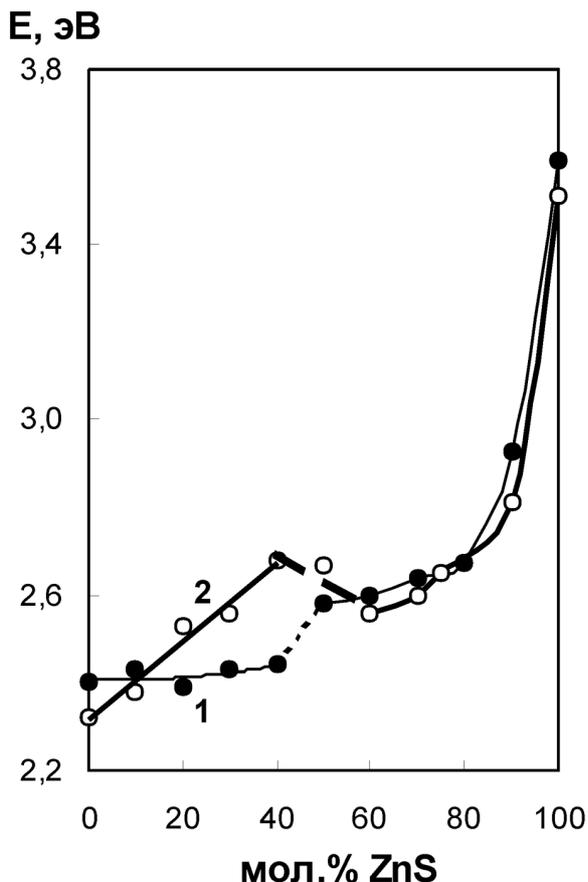


Рис. 6. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, осажденных из ТКС $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$ при температурах: 1 — 450 °С; 2 — 500 °С

Таблица 5. Средний размер кристаллитов (нм) в пленках сульфида кадмия, полученных из ТКС $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$ и $[M(thio)_2Cl_2]$

$[Me(thio)_2(CH_3COO)_2]$		$[Me(thio)_2Cl_2]$			
Температура осаждения, °С					
350	450	500	400	450	500
21,03	16,5	24,8	66,4	72,2	83

Таблица 6. Оптическая ширина запрещенной зоны сульфидов кадмия и цинка, осажденных из ТКС $[M(thio)_2Cl_2]$ при различных температурах

Состав	Ширина запрещенной зоны, эВ			
	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С
CdS	2,40	2,42	2,39	2,44
ZnS	3,40	3,43	3,72	3,64

сульфида кадмия существенно зависит от их размера в тонких пленках. Авторами [18] установлено, что наночастицы с размерами от 3 до 8 нм имеют неупорядоченную плотноупакованную структуру, характеризующуюся отсутствием периодического расположения плоскостей упаковки. При размерах частиц более 14 нм структура совпадает со структурой вюртцита, свойственной крупнокристаллическому сульфиду кадмия. Таким образом, проявляется размерный фазовый переход из неупорядоченной фазы в упорядоченную фазу при увеличении размеров наночастиц. В связи с этим, возможно, одной из причин стабилизации вюртцитной фазы с ростом температуры осаждения может быть увеличение размеров кристаллитов.

Особенности изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от температуры напыления образцов можно связать с влиянием температуры, а также природы координационных прекурсоров на состав и микроструктуру пленок. Так, в образцах, осажденных из хлоридных ТКС, содержится хлор, занимающий места серы в процессе разложения исходных комплексов, и кислород вследствие проведения синтеза на воздухе и частичного гидролиза исходной соли цинка. Согласно данным ЛРСМА с увеличением температуры синтеза содержание хлора в осаждаемых пленках сульфида кадмия и цинка уменьшается, что связано с его удалением в виде летучих продуктов при термоллизе соединений $[Cd(thio)_2Cl_2]$ и $[Zn(thio)_2Cl_2]$. Меньше всего кислорода содержится в пленках сульфида кадмия, осажденных при 350 °С. При увеличении температуры синтеза концентрация кислорода в образцах мало изменяется, что отражается слабым изменением оптической ширины запрещенной зоны (табл. 6). Напротив, для сульфида цинка при той же температуре синтеза характерно наибольшее содержание кислорода, вследствие чего наблюдается минимальное значение ширины запрещенной зоны (3,4 эВ), что может быть связано с наличием в таких образцах оксида цинка, для которого $E_g = 3,35—3,43$ эВ [19]. Таким образом, для сульфида цинка наблюдается повышение ширины запрещенной зоны с ростом температуры осаждения вследствие уменьшения содержания в нем кислорода.

Присутствие кислорода и хлора в образцах комплексов $[M(thio)_2Cl_2]$ подтверждается и масс-спектроскопическими исследованиями. Согласно данным масс-спектрологии для осадка, полученного из водных растворов $ZnCl_2—N_2H_4CS$, наиболее интенсивными выявленными фрагментами

оказались: ZnN_2H_4CS , $ZnOS$, ZnS , $ZnSCN$, $ZnOH$, ZnO , $ZnCl$. На масс-спектре осадка, полученного из водных растворов $CdCl_2-N_2H_4CS$, наиболее интенсивными оказались фрагменты: $CdCl$, $CdSOCl$, $CdS_2(H_2O)$, $CdSC$. Также фиксируются фрагменты с невысокой интенсивностью, такие как Cd , $CdS_2(H_2O)$, CdS_2 , $Cd(N_2H_4CS)OH$, $Cd(N_2H_4CS)_2S$. Кроме того, присутствует тиокарбамид N_2H_4CS , а также его фрагменты — N_2H_4C , N_2CS , SCN , CS . Таким образом, в составе комплекса атом металла связан не только с атомом серы, но и с атомами кислорода и хлора. Поэтому в результате термоллиза координационного соединения $[M(thio)_2Cl_2]$ часть связей $M-O$ и $M-Cl$ может сохраняться в структуре сульфида, оказывая воздействие на его свойства [20].

На оптические свойства сульфидных пленок может оказывать влияние и толщина слоя. В предыдущих исследованиях [21] показано, что при увеличении температуры осаждения толщина слоя сульфида кадмия уменьшается вследствие замедления роста пленки за счет «эффекта насыщения». Этот эффект связан с процессами испарения осадка, сформировавшего пленку, с подложки в результате травления агрессивными продуктами пиролиза. Поэтому уменьшение толщины напыляемых пленок должно приводить к увеличению оптической ширины запрещенной зоны.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 08-08-99071-р_офи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джафаров М. А., Насиров Э. Ф., Тахмазова А. И. // Прикладная физика. 2007. № 4. С. 95—99.
2. Кудий Д. А., Ключко Н. П., Хрипунов Г. С. и др. // Сенсорна електроника і мікросистемні технології. 2009. № 2. С. 69—73.
3. Шаталова Т. Б., Сычева К. Ю., Штанов В. И. и др. // Материалы VII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск, 2007. С. 135—136.
4. Павелец С. Ю., Бобренко Ю. Н., Комащенко А. В. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 5. С. 626—628.

5. Наумов А. В., Семенов В. Н., Авербах Е. М. // Химическая промышленность. 2003. Т. 80. № 2. С. 17.

6. Самофалова Т. В., Метелева Ю. В., Наумов А. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 2. С. 152—155.

7. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.

8. Физика и химия соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Пер. с англ. под ред. С. А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.

9. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 863 с.

10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.

11. Камерон и Паттерсон // Успехи физических наук. 1939. Т. 22. Вып. 4. С. 442—448.

12. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Болгова Т. Г. и др. // Материалы VIII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск, 2008. С. 349—350.

13. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. // Труды II научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, нанoeлектроники». Пенза, 2009. С. 93—96.

14. Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 3. С. 2026—2031.

15. Таусон В. Л., Чернышев Л. В. // Геохимия. 1977. № 9. С. 1299—1311.

16. Семенов В. Н., Наумов А. В. // Журн. общей химии. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 533—537.

17. Кожевникова Н. С., Курлов А. С., Урицкая А. А. и др. // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. Приложение. С. 156—162.

18. Ворох А. С., Кожевникова Н. С., Ремпель А. А. // Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72. № 10. С. 1472—1475.

19. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

20. Наумов А. В., Метелева Ю. В., Сермакашева Н. Л. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 2002. Т. 69. № 1. С. 104—108.

21. Семенов В. Н., Наумов А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 176—180.

Самофалова Татьяна Владимировна — аспирант кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208610, e-mail: statvlad@list.ru

Наумов Александр Владимирович — доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208610, e-mail: aither@bk.ru

Samofalova Tatyana V. — post-graduated student of general and neorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732)208610, e-mail: statvlad@list.ru.

Naumov Aleksandr V. — the senior lecturer of general and neorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610, e-mail: aither@bk.ru

Семенов Виктор Николаевич — профессор кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208610

Semenov Victor N. — professor of general and neorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610

Салтыков Сергей Николаевич — докторант Воронежского государственного университета, доцент Липецкого государственного технического университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Saltykov Sergey N. — person working for doctor's degree of Voronezh State University, the senior lecturer of Lipetsk State Technical University; tel.: (4732) 276303, e-mail: saltsn@lipetsk.ru

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ, С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ЛЕГИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА КРЕМНИЕМ

© 2010 П. В. Середин

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

Поступила в редакцию: 22.06.2010 г.

Аннотация. В работе исследовались гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ и гомоэпитаксиальные структуры $\text{GaAs}/\text{GaAs}(100)$, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии. Зафиксированные в проведенных нами экспериментах изменения, происходящие в высоколегированных твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, ведут не только к перестройке электронной плотности и образованию глубоких уровней (DX-центров) с последующей релаксацией кристаллической решетки твердого раствора, но и как главное следствие указывают на образование четверного раствора замещения типа $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Si}_{y+z}\text{As}_{1-z}$ выращенный на подложке $\text{GaAs}(100)$.

Ключевые слова: гетероструктуры, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, легирование кремнием, DX-центры.

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы усилия технологов, исследователей и теоретиков сконцентрированы на изучении физических свойств полупроводниковых твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, поскольку тонкие пленки на их основе являются базисом для большинства оптоэлектронных компонентов, гетеролазеров, а также элементов эффективных солнечных фотопреобразователей. Разработка любого из вышеречисленных устройств, требует от полупроводникового эпитаксиального материала определенных и стабильных электрических и оптических свойств. Существенно изменять такие свойства можно посредством введения небольшого количества примесей и дефектов. Однако, если один тип дефектов может оказаться полезным, то другой может сделать будущий прибор некачественным.

Среди дефектов в полупроводниках есть примеси, широко используемые как легирующие, для управления типом проводимости и электросопротивлением, которые хорошо известны как «мелкие» доноры и акцепторы. Их энергия ионизации очень мала по сравнению с шириной запрещенной зоны данного полупроводника. В тоже время существуют в большом количестве дефекты, называемые «глубокими» центрами. К ним относят, во-первых, те, энергия которых может лежать вблизи середины запрещенной зоны, а, во-вторых, дефекты,

свойства которых похожи на свойства дефектов с глубокими уровнями.

Известно, что глубокие уровни образуются примесями замещения (когда замещается атом кристаллической решетки), не расположенными в периодической таблице вблизи атомов основной решетки. Междоузельные примеси и комплексы также могут образовывать глубокие центры. Влияние глубоких примесей таких, как золото и платина, используется для уменьшения времени жизни основных носителей заряда в быстродействующих приборах, например, тиристорах [1], детекторах [2].

Смещения решетки при высоких степенях легирования несут ответственность за неустойчивость между состояниями мелких и глубоких уровней, что приводит к преобразованию мелких доноров в глубокие центры в твердом растворе AlGaAs [3, 4].

Таким образом, микроскопические конфигурации релаксированного состояния и вопрос релаксации параметра решетки все еще является спорным, тем более при разном уровне легирования исходного эпитаксиального материала, и в тоже время, как нам кажется, он остается ключевым в понимании природы и свойств материалов с DX-центрами поскольку релаксация решетки в несколько раз медленнее релаксации электронной плотности.

Необходимость более детального изучения микроструктурных свойств дефектов, их взаимосвязь с оптическим экспериментом в структурах с высоким уровнем легирующей акцепторной или донорной примеси является весьма актуальным вопросом на данный момент у исследователей и потому поднятые во введении этой статьи вопросы являются целью нашей работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тестируемые образцы, представляющие собой гомоэпитаксиальные структуры $GaAs:Si/GaAs(100)$ и гетероструктуры $Al_xGa_{1-x}As:Si/GaAs(100)$, выращивались для создания туннельного перехода на установке МОС-гидридной эпитаксии «EMCORE GS 3/100» в вертикальном реакторе с высокой скоростью вращения подложкодержателя. Температура подложкодержателя варьировалась в пределах 650—750 °С давление в реакторе 77Торр, скорость вращения подложкодержателя 1000 об/мин. В качестве исходных реагентов использовались триме-

тил галлия $Ga(CH_3)_3$, триметил алюминия $Al(CH_3)_3$ и арсин AsH_3 . Источником легирующего элемента кремния служил дисилан Si_2H_6 . Толщина и состав выращиваемых слоев, составы и толщины, а также поток дисилана для исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Структурное качество гетероструктур и определение параметров решеток твердых растворов проводили с использованием рентгеновской дифракции на дифрактометрах ARL X'TRA Thermo Techno с высоким угловым разрешением на $Cu_{K\alpha 1,2}$ излучении и ДРОН 4-07 на $Co_{K\alpha 1,2}$ излучении. ИК-спектры отражения от гетероструктур были получены с использованием ИК-Фурье спектрометра Vertex-70 Bruker. Изучение морфологии поверхности было проведено на растровом электронном микроскопе JOEL, концентрации элементов в твердом растворе были уточнены методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки Oxford Instruments. Холловские измерения проводились шестизондовым методом по стандартной методике при температуре жидкого азота.

Таблица 1. Состав и параметры исследованных гетероструктур

Образец	Состав x	Температура, °С	Поток Si_2H_6 , см ³ /мин	Холловская концентрация, см ⁻³	Толщина пленки, мкм
EM 2010	0	700	400	7.7×10^{17}	1.7
EM 2011	0	650	400	2.7×10^{17}	1.7
EM 2012	0	650	100	6.25×10^{17}	1.7
EM 2013	0	750	100	3.9×10^{18}	1.7
EM 2014	0	750	400	2.5×10^{18}	1.7
EM2015	0.25	750	400	3.3×10^{17}	2
EM 2016	0.25	750	100	4.2×10^{17}	2
EM 2017	0.25	700	100	9.9×10^{16}	2
EM 2018	0.25	700	400	3.13×10^{16}	2
EM 2019	0.25	650	400	1.9×10^{16}	2
EM 2021	0.40	650	100	3.7×10^{16}	2
EM 2022	0.40	650	400	1.5×10^{16}	2
EM 2023	0.40	700	400	2.9×10^{16}	2
EM 2024	0.40	700	100	7.8×10^{16}	2
EM 2025	0.40	750	100	2×10^{17}	2
EM 2026	0.40	750	400	1.3×10^{17}	2

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было подмечено, для успешного решения фундаментального вопроса о происхождении стабилизированной релаксации кристаллической решетки в эпитаксиальных слоях $Al_xGa_{1-x}As$ легированных Si необходимо знание микроскопической структуры. Если DX-центр представляет собой комплекс, то изменения в электронной структуре при ионизации могут привести к молекулярной перестройке.

Как показали результаты рентгеновского микроанализа, содержание внедренного в твердые растворы кремния колеблется в пределах 0.1—0.9 ат.% (см. табл. 2), что уже само по себе достаточно для образования четверного твердого раствора. В тоже время, данные Холловских измерений концентраций свободных электронов при температуре жидкого азота дают величины 10^{17} — 10^{18} см⁻³. Большинство экспериментов с DX-

Таблица 2. Данные рентгеновструктурного анализа и рентгеновского микроанализа

Образец	Концентрация x	n_{Si} , ат.%	Параметр решетки, Å
EM 2010	0	0.56	5.6498(3)
EM 2011	0	1	5.6497(8)
EM 2012	0	0.5	5.6513(1)
EM 2013	0	0.46	5.6514(8)
EM 2014	0	0.5	5.6498(3)
EM2015	0.24	0.6	5.6520(6)
EM 2016	0.232	0.37	5.6542(7)
EM 2017	0.246	0.4	5.6539(8)
EM 2018	0.242	1.1	5.6522(3)
EM 2019	0.22	0.6	5.6525(1)
EM 2021	0.378	0.4	5.6560(4)
EM 2022	0.35	0.9	5.6544(0)
EM 2023	0.388	0.58	5.6541(8)
EM 2024	0.366	0.01	5.6556(7)
EM 2025	0.364	0.1	5.6556(9)
EM 2026	0.364	0.4	5.6540(2)

центрами показывали, что концентрация DX почти равна концентрации легирующих доноров [8], однако все эти измерения были выполнены при малых концентрациях легирующего элемента — Si, что в корне отличается от тех концентраций, которые удалось достичь в нашем эксперименте. Исследования морфологии поверхности гомоэпитаксиальных структур GaAs:Si/GaAs(100) и гетероструктур с твердыми растворами $Al_xGa_{1-x}As:Si$ показали, что рельеф поверхности всех образцов практически идеально монотонно гладкий.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения изменений происходящих в кристаллической решетке при образовании DX-центров в эпитаксиальных твердых растворах $Al_xGa_{1-x}As$ с высокой концентрацией легирующего элемента кремния и различных концентрациях алюминия в металлической подрешетке необходимо знать параметры кристаллических решеток твердых растворов.

Постоянная решетки твердых растворов a^v с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое в соответствии с линейной теорией упругости может быть рассчитана как [5]:

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

где v — коэффициенты Пуассона для эпитаксиальных слоев, a^\perp и a^\parallel — перпендикулярная и параллельная составляющие параметра решетки.

В виду роста слабо рассогласованной по параметру решетки с монокристаллической подложкой GaAs пленки $Al_xGa_{1-x}As$, параллельная составляющая эпитаксиального слоя a^\parallel может быть заменена параметром кристаллической решетки GaAs: $a^\parallel = a_{GaAs} = 5.65325 \text{ Å}$

Таким образом, соотношение (1) для параметра решетки эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$ с учетом линейной зависимости для коэффициента Пуассона

$$v_{Al_xGa_{1-x}As} = xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs}$$

может быть записано как:

$$a_{Al_xGa_{1-x}As}^v = a_{Al_xGa_{1-x}As}^\perp \frac{1 - (xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs})}{1 + (xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs})} + a_{GaAs}^v \frac{2(xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs})}{1 + (xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs})} \quad (2)$$

Для определения тетрагональных искажений и рассогласования решеток у исследуемых образцов гетероструктур была выбрана симметричная дифракционная линия (600), которая изучалась нами с использованием медного излучения для гетеро-

структур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ и с использованием излучения кобальта для гомоэпитаксиальных структур $\text{GaAs}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$. Использование CoK_α -излучения для исследования автоэпитаксиальных структур выгодно с той точки зрения, что эпитаксиальная пленка GaAs, хотя и легирована кремнием с довольно высокими концентрациями, но все же прекрасно согласована по параметру решетки с монокристаллической подложкой GaAs(100). Поэтому, сводя к минимуму инструментальную ошибку в нахождении угла дифракции, наивысшая точность в определении параметра достигается при использовании последних (дальних) дифракционных линий. Если для медного излучения (600) дифракция лежит в интервале углов $109\text{--}111^\circ$, то для излучения кобальта в пределах $142\text{--}145^\circ$. Следовательно, на таких углах малая дисторсия кристаллической решетки в гомоэпитаксиальных структурах вызывает наибольший сдвиг $K\alpha_{1,2}$ -дублета пленки относительно подложки, что позволяет повысить точность определения межплоскостных расстояний и параметров решетки до $\sim 0.0001 \text{ \AA}$.

На рис. 1*a–e* приведены профили рентгеновской дифракции от автоэпитаксиальных гетроструктур $\text{GaAs}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$. Как видно из экспериментальных данных, дифракция от плоскости (600) представляет наложение двух $K\alpha_{1,2}$ дублетов: один от пленки GaAs:Si, второй от монокристаллической подложки GaAs(100). Разложение дифракционных профилей на составляющие проводили с помощью программного пакета SigmaPlot 11, позволяющего минимизировать погрешности разложения и автоматизировать процесс подбора моделирующего профиля. Моделирование экспериментального профиля дифракции начинали с выделения $K\alpha_{1,2}$ -дублета подложки GaAs(100). Для этого из общего профиля вычитали дублет от подложки GaAs(100), учитывая, что в силу своей малой толщины $\sim 2 \text{ мк}$ эпитаксиальная пленка незначительно ослабляет брэгговское отражение от подложки, т.к. слой половинного ослабления рентгеновского излучения для нашей системы составляет $\sim 17 \text{ мк}$. Далее из полученной дифракционной кривой выделяли дифракцию от эпитаксиальной пленки GaAs:Si. На основании полученных данных была определена полуширина дифракционных $K\alpha_{1,2}$ -дублетов и рассчитаны межплоскостные расстояния.

Профили рентгеновской дифракционной линии (600), полученные от эпитаксиальных гетроструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с содержанием алюминия в металлической подрешетке близким к 25% приведены на рис. 2*a–e*, а от эпитаксиальных

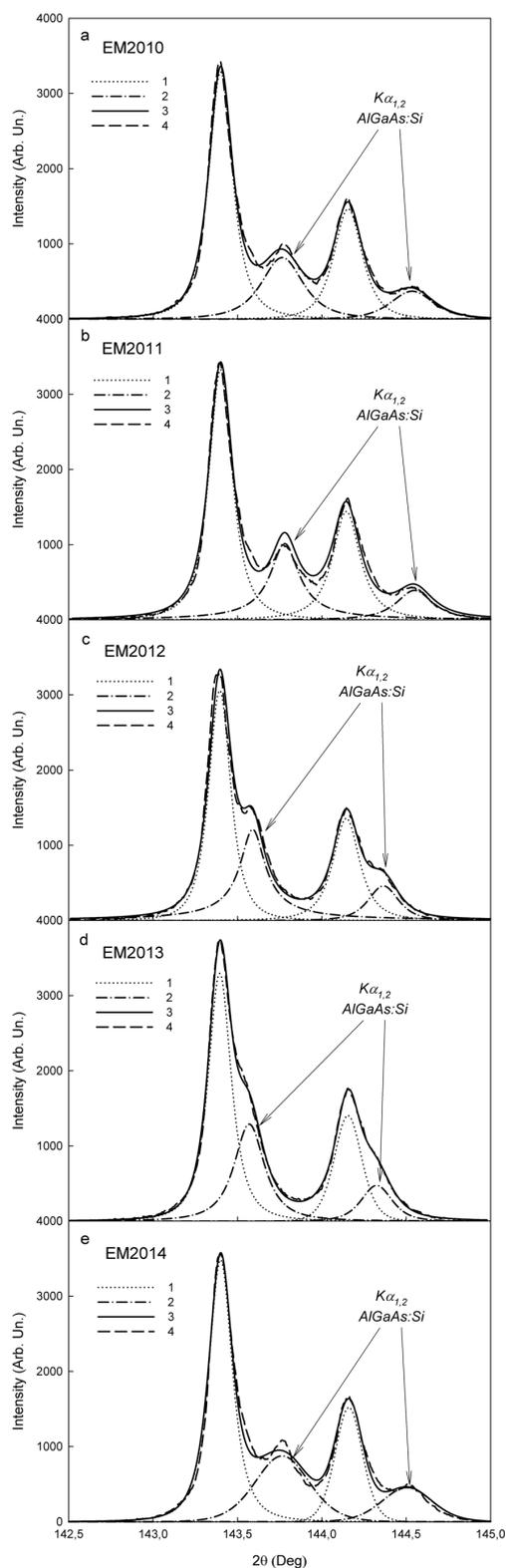


Рис. 1. Профили дифракционных линий (600) от гомоэпитаксиальных гетроструктур $\text{GaAs}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$: *a* — образец EM2010, *b* — образец EM2011, *c* — образец EM2012, *d* — образец EM2013, *e* — образец EM2014. Линии на рисунках: 1 — подложка GaAs(100); 2 — твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 3 — модель; 4 — эксперимент

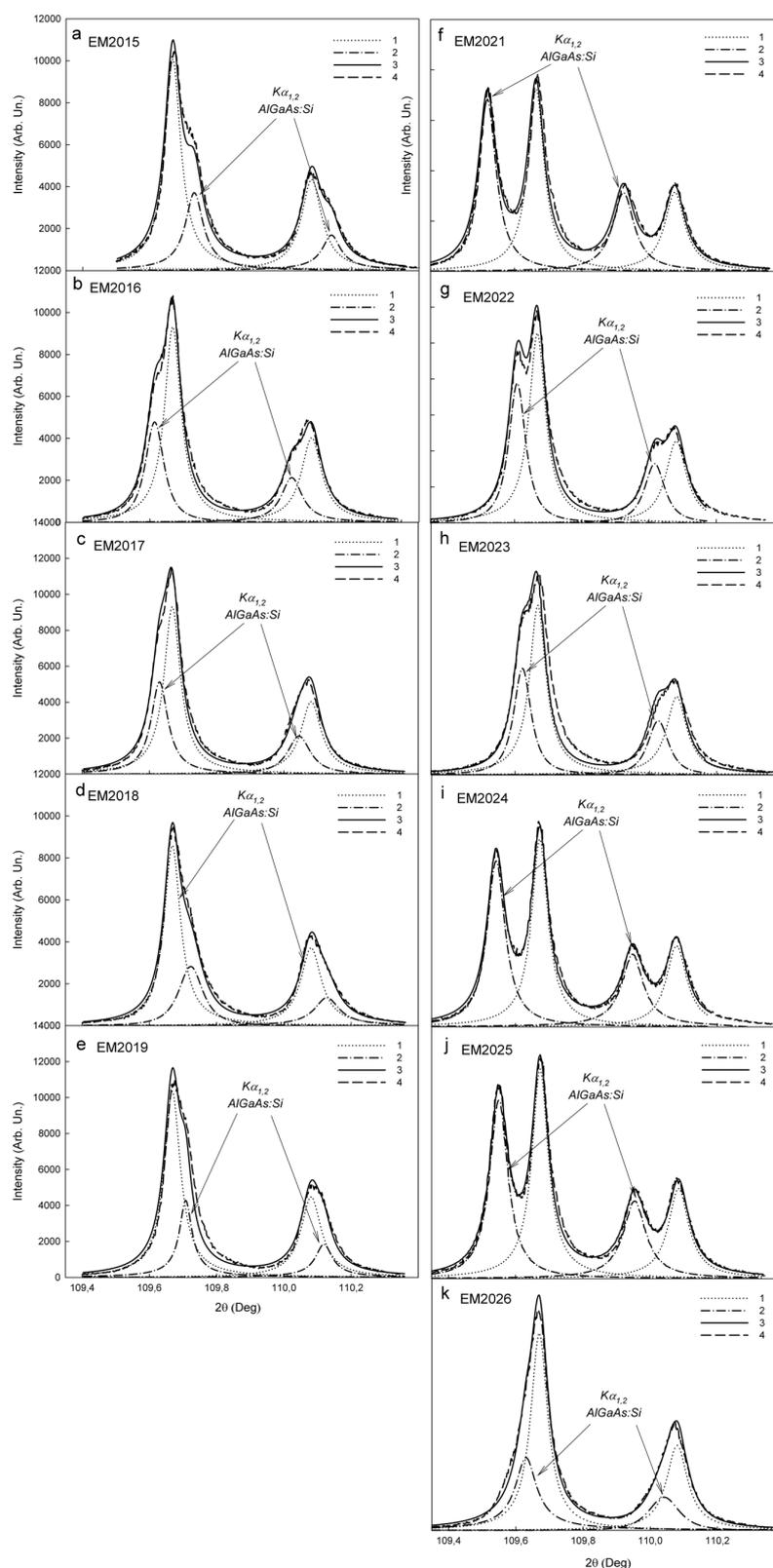


Рис. 2. Профили дифракционных линий (600) от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$. Гетероструктуры с $x \sim 0.25$: *a* — образец EM2015, *b* — образец EM2016, *c* — образец EM2017, *d* — образец EM2018, *e* — образец EM2019. Гетероструктуры с $x \sim 0.40$: *f* — образец EM2021, *g* — образец EM2022, *h* — образец EM2023, *i* — образец EM2024, *j* — образец EM2025, *k* — образец EM2026. Линии на рисунках: 1 — подложка GaAs(100); 2 — твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 3 — модель; 4 — эксперимент

гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с содержанием алюминия в металлической подрешетке близким к 40% приведены на рис. 2*f–k*. Как и в случае с гомоэпитаксиальными гетероструктурами $\text{GaAs}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ дифракция от структур с эпитаксиальными твердыми растворами $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ также представляет собой наложение двух $K_{\alpha 1,2}$ -дублетов, поэтому разложение и моделирование каждого из них проводилось по вышеописанной процедуре.

Расчеты параметров кристаллической решетки эпитаксиальных пленок $\text{GaAs}:\text{Si}$ и твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ с учетом внутренних напряжений проводились на основании полученных в ходе эксперимента данных в соответствии с выражениями (1)–(2). Допущением при расчетах служит тот факт, что используемые для вычислений коэффициенты Пуассона $\nu_{\text{AlAs}:\text{Si}}$ и $\nu_{\text{GaAs}:\text{Si}}$ были приняты равными коэффициентам бинарных соединений AlAs и GaAs (ν_{AlAs} и ν_{GaAs} соответственно) и взяты из литературных данных: $\nu_{\text{AlAs}} = 0.255$ [6, 7], $\nu_{\text{GaAs}} = 0.312$ [8]. Параметры кристаллических решеток, рассчитанные с учетом внутренних напряжений, для всех исследованных образцов приведены в таблице 2.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Давно известно, что инфракрасная оптическая колебательная спектроскопия является удобным методом изучения тонких решеточных свойств и оценки структурного качества эпитаксиальных пленок, позволяя судить не только о молекулярном составе вещества, но и о внутренних напряжениях в его решетке, к которым данный метод является очень чувствительным [9]. Благодаря глубокой проникающей способности ИК-излучения, спектры отражения колебаний решетки позволяют получать сведения о реальном состоянии сложных гетероструктур на значительной толщине.

Эксперимент показывает, что в спектры отражения неупорядоченных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ различных составов ($0 < x < 1$) всегда присутствуют две основные колебательные моды, к которым относят моду Al–As (с ростом концентрации Al в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ интенсивность этой моды увеличивается) и моду Ga–As (изменяющую свою интенсивность противоположно по отношению к моде Al–As , т.е. в соответствии с содержанием Ga в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). Спектры бинарных соединений GaAs и AlAs содержат одну колебательную моду Ga–As или Al–As соответственно.

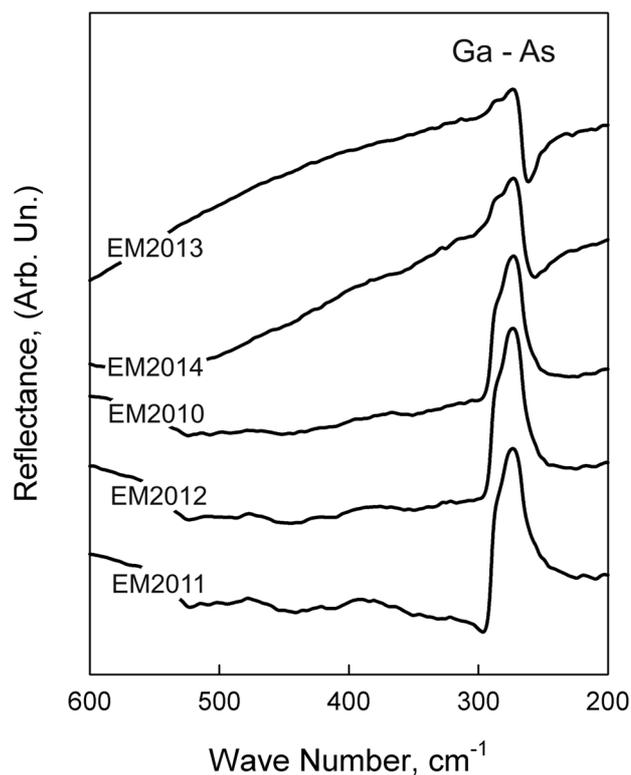


Рис. 3. ИК-спектры отражения от гомоэпитаксиальных гетероструктур $\text{GaAs}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$

На рис. 3 приведены ИК-спектры отражения от исследуемых гомоэпитаксиальных структур $\text{GaAs}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$. Как видно из эксперимента, в спектрах присутствует одна колебательная мода Ga–As , причем с ростом Холловской концентрации легирующего донора — Si до значений порядка 10^{18} см^{-3} в области спектра $300\text{—}500 \text{ см}^{-1}$ появляется особенность, характерная для возникновения колебаний электронной плотности (фонон — плазмонный резонанс).

На рисунках 4 и 5 представлены экспериментальные спектры отражения от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ для концентраций $x \sim 0.25$ и $x \sim 0.40$ соответственно, в каждом из которых присутствуют две основные фононные моды Al–As и Ga–As . Анализ спектров показывает, что моды основных колебаний образцов с близким содержанием Al в твердом растворе (25% или 40%) совпадают по частотам ТО фононов, при этом незначительно меняется форма основных фононных мод. Однако, в спектрах почти всех образцов гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ присутствуют дополнительные колебания. Так в структурах с содержанием алюминия в металлической подрешетке близким к 40% возникает допол-

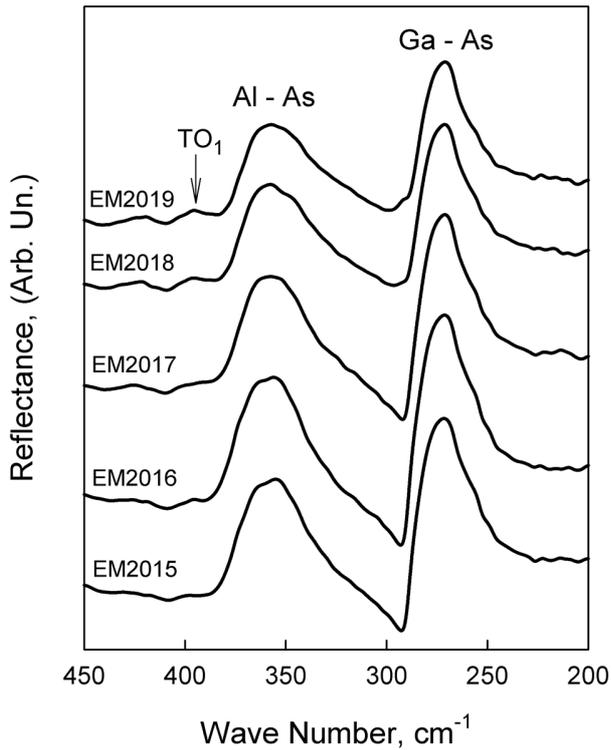


Рис. 4. ИК-спектры отражения от от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.25$

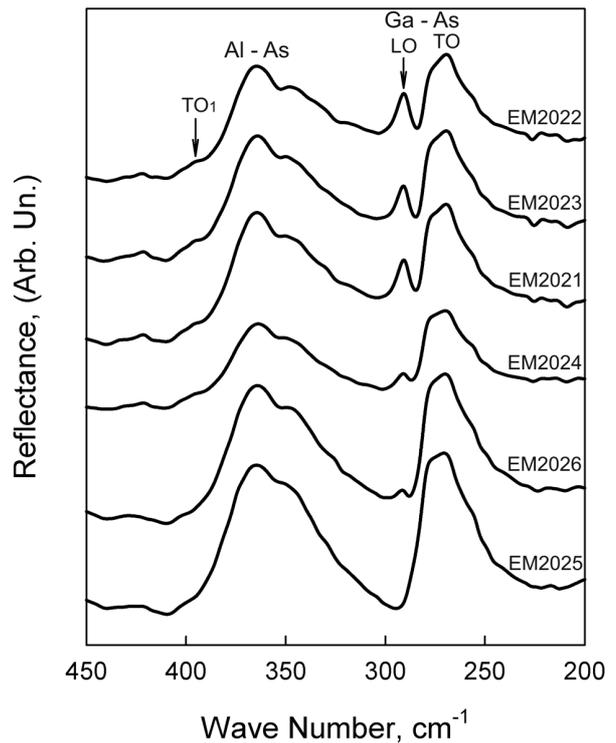


Рис. 5. ИК-спектры отражения от от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.40$

нительная колебательная мода с частотой $\omega \sim 291.0 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5), интенсивность которой возрастает с ростом концентрации атомов кремния n_{Si} в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ и достигает своего максимума в образце EM2022 с $n_{\text{Si}} \sim 1\%$. В ИК-спектрах отражения гетероструктур с концентрациями алюминия близкими к 25% также есть дополнительная фоновая мода с частотой $\sim 153 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 6). Интенсивность этой моды также возрастает с ростом концентрации донорной примеси в твердом растворе.

Кроме того, в спектрах отражения гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.25$ и $x \sim 0.40$ появляются слабоинтенсивные TO колебательные моды, локализованные около 390 см^{-1} , просматриваемые как особенности спектра в виде плечей (см. рис. 3—4).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Детальный анализ экспериментальных и расчетных результатов, полученных методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии на отражение, элементного анализа, Холловских измерений позволяет сделать заключения о микроскопических свойствах гомоэпитаксиальных структур

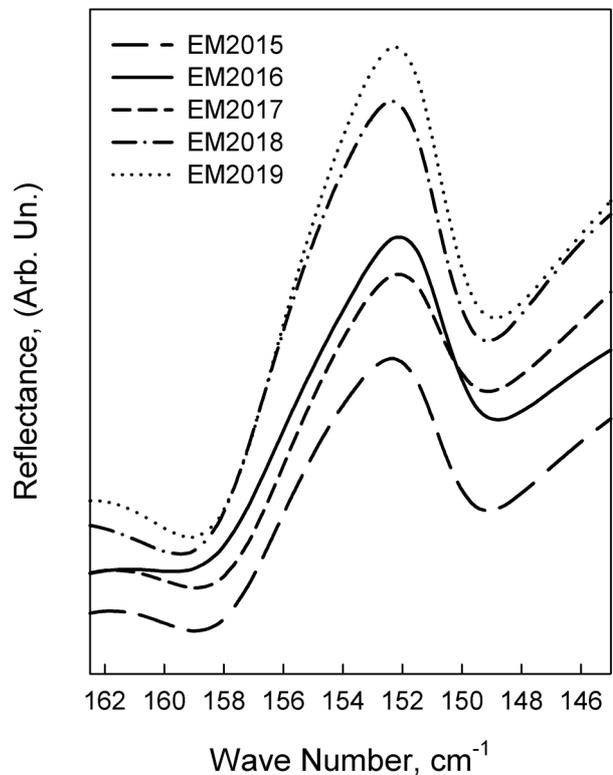


Рис. 6. Дополнительная фоновая мода в ИК-спектрах отражения от от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.25$

$\text{GaAs}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ и гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с различным содержанием алюминия в твердом растворе и легирующего донора Si.

Во-первых, как следует из данных полученных методом рентгеноструктурного анализа, параметр кристаллической решетки как гомоэпитаксиальной пленки $\text{GaAs}:\text{Si}$ так и твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ сильно зависит от концентрации введенной донорной примеси. Эксперимент показывает (см. рис. 1—2 и табл. 1—2), что подчас высокий уровень легирования эпитаксиальных пленок GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ кремнием не влияет на качество их кристаллической структуры, о чем свидетельствует тот факт, что дифракционные $K_{\alpha_{1,2}}$ -дублеты от твердых растворов и гомоэпитаксиальных пленок GaAs имеют сравнимую полуширину и интенсивность с $K_{\alpha_{1,2}}$ -дублетами от монокристаллической подложки $\text{GaAs}(100)$. К этому можно добавить, что, как уже было замечено, данные сканирующей электронной микроскопии показали, что у всех выращенных образцов практически атомно-гладкая поверхность. Таким образом, можно утверждать, что образцы МОС-гидридных эпитаксиальных гетероструктур изученных в работе имеют высокое структурное качество. Однако следует отметить, что при достаточно близких концентрациях кремния в эпитаксиальной пленке (0.1—0.9 ат.%) параметр решетки твердого раствора принимает значения в довольно широких пределах: от близкого к значению неупорядоченного твердого раствора ($a^v = 5.6552\text{\AA}$ для $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ и $a^v = 5.6564\text{\AA}$ для $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{As}$) и до значений близких к параметру GaAs (для твердых растворов с $x \sim 0.40$) или даже меньше этой величины (для твердых растворов с $x \sim 0.25$ и гомоэпитаксиальных структур).

Проанализировав технологические режимы и полученные экспериментальные и расчетные результаты, можно выявить явные зависимости между изученными параметрами МОС-гидридных эпитаксиальных гетероструктур. Прекрасно видно (табл. 1 и табл. 2), что чем ниже температура подложкодержателя и выше поток дисилана Si_2H_6 , тем выше концентрация атомов кремния в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. В тоже время аналогичную зависимость можно наблюдать и для Холловской концентрации носителей заряда: она тем больше, чем были выше в эксперименте температура подложкодержателя и поток дисилана.

Становится понятным, что управляемое введение точной концентрации легирующего донора может позволить согласовать по параметру решетки твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и монокристалли-

ческую подложку GaAs , тем самым, решив одну из главных задач, стоящих перед технологами — рост самосогласованных гетероструктур. Но при всем этом остается открытым вопрос, каким образом параметр кристаллической решетки у эпитаксиальной пленки может так сильно меняться при близких концентрациях донорной примеси?

Однозначно, что в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ атомы кремния могут замещать не только галлий, но и алюминий в металлической подрешетке. Понятно, что при одной и той же концентрации атомов алюминия и галлия в твердом растворе при замещении атома алюминия атомом донорной примеси параметр кристаллической решетки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ будет меняться в меньшую сторону сильнее, нежели при замещении галлия в виду существенной разницы атомных радиусов последних. Кроме того, при высоких концентрациях кремния примесь может повести себя и как амфотерная, замещая атомы мышьяка. Анализ полученных данных о концентрациях элементов в МОС-гидридных эпитаксиальных пленках указывает на разные возможности в поведении кремния при замещении им элементов твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

В решении этой задачи может помочь детальный анализ данных ИК-спектроскопии. Сопоставляя полученные экспериментальные результаты с информацией из литературных источников, мы можем сделать следующие выводы. Как следует из эксперимента, частоты ТО мод основных колебаний практически не изменяются как с увеличением концентрации кремния, так и с изменением параметра решетки для эпитаксиальных пленок с близким составом. Однако, при этом изменяется интенсивность и форма спектральных линий основных фононных мод, а также появляются дополнительные колебательные моды. Возникновение особенностей, характерных для возникновения плазменных колебаний ω_p в эпитаксиальной пленке (появление плазмонов) при легировании с образованием n -типа проводимости наблюдается лишь у гомоэпитаксиальных гетероструктур, да и то с Холловскими концентрациями носителей $\sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$.

Обнаруженные дополнительные моды колебаний в ИК-спектрах отражения гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.25$ и $x \sim 0.40$, локализованные около 395 см^{-1} , указывают на факт разупорядочения эпитаксиальных слоев. Так, согласно литературным данным [3], проявившиеся колебательные моды с частотами близкими к 385 см^{-1} могут возникать вследствие того, что атомы кремния Si занимают места атомов металличе-

ской подрешетки (Si_{Ga} или Si_{Al}). Однако, в тоже время амфотерный характер примеси может проявиться в том, что кремний садится на позиции мышьяка Si_{As} в сфалеритной решетке, следствием чего будут возникающие в спектрах колебания с частотами $\sim 399 \text{ см}^{-1}$.

Как уже было отмечено в спектрах гетероструктур с твердыми растворами с $x \sim 0.40$ помимо основных колебаний появляется дополнительная колебательная мода с частотой $\omega \sim 291 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность этой фононной моды возрастает с увеличением концентрации кремния в твердом растворе. Появление этого колебания может быть следствием либо с возникновением колебаний атомов кремния с ближайшими соседями типа Si–As или Si–Ga, либо расщеплением соседней фононной моды Ga–As от твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$.

Простейший расчет частот колебаний ближайших соседей для алмазоподобной решетки можно выполнить на основе модели предложенной Харрисоном [10] и успешно апробированной в [11].

Определяя силовые константы C_0 и C_1 как:

$$\begin{aligned} C_0 &= (3a^3/16)(c_{11} + 2c_{12}) \\ C_1 &= (a^3/32)(c_{11} - c_{12}) \end{aligned} \quad (3)$$

где a — параметр кристаллической решетки, c_{11} и c_{12} — коэффициенты тензора напряжений для твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Таким образом, мы можем оценить частоту LO фонона возникающих колебаний как:

$$\omega_{LO}^2 = (8/3\mu d^2)(C_0 + 8C_1) \quad (4)$$

μ — приведенная масса колеблющихся атомов, d — расстояние между ними. Зависимости коэффициентов тензора напряжений в системе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от концентрации алюминия взяты из [12].

Расчеты в данном приближении показали, что оцененные таким образом частоты колебаний не совпадают с полученной нами в эксперименте частотой. Поэтому, вероятнее всего, обнаруженная в ИК-спектрах отражения эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ фононная мода с частотой $\omega \sim 291 \text{ см}^{-1}$ и совпадающая по частоте с продольным LO оптическим фононом GaAs возникает вследствие расщепления TO и LO фононов моды Ga–As. Это может быть вызвано либо внутренними напряжениями кристаллической решетки или изменением стехиометрии твердого раствора.

Изменение стехиометрии может происходить в случае образования DX-центров в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$, сопровождающимся разрывом

связи донор-кристалл и смещением атома донора, изменением длин связей в кристаллической решетке, уменьшением ее параметра.

Зафиксированные в проведенных нами экспериментах вышеперечисленные изменения микроструктуры, происходящие в высоколегированных твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, не только ведут к перестройке электронной плотности и образованию глубоких уровней с последующей релаксацией кристаллической решетки твердого раствора, но и как главное следствие указывают на образование четверного раствора замещения типа $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Si}_{y+z}\text{As}_{1-z}$, выращенного на подложке GaAs(100).

Учитывая, что в среднем в 1 см^3 алмазоподобного полупроводника A_3B_3 содержится 10^{22} атомов, то легирование до уровня долей ат. % должно привести к тому, что концентрация свободных носителей должна быть на уровне $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Из-за образования глубоких уровней количество носителей падает на два порядка от предполагаемой при легировании величины. Таким образом, лишь один электрон из ста не связан с DX-центрами или амфотерным поведением Si. Поэтому вопрос об активации связанных носителей остается открытым и авторы работы предполагают продолжение исследований.

Автор благодарит заведующую кафедрой физики твердого тела и наноструктур проф. Домашевскую Э. П. за ценные советы при обсуждении результатов, а так же проф. Арсентьева из ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН за любезно предоставленные образцы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: грант 09-02-97505-р_центр_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Isiak I. K. P., Milnes A. G. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 5224.
2. Sze S. M. Physics of Semiconductor Devices. // New York: John Wiley and Sons. 1981.
3. Talwar D. N. and Vandevyver M. // Phys. Rev., B. 1989. V. 40. P. 9779.
4. Ghadi D.J., Chang K.J. // Phys. Rev. 1989. V. 39. P. 10063—10074.
5. Domashevskaya E.P., Seredin P.V., Lukin A.N., et al. // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 8. № 4.
6. Zhou D., Usher B.F. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 1461.
7. Wasilewski Z.R., Dion M.M., Lockwood D.J. J., et al. // Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 1683—94.
8. Fleischer S., Beling C. D., Fung S., Nieveen, et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. I.1.

9. *Seredin P.V., Domashevskaya É.P., Lukin A.N., et al.* // Semiconductors. 2008. V. 42. I. 9. P. 1055—1061.

10. *Harrison W.A.* Electronic Structure and the Properties of Solids ~W. H. Freeman, San Francisco 1980.

11. *Wolverson D. and Bird D.M., et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 113203.

12. *Goldberg Yu.A.* in Handbook Series on Semiconductor Parameters, Ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur (World Sci., London, 1999), V. 2.

Середин Павел Владимирович — с.н.с. кафедры ФТТ и НС Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208363, e-mail: paul@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — senior staff scientist, Solid state physic and nanostructures department of Voronezh State University; tel.: (4732) 208363, e-mail: paul@phys.vsu.ru

ТРАНЗИТНОЕ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$ С НАНЕСЕННЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ СЛОЯМИ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И ВАНАДИЯ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

© 2010 Б. В. Сладкопеев, А. А. Лапенко, А. А. Самсонов, Е. В. Томина, И. Я. Миттова

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

Поступила в редакцию: 09.07.2010 г.

Аннотация. Установлено влияние количества нанесенного на поверхность $A^{III}B^V$ хемостимулятора на процесс окисления полупроводника при развитии транзитного, либо каталитического воздействия хемостимулятора. При реализации транзитного взаимодействия слой нанесенного оксида d-металла практически необратимо расходуется в процессе окисления. При уменьшении толщины слоя оксида-транзистора на поверхности полупроводника быстрее происходит его полная трансформация в продукты вторичного взаимодействия. В случае каталитического механизма окисления количество нанесенного хемостимулятора заметно не влияет на кинетические параметры процесса, что связано с быстрой регенерацией высокой степени окисления активного элемента хемостимулятора.

Ключевые слова: гетероструктура, хемостимулированное окисление, транзит, катализ, арсенид галлия, фосфид индия.

ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводников $A^{III}B^V$ сейчас наиболее популярен арсенид галлия и различные гетероструктуры на его основе. В то же время фосфид индия, обладающий уникальным набором свойств, не нашел еще такого широкого применения в микроэлектронике. Связано это, прежде всего, с технологическими трудностями формирования функциональных слоев на его поверхности.

Одним из путей улучшения качества оксидных слоев на поверхности полупроводника и увеличения эффективности окисления компонентов полупроводников является хемостимулированное окисление $A^{III}B^V$. Сущность его заключается во введении в систему веществ-хемостимуляторов, которые, изменяя механизм окисления за счет кинетического обхода отрицательного реакционного канала, ускоряют рост слоев на поверхности полупроводника и могут улучшать их характеристики. В качестве хемостимуляторов способны выступать оксиды, сульфиды, хлориды, оксохлориды и некоторые другие соединения. При окислении полупроводниковых соединений с летучим компонентом, каковыми и являются $A^{III}B^V$, наибольшая эффективность может быть достигнута созданием

ограниченного источника хемостимулятора в виде нанесенной пленки.

Взаимодействие хемостимулятора с окисляемым полупроводником может протекать по транзитному и каталитическому механизмам [1]. Транзитное взаимодействие заключается в ускоренной передаче кислорода хемостимулятором или его превращенными формами компонентам подложки без значимого повторного окисления действующего элемента-хемостимулятора, а каталитическое — предусматривает быструю регенерацию высокой степени окисления активного элемента хемостимулятора. В первом случае эффективная энергия активации (ЭЭА) процесса может быть как ниже, так и выше по сравнению с таковой для собственного окисления, во втором, при реализации слитного механизма процесса [2, 3] — заметно ниже. В целом хемостимулированное окисление оказывается предпочтительнее и выгоднее по сравнению с собственным окислением полупроводника кислородом из газовой фазы.

Для реализации каталитического механизма необходимы наличие у действующего элемента хемостимулятора нескольких стабильных степеней окисления и способность этого элемента реализо-

вывать переход из одной степени окисления в другую с достаточной легкостью. Каталитическая активность хемостимулятора может сильно зависеть от его кислотно-основной природы, что связано с потенциальной возможностью его связывания в неактивные формы (например, в фосфаты) в течение всего процесса окисления. С целью установления возможности реализации каталитического механизма подходящими для исследования и сравнения воздействия производных *d*-элементов хемостимуляторами являются оксиды кобальта и ванадия.

Цель данной работы — выяснение влияния количества нанесенного хемостимулятора при его воздействии по транзитному или каталитическому механизму на термическое окисление GaAs и InP.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нанесения на поверхность полупроводников наноразмерных слоев хемостимуляторов был выбран метод магнетронного реактивного напыления оксидов кобальта и ванадия в смешанной атмосфере аргона и кислорода (установка УВН-2М, общее давление 10⁻³ торр) из соответствующих металлических мишеней (ванадиевая мишень с содержанием основного вещества не менее 99,8%, кобальтовая мишень с содержанием основного вещества не менее 99,57%). В качестве подложек были использованы химически полированные монокристаллические пластины *n*-InP марки ФИЭ-1 ориентации [100] и *n*-GaAs (галлиевая сторона) марки САГОЧ-1 ориентации [111] с концентрацией основных носителей ~1·10¹⁷ см⁻³. Толщину напыленных оксидных слоев измеряли эллипсометрически на лазерных эллипсометрах ЛЭФ-753 и ЛЭФ-3М (точность измерения ±1 нм, однослойная модель) и контролировали с помощью растровой электронной микроскопии скола структур (Jeol JSM-6380 LV). Анализ состава структур как до окисления, так и после него проводили методами рентгенофазового анализа (РФА, Termo-scientific

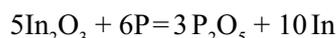
ARL X'tra, ДРОН-4-07) и ИК-спектроскопии (ИКС, Инфралюм ФТ-10). С помощью этих методов установлено, что нанесенный на подложку оксид ванадия отвечает стехиометрическому V₂O₅ с соответствующими параметрами кристаллической решетки, в то время как при магнетронном напылении оксида кобальта образуется нестехиометрический оксид Co_xO_y, содержащий Co₃O₄ и Co₂O₃.

Полученные образцы полупроводников с нанесенными слоями оксидов *d*-металлов различной толщины (80 нм и 20 нм для Co_xO_y, 15 нм и 25 нм для V₂O₅) окисляли в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500). Точность регулировки температуры ± 1 °С. Эксперимент проводили с доокислением после каждого измерения толщины до достижения конечного времени процесса (60 минут) в температурном интервале 430—590 °С. Толщину пленок после окисления также контролировали эллипсометрически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В общем случае при собственном окислении полупроводников A^{III}B^V стадии окисления компонентов А и В сопряжены через так называемый «отрицательный реакционный канал» [4]. На рис. 1 отрицательному каналу связи соответствует выделенная реакция в центре схемы.

При собственном окислении InP в реакциях окисления компонентов полупроводника образуются оксиды индия и фосфора. Помимо этого протекает взаимодействие между оксидом индия и диффундирующим фосфором, в результате чего образуется неокисленный индий [5]:



Эта реакция, ведущая к металлизации растущих слоев на поверхности фосфида индия и испарению оксида фосфора, была названа «обратным» транзитом кислорода при собственном окислении InP [6].

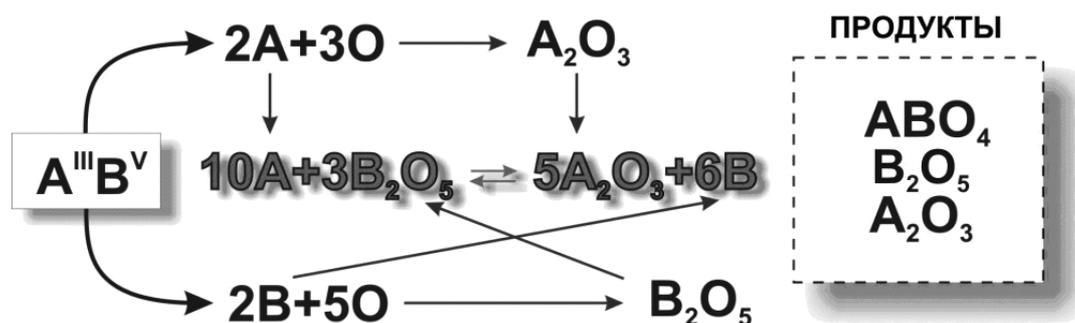
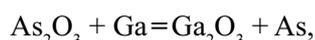


Рис. 1. Схема реакций, протекающих при собственном окислении полупроводников типа A^{III}B^V

Таблица 1. ЭЭА и значения степенного показателя (n_{cp}) для реакций термического окисления структур оксид/ $A^{III}B^V$, кДж/моль

	Толщина нанесенного слоя (нм)				
	15	20	25	70	80
$V_2O_5/GaAs$	55 (0,27)		40 (0,29)		
$Co_xO_y/GaAs$			125 (0,15)	133 (0,11)	
Co_xO_y/InP		63/123 (0,38/0,18)			60/870 (0,35/0,03)
V_2O_5/InP	37(0,23)		30(0,20)		
ЭЭА собственного окисления GaAs — 110, InP — 273					

Для арсенида галлия характерен «прямой» транзит, приводящий к образованию в пленках оксида галлия и накоплению мышьяка на внутренней границе раздела [5]:



что негативно отражается на качестве образующегося полупроводникового или диэлектрического слоя [4].

В случае использования хемостимуляторов — производных р-элементов кинетический обход отрицательного канала связи между стадиями посредством транзитных взаимодействий и ускорение окисления полупроводника достигается при нанесении на поверхность подложки относительно большого количества реагента (толщина наносимых слоев от 200 нм и более). Каталитический эффект в данном случае отсутствует [7]. При использовании в качестве хемостимуляторов d -элементов и их соединений, в частности таких, как ванадий и кобальт возможна реализация каталитического механизма. В твердофазных высокотемпературных реакциях устойчивыми степенями окисления для кобальта являются +2 и +3, причем в обоих случаях элемент проявляет преимущественно основные свойства. Напротив, ванадий способен при температурах окисления полупроводниковых подложек (450—600 °С) легко осуществлять переход из степени окисления +4 в +5 и обратно, образуя анионы преимущественно кислотного характера.

Рассмотрим влияние природы наносимого хемостимулятора и его количества на термическое окисление GaAs и InP. Малые значения ЭЭА процесса характерны для термического окисления всех структур с нанесенным оксидом ванадия вне за-

висимости от его количества и физико-химической природы полупроводника (табл. 1). Приведенные данные, полученные на основе уравнения $d = (k\tau)^n$ [8], которое используется для расчета кинетических параметров окисления всех подобных структур, свидетельствуют об одностадийности и отсутствии смены определяющего процесса в течение исследованного временного интервала (рис. 2).

Значительное влияние типа подложки на кинетику окисления установлено для структур с нанесенными слоями оксида кобальта. Так, для структур $Co_xO_y/GaAs$ (рис. 3а) можно говорить об отсутствии заметного влияния нанесенного оксида кобальта на закономерности окисления, поскольку ЭЭА хемостимулированных процессов для обеих рассматриваемых толщин нанесенных слоев очень близки между собой и к ЭЭА собственного окисления арсенида галлия (см. табл. 1). При этом оксид кобальта остается хемостимулятором, обеспечивающим ускорение процесса окисления GaAs до двух раз по толщине. Напротив, двухстадийный процесс окисления с низкими значениями ЭЭА на первом этапе и высокими — на втором, характерен для окисления Co_xO_y/InP (рис. 3б).

Объяснение такого поведения исследуемых структур можно дать с привлечением результатов качественного анализа. Поскольку, по данным РФА и ИКС (табл. 2, а также по данным работы [11]), в исходных слоях $Co_xO_y/A^{III}B^V$ обнаружены Co_2O_3 и Co_3O_4 , обладающие в условиях процесса преимущественно основными свойствами, то определяющее влияние на кинетику и механизм окисления будет оказывать тот компонент подложки, который при термическом окислении образует кислотный оксид. В данном случае это мышьяк (GaAs) и фосфор (InP). С этих позиций образование фосфатов

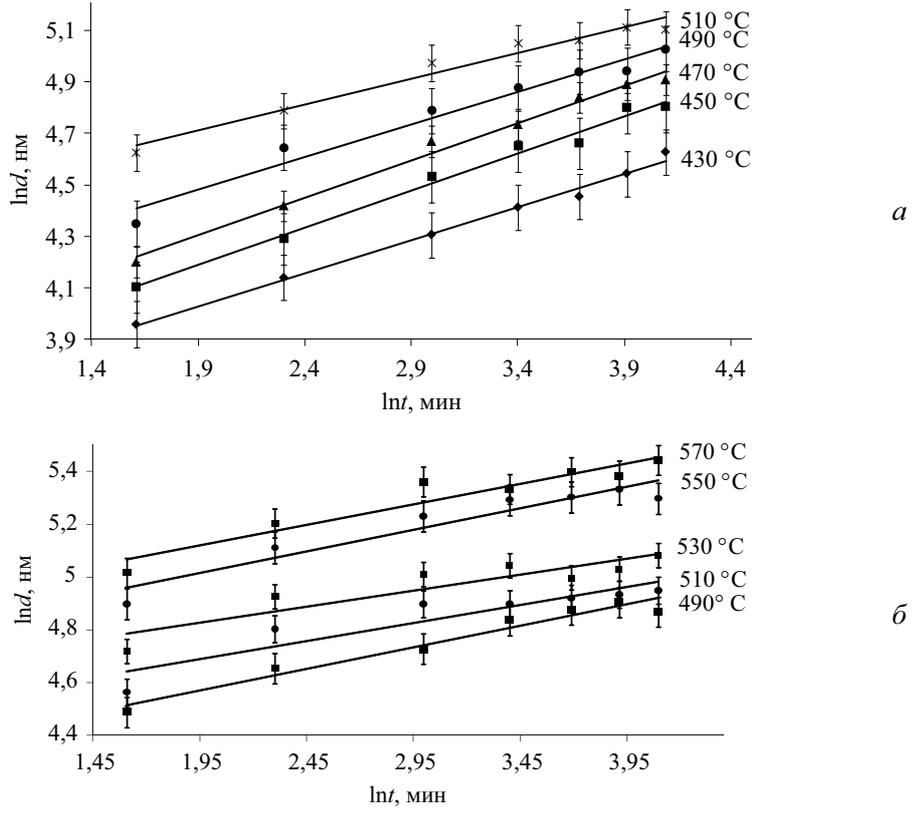


Рис. 2. Кинетические кривые окисления для структур: а — $V_2O_5/GaAs$ 25 нм; б — V_2O_5/InP 25 нм

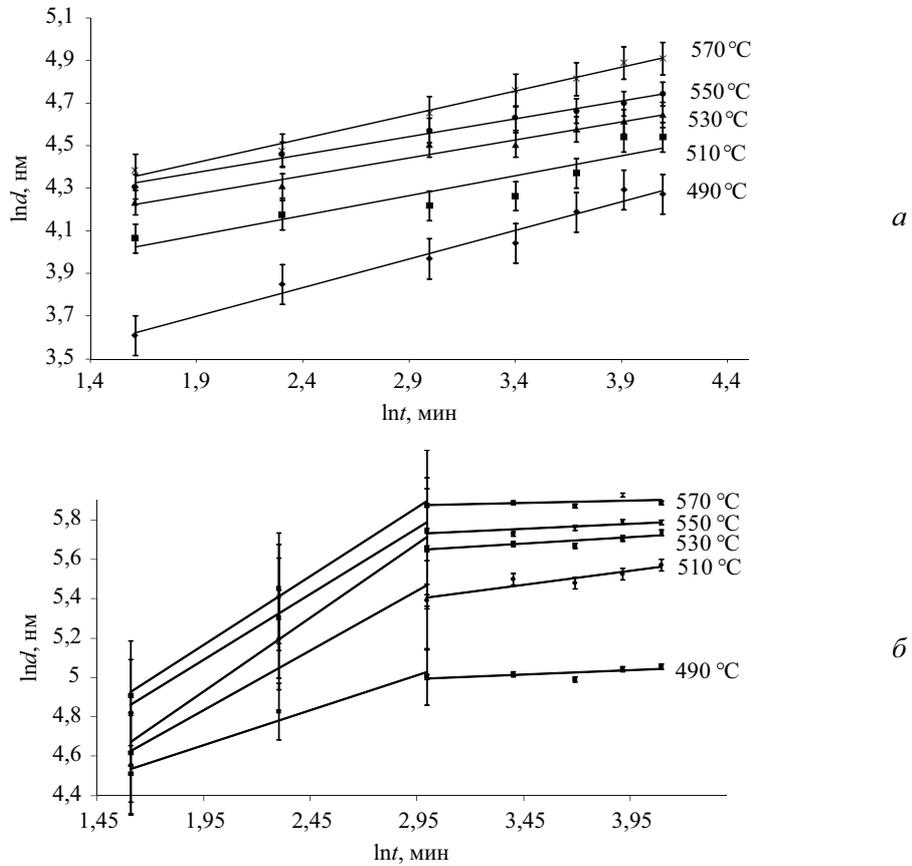


Рис. 3. Кинетические кривые окисления для структур: а — $Co_xO_y/GaAs$ 25 нм; б — Co_xO_y/InP 80 нм

Таблица 2. Идентифицированные фазы и связи в исходных и окисленных структурах на основе $A^{III}B^V$ (сопоставление частот поглощения и межплоскостных расстояний по данным [9] и [10] соответственно)

Исследуемые структуры	Определенные фазы (связи)						
	неокисленные образцы		окисленные образцы				
	ИКС	РФА	ИКС	РФА			
V_2O_5 (25 нм) / GaAs	Ga-As V-O (V_2O_5)	GaAs V_2O_5	Ga-As Ga-O (β - Ga_2O_3)	V-O (VO_4) ³⁻ V-O (VO_4) ⁴⁻ V-O (V_2O_5)	GaAs $V_2O_4 \times 6V_2O_5$ V_3O_7	β - Ga_2O_3 As_2O_3 As_2O_5	
V_2O_5 (25 нм) / InP	In-P V-O (V_2O_5)	InP InPO ₄	V ₂ O ₅	In-P V-O (V_2O_5) In-O (InP_xO_y)	V-O (VO_4) ³⁻ V-O (VO_4) ⁴⁻ In-O ($InPO_4$) In-O (In_2O_3)	InP InPO ₄ In(PO_3) _n O	V_2O_5
Co_xO_y (80 нм) / InP	In-P Co-O (Co_2O_3) Co-O (Co_3O_4)	InP	In-P Co-O (Co_2O_3) Co-O (Co_3O_4) Co-O ($Co(P_xO_y)$)	In-O ($InPO_4$) In-O (In_2O_3) In-O (InP_xO_y)	—		
Co_xO_y (25 нм) / GaAs	Ga-As Co-O (Co_2O_3) Co-O (Co_3O_4)	GaAs CoO Co_2O_3	Co-O (Co_2O_3) Co-O (Co_3O_4) Co-O ($CoAs_xO_y$)	Ga-As Ga-O (β - Ga_2O_3)	GaAs β - Ga_2O_3	As_2O_3 As_2O_5	

(полифосфатов) и арсенатов кобальта в процессе окисления (по данным РФА и ИКС, см. табл. 2) играет определяющую роль.

В окисленных структурах, сформированных на InP, содержатся фосфаты индия и кобальта и образуются соответствующие стеклообразные полифосфаты, препятствующие перестройке кристаллической структуры при смене активным элементом хемостимулятора степеней окисления [12] (рис. 4).

С учетом вышесказанного, становятся понятными значения ЭЭА на втором этапе окисления структур Co_xO_y / InP при различной толщине нанесенного хемостимулятора. Чем больше исходная толщина слоя, тем сильнее образующиеся продукты реакции будут препятствовать окислению подложки [11]. Помимо этого было найдено, что при уменьшении толщины нанесенного на InP слоя оксида кобальта уменьшается время первого этапа окисления, то есть во время него расходуется связанный кобальтом при синтезе структур кислород без последующей регенерации оксида. Совокупность этих факторов указывает на транзитный механизм окисления $A^{III}B^V$, несмотря на низкие

значения ЭЭА на первом этапе окисления фосфида индия.

Поскольку для кобальта мало характерно образование стеклообразной арсенатной фазы, то на GaAs влияние толщины наносимого слоя на кинетику процесса практически отсутствует (см. табл. 1). При этом, однако, сохраняется пропорциональная зависимость между толщиной слоев, формируемых в процессе окисления, и количеством (толщиной пленки) нанесенного оксида. Такое поведение хемостимулятора, способствующее накоплению в результирующем слое не только оксида галлия (как при собственном окислении), но и оксида мышьяка (см. схему на рис. 4), свойственно транзитному процессу.

Для ванадия, как и для кобальта, возможен переход между двумя степенями окисления +4 и +5. Однако, при таких больших для металла степенях окисления, ванадий в процессе окисления трансформируется из чистого оксида в ванадаты (см. табл. 2), то есть проявляет ярко выраженные кислотные свойства. Несмотря на связывание в ходе реакции с единственным катионообразователем — индием (данные РФА, ИКС), ванадатные

формы могут успешно участвовать в каталитическом цикле (достаточно легко протекает регенерация степени окисления +5 у ванадия), поскольку в случае ванадат-ионов не требуется глубокой перестройки кристаллической решетки при смене степеней окисления (рис. 5).

Для термического окисления InP с оксидом ванадия на поверхности характерны низкие значения ЭЭА (см. табл. 1, 37 и 30 кДж/моль для слоев V₂O₅ толщиной 15 и 25 нм соответственно) и увеличение скорости роста пленок по сравнению с

собственным окислением InP при одних и тех же параметрах процесса на 60—110 %. Согласно [13,14], при уменьшении толщины слоя оксида ванадия на порядок (!) (с 300 до 25 нм) падения ЭЭА вообще нет. Толщина формируемого слоя также практически не зависит от толщины нанесенного слоя хемостимулятора (в пределах исследованного нанометрового диапазона толщин). И если при нанесении более толстых покрытий оксида ванадия [14] с уверенностью можно было говорить только о возможности каталитического

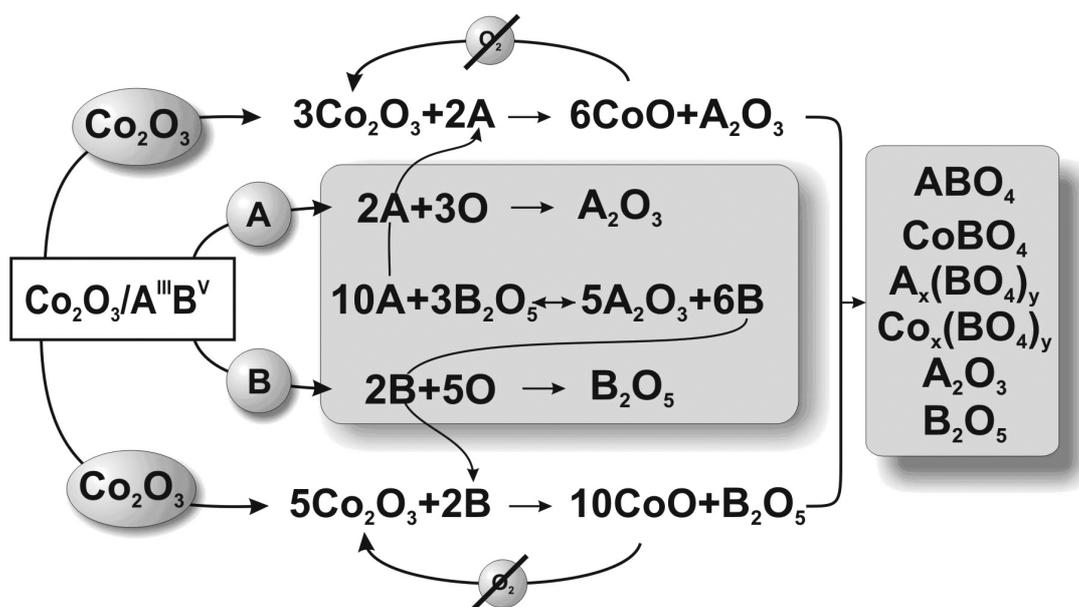


Рис. 4. Схема эволюции структуры Co_xO_y/InP в процессе термического окисления

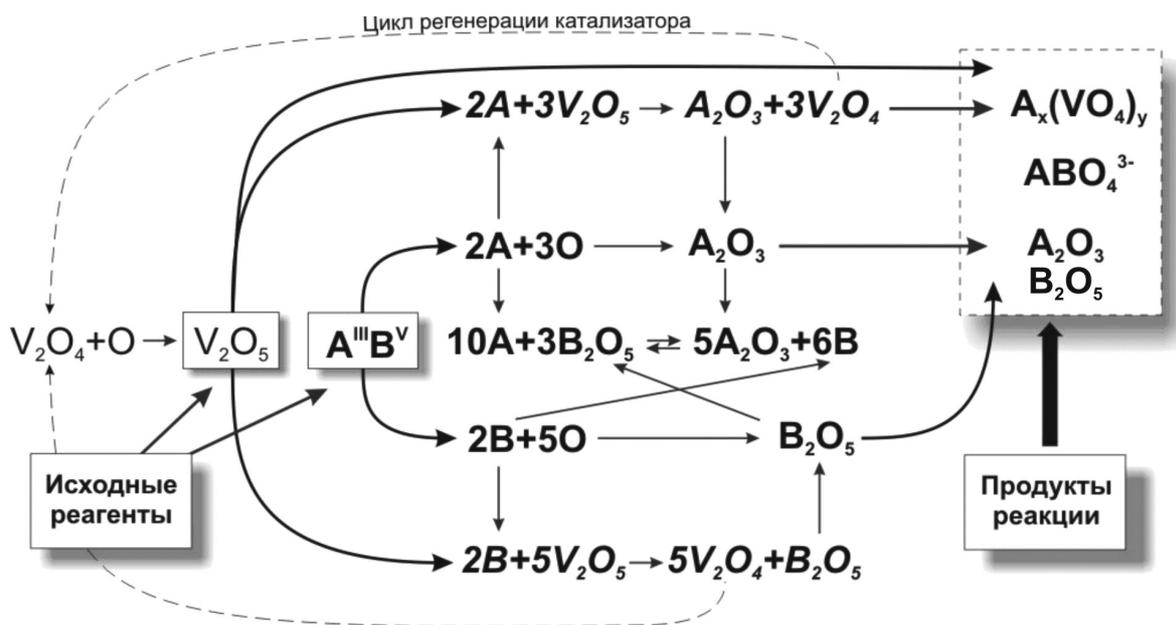


Рис. 5. Схема реакций, протекающих при окислении структур V₂O₅/A^{III}B^V

окисления, то в случае наноразмерных слоев V_2O_5 такие низкие значения ЭЭА, безусловно, свидетельствуют в пользу каталитического механизма. Таким образом, незначительное влияние подложки на кинетику процесса окисления структур с нанесенным оксидом ванадия (см. табл. 1) обусловлено кислотной природой нанесенного хемостимулятора и, следовательно, в процессе окисления реагирующим с ним элементом будет компонент А подложки. Поскольку поведение индия и галлия как катионообразователей в рассматриваемых процессах аналогично, то и различия воздействия на исследуемый процесс нанесенного хемостимулятора также выражены слабо, что, как и практическая независимость толщины формируемых слоев и ЭЭА процесса от толщины нанесенного слоя хемостимулятора, является подтверждением каталитического механизма процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что изменение толщины слоя хемостимулятора, нанесенного на полупроводниковую подложку $A^{III}B^V$, различным образом сказывается на процессе окисления в зависимости от характера взаимодействий хемостимулятора с компонентами подложки. В случае транзитной передачи кислорода, когда наблюдается необратимое расходование транзистора, увеличение толщины исходной пленки увеличивает время ее полной трансформации в продукты окисления структуры и конечную толщину слоя продуктов реакции. При каталитическом взаимодействии хемостимулятора с компонентами полупроводника изменение толщины нанесенного слоя практически не влияет на параметры процесса, что связано с кислотной природой нанесенного оксида и относительно легкой регенерацией хемостимулятора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00949-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Угай Я.А., Миттова И.Я. / Ведущие научно-педагогические коллективы. Отв. Ред. А.С. Сидоркин. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2003. С. 335—351.
2. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 504 с.
3. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 284 с.
4. Миттова И.Я. // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология. 2000. № 2. С. 5—12.
5. Wilmsen C.W. // Thin solid films. 1976. V. 30. № 1—2—3. P. 105—117.
6. Миттова И.Я. Борзакова Г.В., Терехов В.А. и др. // Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2047—2051.
7. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р. // Успехи химии. 1991. Т.60. Вып. 9. С. 1898—1919.
8. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 2006. С. 400.
9. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 335 с.
10. Каталог 1997—2010 by JCPDS — International Centre for Diffraction Data.
11. Томина Е.В., Миттова И.Я., Сухочев А.С. и др. // Физика и химия стекла. 2010. Том 36. № 2. С. 297—306.
12. Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 1. С. 61—65.
13. Лапенко А.А., Лисицын С.В., Томина Е.В. и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1293—1299.
14. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 139—143.

Сладкопеев Борис Владимирович — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (905) 6505334, e-mail: sladkopevtcev@km.ru

Лапенко Александр Александрович — инженер кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Самсонов Алексей Алексеевич — ассистент кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Sladkopevtcev Boris V. — the post-graduate student; Science of materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (905) 6505334, e-mail: sladkopevtcev@km.ru

Lapenko Alexander A. — engineer, Science of materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Samsonov Alexei A. — assistant, Science of materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Томина Елена Викторовна — доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

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

Tomina Elena V. — professor assistant, Science of materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Mittova Irina Ya. — doctor of chemical sciences, professor; Science of Materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ТВЕРДОФАЗНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ InSb — InAs

© 2010 Т. П. Сушкова, Г. В. Семенова

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

Поступила в редакцию: 23.08.2010 г.

Аннотация. На основании расчета температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса установлено, что в системе InSb — InAs при 300 К растворимость не превышает 5—7 мол.% с обеих сторон. В случае эпитаксиальных пленок под влиянием упругих напряжений, возникающих из-за несоответствия периодов решетки пленки и подложки, пределы растворимости изменяются. Стабилизирующее влияние оказывают только те подложки, период решетки которых лежит в интервале 0,610—0,644 нм. На подложке, изопериодной эквимольному составу, возможно получение гомогенных твердых растворов $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$ во всем интервале концентраций при толщине пленок 10 нм.

Ключевые слова: твердофазная растворимость; область распада твердого раствора; эпитаксиальные пленки; упругие напряжения.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ являются важнейшими материалами современной оптоэлектроники. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что в некоторых интервалах температур и составов однородные твердые растворы в этих системах оказываются неустойчивыми и могут подвергаться распаду, что приводит в конечном итоге к деградации материала и потере эксплуатационных характеристик. В последнее время интерес к проблеме устойчивости твердых растворов на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ усилился в связи с возможностью получения в результате спинодального распада наноразмерных периодических структур с чередующимся составом [1].

Твердые растворы на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ получают, в основном, эпитаксиальными методами. При когерентном сопряжении эпитаксиального слоя и подложки из-за дилатационного несоответствия возникают упругие напряжения, которые изменяют свободную энергию твердого раствора и приводят к изменению пределов растворимости компонентов [2].

Цель настоящей работы заключалась в анализе влияния упругих напряжений со стороны подложки на твердофазную растворимость в системе InSb — InAs.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Твердые растворы на основе бинарных соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ характеризуются положительным отклонением от идеальности [3]. Локальные искажения кристаллической решетки твердого раствора, возникающие из-за различия атомных размеров составляющих компонентов, являются основной причиной эндотермического вклада в энтальпию смешения и положительного отклонения от идеального поведения системы. В таких системах при температурах ниже некоторого критического значения T_c следует ожидать появления областей несмешиваемости в определенном диапазоне составов.

При выращивании эпитаксиальной пленки твердого раствора на неизопериодной подложке из-за различия периодов решетки сопрягаемых материалов в системе возникают упругие напряжения. В данной работе предполагается, что подложка толстая и жесткая, следовательно, деформации и напряжения аккумулируются в пленке. Соответствующая этим напряжениям упругая энергия G^u добавляется к химической свободной энергии Гиббса G^s ненапряженной фазы. Метастабильное состояние упруго-напряженной системы описывается так называемой когерентной фазовой диаграммой (в настоящей работе рассматривается только субсолидусная область диаграммы). Таким

образом, свободная энергия эпитаксиальной пленки G^{tot} складывается из двух величин:

$$G^{tot} = G^s + G^{st}. \quad (1)$$

Величина G^s рассчитывалась в соответствии с «физической концепцией» твердых растворов [4] (методика расчета подробно описана в работах [4, 5]). В рамках этой модели неупорядоченный твердый раствор, образованный изоморфными компонентами, рассматривается как аддитивная система, состоящая из следующих невзаимодействующих подсистем: атомных полиэдров среднего размера при $T=0$ К, образующих решетку идеального по периодичности кристалла; статистических смещений центров «реальных» атомных полиэдров относительно центров атомных полиэдров среднего размера; фононов и термически возбужденных электронов.

Данный подход, в отличие от широко используемой модели регулярных растворов, позволяет избежать использования параметра взаимодействия в твердой фазе, по величине которого в литературе имеется большой разброс данных. Все необходимые для расчета параметры (табл. 1) — период решетки, модуль Юнга, температура Дебая, коэффициент термического расширения и др. — определены достаточно надежно. Кроме того, выбранная методика позволяет учитывать избыточную энтропию смешения.

Концентрационную зависимость модуля Юнга, коэффициента линейного расширения, константы Грюнайзена и температуры Дебая для твердых растворов считали аддитивной.

Координаты области несмешиваемости (химическую бинодаль) определяли по минимумам на G^s -х кривых при различных температурах.

При расчете G^{st} предполагается, что упругая энергия пленки, растущей в направлении толщины, накапливается и достигает значения Δ при критической толщине h_c , соответствующей появлению первых дислокаций несоответствия на границе пленки и подложки [10]:

$$\Delta = 2\mu \frac{1+\nu}{1-\nu} f^2 h_c \quad (2)$$

где μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, f — рассогласование периодов решетки пленки и подложки (фактор несоответствия).

После достижения толщины h_c величина упругой энергии не увеличивается, поскольку избыток энергии сверх Δ расходуется на образование дислокаций несоответствия. Для пленок произвольной толщины h в расчете на моль атомов получаются

Таблица 1. Тепловые и упругие характеристики антимолида и арсенида индия

Параметр	InSb	InAs
Θ_D , К [6]	205	251
E^* , ГПа	57,1	73,30
a , нм [7]	0,64794	0,60584
$\alpha_{\text{т}}$, 10^{-6} К [6]	4,67	4,68
γ_f [8]	0,55	0,67
ν_{100}^{**}	0,354	0,352
μ_{100}^{**} , $\times 10^{10}$ Н/м ²	1,566	1,980

* — рассчитано методом Фогхта-Ройса-Хилла через упругие постоянные монокристаллов c_{ij} [7]; ** — рассчитано через упругие постоянные монокристаллов для ориентации (100) по формулам из [9].

следующие выражения для упругой составляющей

$$G^{st} = \frac{\mu}{2} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot N_a a^3 f^2 \quad (h < h_c) \quad (3)$$

$$G^{st} = \frac{N_a a^3}{4h} \Delta \cdot \left(1 + \ln \left(\frac{h}{h_c} \right) \right) \quad (h \geq h_c) \quad (4)$$

где N_A — постоянная Авогадро, a — период решетки пленки.

Для расчета критической толщины пленок h_c чаще всего используют уравнение Ван-дер-Мерве [11] или уравнение Мэтьюза [12]. Однако для подавляющего большинства исследованных полупроводниковых гетероструктур наблюдается превышение экспериментальных критических толщин над расчетными значениями, полученными в соответствии с моделями Мэтьюза и Ван-дер-Мерве [13]. Для фаз со структурой сфалерита лучшее согласие с экспериментом дает уравнение [14], предложенное Пиплом и Бинном:

$$h_c = \frac{\left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \left(b^2/a \right) \left(f^{-2} \ln \left(\frac{h_c}{b} \right) \right)}{16\pi\sqrt{2}} \quad (5)$$

где b — величина вектора Бюргерса дислокации. Именно это уравнение было использовано в настоящей работе для расчета критической толщины пленок.

Расчет проводился для ориентации подложки (100), т.к. именно с такой ориентацией, наряду с (111), обычно получают гетероэпитаксиальные структуры на основе $A^{III}B^V$. Температурная зависи-

Таблица 2. Протяженность (мол.д.) твердого раствора на основе InAs

T, K	Объемные сплавы	Пленки на подложке InAs ($a=0,6058$ нм)	Пленки на подложке GaSb, изопериодной состава $InAs_{0,91}Sb_{0,09}$ ($a=0,6095$ нм)	Пленки на подложке, изопериодной состава $InAs_{0,7}Sb_{0,3}$ ($a=0,6185$ нм)
300	0,04	0,02	0,05	0,24
400	0,10	0,06	0,10	0,28
500	0,20	0,08	0,14	0,30

мость упругих модулей не учитывалась, так как для соединений $A^{III}B^V$ эта зависимость выражена слабо [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Расчитанные в соответствии с «физической концепцией» твердых растворов температурно-концентрационные зависимости свободной энергии смешения ненапряженных (объемных) сплавов системы InSb — InAs представлены на рис. 1а. По мере понижения температуры на кривых $G-x$ появляются области отрицательной кривизны, таким образом, в некоторой области составов при этих температурах непрерывный раствор является неустойчивым, что приводит к появлению гетерофазной области, отвечающей совместному присутствию твердых растворов на основе антимонида и арсенида индия. Критическая температура T_c составляет 520 К при составе $x_c=55$ мол.% InAs. Вблизи комнатной температуры растворимость не превышает 5—7 мол.% с обеих сторон (рис. 1б).

Концентрационная зависимость упругой энергии представляет собой параболу, точка минимума которой соответствует составу сплава, изопериодного подложке. В этой точке упругая энергия равна нулю. Добавление упругой составляющей к

химической свободной энергии изменяет вид G -кривых и положение бинадали. Упругая энергия быстро убывает с толщиной пленки при $h > h_c$ (образующиеся дислокации несоответствия частично снимают напряжения), поэтому вклад упругой составляющей существенен и будет влиять на координаты кривой растворимости лишь при толщине пленок не более 1—2 мкм.

Известно, что максимальная величина рассогласования (f) кристаллических решеток пленки и подложки, при которой еще возможен псевдоморфный рост монослойной пленки, составляет в общем случае не более 7 % [15]. Наш расчет показал, что эпитаксиальные пленки $InSb_{1-x}As_x$ могут быть получены, если несоответствие периодов решетки пленки и подложки не превышает 4 %. При большем рассогласовании критическая толщина становится сопоставимой с периодом решетки, т.е. уже первый монослой пленки нарастает некогерентно.

В табл. 2 показано, как изменяется твердофазная растворимость в пленках ($h=100$ нм) по сравнению с объемными образцами.

Очевидно, что не любая подложка стабилизирует твердый раствор (под стабилизацией здесь понимается увеличение интервала существования гомогенного твердого раствора). Подложки InAs и

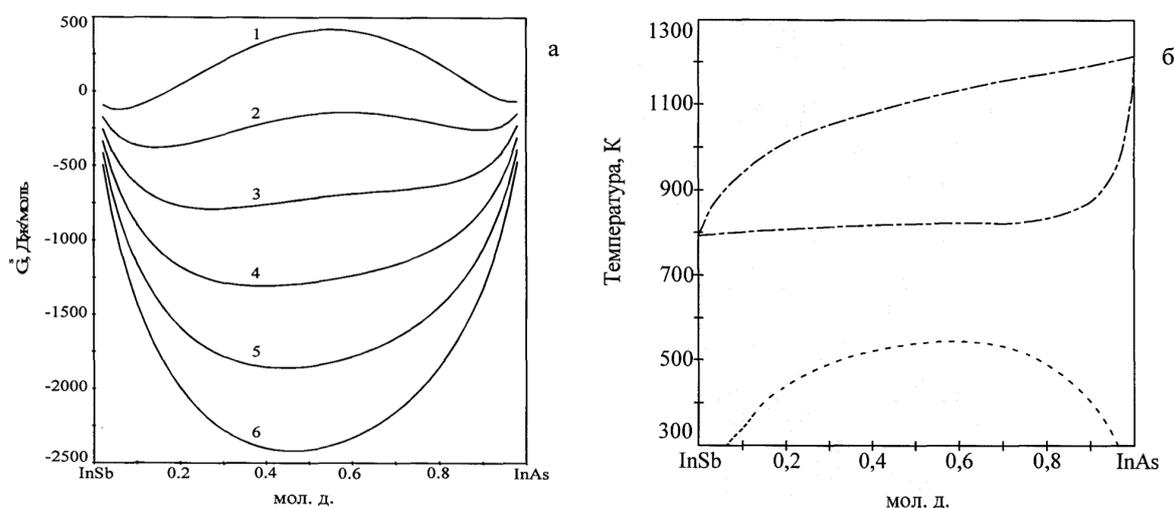


Рис. 1. Концентрационная зависимость G^s (а) в системе InSb — InAs при температуре T (К): 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 700; 6 — 800 и область распада твердых растворов (б)

InSb практически не оказывают стабилизирующего влияния. Если же подобрать подложку с периодом решетки 0,6185 нм (как у состава $\text{InAs}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}$), то можно получить на ней эпитаксиальные пленки гомогенных твердых растворов $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$, которые в ненапряженном состоянии неустойчивы к распаду. Например, при температуре 300 К растворимость со стороны арсенида индия в пленочном состоянии будет 24 мол. %, тогда как на равновесной фазовой диаграмме — 4 мол. % (табл. 2).

Расчет показал, что растворимость в пленках увеличивается по сравнению с объемными образцами за счет стабилизирующего влияния подложки, только если период решетки подложки лежит в интервале 0,610—0,644 нм (т.е. соответствует периоду решетки сплавов InSb — InAs, состав которых попадает в область распада на равновесной фазовой диаграмме).

Наиболее интересные результаты получены в случае подложки, изопериодной эквимольному твердому раствору. В этом случае для пленок любого состава возможно когерентное сопряжение с подложкой (т.к. $f < 4\%$). Из-за вклада упругой составляющей в свободную энергию на кривых $G^{tot}(x)$ появляются дополнительные минимумы в области средних составов (рис. 2). Соответствующая этим минимумам промежуточная фаза стабильна до температуры 300 К при толщине пленок 100 нм и до 430 К при $h=1000$ нм (рис. 3). Отметим, что подобная фаза со структурой сфалерита, индуци-

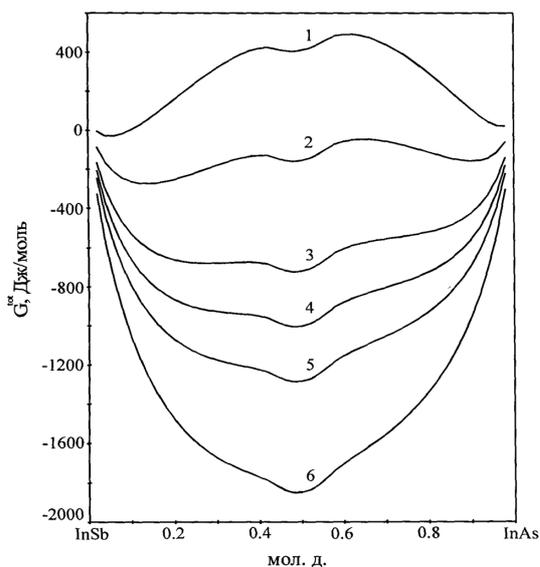


Рис. 2. Концентрационная зависимость свободной энергии G^{tot} пленок ($h=1000$ нм) системы InSb — InAs на подложке, изопериодной эквимольному составу при температуре T (К): 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 550; 5 — 600; 6 — 700

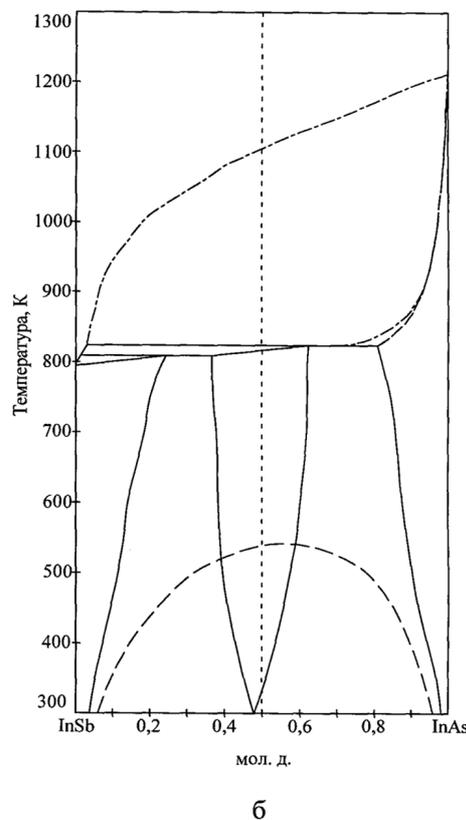
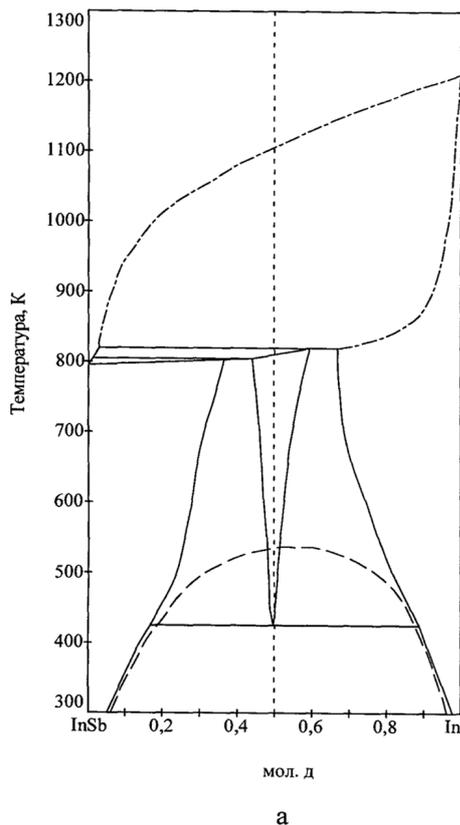


Рис. 3. Когерентная фазовая диаграмма системы InSb — InAs для пленок толщиной 1000 нм (а) и 100 нм (б) на подложке, изопериодной эквимольному составу

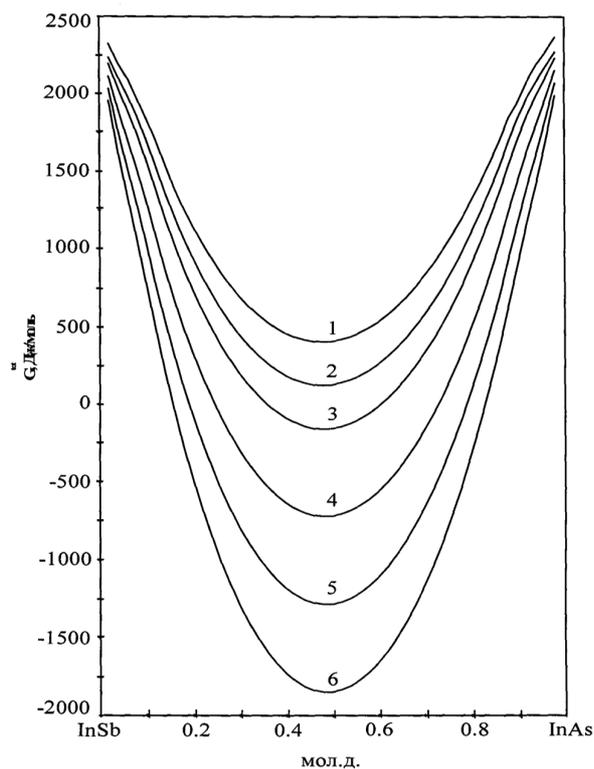


Рис. 4. Концентрационная зависимость свободной энергии G^{tot} пленок ($h=10$ нм) системы InSb — InAs на подложке, изопериодной эквимоларному составу при температуре T (К): 1 — 300; 2 — 350; 3 — 400; 4 — 500; 5 — 600; 6 — 700

рованная упругими напряжениями, была обнаружена экспериментально [15] в системе GaSb—GaAs/InP при толщине пленок 1000 нм (InP является изопериодной подложкой для состава GaSb_{0,49}As_{0,51}).

Вид когерентной диаграммы в данном случае принципиально отличается от вида равновесной фазовой диаграммы. Учет упругих напряжений в пленках приводит к диаграмме с тремя областями гомогенных твердых растворов и двумя двухфазными областями между ними.

Очевидно, что при дальнейшем увеличении толщины пленок вклад упругой составляющей свободной энергии станет пренебрежимо мал, и для таких практически полностью релаксировавших пленок диаграмма не будет отличаться от равновесной фазовой диаграммы.

При очень малой толщине пленок (10 нм) область распада исчезает за счет стабилизации твердого раствора упругими напряжениями. В этом случае кривые свободной энергии $G^{tot}(x)$ обладают положительной кривизной во всем интервале составов при любой температуре вплоть до комнатной (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании расчета свободной энергии Гиббса с учетом энергии упругих напряжений установлено, что в упруго-напряженном тонкопленочном состоянии могут быть получены гомогенные твердые растворы InSb_{1-x}As_x, состав которых попадает в область распада на равновесной фазовой диаграмме. Растворимость в пленках увеличивается по сравнению с объемными образцами за счет стабилизирующего влияния подложки, только если период решетки подложки лежит в интервале 0,610—0,644 нм, при этом толщина пленки не должна превышать 1—2 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берт Н.А., Вавилова Л.С., Ипатова И.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33. №5. С. 544—548.
2. Stringfellow G.B. // J. Electron. Mater. 1982. V. 11. P. 903.
3. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1981. 366 с.
4. Удовский А.Л. // Журн. физич. химии. 1977. Т. 51. №4. С. 796—800.
5. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Козлова Ю.М. // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1600—1604.
6. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975. 704 с.
7. Джексон К.А., Шретер В. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов / пер. с англ. под ред. Э.П. Домашевской. Воронеж: Водолей, 2004.
8. Андерсон О. Физическая акустика // Динамика решетки. Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. Т. 3. Ч. Б. 391 с.
9. Brantley W.A. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P.534.
10. Ohtani H., Kobayashi K., Ishida K. // J.Phase equilibria. 2001. V. 22. № 3. P. 276—286.
11. Van der Merve I.H. // J. Appl. Phys. 1962. V. 34. P. 123.
12. Matthews I.W. // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V. 12. P. 126.
13. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. 175 с.
14. People R., Bean I.C. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. № 3. P. 322—324.
15. Тхорик Ю.А., Хазан Л.С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наук. думка, 1983. 304 с.
16. Quilès M., Launois H., Yoncour M.C. // J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. 61. P. 238.

Семенова Г. В. — профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Т. П. — доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208610

Semenova G. V. — professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sushkova T. P. — assistant professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ И ЗОННОЙ ДИАГРАММЫ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ КРЕМНИЙ — ГЕРМАНИЙ

© 2010 В. В. Филиппов¹, А. Н. Власов¹, Е. Н. Бормонтгов²

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

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

Поступила в редакцию: 02.06.2010 г.

Аннотация. Предложена модель деформаций в напряженной полупроводниковой структуре, состоящей из произвольного числа слоев кремния и германия. Рассчитаны относительные деформации в слоях Si и Ge и их зависимости от отношения толщин контактирующих полупроводников. Исследовано влияние деформации и соотношения толщин композиционных слоев на основные параметры энергетической зонной диаграммы гетероперехода кремний-германий.

Ключевые слова: напряженная гетероструктура, кремний, германий, деформация, зонная диаграмма.

ВВЕДЕНИЕ

Основу развивающейся нанoeлектроники составляют гетеропереходы и полупроводниковые сверхрешетки (СР) — структуры, состоящие из чередующихся слоев полупроводников с различными электрофизическими характеристиками [1, 2]. Особый интерес у исследователей вызывают псевдоморфные напряженные гетероструктуры, в частности, кремний-германиевые структуры с совмещенной решеткой [3], что обусловлено возможностью управлять широким спектром физических свойств композиционных слоев структуры изменением величины деформации и соотношением толщин контактирующих полупроводников.

Влияние деформаций на отдельно взятый полупроводник в литературе описано достаточно подробно, существуют как экспериментальные, так и теоретические исследования [4, 5]. Рассмотрены деформации и построена качественная картина смещения энергетических уровней в полупроводниковых кристаллах Si и SiGe [6—9], а также влияние деформаций на энергетическую зонную схему гетероперехода Si/SiGe [10—13]. Однако в литературе отсутствует достаточно полная модель, описывающая расчет внутренних деформаций в напряженных гетеропереходах и их влияние на основные энергетические параметры кремний — германиевых гетеропереходов и СР.

Настоящая работа посвящена моделированию механических деформаций и анализу зонной диа-

граммы структуры Si/Ge. Построена модель для расчета деформаций в структуре из произвольного числа тонких кристаллических слоев Si и Ge, исследовано влияние деформации и соотношения толщин композиционных слоев на основные параметры зонной диаграммы. Расчеты основаны на известных экспериментальных и теоретических данных, полученные результаты имеют практическое применение [14, 15].

РАСЧЕТ ДЕФОРМАЦИЙ

Кристаллическая решетка большинства полупроводников (типа алмаза или цинковой обманки) обладает кубической симметрией. Если полупроводник подвергнут действию деформации, то его симметрия в общем случае понижается и спектр электронов изменяется [4, 5]. Для малых деформаций тензор деформации ε_{ik} равен:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{du_i}{dx_k} + \frac{du_k}{dx_i} \right), \quad (1)$$

где u_i — составляющая вектора смещения точки кристаллической решетки при деформации.

Определим величины деформаций в полупроводниковой структуре из N слоев кремния и германия для случая, когда слоистая структура образуется путем сращивания по направлению [001] (рис. 1). Несоответствие постоянных решеток слоев ($a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$, $a_{Ge} = 5,658 \text{ \AA}$) вызывает механические напряжения. Симметрия кристаллических слоев понижается и необходимо вводить два пара-

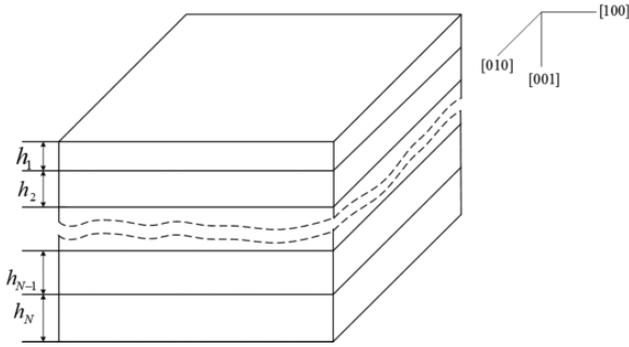


Рис. 1. Кристаллографическая ориентация полупроводниковой структуры

метра решетки. Постоянные решетки в направлениях [100], [010] обозначим a_{\parallel} (общие для всех слоев), в направлении [001] — $a_{\perp i}$ (различные в каждом i -м слое). Будем считать, что деформации в каждом слое однородны по всей его толщине.

Согласно теории упругости [16] величина механического напряжения в однородной кристаллической пленке с первоначальной постоянной решетки a_i и толщиной h_i определяется выражением

$$\tau_i = \chi_i h_i \frac{(a_{\parallel} - a_i)}{a_i}, \quad \chi_i = \frac{E_i}{1 - \nu_i}, \quad (2)$$

где E_i и ν_i — модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно.

Условие равновесия механических напряжений дает равенство:

$$\sum_{i=1}^N \tau_i = 0, \quad (3)$$

где τ_i — механическое напряжение в i -м слое на единицу толщины.

Отсюда получаем следующие выражения для постоянных решеток кристаллических слоев рассматриваемой структуры вдоль контактной плоскости a_{\parallel} и в перпендикулярном направлении $a_{\perp i}$:

$$a_{\parallel} = \frac{\sum_{i=1}^N \chi_i h_i}{\sum_{i=1}^N \chi_i h_i / a_i}, \quad a_{\perp i} = a_i + \frac{2\nu_i}{1 - \nu_i} \left(a_i - \frac{\sum_{i=1}^N \chi_i h_i}{\sum_{i=1}^N \chi_i h_i / a_i} \right). \quad (4)$$

Величины относительных деформаций в каждом из слоев определяются равенствами:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i)_{12} = (\varepsilon_i)_{23} = (\varepsilon_i)_{13} &= 0, \\ (\varepsilon_i)_{11} = (\varepsilon_i)_{22} &= \frac{a_{\parallel} - a_i}{a_i}, \\ (\varepsilon_i)_{33} &= \frac{a_{\perp i} - a_i}{a_i}, \end{aligned} \quad (5)$$

где индексы 1, 2, 3 определяют направления [100], [010], [001] соответственно.

Полученные выражения (4), (5) позволяют определять постоянные решетки и относительные деформации в слоистых структурах на основе полупроводниковых материалов с кристаллическими решетками типа алмаза или цинковой обманки.

В случае кремний-германиевой структуры, представляющей собой систему слоев Si и Ge, выражения (5), определяющие деформацию в кристаллических пленках кремния и германия, удобно представить в виде

$$(\varepsilon_{\text{Si}})_{11} = (\varepsilon_{\text{Si}})_{22} = \frac{a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}}{\xi \cdot a_{\text{Ge}} + a_{\text{Si}}}, \quad (6)$$

$$(\varepsilon_{\text{Si}})_{33} = -\frac{2\nu_{\text{Si}}}{1 - \nu_{\text{Si}}} \frac{a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}}{\xi \cdot a_{\text{Ge}} + a_{\text{Si}}},$$

$$(\varepsilon_{\text{Ge}})_{11} = (\varepsilon_{\text{Ge}})_{22} = \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{Ge}}}{a_{\text{Si}} / \xi + a_{\text{Ge}}}, \quad (7)$$

$$(\varepsilon_{\text{Ge}})_{33} = -\frac{2\nu_{\text{Ge}}}{1 - \nu_{\text{Ge}}} \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{Ge}}}{a_{\text{Si}} / \xi + a_{\text{Ge}}},$$

где безразмерный параметр ξ определяется соотношением механических свойств ($E_{\text{Si}} = 130$ ГПа, $\nu_{\text{Si}} = 0,28$; $E_{\text{Ge}} = 103$ ГПа, $\nu_{\text{Ge}} = 0,26$ [4]) и суммарных толщин (h_{Si} и h_{Ge}) контактирующих полупроводниковых слоев:

$$\xi = \frac{E_{\text{Si}}}{E_{\text{Ge}}} \frac{1 - \nu_{\text{Ge}}}{1 - \nu_{\text{Si}}} \frac{h_{\text{Si}}}{h_{\text{Ge}}}. \quad (8)$$

Необходимо отметить, что в случае $h_{\text{Ge}} \gg h_{\text{Si}}$ величины деформаций определяются только упругими константами кремния, а в случае $h_{\text{Si}} \gg h_{\text{Ge}}$ — только упругими константами германия и разницей постоянных решеток контактирующих материалов в обоих случаях.

На рис. 2 показаны зависимости величин деформаций от отношения общих толщин слоев кремния и германия в рассматриваемой структуре. Видно, что в кремнии в направлениях [100], [010] величина относительной деформации ε_{\parallel} положительна (слои растянуты), в направлении [001] деформация ε_{\perp} отрицательна (слои сжаты) (рис. 2а). В германии, наоборот, в направлениях [100], [010] происходит сжатие, в направлении [001] — растяжение (рис. 2б). Видно, что наибольшее изменение параметров решетки происходит при соотношении $0,1 \ll h_{\text{Si}}/h_{\text{Ge}} \ll 10$, поэтому в дальнейших вычислениях рассматривается только данный интервал.

ЗОННАЯ ДИАГРАММА

Используя данные о компонентах тензора деформации можно определить смещение уровней энергии в деформированных слоях кремния и германия исследуемой структуры и изменение ширины запрещенной зоны этих полупроводников под влиянием деформации.

Изменение энергетического спектра электронов в деформированном кристалле кремния определяется следующим образом [4, 5]:

$$\Delta E_i = \Xi_d (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) + \Xi_u \varepsilon_{ii} \quad (9)$$

Константа Ξ_d характеризует влияние всестороннего сжатия, а Ξ_u — одноосной деформации (для кристаллического кремния $\Xi_d = -3,2$ эВ, $\Xi_u = -8,6$ эВ при температуре $T = 300$ К [17,18]).

В кремнии энергетические минимумы зоны проводимости Δ_1 расположены по направлениям [100], [010] и [001] и их смещения под действием деформации определяются равенствами:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_1 [100] &= \Xi_d \Delta + \Xi_u \varepsilon_{11}; \\ \Delta E_2 [010] &= \Xi_d \Delta + \Xi_u \varepsilon_{22}; \\ \Delta E_3 [001] &= \Xi_d \Delta + \Xi_u \varepsilon_{33}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где $\Delta = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ — изменение объема при деформации.

В германии простое сжатие или растяжение (без сдвиговых деформаций) приводит к одинаковому смещению энергетических минимумов L_1 зоны проводимости в эквивалентных направлениях $\langle 111 \rangle$

$$\Delta E_i = \left(\Xi_d + \frac{1}{3} \Xi_u \right) \Delta \quad (11)$$

Для кристаллического германия при температуре $T = 300$ К параметры деформационного потенциала равны: $\Xi_d = -8,64$ эВ, $\Xi_u = 16,2$ эВ, [17, 18].

Рассчитанные зависимости для величин смещений минимумов зоны проводимости в кремнии и германии от отношения h_{Ge}/h_{Si} представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что край зоны проводи-

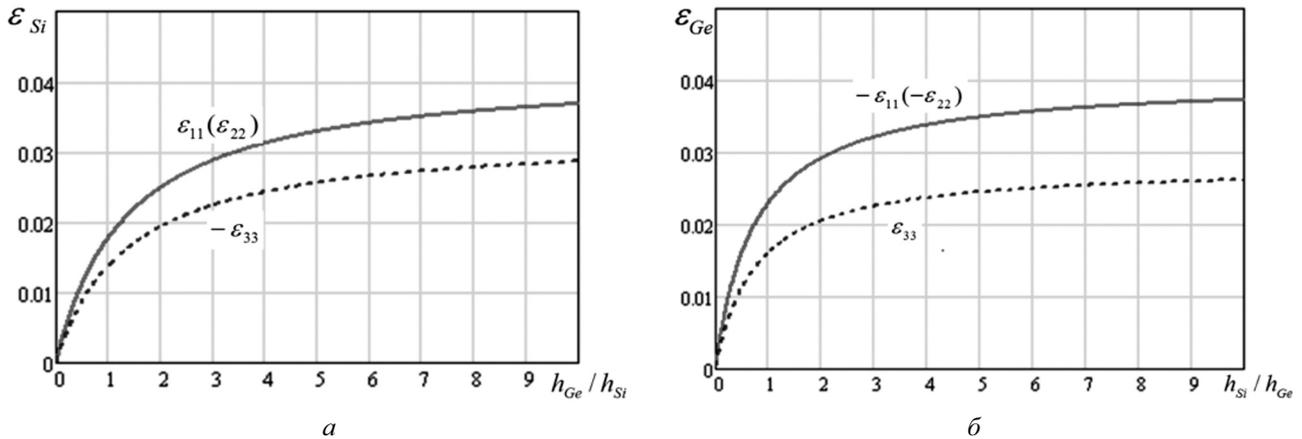


Рис. 2. Зависимости относительных деформаций в пленках кремния (а) и германия (б) от отношения толщин Ge и Si

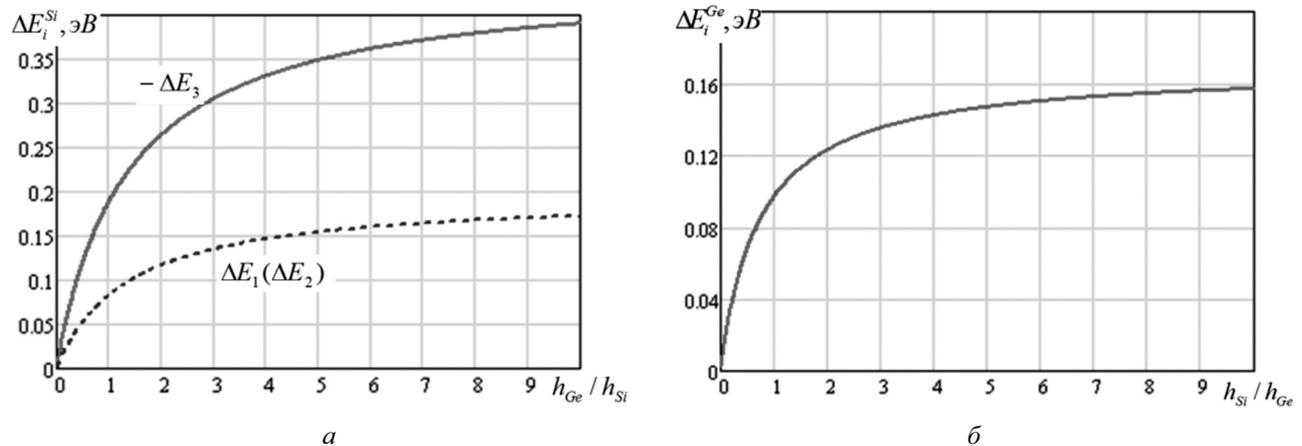


Рис. 3. Смещения дна зоны проводимости в кремнии (а) и германии (б)

мости в кремнии в направлении [001] опускается с ростом деформации сжатия вдоль этого направления и поднимается в направлениях [100], [010] с увеличением растяжения вдоль данных направлений (рис. 3а). В германии с увеличением рассматриваемых деформаций край зоны проводимости поднимается (рис. 3б).

Изменение валентной зоны под действием деформации носит сложный характер. Для рассматриваемых однородных деформаций выражение для расщепления валентной зоны представляется в виде [4, 5]

$$\Delta E_v = a_v \Delta \pm b_v |(\epsilon_{11} - \epsilon_{33})|, \quad (12)$$

где a_v, b_v — константы деформационного потенциала (для кремния и германия $a_v(\text{Si}) = 1,8$ эВ, $b_v(\text{Si}) = -2,1$ эВ и $a_v(\text{Ge}) = -1,24$ эВ, $b_v(\text{Ge}) = -2,86$ эВ при $T = 300$ К [17, 18]), знак «+» соответствует легким дыркам, знак «-» — тяжелым.

Действие деформаций в Si и Ge приводит к снятию вырождения валентных зон легких и тяжелых дырок в точке Г и их расщеплению. При этом в кремнии (рис. 4а) с увеличением отношения

$h_{\text{Ge}}/h_{\text{Si}}$ максимум зоны легких дырок (E_{v1}) под влиянием деформации поднимается, тяжелых (E_{v2}) — опускается. В германии (рис. 4б) наблюдается обратная картина. С увеличением отношения $h_{\text{Ge}}/h_{\text{Si}}$ край зоны легких дырок опускается ниже края зоны тяжелых дырок.

Расчитанные величины смещений краев зоны проводимости и расщепления валентной зоны кремния и германия позволяют определить зависимости ширины запрещенной зоны E_g этих полупроводников в условиях деформации от соотношения толщин Si и Ge и построить зонную диаграмму гетероперехода Si/Ge. Зависимости E_g от отношения $h_{\text{Ge}}/h_{\text{Si}}$ в Si и Ge (при температуре $T = 300$ К) приведены на рис. 5. Видно, что в кремнии (рис. 5а) с увеличением деформации растяжения ширина запрещенной зоны значительно уменьшается. В предельном случае при $h_{\text{Ge}} \gg h_{\text{Si}}$ ширина запрещенной зоны кремния $E_g(\text{Si}) \approx 0,5$ эВ, т.е. становится примерно вдвое меньше, чем в недеформированном кремнии. Полученные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными

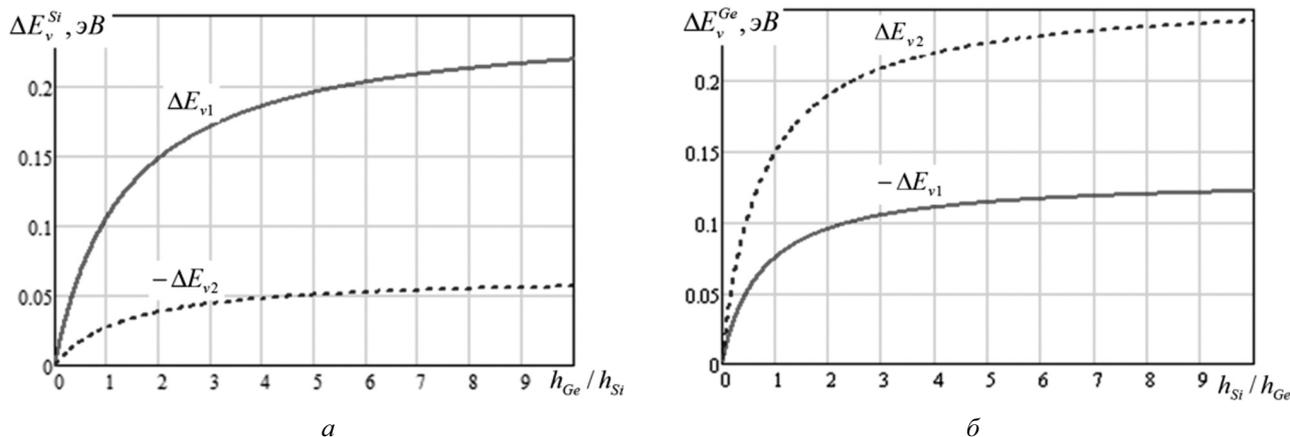


Рис. 4. Смещения краев валентных зон в кремнии (а) и германии (б)

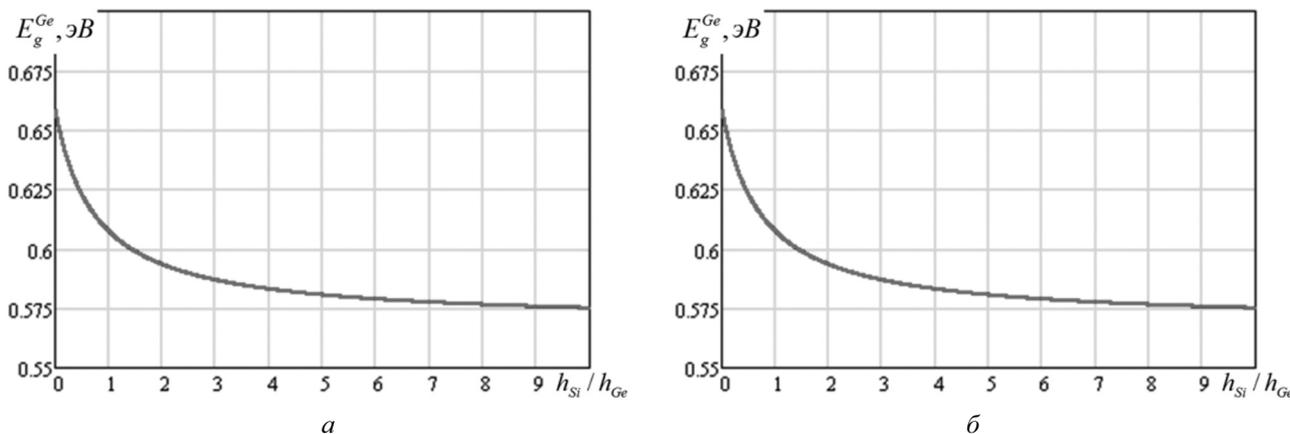


Рис. 5. Изменение ширины запрещенной зоны в кремнии (а) и германии (б)

результатами [17, 18], в частности, ширина запрещенной зоны в деформированной пленке кремния на германиевой подложке примерно в два раза меньше, чем в недеформированном кристалле [17, 18]. Деформации в германии также приводят к изменению ширины запрещенной зоны $E_g(\text{Ge})$, однако их влияние меньше (рис. 5b).

Зонные диаграммы гетероперехода Si/Ge без учета деформаций, для псевдоморфных пленок Ge на подложке Si (001) и Si на подложке Ge(001), а также для СР с одинаковой толщиной слоев Si и Ge представлены на рис. 6. Из рисунка видно, что расположение зон благоприятствует созданию двухмерного дырочного газа в псевдоморфных

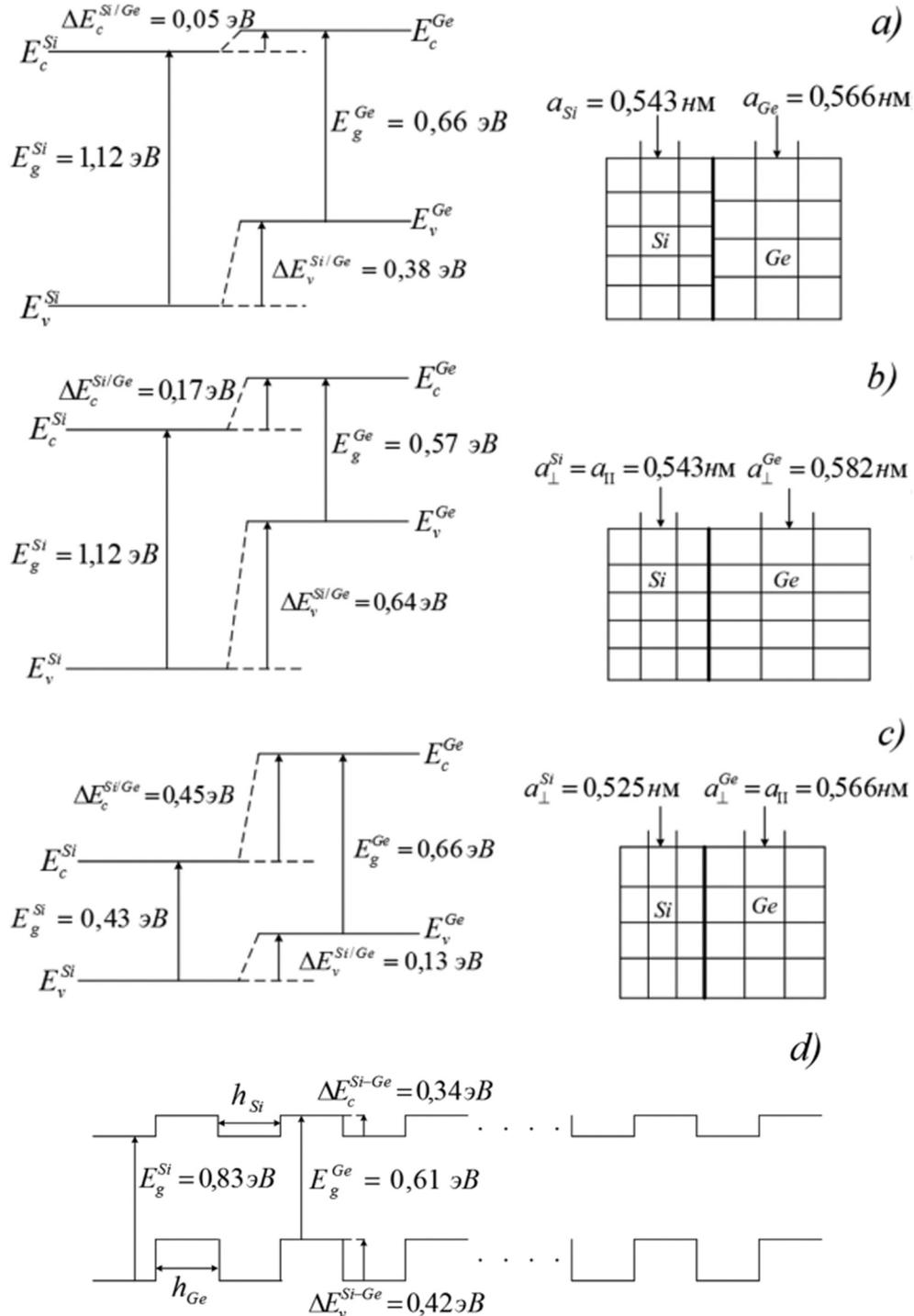


Рис. 6. Зонные диаграммы гетероперехода Si — Ge: *a* — без учета деформаций; *b* — для псевдоморфных пленок Ge на подложке Si(001); *c* — Si на подложке Ge(001); *d* — для периода СР с одинаковой толщиной слоев Ge и Si

пленках Ge, выращенных на подложке Si, и двухмерного электронного газа в псевдоморфных пленках Si, выращенных на подложке Ge. Очевидно также, что деформации приводят не только к количественным, но также к качественным изменениям в зонной структуре деформированных полупроводников, что должно привести, в свою очередь, к существенному изменению электронных свойств напряженного гетероперехода Si/Ge.

Таким образом, деформации в напряженных гетеропереходах или сверхрешетках Si/Ge приводят к заметным изменениям в энергетической зонной структуре псевдоморфных слоев Si и Ge. Подбор соотношений толщин кремния и германия позволяет прогнозировать и управлять параметрами зонной диаграммы и, следовательно, электронными свойствами гетеропереходов Si/Ge. Приведенные в работе выражения для деформаций и параметров зонной диаграммы напряженных гетеропереходов могут быть полезны для моделирования физических свойств деформированных полупроводников и электрических характеристик приборов на основе напряженных полупроводниковых гетероструктур [6—15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы нанoeлектроники. М.: Логос, 2006. 494 с.
2. Нанотехнологии в электронике / под ред. Чаплыгина Ю.А. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
3. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний — материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
4. Полякова А.Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1979. 168 с.
5. Бур Г.Л., Пукис Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 584 с.
6. Jankovic N.D., O'Neill A. // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. V. 18. № 9. P. 901.
7. Lee M.L., Fitzgerald E.A. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 4. P. 2590.
8. Richard S., Cavassilas N., Aniel F., Fishman G. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 8. P. 5088.
9. Payet F., Cavassilas N., Autran J.-L. // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 2. P. 713.
10. Sugii N., Hisamoto D., Washio K., Yokoyama N., Kimura S. // *IEEE Trans. on Electron Devices.* 2002. V. 49. № 12. P. 2237.
11. Yina H., Hobart K. D., Kub F. J., Shieh S. R., Duffy T. S., Sturm J. C. // *Appl. Phys. Letters.* 2003. V. 82. № 22. P. 3853.
12. Rehder E. M., Inoki C. K., Kuan T. S., Kuech T. F. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 12. P. 7892.
13. Bera L.K., Mathew S., Balasubramanian N., Braithwaite G., Currie M.T., Singaporewala F., Yap J., Hammond R., Lochtefeld A., Bulsara M.T., Fitzgerald E.A. // *Appl. Surface Sci.* 2004. V. 224. № 4. P. 278.
14. Iwata H., Matsuda T., Ohzone T. // *Solid-State Electronics.* 2009. V. 53. №10. P. 1130.
15. Feste S.F., Knoch J., Habicht S., Buca D., Zhao Q.-T., Mantl S. // *Solid-State Electronics.* 2009. V. 53. № 12. P. 1257.
16. Безухов Н.И. Основы теории упругости, пластичности и ползучести. М.: Высшая школа, 1988. 522 с.
17. Niquet Y.M., Rideau D., Tavernier C., Jaouen H., Blase X. // *Phys. Rev.* 2009. V. 79. № 24. P. 245201.
18. Brehm M., Suzuki T., Fromherz T., Zhong Z., Hrauda N., Hackl F., Stangl J., Schäffler F., G Bauer G. // *New Journal of Physics.* 2009. V.11. № 6. P. 063021.

Филиппов Владимир Владимирович — доцент Липецкого государственного педагогического университета, тел.: (4742) 328385, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Власов Артур Николаевич — аспирант Липецкого государственного педагогического университета, тел.: (4742) 328383, e-mail: wlasow_a_n@mail.ru

Бормонтов Евгений Николаевич — профессор Воронежского государственного университета, тел.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Filippov Vladimir V. — associate professor, Lipetsk State Pedagogical University, tel.: (4742) 328385, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Vlasov Arthur N. — the post graduate student, Lipetsk State Pedagogical University, tel.: (4742) 328383, e-mail: wlasow_a_n@mail.ru

Bormontov Evgeniy N. — the professor, Voronezh State University, tel.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu.ru

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2010 А. В. Введенский, И. А. Гуторов, Н. Б. Морозова

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

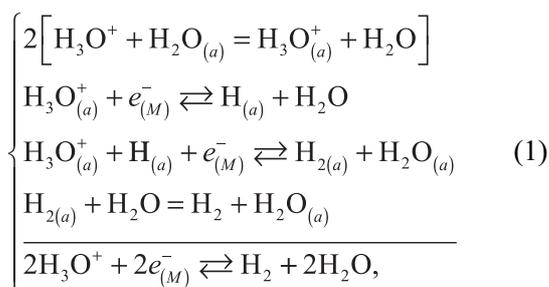
Поступила в редакцию: 22.07.2010 г.

Аннотация. Теоретически описана кинетика катодной реакции выделения водорода в стационарном режиме поляризации. В схеме процесса учтена возможность реализации стадии поверхностной диффузии ад-атома водорода. Получен ряд кинетических параметров, которые позволяют, при их сопоставлении с экспериментальными данными, определить маршрут и лимитирующую стадию. Выявлено влияние типа изотермы адсорбции атомарного водорода на катодный ток и адсорбционную псевдоемкость.

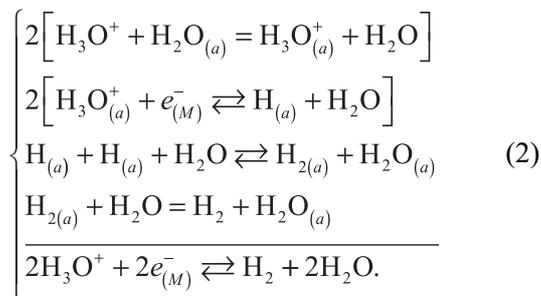
Ключевые слова: реакция выделения водорода, изотерма адсорбции, поверхностная диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

Реакция катодного выделения водорода уже более 100 лет находится в сфере внимания электрохимиков [1—10]. Процесс является каталитическим, в связи с этим не только его скорость, но и маршрут может радикально меняться при переходе от одного металла к другому. Выделяют два основных маршрута реакции выделения водорода (РВВ) из кислых водных сред: Фольмера-Гейровского:



либо по маршруту Фольмера-Тафеля:



Предполагается, что в общем случае на поверхности электрода могут адсорбироваться, хотя и в разной степени, не только атомарный водород, но

и молекулярный, а также ионы гидроксония. Иные компоненты раствора электролита рассматриваются как поверхностно неактивные. Символом (a) обозначен произвольный активный центр адсорбции на поверхности металла M ; природа и строение активного центра адсорбции в рамках феноменологического описания процесса РВВ не конкретизируется. Поверхность металла Ω считается свободной от каких-либо труднорастворимых соединений (оксидов, основных солей, островковых образований ПАВ и т.д.), способных блокировать выделение водорода; величина Ω остается неизменной в ходе всего процесса.

Какая-то часть адсорбированного атомарного водорода переходит в абсорбированное состояние и диффузионным путем уходит в глубь металла. Полагали, что этот канал удаления $\text{H}_{(a)}$ гораздо менее эффективен в сравнении со стадией Тафеля или Гейровского, поэтому в данной работе он не включен в рассмотрение. В то же время предпринята попытка учесть возможность поверхностной диффузии ад-атома водорода между местом его образованием и точкой встраивания в растущий 3D-зародыш фазы H_2 ; адгезия газовых пузырьков предполагается достаточно заметной.

Как правило, при теоретическом рассмотрении кинетики РВВ ограничиваются использованием ленгмюровской, гораздо реже — темкинской, модели адсорбции, что едва ли справедливо для твердых металлов, особенно при высоком заполнении. Поэтому основная задача данной работы

Таблица 1. Стандартная электрохимическая энергия Гиббса процесса активации РВВ

Стадия	Энергии активации
<i>F</i>	$\Delta\bar{G}_{\neq(F)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(F)}^0 + \alpha_F \left(\Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + F(E - E^0) - F\Psi_{\text{ОНР}} \right)$
	$\Delta\bar{G}_{\neq(F)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(F)}^0 - \beta_F \left(\Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + F(E - E^0) - F\Psi_{\text{ОНР}} \right)$
<i>G</i>	$\Delta\bar{G}_{\neq(G)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(G)}^0 + \alpha_G \left(\Delta G_{\text{H}_2}^0 - \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + F(E - E^0) - F\Psi_{\text{ОНР}} \right)$
	$\Delta\bar{G}_{\neq(G)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(G)}^0 - \beta_G \left(\Delta G_{\text{H}_2}^0 - \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + F(E - E^0) - F\Psi_{\text{ОНР}} \right)$
<i>T</i>	$\Delta\bar{G}_{\neq(T)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(T)}^0 + \alpha_T \left(\Delta G_{\text{H}_2}^0 - \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{diss}}^0 \right)$
	$\Delta\bar{G}_{\neq(T)}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq(T)}^0 - \beta_T \left(\Delta G_{\text{H}_2}^0 - \Delta G_{\text{H}}^0 - \Delta G_{\text{diss}}^0 \right)$

— установить, каким образом тип равновесной адсорбционной изотермы влияет на основные параметры РВВ: парциальные и полные вольтамперные характеристики, ток обмена, стационарное заполнение поверхности атомарным водородом, адсорбционную псевдоемкость, скорость спада перенапряжения после отключения катодной поляризации. В связи с этим рассмотрение проведено последовательно с использованием наиболее общей феноменологической изотермы адсорбции, а роль природы изотермы и энергии связи М–Н будет выявлена численным экспериментом.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ РВВ

Оценим энергию активации стадий Фольмера (*F*), Гейровского (*G*) и Тафеля (*T*) в схемах (1) и (2), исходя из феноменологического подхода Бренстеда — Поляни — Семенова, базирующегося на методе потенциальных кривых, в котором стандартная свободная электрохимическая энергия Гиббса \bar{G}^0 рассматривается как функция координаты реакции ξ . Смысл ξ раскрывать не будем, главное, что в ходе ее изменения меняется и величина \bar{G}^0 . По Бренстеду-Поляни-Семенову [11]:

$$\delta(\Delta\bar{G}_{\neq}^0) = \alpha\delta(\Delta\bar{G}^0), \quad (3)$$

где $\Delta\bar{G}_{\neq}^0$ — стандартная электрохимическая энергия Гиббса процесса активации¹, $\Delta\bar{G}^0$ — стандартная электрохимическая энергия Гиббса реакции, α — коэффициент Бренстеда ($0 \leq \alpha \leq 1$), а δ — символ вариации. Рассматривая α , в первом приближении, как постоянную величину и интегрируя (3), полу-

¹ Всюду далее в обозначении стандартной электрохимической энергии Гиббса процесса активации горизонтальная черта опускается, для облегчения записи.

чим для прямой реакции любого активированного кинетически обратимого одностадийного процесса:

$$\Delta\bar{G}_{\neq}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq}^0 + \alpha\Delta\bar{G}^0, \quad (4)$$

а для обратной:

$$\Delta\bar{G}_{\neq}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq}^0 - \beta\Delta\bar{G}^0. \quad (5)$$

Здесь $\Delta\tilde{G}_{\neq}^0$ — постоянная интегрирования, равная энергии активации процесса при условии, что $\Delta\bar{G}^0 = 0$, а $\beta = 1 - \alpha$.

При оценке энергий активации отдельных стадий будем исходить из предположения, отраженного в записи схем (1) и (2), что адсорбция каждой из частиц протекает в рамках модели заместительной адсорбции и сопровождается вытеснением одной молекулы воды с занятого ею адсорбционного центра. При этом:

$$\Delta G_i^0 = \left(\mu_{i(a)}^0 - \mu_i^0 \right) - \left(\mu_{\text{H}_2\text{O}(a)}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right) = g_i^0 - g_{\text{H}_2\text{O}}^0, \quad (6)$$

где g_i^0 и ΔG_i^0 — стандартные энергии Гиббса соответственно газовой и заместительной адсорбции *i*-ой частицы на адсорбционном центре (*a*), непосредственно отражающие энергетику адсорбционного взаимодействия; значение $g_{\text{H}_2\text{O}}^0$ определяется гидрофильностью поверхности металла. В условиях положительной адсорбции $g_i^0 < 0$, $g_{\text{H}_2\text{O}}^0 < 0$, а $|g_i^0| > |g_{\text{H}_2\text{O}}^0|$, в итоге $\Delta G_i^0 < 0$.

Также будем учитывать, что падение потенциала между раствором и внешней плоскостью Гельмгольца можно представить в виде:

$$\Psi_{\text{ОНР}} = \varphi_{L(a)} - \varphi_L, \quad (7)$$

где φ_L и $\varphi_{L(a)}$ — внутренние электрические потенциалы раствора в объеме и у поверхности. Не приводя детального описания получения выражений для стандартных электрохимических энергий Гиббса активации стадий РВВ, дадим лишь их конечный вид (табл. 1).

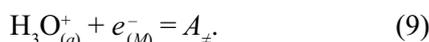
**ПАРЦИАЛЬНЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ
КРИВЫЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ РВВ**

Будем считать, что выполняются исходные положения теории абсолютных скоростей реакции. Поскольку $i_i = zFv_i$, то для гетерогенного процесса, лимитируемого i -ой стадией:

$$i_i = zF \chi_i \frac{kT}{h} \cdot \frac{a_{\neq(i)}}{\gamma_{\neq(i)}}, \quad (8)$$

где χ_i — трансмиссионный коэффициент стадии, $a_{\neq(i)} = c_{\neq(i)} \cdot \gamma_{\neq(i)}$, при этом $a_{\neq(i)}$, $c_{\neq(i)}$ и $\gamma_{\neq(i)}$ — активность, молярная концентрация и молярный коэффициент активности переходного комплекса соответственно.

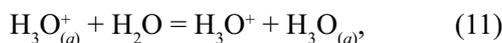
Рассмотрим кинетические уравнения на примере стадии Фольмера, исходя из базового допущения о равновесии активируемого комплекса с исходными реагентами:



В этом случае формула для активности переходного комплекса будет выглядеть следующим образом:

$$\bar{a}_{\neq(F)} = a_{\text{H}_3\text{O}^+_{(a)}} \cdot a_{e^-_{(M)}} \cdot e^{-\frac{\Delta G^0_{\neq(F)}}{RT}}. \quad (10)$$

Здесь и далее будем считать, что $a_{e^-_{(M)}} \approx 1$. Для нахождения $a_{\text{H}_3\text{O}^+_{(a)}}$ запишем условие адсорбционного равновесия по иону гидроксония:



из которого следует:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+_{(a)}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot e^{-\frac{\Delta G^0_{\text{H}_3\text{O}^+}}{RT}} \cdot e^{-\frac{F\Psi_{\text{ОНР}}}{RT}}. \quad (12)$$

Примем, что $a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}} = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}$, где $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ — абсолютный поверхностный избыток (по Гиббсу). Введем полную поверхностную концентрацию активных центров адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Gamma_{\text{H}} + \Gamma_{\text{H}_2}. \quad (13)$$

Если степень заполнения поверхности частицей i -го типа есть $\theta_i = \Gamma_i/\Gamma$, то:

$$a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}} = \Gamma \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}} (1 - \theta_{\text{H}_3\text{O}^+} - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{H}_2}). \quad (14)$$

Примем, что адсорбция H_3O^+ и H_2 мала по сравнению с H , поэтому $\Delta G^0_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 0$, $\Delta G^0_{\text{H}_2} \approx 0$, а соответственно $\theta_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 0$ и $\theta_{\text{H}_2} \approx 0$. В рамках этого допущения выражение для тока в случае контроля со стороны стадии Фольмера в маршруте F-G примет следующий вид:

$$\bar{i}_F = Fk_F^s \Gamma \cdot \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}}{\gamma_{\neq(F)}} \times e^{-\frac{\alpha_F [\Delta G^0_{\text{H}} + F(E - E^0)]}{RT}} \cdot (1 - \theta_{\text{H}}). \quad (15)$$

где $k_F^s = \chi_F \frac{kT}{h} \cdot \exp\left[-\frac{[\Delta G^0_{\neq(F)} + \beta_F F\Psi_{\text{ОНР}}]}{RT}\right]$ — кажущаяся гетерогенная константа скорости стадии Фольмера.

Аналогичным образом может быть получено выражение и для катодного тока при обратном течении реакции:

$$\bar{i}_F = Fk_F^s \Gamma \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_{(a)}}}{\gamma_{\neq(F)}} \cdot \theta_{\text{H}} \cdot e^{\frac{\beta_F [\Delta G^0_{\text{H}} + F(E - E^0)]}{RT}}. \quad (16)$$

При равновесном потенциале E^e из (15) и (16) получим уравнение для тока обмена:

$$i_F^0 = Fk_F^s \Gamma a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\beta_F} (\theta_{\text{H}}^e)^{\alpha_F} (1 - \theta_{\text{H}}^e)^{\beta_F}. \quad (17)$$

В отличие от текущей, зависящей от перенапряжения степени заполнения поверхности атомарным водородом θ_{H} , здесь фигурирует равновесная степень заполнения θ_{H}^e .

Установим взаимосвязь между током обмена i_F^0 и энергией адсорбции H , т.е. фактически энергией связи $\text{H}-\text{M}$. Из условия адсорбционного равновесия для ад-атома водорода:



получим:

$$\frac{\gamma_{\text{H}_{(a)}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}} \cdot \frac{\theta_{\text{H}}^e}{1 - \theta_{\text{H}}^e} = \frac{a_{\text{H}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot e^{-\frac{\Delta G^0_{\text{H}}}{RT}}. \quad (19)$$

В общем случае $\gamma_{\text{H}_{(a)}}/\gamma_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}} = e^{f(\theta_{\text{H}}^e)}$, где $f(\theta_{\text{H}}^e)$ — некая функция, описывающая особенности адсорбционного состояния [12, 13]. В результате наиболее общий вид равновесной изотермы адсорбции атомарного водорода таков:

$$e^{f(\theta_{\text{H}}^e)} \cdot \frac{\theta_{\text{H}}^e}{1 - \theta_{\text{H}}^e} = \frac{a_{\text{H}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot e^{-\frac{\Delta G^0_{\text{H}}}{RT}}. \quad (20)$$

Меняя вид функции $f(\theta_{\text{H}}^e)$, можно получить наиболее известные типы феноменогических адсорбционных изотерм (табл. 2). Как показывает численный анализ, простая вириальная и фрумкинская изотерма, в отличие от остальных, нарастают гораздо быстрее ленгмюровской с ростом относительной активности атомарного водорода. В то же время характер изменения θ_{H}^e от $a_{\text{H}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$ остается неизменным для всех рассмотренных изотерм.

Совместное рассмотрение выражений (17) — для тока обмена стадии Фольмера, и (20) — для равновесной изотермы адсорбции интермедиата H дает возможность выявить роль разных факторов, в частности типа адсорбционной изотермы в кинетике стадии разряда. Следует учесть, что решение системы уравнений (17) и (20) заметно упрощает-

Таблица 2. Выражения для функции $f(\theta_H^e)$, определяющий тип адсорбционной изотермы

Изотерма	Вид функции	Вид изотермы
Ленгмюра	$f(\theta_H^e) = 0$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Фольмера	$f(\theta_H^e) = \theta_H^e / 1 - \theta_H^e$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{\theta_H^e/(1 - \theta_H^e)} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Фрумкина	$f(\theta_H^e) = -2a\theta_H^e$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{-2a\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Хилла-де-Бура	$\phi(\theta_H^e) = -2a\theta_H^e + \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{-2a\theta_H^e + \theta_H^e/(1 - \theta_H^e)} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Простая вириальная	$f(\theta_H^e) = -2a\theta_H^e + \ln(1 - \theta_H^e)$	$\theta_H^e \cdot e^{-2a\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Квазилогарифмическая	$\phi(\theta_H^e) = f\theta_H^e - \ln \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} + \ln \frac{1 - e^{-f\theta_H^e}}{1 - e^{-f(1 - \theta_H^e)}}$	$\frac{1 - e^{-f\theta_H^e}}{1 - e^{-f(1 - \theta_H^e)}} \cdot e^{f\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Простая логарифмическая (Темкина)	$\phi(\theta_H^e) = f\theta_H^e - \ln \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}$	$e^{f\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$
Модифицированная квазилогарифмическая	$f(\theta_H^e) = f\theta_H^e$	$\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{f\theta_H^e} = \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT}$

ся, если представить их в безразмерной форме. Несложно убедиться, в частности, что используя общепринятое приближение $\alpha_F = \beta_F = 1/2$, а также условие $a_H/a_{H_2O} = \text{const}$, приходим к системе уравнений:

$$\begin{cases} \frac{i_F^0}{i_{F,\text{max}}^0} = 2 \left[(\theta_H^e)(1 - \theta_H^e) \right]^{1/2} \\ e^{\phi(\theta_H^e) - \phi(1/2)} \cdot \frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} = e^{-[\Delta G_H^0 - \Delta G_{H,\text{max}}^0]/RT} \end{cases} \quad (21)$$

Теперь можно проанализировать зависимость $i_F^0/i_{F,\text{max}}^0$ от $\Delta G_H^0 - \Delta G_{H,\text{max}}^0/RT$, рассматривая в качестве параметра тип изотермы, т.е. вид функции $f(\theta_H^e)$. Ранее [14, 15], применительно к ленгмюровской изотерме адсорбции Н, прогнозировался «куполообразный» вид зависимости i_F^0 от ΔG_H^0 . Численный анализ (21) показывает (рис. 1а), что аналогичный вид связи между i_F^0 и ΔG_H^0 (т.е. когда энергия связи Н–М меняется при переходе от одного металла к другому) характерен и для всех иных типов изотерм. При этом влияние природы катода наименее выражено, если реализованы изотермы Фольмера, Хилла-де-Бура и модифицированная логарифмическая. В случае изотерм Фрумкина и простой вириальной роль энергии связи Н–М наиболее значительна.

Комбинируя (17) с (20), приходим к весьма общему выражению для тока обмена стадии Фольмера:

$$i_F^0 = Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \frac{\left[\frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT} \cdot e^{-\phi(\theta_H^e)} \right]^{\alpha_F}}{1 + \frac{a_H}{a_{H_2O}} \cdot e^{-\Delta G_H^0/RT} \cdot e^{-\phi(\theta_H^e)}} \quad (22)$$

Видно, что на этот параметр, а значит и кинетику РВВ, в явном виде влияют тип изотермы адсорбции (через $f(\theta_H^e)$), энергия заместительной адсорбции атомарного водорода на данном металле (через ΔG_H^0), форма потенциального барьера стадии Фольмера и структура ДЭС (через k_F^s), а также концентрация ионов гидроксония.

Соотношение типа (22) приведено в [14], но лишь для условий ленгмюровской адсорбции, когда $f(\theta_H^e) = 0$. Видно, что оно справедливо при любом типе адсорбционной изотермы.

Аналогичным образом могут быть получены уравнения для токов стадий Гейровского и Тафеля. Следует отметить, что характер зависимости тока обмена от энергии связи Н–М аналогичен рассмотренной выше стадии Фольмера (рис. 1). Для удобства дальнейшего анализа перейдем к выражениям для скоростей каждой из стадий, выраженных через формально-кинетические константы скоростей (табл. 3).

**СТЕПЕНЬ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ**

При расчете кинетических изотерм будем исходить из принципа независимости отдельных элементарных стадий РВВ на электродной поверхности. Из уравнения материального баланса по атомарному водороду:

$$\frac{dc_H(t)}{dt} = \Gamma \frac{d\theta_H(t)}{dt} = \frac{v_F}{v_F} - \frac{v_G}{v_G}. \quad (23)$$

Учтем, что стехиометрические числа стадий данного маршрута $v_F = v_G = 1$. В условиях стационарности $d\theta_H(t)/dt = 0$, поэтому $v_F = v_G$ или $\bar{v}_F - \bar{v}_F = \bar{v}_G - \bar{v}_G$. В качестве примера получим значение степени заполнения в случае маршрута Фольмера-Гейровского и контроле со стороны стадии Фольмера, когда $\bar{v}_F \gg \bar{v}_F$, а из принципа лимитирующей стадии следует, что при этом обязательно $\bar{v}_F \ll \bar{v}_G$ и $\bar{v}_F \ll \bar{v}_G$. Поэтому в первом приближении $\bar{v}_G \approx \bar{v}_G$, откуда:

$$\bar{k}_G \theta_H (1 - \theta_H) \approx \bar{k}_G (1 - \theta_H)^2, \quad (24)$$

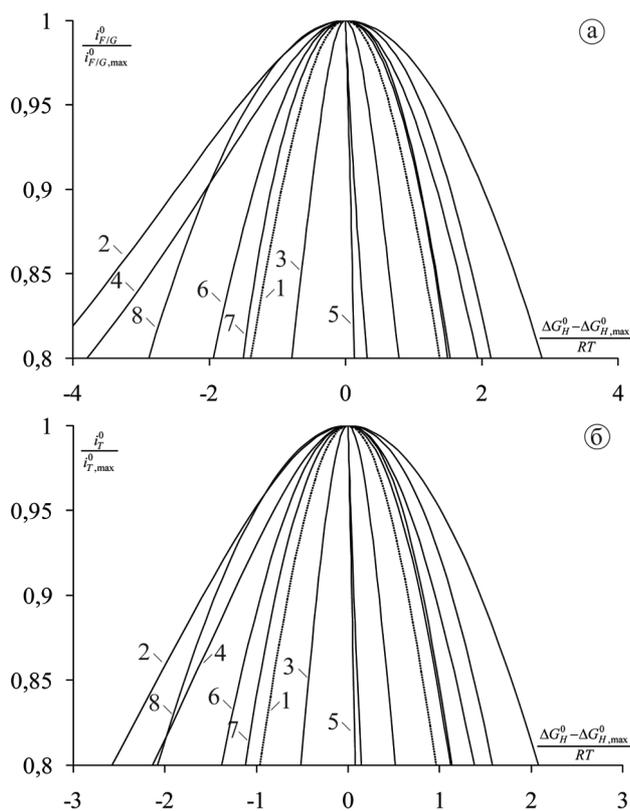


Рис. 1. Влияние на ток обмена стадии Фольмера, Гейровского (а) и Тафеля (б) энергии связи водород-металл, для различных типов адсорбционных изотерм: 1 — Ленгмюра; 2 — Фольмера; 3 — Фрумкина; 4 — Хилладе-Бура; 5 — простой вириальной; 6 — квазилогарифмической; 7 — простой логарифмической; 8 — модифицированной квазилогарифмической

а значит

$$\theta_H = \frac{1}{1 + \bar{k}_G / \bar{k}_F}. \quad (25)$$

Раскрыв вид констант скоростей, представленных в табл. 3, получим:

$$\theta_H = \frac{\theta_H^e}{\theta_H^e + (1 - \theta_H^e) \cdot e^{-F\eta/RT}}. \quad (26)$$

Из рассмотрения (26) следует важное заключение: стационарное заполнение электрода атомарным водородом зависит только от перенапряжения и величины θ_H^e , т.е. от типа адсорбционной изотермы и энергии Гиббса заместительной адсорбции, а значит природы металла, но не от тока обмена стадии Фольмера. Последнее означает, что форма потенциального барьера стадии перехода заряда, общая плотность активных центров адсорбции, структура ДЭС непосредственного влияния на θ_H , по крайней мере в первом приближении, не оказывают. Аналогичным образом можно получить значения стационарной степени заполнения электрода атомарным водородом и для других кинетических ситуаций (табл. 4).

Видно (рис. 2), что θ_H сложным образом зависит от θ_H^e . Роль η наименее заметна в случае смешанной кинетики (рис. 2в). Заметим, что для всех рассмотренных кинетических ситуаций при $\eta \geq -0,05$ В

Таблица 3. Выражения для скоростей отдельных стадий РВВ и их формально-кинетических констант

Стадия	Выражение для скорости	Вид константы скорости
F	$\bar{v}_F = \bar{k}_F (1 - \theta_H)$	$\bar{k}_F = \frac{i_F^0}{F(1 - \theta_H^e)} \cdot e^{-\frac{\alpha_F F \eta}{RT}}$
	$\bar{v}_F = \bar{k}_F \theta_H$	$\bar{k}_F = \frac{i_F^0}{F \theta_H^e} \cdot e^{\frac{\beta_F F \eta}{RT}}$
G	$\bar{v}_G = \bar{k}_G \theta_H (1 - \theta_H)$	$\bar{k}_G = \frac{i_G^0}{F \theta_H^e (1 - \theta_H^e)} \cdot e^{-\frac{\alpha_G F \eta}{RT}}$
	$\bar{v}_G = \bar{k}_G (1 - \theta_H)^2$	$\bar{k}_G = \frac{i_G^0}{F(1 - \theta_H^e)^2} \cdot e^{\frac{\beta_G F \eta}{RT}}$
T	$\bar{v}_T = \bar{k}_T (\theta_H)^2$	$\bar{k}_T = \frac{i_T^0}{F(\theta_H^e)^2}$
	$\bar{v}_T = \bar{k}_T (1 - \theta_H)^2$	$\bar{k}_T = \frac{i_T^0}{F(1 - \theta_H^e)^2}$

Таблица 4. Стационарные заполнения поверхности атомарным водородом

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Степень заполнения	Стадия	Степень заполнения
F	$\theta_H = \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{F\eta/RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{F\eta/RT}}$	F	$\theta_H = \theta_H^e$
G	$\theta_H = \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/RT}}$	T	$\theta_H = \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/RT}}$
F + G	$\theta_H = \theta_H^e$	F + T	$\theta_H = \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/3RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F\eta/3RT}}$

прямой пропорциональности между θ_H и θ_H^e нигде не наблюдается. Это означает, что замена кинетической изотермы на равновесную в уравнениях парциальных поляризационных кривых недопустима, и может быть проведена в качестве нулевого приближения, лишь при $\eta \leq -0,01$ В, когда уже нельзя пренебрегать скоростью обратной стадии.

Интересен характер влияния энергии связи Н-М, т.е. величины ΔG_H^0 , на текущее заполнение поверхности атомарным водородом. Так при контроле реакции со стороны стадии Фольмера в маршруте F-G (рис. 3а) наблюдается s-образная кривая для всех рассмотренных типов изотерм. Однако в случае, если процесс РВВ контролируется стадией Гейровского или Тафеля, рост θ_H по мере увеличения ΔG_H^0 происходит уже монотонно, тем не менее, заполнение вновь выходит на предельное значение, близкое к единице.

СТАЦИОНАРНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РВВ

Согласно рекомендациям ИУРАС, результирующая скорость электрохимической реакции всегда есть $i = nFv = nF(\bar{v} - \bar{v})$. Рассмотрим случай, когда РВВ лимитирует стадия Фольмера в маршруте F-G. Считая катодный ток отрицательным, т.е. полагая $i_H = -i$, запишем:

$$i_H = 2F[k_F^-(1 - \theta_H) - \bar{k}_F^+ \theta_H]. \quad (27)$$

Воспользуемся выражениями для констант скоростей из табл. 3 и вынесем первое слагаемое за скобку:

$$i_H = 2i_F^0 \frac{1 - \theta_H}{1 - \theta_H^e} \cdot e^{\frac{-\alpha_F F \eta}{RT}} \left[1 - \frac{\theta_H}{1 - \theta_H} \cdot \frac{1 - \theta_H^e}{\theta_H^e} \cdot e^{\frac{F \eta}{RT}} \right]. \quad (28)$$

Подставив сюда соответствующие значения для стационарной степени заполнения, используя данные табл. 4, получим:

$$i_H = \frac{2i_F^0}{1 - \theta_H^e} \cdot \frac{e^{\frac{-\alpha_F F \eta}{RT}}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}\right) e^{\frac{F \eta}{RT}}} \cdot \left[1 - e^{\frac{2F \eta}{RT}} \right]. \quad (29)$$

Учтем выражение (17) для тока обмена и ограничимся случаем высоких катодных перенапряжений, когда $|\eta| \gg RT/F$. В итоге:

$$i_H = 2Fk_F^s \Gamma \alpha_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}\right)^{\alpha_F} e^{\frac{-\alpha_F F \eta}{RT}}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e}\right) e^{\frac{F \eta}{RT}}}. \quad (30)$$

Не будем детально рассматривать вывод для других стадий, а запишем лишь конечные выражения для стационарных вольтамперограмм (табл. 5). Из их рассмотрения следует, что характер связи между i_H и η при любой природе кинетических ограничений инвариантен к типу адсорбционной изотермы. Это означает, что природу кинетических ограничений и маршрут РВВ можно установить, вообще говоря, не имея *a priori* информации об изотерме адсорбционного накопления атомарного водорода. Соответственно и характер равновесной изотермы в принципе не может быть выявлен из вида вольтамперной характеристики, даже если известна лимитирующая стадия РВВ. Однако тип изотермы, конечно, влияет на скорость любой стадии РВВ через θ_H^e .

Помимо уже рассмотренных кинетических ситуаций, не стоит исключать возможность по-

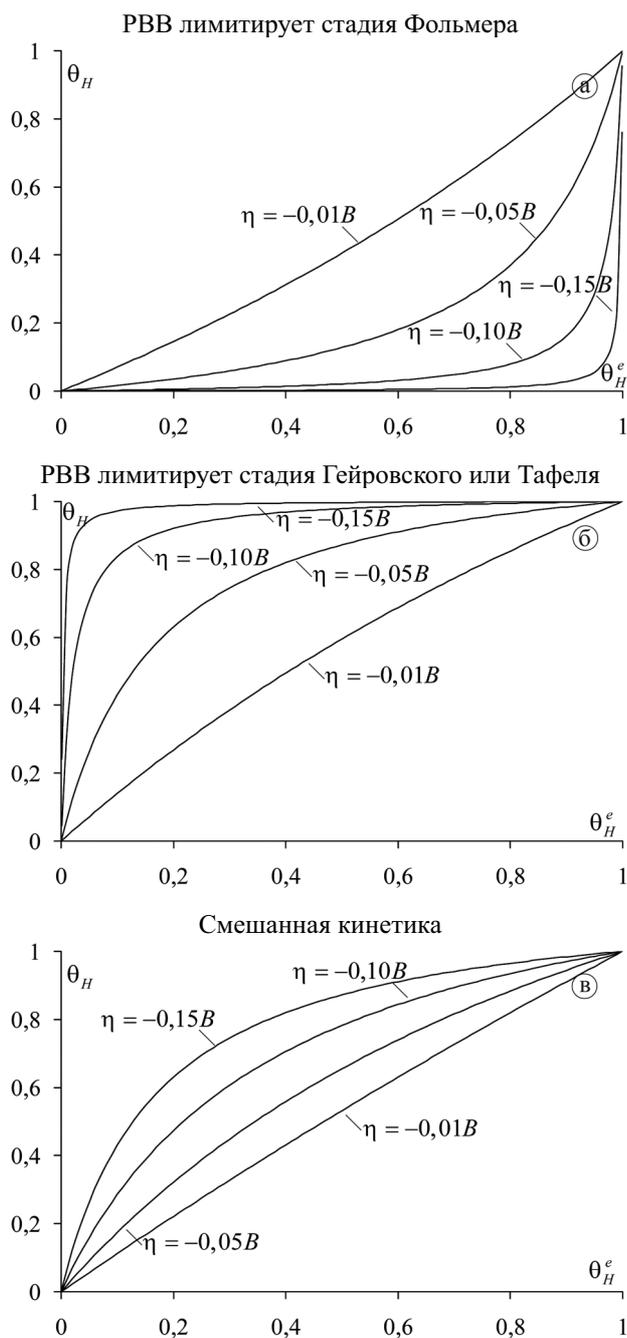


Рис 2. Влияние θ_H^e на θ_H для различных кинетических ситуаций

верхностной диффузии атомарного водорода, когда возникающий в стадии Фольмера ад-атом водорода какое-то время перемещается по поверхности электрода до того, как вступит в реакцию электрохимической десорбции или рекомбинации с образованием H_2 . В литературе ранее рассматривался вопрос о возможном контроле со стороны стадии поверхностной диффузии ад-атома в случае катодной реакции разряда катиона металла [8, 16—18]; применительно к разряду H_3O^+ данный вопрос не

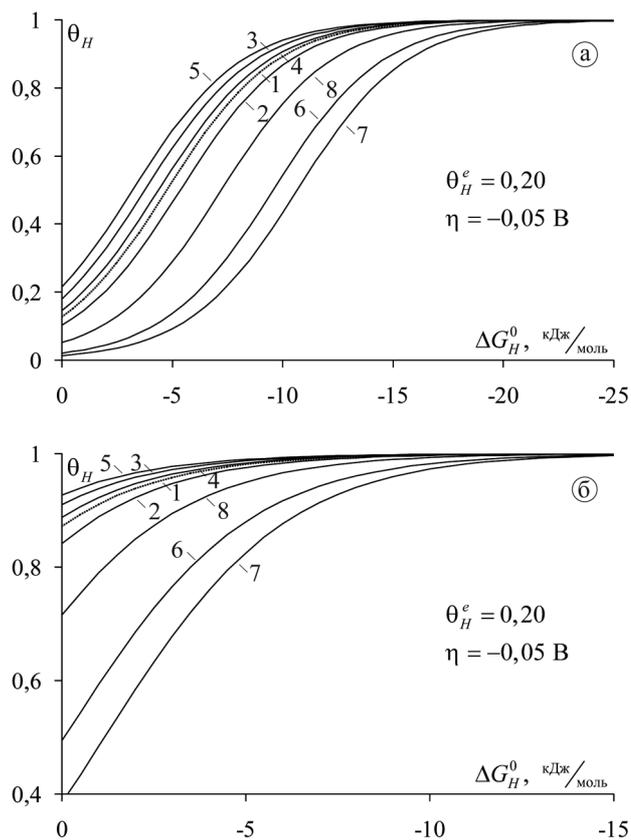
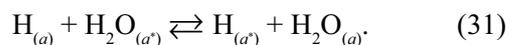


Рис. 3. Влияние ΔG_H^0 на θ_H в случае контроля РВВ стадией Фольмера (а) и Гейровского или Тафеля (б), для различных типов адсорбционных изотерм: 1 — Ленгмюра; 2 — Фольмера; 3 — Фрумкина; 4 — Хилла-де-Бура; 5 — простой вириальной; 6 — квазилогарифмической; 7 — простой логарифмической; 8 — модифицированной квазилогарифмической

изучался. С учетом возможности поверхностной диффузии H схемы (1) и (2) РВВ должны быть дополнены стадией:



При построении соответствующей физико-химической модели явления примем, что молекулы H_2 , возникающие в результате рекомбинационного процесса на поверхности электрода, не мгновенно покидают металл, растворяясь в объеме раствора. Будем считать, что достаточно быстро², в сравнении со стадией РВВ, идет процесс образования газового пузырька. При этом его адгезия к поверхности металла достаточна для того, чтобы до момента своего отрыва пузырек водорода достиг макроскопического размера.

² Кинетические особенности РВВ, обусловленные образованием и разрастанием пузырьков водорода на поверхности, детально рассмотрены в [19].

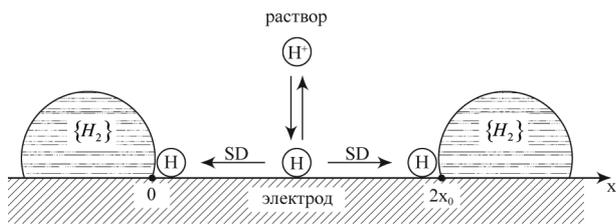


Рис. 4. Поверхностная диффузия ад-атома водорода между растущими пузырьками

Будем полагать, что подвод Н к основанию растущего пузырька идет путем поверхностной диффузии, а стадии Гейровского или Тафеля столь быстрые, что могут считаться квазиравновесными. Поскольку радиус пузырька (точнее — шарового сегмента в плоскости его пересечения с поверхностью металла) предполагается много больше среднего расстояния $2x_0$ между двумя соседними произвольными пузырьками (рис. 4), то процесс поверхностной диффузии можно рассматривать как линейный одномерный.

Степень заполнения поверхности ад-атомами водорода вблизи основания пузырька водорода, т.е. в точке «стыка» трех фаз — жидкой, газообразной и металлической считаем равновесной, равной θ_H^e . В тоже время на произвольном удалении x от этой точки устанавливается локальное заполнение $\theta_H(x)$, соответствующее заданному η . Специфика постановки диффузионной задачи состоит в наличии источников и стоков для диффузанта. В данном случае роль источника Н играет прямая реакция стадии Фольмера ($H^+ \rightarrow H$), а роль стока обратная ($H \rightarrow H^+$). Объединив выражение для локальной плотности тока РВВ и закон Фика, получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2\theta_H(x)}{dx^2} = \frac{\bar{k}_F\theta_H(x) - \bar{k}_F(1 - \theta_H(x))}{\Gamma D_H} \quad (32)$$

где D_H — коэффициент поверхностной диффузии ад-атома водорода.

Его решение при следующих граничных условиях: $\theta_H(0) = \theta_H^e$ и $\theta_H(2x_0) = \theta_H^e$, имеет вид:

$$\theta_H(x) = \frac{\bar{k}_F}{\bar{k}_F + \bar{k}_F} + \left[\theta_H^e - \frac{\bar{k}_F}{\bar{k}_F + \bar{k}_F} \right] \frac{ch\left[\frac{(x_0-x)/\lambda_0}{\lambda_0}\right]}{ch\left[\frac{x_0/\lambda_0}{\lambda_0}\right]}, \quad (33)$$

где λ_0 — глубина «проникновения» поверхностной диффузии, т.е. фактически размер диффузионной зоны при латеральном перемещении атома Н:

$$\lambda_0 = \left[\frac{\Gamma D_H}{\bar{k}_F + \bar{k}_F} \right]^{1/2} = \left[\frac{FD_H \Gamma \theta_H^e}{i_F^0} \cdot e^{-\beta_F F \eta / RT} \right]^{1/2} \quad (34)$$

Среднюю плотность тока i_H между двумя пузырьками водорода, расположенными на расстоянии $2x_0$ друг от друга, найдем из формулы для градиента концентрации $(dc_H(x)/dx)_{x=0}$, согласно законам Фика и Фарадея:

$$i_H = \frac{FD_H}{x_0} \left(\frac{dc_H(x)}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\Gamma FD_H}{x_0} \left(\frac{d\theta_H(x)}{dx} \right)_{x=0} \quad (35)$$

Подставив (32) в (34) и проведя ряд преобразований, получим для случая достаточно высоких катодных перенапряжений:

$$i_H = \frac{i_F^0}{1 - \theta_H^e} \cdot \frac{e^{-\alpha_F F \eta / RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \right) e^{-F \eta / RT}} \cdot \frac{\lambda_0}{x_0} \cdot \frac{sh\left[\frac{x_0/\lambda_0}{\lambda_0}\right]}{ch\left[\frac{x_0/\lambda_0}{\lambda_0}\right]} \quad (36)$$

Данное выражение довольно громоздко для последующего анализа, поэтому выделим два предельных случая. Если $\lambda_0/x_0 \gg 1$, приходим к выражению (29) для тока, лимитируемого кинетически необратимой стадией Фольмера при $|\eta| \gg RT/F$. Если же $\lambda_0/x_0 \ll 1$, то лимитирующей стадией будет поверхностная диффузия атомарного водорода, а выражение для тока с учетом (17) принимает вид:

$$i_H = \frac{F \Gamma}{x_0} \left[k_F^s D_H a_{H_3O^+}^{\beta_F} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \right)^{\alpha_F} e^{-\alpha_F F \eta / RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1 - \theta_H^e} \right) e^{-F \eta / RT}} \right]^{3/2} \quad (37)$$

Рассмотрение (37) показывает, что чем меньше D_H и больше среднее расстояние x_0 между пузырьками, тем ниже i_H , т.е. выше вероятность контроля РВВ стадией поверхностной диффузии. Сложнее выделить роль природы металла и типа изотермы (реализуется через θ_H^e), а также перенапряжения. Оба параметра влияют на i_H экстремальным образом (рис. 5).

Отметим, что максимум на зависимости i_H / i_H^{\max} от η при $\theta_H^e < 0,5$ находится в области анодных η . Таким образом, если исходное значение θ_H^e невелико, то в целом рост катодного перенапряжения приводит только к спаду i_H , т.е. торможению стадии поверхностной диффузии. По мере увеличения равновесного заполнения поверхности водородом положение максимума меняется, он все более смещается в область отрицательных перенапряжений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДсорбЦИОННОЙ ПСЕВДОЕМКОСТИ

Заряд, протекающий через поверхность раздела электрод|раствор, в общем случае зависит от перенапряжения, времени и степени заполнения поверхности исходными веществами, продуктами

Таблица 5. Стационарные вольтамперные характеристики РВВ

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Вольтамперограмма	Стадия	Вольтамперограмма
F	$i_H = 2Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right)^{\alpha_F} e^{-\alpha_F F \eta / RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{F \eta / RT}}$	F	$i_H = Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \left(\theta_H^e\right)^{\alpha_F} \left(1 - \theta_H^e\right)^{\beta_F} \cdot e^{-\alpha_F F \eta / RT}$
G	$i_H = 2Fk_G^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_G} \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right)^{\alpha_G} e^{-(1+\alpha_G)F \eta / RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F \eta / RT}\right]^2}$	T	$i_H = 2Fk_T^s \Gamma \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-2F \eta / RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F \eta / RT}\right]^2}$
F + G	$i_H = 2Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \left(\theta_H^e\right)^{\alpha_F} \left(1 - \theta_H^e\right)^{\beta_F} \cdot e^{-\alpha_F F \eta / RT}$	F + T	$i_H = 2Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{\left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right)^{\alpha_F} e^{-\alpha_F F \eta / RT}}{1 + \left(\frac{\theta_H^e}{1-\theta_H^e}\right) e^{-F \eta / 3RT}}$

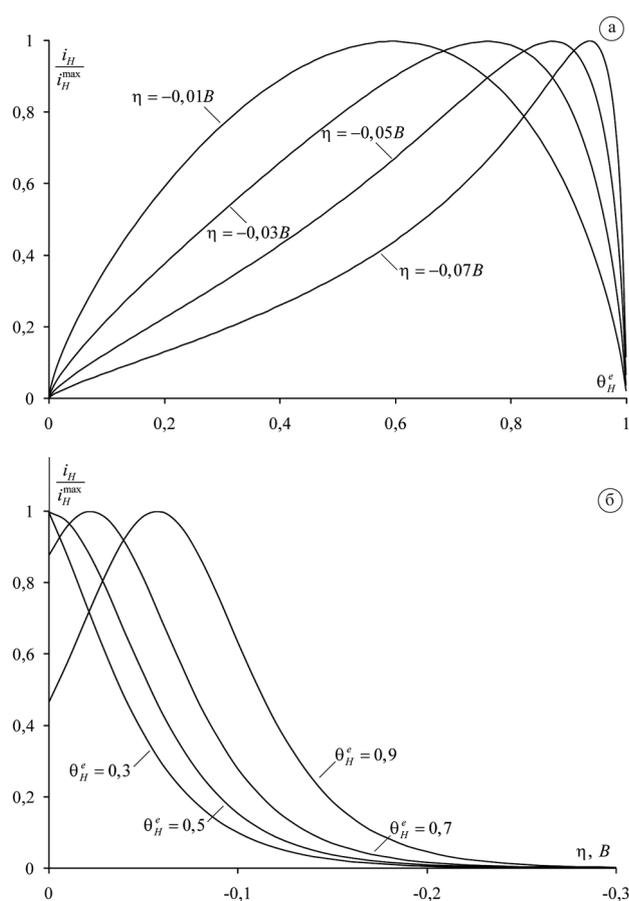


Рис 5. Влияние равновесного заполнения (а) и перенапряжения (б) на скорость стадии поверхностной диффузии ад-атома водорода

и интермедиатами. Применительно к РВВ имеется лишь один интермедиат, а именно Н, поэтому $q = q(\theta_H; \eta; t)$. Поскольку общий заряд q (в расчете на единицу поверхности) складывается из емкостного q_C и фарадеевского q_H , то плотность тока:

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{dq_C}{dt} + \frac{dq_H}{dt} = i_C(t) + i_H(t). \quad (38)$$

Найдем выражения для полного дифференциала заряда:

$$dq = \left. \frac{\partial q}{\partial \eta} \right|_{\theta_H; t} d\eta + \left. \frac{\partial q}{\partial \theta_H} \right|_{\eta; t} d\theta_H + \left. \frac{\partial q}{\partial t} \right|_{\theta_H; \eta} dt. \quad (39)$$

Примем, что в квазистационарном приближении $d\theta_H / dt = 0$. Это означает, что кинетику адсорбционного накопления можно не учитывать, полагая, что к любому моменту времени устанавливается квазистационарное значение $\theta_H = \theta_H(\eta)$. Кроме того, в условиях постоянства η и θ_H значение q_C также не меняется во времени, из-за чего $\left. \frac{\partial q_C}{\partial t} \right|_{\theta_H; \eta} = 0$. В результате (38) примет следующий вид:

$$i(t) = C(\eta) \cdot \frac{d\eta}{dt} + i_H(t). \quad (40)$$

Здесь $C(\eta)$ — полная дифференциальная емкость электрода:

$$C(\eta) = C_{dl}(\eta) + C_H(\eta) = \left. \frac{\partial q_C}{\partial \eta} \right|_{\eta} + q_H^m \left. \frac{\partial \theta_H}{\partial \eta} \right|_{\eta}, \quad (41)$$

где $C_{dl}(\eta)$ и $C_H(\eta)$ — двойнослойная и адсорбционная емкость соответственно. Учтено, что $q_H = q_H^m \theta_H$, где q_H^m — заряд, отвечающий образованию монослоя H.

В условиях спада перенапряжения после прекращения поляризации, т.е. при $t \geq t_{\text{выкл}}$, значение $i(t) = 0$, поэтому из (41) следует:

$$C_{dl}(\eta) + C_H(\eta) = - \left. \frac{i_H(t)}{d\eta/dt} \right|_{t \geq t_{\text{выкл}}} \quad (42)$$

Поскольку всегда при отключении тока величина $d\eta/dt < 0$, то $C(\eta) > 0$. Следует учитывать, что если $C_{dl}(\eta) > 0$ во всех случаях, знак $C_H(\eta)$ может быть произвольным. Отрицательным значениям адсорбционной псевдоемкости отвечает снижение θ_H с ростом η . Величину $C_H(\eta)$ можно рассчитать теоретически, воспользовавшись данными табл. 4, полученные выражение приведены в табл. 6. Из ее рассмотрения (рис. 6) следует, что зависимость $C_H(\eta)$ от η имеет максимум, положение которого может быть найдено из условия $dC_H(\eta)/d\eta|_{\eta=\eta_{\text{max}}} = 0$ (табл. 7). Данные о η_{max} позволяют найти значения равновесной степени заполнения поверхности атомарным водородом.

ЗАВИСИМОСТЬ СПАДА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ОТ ВРЕМЕНИ

Для определения скорости изменения перенапряжения от времени после отключения тока воспользуемся выражением (42), где в первом приближении принято, что $C_{dl} = \text{const}$. Будем рассматривать два предельных случая: $C_{dl} \gg C_H(\eta)$ и $C_{dl} \ll C_H(\eta)$. Однако если $C_{dl} \gg C_H(\eta)$ (последнее крайне маловероятно для металлов, склонных к адсорбции водорода), то приходим к выражениям для скорости спада перенапряжения, которые с точностью до константы совпадают с выражениями для токов, т.е. в данном случае зависимости $d\eta/dt$ и C_H от η будут аналогичны. Формулы для $d\eta/dt$ в другом предельном случае приведены в табл. 8. И вновь тип изотермы адсорбции влияет на $d\eta/dt$ лишь опосредованно, через равновесное заполнение.

Анализ влияния различных факторов на процесс выделения водорода приводит к ряду диагностических критериев (табл. 9), использование которых позволяет, привлекая экспериментальные данные, установить маршрут и лимитирующую стадию РВВ.

Остановимся на каждом из кинетических параметров более подробно. Видно, что численные значения $d \lg i_H / d\eta$ и $d \lg \left| \frac{d\eta}{dt} \right| / d\eta$ чувствительны к природе лимитирующей стадии, но количествен-

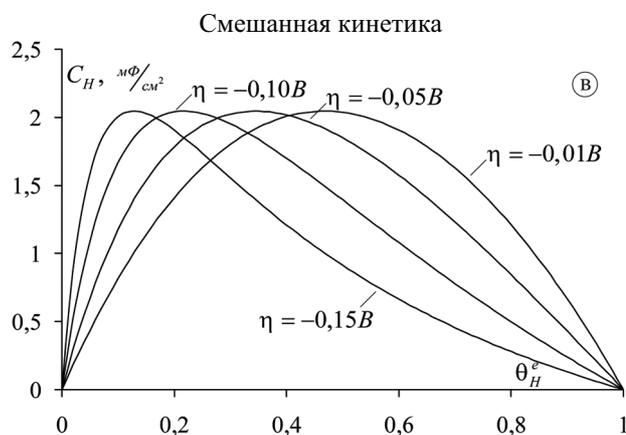
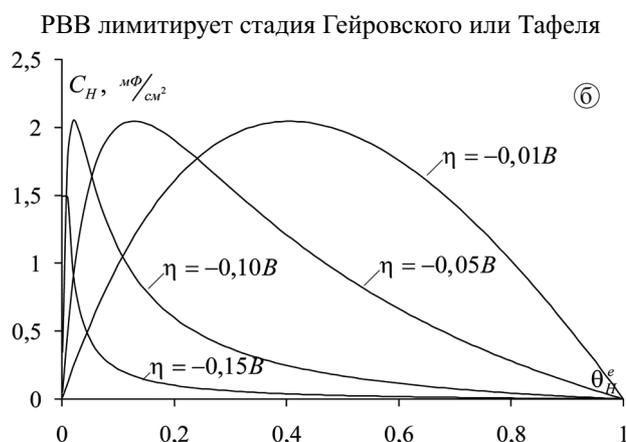
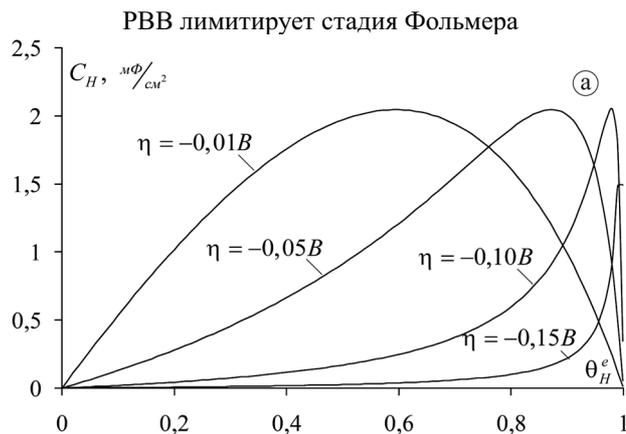


Рис. 6. Влияние θ_H^e на C_H для различных кинетических ситуаций при $q_H^m = 210 \text{ мкФ/см}^2$

ные значения параметров зависят от величины исходных равновесных заполнений. Важным фактором, влияющим на кинетику РВВ, является текущая степень заполнения поверхности катода атомарным водородом. Значения θ_H , зависящие от η и θ_H^e , можно менять, добавляя в раствор поверхностно-активные вещества, введение которых обычно приводит к снижению равновесной степени заполнения электрода, и в итоге влияют на i_H . По-

Таблица 6. Адсорбционная емкость РВВ

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Адсорбционная емкость	Стадия	Адсорбционная емкость
<i>F</i>	$C_H(\eta) = \frac{q_H^m F}{RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT}\right]^2}$	<i>F</i>	$C_H(\eta) = 0$
<i>G</i>	$C_H(\eta) = -\frac{q_H^m F}{RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}\right]^2}$	<i>T</i>	$C_H(\eta) = -\frac{q_H^m F}{RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}\right]^2}$
<i>F + G</i>	$C_H(\eta) = 0$	<i>F + T</i>	$C_H(\eta) = -\frac{q_H^m F}{3RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/3RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/3RT}\right]^2}$
<i>SD</i>	$C_H(\eta) = -\frac{q_H^m F}{RT} \frac{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}}{\left[1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}\right]^2}$		

Таблица 7. Выражения для максимума C_H, η -зависимости

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Максимум перенапряжения	Стадия	Максимум перенапряжения
<i>F</i>	$\eta_{\max} = -\frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$	<i>F</i>	—
<i>G</i>	$\eta_{\max} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$	<i>T</i>	$\eta_{\max} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$
<i>F + G</i>	—	<i>F + T</i>	$\eta_{\max} = \frac{3RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$
<i>SD</i>	$\eta_{\max} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)$		

лученный таким образом параметр ($i_{H, \text{фон}}/i_{H, \text{ПАВ}}$), является еще одним немаловажным фактором, позволяющим уточнить кинетику катодного выделения водорода.

Среди рассматриваемых кинетических параметров важное место занимает характер связи между $\lg C_H$ и $\lg C_{H_3O^+}$, т.е. фактически порядок реакции РВВ по ионам гидроксония. Как следует из данных табл. 9, этот параметр мало чувствителен к механизму РВВ, однако лишь он позволяет выявить стадию латеральной диффузии как лимитирующую: только в этом случае $d \lg i_H / d \lg C_{H_3O^+} = 0,25$ при $\eta = \text{const}$.

ВЫВОДЫ

1. Базовые параметры РВВ (ток обмена, стационарное заполнение поверхности атомарным водородом) явным образом зависят от исходного заполнения H, а уже через нее — от типа адсорбционной изотермы и энергии связи М–Н. Поэтому влияние природы металла и типа феноменологической изотермы адсорбции водорода на основные кинетические характеристики — вольтамперные кривые, адсорбционную емкость и скорость спада перенапряжения во времени после прекращения поляризации является опосредованным и не

Таблица 8. Выражения для скорости спада перенапряжения во времени при $C_{dl} \ll C_H(\eta)$

Маршрут Фольмера-Гейровского		Маршрут Фольмера-Тафеля	
Стадия	Спад перенапряжения во времени	Стадия	Спад перенапряжения во времени
F	$\frac{d\eta}{dt} = -2Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot \frac{1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT}}{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)^{\alpha_F} e^{(1+\alpha_F)F\eta/RT}}$	F	—
G	$\frac{d\eta}{dt} = 2Fk_G^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_G} \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot \frac{e^{-\alpha_G F\eta/RT}}{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)^{\alpha_G}}$	T	$\frac{d\eta}{dt} = 2Fk_T^s \Gamma \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot e^{-F\eta/RT}$
F + G	—	F + T	$\frac{d\eta}{dt} = 6Fk_F^s \Gamma a_{H_3O^+}^{\beta_F} \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot \frac{1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/3RT}}{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)^{\alpha_F} e^{\alpha_F F\eta/3RT}}$
SD	$\frac{d\eta}{dt} = \frac{F\Gamma}{x_0} \left[k_F^s D_H a_{H_3O^+}^{\beta_F} \right]^{1/2} \cdot \frac{RT}{q_H^m F} \cdot \left[\frac{1 + \left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{-F\eta/RT}}{\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right)^{\alpha_F} e^{-\alpha_F F\eta/RT}} \right]^{1/2}$		

Таблица 9. Кинетические параметры РВВ

Стадия	$d \lg i_H / d\eta, B^{-1}$		$d \lg d\eta/dt / d\eta, B^{-1}$				$i_H^{фон} / i_H^{ПAB}$		$\frac{d \lg i_H}{d \lg C_{H_3O^+}}$
			$C_{dl} \gg C_H(\eta)$		$C_{dl} \ll C_H(\eta)$				
	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \ll 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \gg 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \ll 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \gg 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \ll 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \gg 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \ll 1$	$\left(\frac{\theta_H^c}{1-\theta_H^c}\right) e^{F\eta/RT} \gg 1$	
Механизм Фольмера-Гейровского									
F	0,118	0,040	0,118	0,040	0,040	0,118	> 1	< 1	0,5
G	0,040	0,118	0,040	0,118	0,118		> 1	< 1	0,5
F+G	0,118		0,118		—		> 1		0,5
Механизм Фольмера-Тафеля									
F	0,118		0,118		—		> 1		0,5
T	0,030	—	0,030	—	0,059		> 1	< 1	—
F+T	0,118	0,354	0,118	0,354	0,354	0,118	> 1	< 1	0,5
Стадия поверхностной диффузии									
SD	0,079		0,079		0,118	0,236	> 1	< 1	0,25

реализуется в диагностических критериях. В итоге для установления маршрута РВВ и природы лимитирующей стадии знание типа равновесной изотермы адсорбции интермедиата не является необходимым.

2. Взаимосвязь природы металла (через энергию связи М–Н) с током обмена и стационарной степенью заполнения поверхности водородом инвариантна к типу изотермы адсорбции атомарного водорода.

3. Зависимости θ_H от θ_H^e для всех рассмотренных кинетических ситуаций нелинейны, что означает недопустимость даже, в качестве нулевого приближения, замены кинетической изотермы на равновесную в уравнениях парциальных поляризации кривых.

4. Зависимость стационарной псевдоемкости адсорбции атомарного водорода от перенапряжения для всех типов изотерм адсорбции характеризуется наличием максимума, положение которого зависит только от величины θ_H^e . В ряде случаев максимум может располагаться в области анодных перенапряжений.

5. При определенных условиях кинетика РВВ может определяться стадией поверхностной диффузии атомарного водорода, диагностические критерии для которой не зависят от маршрута реакции.

6. Кинетический порядок реакции РВВ по ионам гидроксония (при $\eta = \text{const}$) не зависит от маршрута и природы лимитирующей стадии, составляя 0,5; лишь в случае контроля со стороны стадии поверхностной диффузии ад-атома водорода значение $d \lg i_H / d \lg C_{H_3O^+} = 0,25$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-03-00194) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт П2572).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Le Blanc M.* // Z. Phys. Chem. 1891. Bd. 8. S. 299—336.
2. *Le Blanc M.* // Z. Phys. Chem. 1893. Bd. 12. S. 333—358.
3. *Caspari W.A.* // Z. Phys. Chem. 1899. Bd. 30. S. 89—97.
4. *Tafel J.* // Z. Phys. Chem. 1905. Bd. 50. S. 641—712.
5. *Фрумкин А.Н.* Избранные труды: Перенапряжение водорода. М. Наука, 1988. 240 с.
6. *Фрумкин А.Н.* Избранные труды: Электродные процессы. М.: Наука, 1987. 336 с.
7. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А. и др.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
8. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
9. *Кабанов Б.Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966. 222 с.
10. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: Колосс, 2006. 672 с.
11. *Кришталек Л.И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.
12. *Карташова Т.В.* Адсорбция и электроокисление глицина и α -алинина на платине // дисс. канд. хим. наук. Воронеж. ВГУ. 2007. 202 с.
13. *Введенский А.В., Карташова Т.В., Бобринская Е.В.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 12. С. 1473—1481.
14. *Delahay P.* // John Wiley and Sons, Inc., N.Y., London, Sydney. 1965.
15. *Гилеади Е, Конуэй Б.Е.* // В кн. Современные аспекты электрохимии. Под ред. Бокрис Дж., Конуэй Б. М. Мир. 1967. С. 392—495.
16. *Lorenz W.* // Z. Naturforsch. 1954. Bd. 9a S. 716.
17. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // Phil. Trans. Roy. Soc. 1949. № 163. P. 398.
18. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // Phil. Trans. Roy. Soc. 1951. № 243a. P. 299.
19. *Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б.* // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. № 4. С. 227—236.

Гуторов Илья Александрович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: ximikus@rambler.ru

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

Морозова Наталья Борисовна — ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Gutorov Iliya A. — post graduate student of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University, tel.: (4732) 208546; e-mail: ximikus@rambler.ru

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

Morozova Natalya B. — assistant of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University, tel.: (4732) 208546; e-mail: mnb@chem.vsu.ru

РАСТВОРЕНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛЫХ НИТРАТНЫХ СРЕДАХ

© 2010 И. Д. Зарцын, Д. О. Федянин

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

Поступила в редакцию: 02.08.2010 г.

Аннотация. Показано, что железо и низкоуглеродистая сталь растворяются при катодной поляризации в кислых нитратных растворах при смещении потенциала электрода до 0,6 В в отрицательную сторону от потенциала свободной коррозии. Введение в нитратный раствор хлорид- и сульфат-ионов незначительно влияет на скорость растворения металла. Предложено объяснение данного явления, основанное на предположении о взаимосвязи реакций ионизации металла и восстановления нитрат-иона за счет общих промежуточных частиц. Реакции ионизации металла и восстановления окислителя оказываются сопряженными и в потенциостатических условиях. Поэтому изменяются их кинетические и термодинамические закономерности. Высказано предположение, что в качестве общих промежуточных частиц выступают молекулы аммиака, образующиеся на поверхности металла в процессе восстановления NO_3^- -иона и участвующие в процессе ионизации железа.

Ключевые слова: сопряжение, низкоуглеродистая сталь, нитраты.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с положениями электрохимической кинетики следует ожидать уменьшения скорости ионизации металла по экспоненциальному закону при смещении потенциала электрода в область отрицательных значений. Однако, в многочисленных работах было установлено, что для большого числа металлов и сплавов, важных в техническом отношении (железо, алюминий, медь, марганец, никель, сплавы железа с хромом и т.д.), скорость ионизации при катодной поляризации в кислых хлоридных и сульфатных растворах стремится к некоторой постоянной величине, а в некоторых случаях, даже возрастает [1—12].

Данное явление предложено называть аномальным растворением металлов [9]. Большинство исследований аномального растворения проведено в средах, содержащих единственный окислитель - ион водорода, восстанавливающийся в кинетическом режиме. При этом скорость аномального растворения не зависит от перемешивания электролита, его анионного и катионного состава [12], но растет при повышении кислотности раствора и содержании углерода в железе [10]. Наиболее часто аномальное растворение рассматривают как результат взаимодействия металла с окислителем по химическому механизму. Под химическим меха-

низмом понимают объединение в одном акте процессов окисления атома металла и восстановления частицы (иона, молекулы и т.д.) окислителя. При этом отрицательный и положительный заряды одновременно переносятся через границу раздела фаз в разных направлениях [13—16] в данной точке поверхности. С формальной точки зрения, это эквивалентно отсутствию переноса заряда через двойной электрический слой. Этим и объясняется независимость скорости процесса от потенциала электрода. В то же время, в электрохимической кинетике принято рассматривать процессы присоединения нескольких электронов к частице окислителя и отрыва электронов от атома металла как совокупность одноэлектронных стадий. Поэтому сложно обосновать химический механизм окисления в том случае, когда на восстановление одной частицы окислителя и на ионизацию одного атома металла требуется разное число электронов. Даже в том случае, когда одна или несколько стадий восстановления окислителя сопряжены в одном акте со стадиями ионизации атома металла, остаются стадии переноса заряженных частиц через границу раздела фаз. Как известно, скорость гетерогенной стадии должна зависеть от потенциала электрода в том случае, когда данная стадия сопровождается переносом заряженных частиц через

двойной электрический слой. Трудно обосновать отсутствие таких стадий в многостадийных катодных и анодных процессах.

В работах [16—19] реакции ионизации металла и восстановления окислителя рассматриваются как сопряженные через общие промежуточные частицы или поверхностные состояния. Предполагается, что промежуточные частицы, образующиеся в процессе катодного восстановления окислителя, могут принимать участие в реакции ионизации металла. При этом удалось показать, что металл может ионизироваться при катодной поляризации, а скорость этого процесса может не зависеть от потенциала электрода и без введения дополнительных предположений о слиянии в один акт процессов окисления металла и восстановления окислителя.

В разбавленных кислых нитратных растворах на железе и низкоуглеродистой стали NO_3^- -ион восстанавливается до аммиака [7, 20]. При этом для восстановления одной частицы окислителя необходимо восемь электронов. Железо в кислых средах окисляется до Fe^{2+} -ионов. Протекание многостадийного окислительно-восстановительного процесса в данной среде в одну стадию, по химическому механизму, маловероятно. Поэтому экспериментальное доказательство реализации растворения стального электрода при катодной поляризации с участием нитрат-ионов имеет важное значение для теоретической интерпретации явления аномального растворения. В работах Разыграева с соавторами [19, 20] было изучено растворение железа в подкисленных нитратных растворах при анодной и катодной поляризации. Было показано, что при катодной поляризации железо растворяется со скоростью намного превышающей величину, полученную экстраполяцией скорости ионизации металла из анодной области. В то же время исследования были проведены при относительно небольших смещениях потенциала в отрицательную область относительно потенциала свободной коррозии. В связи с вышесказанным представляет интерес изучение закономерностей ионизации железа и низкоуглеродистой стали при катодной поляризации в более широкой области потенциалов.

Цель данной работы — экспериментально подтвердить реализацию растворения низкоуглеродистой стали в кислых нитратных растворах при катодной поляризации в широкой области потенциалов; изучить влияние гидродинамического режима и состава раствора на закономерности этого явления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в потенциостатическом режиме в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке при температуре $(22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ с использованием потенциостата РС-рго. Исследованию подвергали стационарные электроды в покоящихся естественноаэрируемых электролитах и вращающийся электрод, выполненный в форме конуса (ВКЭ) $S = 1,5 \text{ см}^2$. Все рабочие электроды были изготовлены из низкоуглеродистой стали (Сталь 3). Вспомогательными электродами служили платиновые пластины и платиновая сетка, значительно превосходящие по площади рабочие. Все потенциалы в работе даны относительно ст. в. э.

Перед опытом рабочие электроды зачищали наждачной бумагой марки «0», полировали замшей или фильтровальной бумагой, обезжировали этиловым спиртом. После каждой операции электроды промывали дистиллированной водой и удаляли остатки влаги с поверхности металла фильтровальной бумагой.

Количество железа, перешедшее в раствор за время эксперимента, определяли методом комплексонометрического титрования с применением ЭДТА [21] и пересчитывали в токовые единицы по закону Фарадея, в расчете на степень окисления железа $2+$. Чувствительность метода, определенная в специально поставленных экспериментах с использованием железной стружки, составила 10^{-5} М ионов железа ($2+$). Время выдержки электрода при каждом потенциале варьировали от 2 ч до 4 ч, исходя из чувствительности метода и скорости растворения металла.

Рабочие растворы готовили из реактивов квалификации «х.ч.» и бидистиллата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость растворения железа, определенная на покоящемся стальном электроде в кислом нитратном растворе, несколько уменьшается при смещении потенциала в отрицательную область вблизи потенциала свободной коррозии. При достижении значений потенциала $-0,6 \text{ В}$, скорость растворения практически перестает меняться (рис. 1). Значения скоростей растворения при катодной поляризации на несколько порядков превосходят величины, полученные экстраполяцией поляризационной кривой из области анодных потенциалов (рис. 1 кривая 3). При отрицательных потенциалах скорость растворения возрастает с уменьшением рН.

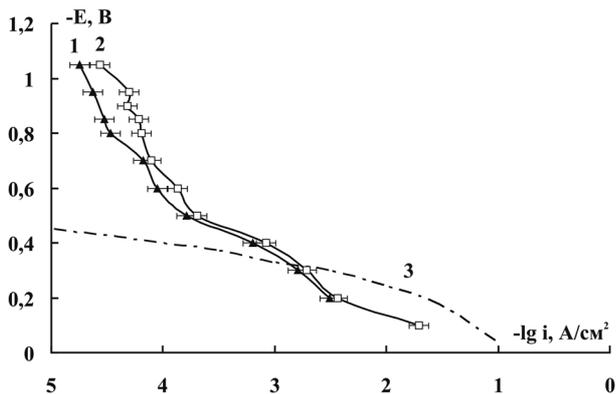


Рис. 1. Зависимость от потенциала скорости растворения железа в покоящихся подкисленных нитратных растворах. 1 — 0,06 М HNO_3 + 0,94 М NaNO_3 ; 2 — 0,1 М HNO_3 + 0,9 М NaNO_3 ; 3 — кривая полученная экстраполяцией из области анодных потенциалов

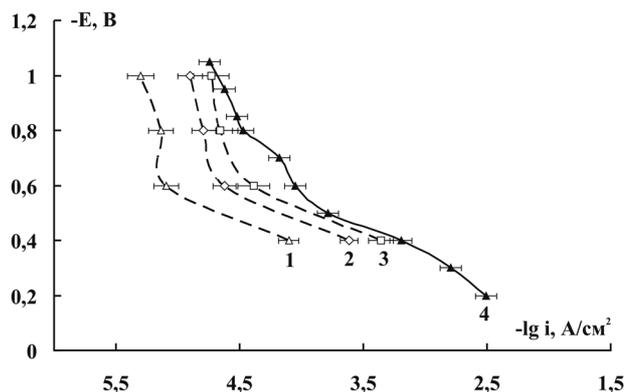


Рис. 2. Зависимость скорости ионизации железа из стального электрода от потенциала в электролитах, содержащих нитрат- и сульфат-ионы: 1 — 0,03 М H_2SO_4 + 0,97 М Na_2SO_4 ; 2 — 0,03 М H_2SO_4 + 0,67 М Na_2SO_4 + 0,3 М NaNO_3 ; 3 — 0,03 М H_2SO_4 + 0,03 М Na_2SO_4 + 0,94 М NaNO_3 ; 4 — 0,06 М HNO_3 + 0,94 М NaNO_3

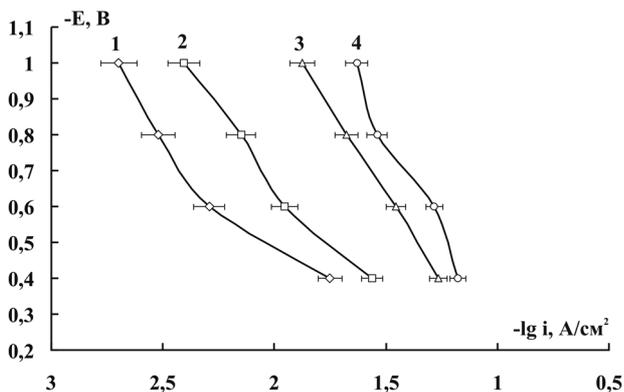


Рис. 3. Зависимость скорости ионизации железа из стального ВКЭ от потенциала в растворе 0,06 М HNO_3 + 0,94 М NaNO_3 при различных скоростях вращения: 1 — 180 об/мин; 2 — 600 об/мин; 3 — 1330 об/мин; 4 — 2014 об/мин

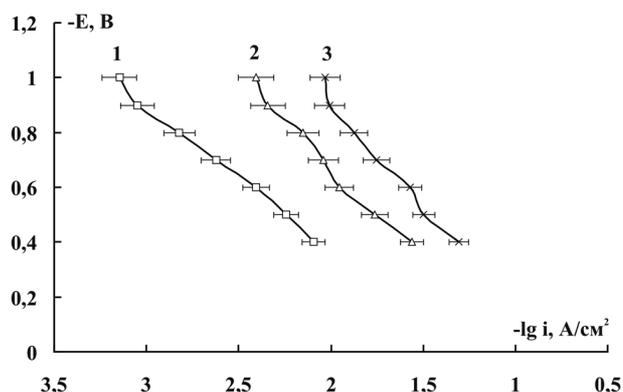


Рис. 4. Зависимость скорости ионизации железа из стального ВКЭ — 600 об/мин, в растворах с различной концентрацией кислоты: 1 — 0,02 М HNO_3 + 0,98 М NaNO_3 ; 2 — 0,06 М HNO_3 + 0,94 М NaNO_3 ; 3 — 0,1 М HNO_3 + 0,9 М NaNO_3 .

Введение в подкисленный нитратный раствор сульфат ионов, вплоть до концентраций 0,1 М, практически не оказывает влияния на закономерности ионизации металла при катодной поляризации.

Постепенная замена нитратного электролита на сульфатный сопровождается резким уменьшением скорости ионизации при катодной поляризации (рис. 2).

Скорость восстановления NO_3^- -иона в разбавленных кислых растворах сильно зависит от интенсивности перемешивания раствора [19, 20]. В связи с этим дальнейшие эксперименты были проведены на вращающемся электроде. При катодной поляризации стального электрода на его поверх-

ности наблюдается обильное образование пузырьков выделяющихся газов (водорода и, вероятно, аммиака), экранирующих поверхность. Поэтому был изготовлен вращающийся электрод конической формы (ВКЭ), обеспечивающий эффективный отвод газообразных продуктов реакции с поверхности металла, угол конуса — 60° .

Вращение электрода приводит к резкому увеличению скорости растворения железа при катодной поляризации (рис. 3). Аналитически определяемое количество железа возросло в сотни раз при переходе от стационарного электрода к ВКЭ.

Подкисление растворов также способствует росту скорости ионизации стального электрода (рис. 4), как и в случае с перемешиваемыми

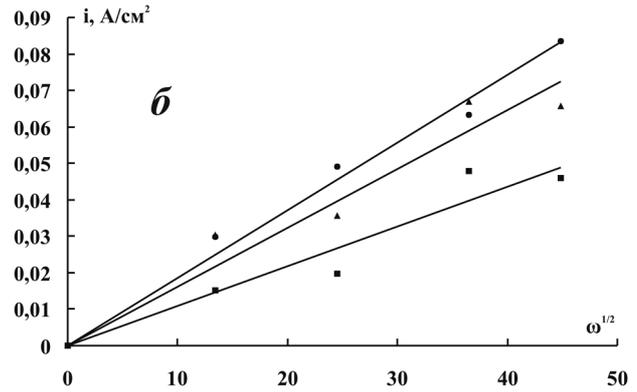
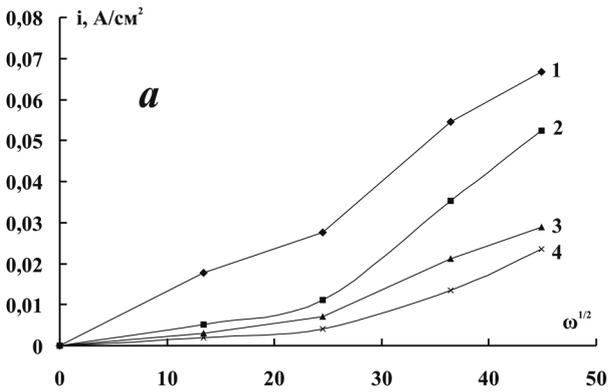


Рис. 5. *a* — Зависимость скорости растворения стального электрода ВКЭ от $\omega^{1/2}$: 1 — $-0,4$ В; 2 — $-0,6$ В; 3 — $-0,8$ В; 4 — -1 В; *б* — зависимость катодного тока от $\omega^{1/2}$

электролитами. Однако этот эффект для ВКЭ выражен более ярко.

Зависимость величины скорости растворения от корня квадратного из скорости вращения электрода ($\omega^{1/2}$) линейна и экстраполируется в начало координат лишь при потенциале $-0,4$ В. При более отрицательных потенциалах на вышеуказанной зависимости наблюдается резкий излом (рис. 5*a*). В то же время зависимость катодного тока в данном растворе от $\omega^{1/2}$ линейна и экстраполируется в начало координат при всех потенциалах (рис. 5*б*).

Замена анионного состава электролита с нитратного на сульфатный сопровождается уменьшением скорости растворения при катодной поляризации. На ВКЭ данный эффект проявляется более ярко чем на покоящемся (рис. 6). Та же закономерность реализуется и при замене нитрат- на хлорид-ионы (рис. 7).

Полученные данные были представлены в двойных логарифмических координатах, что позволило определить наблюдаемый порядок реакции ионизации железа из стального электрода при различных потенциалах по NO_3^- -ионам $n_{\text{NO}_3^-}$ (табл. 1). Величина $n_{\text{NO}_3^-}$ не зависит от потенциала электрода и существенно выше в сульфатных растворах по сравнению с хлорид-содержащими средами.

Также был определен эффективный порядок реакции ионизации железа из стального электрода при катодной поляризации в нитратном растворе (табл. 2) по ионам водорода. Данная величина оказалась дробной и увеличивающейся с ростом потенциала, так при переходе от потенциала $-0,4$ В к -1 В величина n_{H^+} возрастает на 41% .

Катодная поляризационная кривая смещается в область больших токов при замене сульфат-иона на нитрат-ион. Были получены регрессионные уравнения, описывающие зависимость скорости

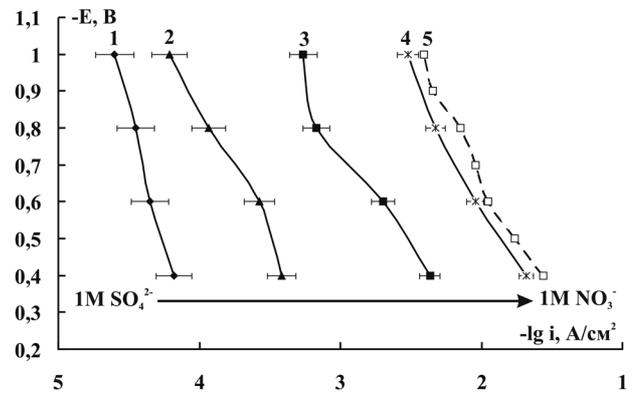


Рис. 6. Зависимость скорости ионизации железа из электрода (ВКЭ 600 об/мин, pH = 1,22) от потенциала в электролитах, содержащих сульфат- и нитрат-ионы. 1 — $0,03$ М H_2SO_4 + $0,97$ М Na_2SO_4 ; 2 — $0,03$ М H_2SO_4 + $0,67$ М Na_2SO_4 + $0,3$ М NaNO_3 ; 3 — $0,03$ М H_2SO_4 + $0,37$ М Na_2SO_4 + $0,6$ М NaNO_3 ; 4 — $0,03$ М H_2SO_4 + $0,03$ М Na_2SO_4 + $0,94$ М NaNO_3 ; 5 — $0,06$ М HNO_3 + $0,94$ М NaNO_3

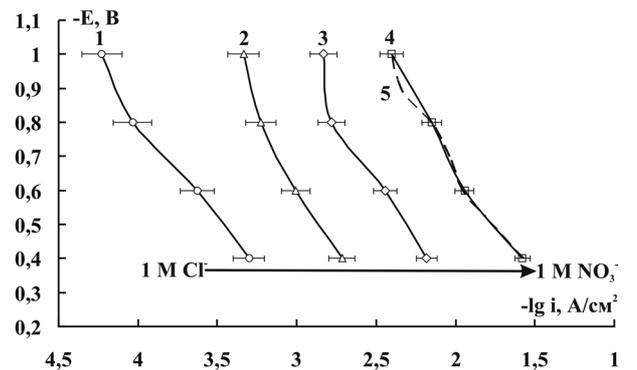


Рис. 7. Зависимость скорости ионизации железа из электрода (ВКЭ 600 об/мин, pH = 1,22) от потенциала в электролитах, содержащих хлорид- и нитрат-ионы. 1 — $0,06$ М HCl + $0,94$ М NaCl ; 2 — $0,06$ М HCl + $0,3$ М NaNO_3 + $0,64$ М NaCl ; 3 — $0,06$ М HCl + $0,6$ М NaNO_3 + $0,34$ М NaCl ; 4 — $0,06$ М HCl + $0,94$ М NaNO_3 ; 5 — $0,06$ М HNO_3 + $0,94$ М NaNO_3

Таблица 1. Наблюдаемые порядки реакций в электролитах с последовательной заменой основного фона

Состав растворов	$-E, \text{ В}$	$n_{\text{NO}_3^-}$
0,03 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + (0,97 - x)$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + x$ М NaNO_3 $x = 0,3; 0,6; 0,94$	0,4	3,49
	0,6	3,07
	0,8	3,18
	1	3,39
0,06 М $\text{HCl} + (0,94 - x)$ М $\text{NaCl} + x$ М NaNO_3 $x = 0,3; 0,6; 0,94$	0,4	2,24
	0,6	2,10
	0,8	2,11
	1	1,86

Таблица 2. Наблюдаемые порядки реакций по ионам водорода в растворах с различным значением рН

Состав растворов	$-E, \text{ В}$	n_{H^+}
x М $\text{HNO}_3 + (1 - x)$ М NaNO_3 $x = 0,02; 0,06; 0,1$	0,4	1,12
	0,5	1,05
	0,6	1,15
	0,7	1,24
	0,8	1,36
	0,9	1,48
	1	1,58

Таблица 3. Параметры регрессионного уравнения в зависимости от потенциалов

Состав растворов	$-E, \text{ В}$	a
0,03 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + (0,97 - x)$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + x$ М NaNO_3 $x = 0,3; 0,6; 0,94$	0,4	3,03
	0,6	2,50
	0,8	3,84
	1	4,60

ионизации железа при катодной поляризации от величины суммарного катодного тока (табл. 3). Очевидно, зависимость скорости ионизации от величины катодного тока такая же, как и от концентрации нитрат-иона. Учитывая, что величина катодного тока практически прямо пропорциональна концентрации нитрат-иона можно заключить, что скорость ионизации железа при катодной поляризации является функцией от скорости катодного процесса. Следовательно, скорости ионизации железа из стального электрода и восстановления нитрат-ионов на его поверхности оказываются взаимосвязанными и в потенциостатических условиях.

Примечательно, что скорость ионизации железа, определенная на ВКЭ, остается значительной и при смещениях в отрицательную область более чем на 0,6 В относительно потенциала свободной коррозии. Представляет интерес выяснить, является ли растворение железа при столь отрицательных потенциалах самопроизвольным процессом с точки зрения термодинамики. Равновесный потенциал реакции ионизации железа с образованием ионов в степени окисления 2+ рассчитали при концентрации ионов железа, определенной в растворе при потенциале $-0,85$ В в течение 2-х часов на покоящемся стальном электроде. Для упрощения принимали активность железа на поверхности стали равной единице. Значение равновесного потенциала оказалось $-0,65$ В. Следовательно, железо ионизируется из сплава при потенциалах, более чем на 0,2 В превышающих равновесное значение. Этот факт можно было бы объяснить образованием ионов железа за счет растворения оксида, образовавшегося на поверхности в период подготовки электрода и высоким перенапряжением восстановления ионов железа. Однако, тогда концентрация ионов железа не зависела бы от состава раствора и плотности анодного тока.

Ионизацию железа при потенциалах, более отрицательных, чем величина равновесного потенциала для соответствующей реакции, можно объяснить химическим сопряжением катодного и анодного процессов. При этом катодный процесс является самопроизвольным (экзергоническим), анодный - несамопроизвольным (эндэргоническим). В качестве общих промежуточных частиц могут выступать молекулы аммиака, образующиеся на поверхности в катодном процессе и принимающие участие в реакции ионизации железа в качестве лигандов. Можно предположить, что восстановление нитрат-ионов до аммиака идет с уча-

ствием водорода, образующегося на поверхности электрода при восстановлении H^+ -ионов. Восстановление нитрат-ионов протекает в диффузионном режиме, ионов-водорода — в кинетическом. Появление излома на зависимости скорости ионизации железа от $\omega^{1/2}$ можно трактовать как свидетельство возрастающей роли выделения водорода в процессе ионизации железа при катодной поляризации в подкисленном нитратном растворе.

ВЫВОДЫ

Установлено, что железо способно ионизироваться при катодной поляризации из низкоуглеродистой стали в подкисленных нитратных растворах, со скоростями, на несколько порядков превышающими значения, полученные экстраполяцией поляризационных кривых из анодной области потенциалов.

Показано, что переход от покоящегося электрода к вращающемуся коническому приводит к резкому росту скорости ионизации металла при катодной поляризации.

Установлено, что железо ионизируется при катодной поляризации в подкисленных нитратных растворах при потенциалах более отрицательных, чем равновесный потенциал соответствующей реакции в данном растворе. Предложено объяснение этого явления, основанное на предположении о химическом сопряжении реакций ионизации железа и восстановления нитрат-ионов и ионов водорода. В качестве общих промежуточных частиц для катодного и анодного процессов могут выступать молекулы аммиака, образующиеся в катодном процессе и принимающие участие в реакции ионизации железа в качестве лигандов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bocris J.O.M., Watson R.G.* // J. Chim. Phys. 1952. V. 49. № 1. P. 70—81.

2. *Кабанов Б.Н., Зак А.Н.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 72. № 3. С. 531—534.

3. *Захаркина Н.С., Свиридова Л.Н., Коришунов В.И.* // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 3. С. 362—366.

4. *Вдовенко И.Д., Аникина Н.С.* // Защита металлов. 1974. Т. 10. № 2. С. 157—159.

5. *Цыганкова Л.Е.* // Журн. Прикл. Химии. 1976. Т. 49. № 6. С. 1323—1327.

6. *Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Данилова Г.С.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 3. С. 818—825.

7. *Узюк М.В., Федоров Ю.В., Михно Т.А.* // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 1. С. 115—118.

8. *Сираки Л.* // Электрохимия. 1988. Т. 23. № 7. С. 881—886.

9. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* // Итоги науки. Электрохимия. М.: Изд-во ВИНТИ. 1971. Т. 7. С. 5—64.

10. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* // Защита металлов. 1982. Т. 20. № 1. С. 14—24.

11. *Лазаренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 1. С. 39—44.

12. *Флорианович Г.М.* // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1978. Т. 6. С. 136—179.

13. *Кристаллик Л.И.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 1. С. 469—472.

14. *Кристаллик Л.И.* // Молекулярная биология. 1973. Т. 7. № 6. С. 884—889.

15. *Кристаллик Л.И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 224 с.

16. *Крейзер И.В., Маршаков И.К., Зарцын И.Д. и др.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 3. С. 261—267.

17. *Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М. и др.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 1. С. 35—39.

18. *Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М., и др.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 28—30.

19. *Разыграев В.П., Баловнева Р.С., Пономарева Е.Ю. и др.* // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 1. С. 54—60.

20. *Разыграев В.П., Лебедева М.В., Писаренко Т.А.* // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 12. С. 1—8.

21. *Петрухина О.М.* Аналитическая химия. Химические методы анализа. М.: Химия, 1992. 400 с.

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

Зарцын Илья Давидович — д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 516860, e-mail: zamet@comch.ru

Fedjanin Dmitry O. — post graduate student of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; tel.: 8-950-779-54-98, e-mail: wsptsy@yandex.ru

Zartsyn Pliya D. — doctor of chemical sciences, professor of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; tel.: (4732) 516860, e-mail: zamet@comch.ru