

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2010 В. С. Абрамов¹, В. Л. Бусов², Л. А. Битюцкая³

¹ Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, ул. Р. Люксембург 72, 83114 Донецк, Украина

² Донбасская государственная машиностроительная академия, ул. Шкадинова 72, 84313 Краматорск, Украина

³ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 13.09.2010 г.

Аннотация. Рассмотрен процесс перемещения междоузельных ионов в галогенидах щелочных металлов под влиянием импульсных магнитных полей. Приведен анализ составляющих энергии активации перемещения таких дефектов. Показано, что наиболее вероятным механизмом образования междоузельных ионов и вакансий при воздействии импульсного магнитного поля является пластическая деформация на стадии двойного поперечного скольжения. Предложена модель перемещения точечных дефектов по междоузлиям при наличии импульсного магнитного поля. Проведена оценка пороговых значений энергии активации массопереноса по тетраэдрическим междоузлиям.

Ключевые слова: междоузельные ионы, импульсное магнитное поле, локальные нетепловые фононы, энергия активации массопереноса.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1—3], что междоузельные катионы в галогенидах щелочных металлов не наблюдаются экспериментально. Наблюдаемыми являются катионные, анионные вакансии и междоузельные анионы. Известно [2], что междоузельный ион в щелочно-галлоидных кристаллах в рамках квазимолекулярной гипотезы может образовать с ближайшими соседями так называемый ян-теллеровский комплекс или JT-молекулу. Совместное рассмотрение энергии электронных состояний и потенциальной энергии ионов комплекса приводит к изменению формы изоэнергетических поверхностей потенциальной энергии для этих состояний. В результате JT-молекула может иметь несколько энергетически эквивалентных конфигураций, а дефект может занять несколько потенциальных ям, обусловленных симметрией междоузлия. Здесь возникают переходы дефекта между конфигурациями, где применяют два модельных рассмотрения: предел медленного и быстрого вращений. В связи с этим в [4] приведена квантовая теория диффузии посредством «решеточно-активированного» процесса, где диффузия происходит из промежуточных минимумов потенциального рельефа в рамках квазимолекулярной гипотезы.

Известно также [5], что короткий когерентный импульс переменного электрического поля может распространяться через среду (диэлектрик) из двухуровневых атомов без потерь. Передний и задний фронты такого импульса выступают в роли доменных стенок сегнетоэлектрика, причем один из фронтов отдает энергию среде, а другой принимает ее обратно: импульс поля по существу является обратимой связью «поле — среда». Механизм распространения аналогичного импульса переменного магнитного поля [6] во многом схож с предыдущим, и описывается двойным синус-уравнением Гордона; передний и задний фронты такого импульса выступают в роли доменных стенок ферродиелектрика.

За последние более четверти века теоретические модели механизмов диффузии междоузельных катионов, анионов и вакансий в щелочно-галлоидных кристаллах NaCl, KCl в условиях плавных градиентов температур и механических напряжений практически не изменились [7, 8], где основное внимание уделено радиационно-термическому воздействию. В тоже время хорошо известно, что при ударном нагружении (механической ударной волны) металлов [9] имеет место недиффузионный аномальный массоперенос адсорбированных на по-

верхности атомов легирующего элемента через матрицу. Здесь в кристалле «...возникают сильно возбужденные состояния, электронная составляющая которых приводит к появлению дополнительных сил, сдвигающих ядра и сообщающих им дополнительную скорость, на несколько порядков превышающую скорость классической диффузии».

В настоящее время рассмотрение влияния магнитных полей на характер перемещения дефектов связано с рядом направлений исследований: оценкой роста плотности точечных и линейных дефектов при пластических деформациях, анализом параметров внутреннего трения [10], раскрытием механизма преодоления движущейся дислокацией магниточувствительных примесных центров или их комплексов [11] и т. д. В настоящей работе рассмотрены модель и механизмы перемещений междуузельных катионов и анионов в щелочно-галоидных кристаллах при воздействии импульсного магнитного поля.

МОДЕЛЬ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ОТСУТСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Рассмотрим структуру и значения энергии активации перемещений междуузельных катионов и анионов по цепочке тетраэдрических и гранецентрированных междуузелий при различных зарядовых модификациях точечного дефекта: $Z_d = 0, -1, +1$. Для построения модели произведем оценку устойчивости нахождения иона в тетраэдрических и гранецентрированных междуузелиях. Для этого воспользуемся выражением энергии связи иона в узле регулярной решетки [1]:

$$U_c = U_1 - U_2 = z \lambda \exp(-R/\rho) - \frac{\alpha q^2}{R}, \quad (1)$$

где U_1, U_2 — энергии взаимодействия данного иона, соответственно для пар ближайших соседей и для всех прочих пар; z — число ближайших соседей произвольного иона или координационное число; λ — числовой коэффициент, имеющий размерность энергии; α — постоянная Маделунга; R — расстояние от данного иона до ближайших соседей; ρ — размер области отталкивания. Из (1) следует, что $U_1 \sim z$. Согласно [1] энергия U_2 составляет 10% от энергии связи U_c . Отсюда глубина потенциальной ямы ΔU в узле KCl для заряженного иона приближенно составляет 7.26 eV, в тетраэдрическом междуузелии 9.68 eV, в гранецентрированном междуузелии 4.84 eV, и становится ясно, что

энергия тепловых фононов (при комнатной температуре энергия термического возбуждения $\sim 3/2 kT$ составляет 0.03 eV) не позволяет произвести быстрое перемещение по междуузелиям заряженных междуузельных катионов и анионов в потенциальном рельефе кристалла. Такое перемещение возможно при: 1) нулевой зарядовой модификации; 2) понижении симметрии системы ян-теллеровского комплекса с точечной на аксиальную. Если поместить катион, например, в тетраэдрическое междуузелие, то ближайшие анионы данной элементарной ячейки могут предоставлять свои электроны для образования ионной связи; если в междуузелии находится анион, то такой частицей будет его внешний электрон. В результате возникает возможность образования нескольких эквивалентных конфигураций в виде молекул A^+B^- , т. е. междуузельный ион и ионы противоположного знака в узлах ячейки образуют гантельные конфигурации с осью гантелей вдоль направлений плотной упаковки: $\langle 110 \rangle, \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ [5] (таких эквивалентных конфигураций 2 для гранецентрированного междуузелия, для тетраэдрического междуузелия — 4).

Рассмотрим отмеченный в [2] экспериментальный факт огромной разности порядка 1 eV между оптическим поглощением и испусканием, вызванной решеточной релаксацией. Такая релаксация после безызлучательного процесса может произойти в результате рождения от 10 до 100 тепловых продольных оптических фононов, что маловероятно согласно теории Хуанга-Риса [2], либо одного-двух нетепловых локальных фононов вблизи междуузельного иона. Теория неидеальной решетки [2] допускает превышение максимальной фононной частоты $\omega_{\max} \sim \frac{v}{a} \approx 10^{13}$ Hz (для NaCl, KCl $\omega_{\max} = (6.28 - 7.97) \cdot 10^{12}$ Hz)), где v — скорость распространения фононов ($\sim 10^3$ м/с), a — параметр решетки ($\sim 10^{-10}$ м) за счет увеличения локальной силовой постоянной $\Delta C_{\alpha\beta} > 0$. [14] Увеличение жесткости связи может быть вызвано хорошо известной асимметрией потенциальной ямы кривой межатомного взаимодействия: более крутой ее подъем в сторону меньших r при вклинивании внедренных ионов между равновесными положениями решетки и повышении ω_{\max} и энергии нетепловых локальных фононов до 0.1—1 eV. Здесь необходимо отметить, что длинноволновой фонон является квазичастичным эквивалентом возмущения [12], потенциал которого состоит из регулярной составляющей или макроэлектрического поля $\delta\bar{V}$

и флуктуационной составляющей в виде периодического микрополя $\delta\tilde{V}$ или деформационного потенциала w . Для локальных нетепловых фононов в области точечного дефекта макрополе, очевидно, равно нулю, а микрополе модулировано экспоненциальной огибающей $\exp(-r/\lambda_{p.d.})$, где $\lambda_{p.d.} \approx a$. Это микрополе, отражающее поле смещений ионов вокруг дефекта, не может активировать другую подсистему элементарных возбуждений, например, экситонную, т.к. обладает круговой поляризацией вследствие точечной симметрии дефекта.

Учтем влияние промежуточных минимумов эквивалентных конфигураций JT-молекулы, глубина потенциальных ям ΔU которых в модели несвободного ротатора [2] приближенно равна:

$$\Delta U \approx \frac{k\hbar^2}{2J} = \frac{k\hbar^2}{2M_{ion} \left(\frac{\Delta_w}{2} - r_0\right)^2}, \quad (2)$$

где J — момент инерции ротатора; k — безразмерный параметр ($k \approx 20$). Анализ показывает, что согласно (2) эта глубина изменяется от $1.6 \cdot 10^{-2}$ eV для катиона Na, $4.26 \cdot 10^{-2}$ eV для катиона K и для аниона Cl до $9.8 \cdot 10^{-2}$ eV. Полученные значения являются верхними границами энергий локальных фононов для соответствующих ионов в рамках модели несвободного ротатора.

Рассмотрим перемещение междуузельных катионов и анионов в общем виде в рамках существующих теорий без внешнего поля. Потенциал точечного дефекта в междуузлии V состоит из кристаллического потенциала V_{ic} , флуктуационной составляющей потенциала JT-молекулы V' и деформационного потенциала V_ε вблизи линейных (дислокаций) и плоских (границ блоков и свободной поверхности) дефектов:

$$V = V_{ic} + V' + V_\varepsilon. \quad (3)$$

Случайный потенциал V' определяется соотношением:

$$\langle \bar{V}' \rangle = 0, \quad (4)$$

где усреднение по пространству осуществляется в пределах сферы радиусом $r_d = 7 - 9a$, а по времени — в интервале времени жизни JT-молекулы. Понижение точечной симметрии JT-молекулы до аксиальной и перемещение дефекта по междуузлиям в отсутствие внешнего поля становится возможным только вблизи линейных и плоских дефектов, т.е. при $V_\varepsilon \neq 0$ и наличии градиента плотности точечных дефектов n .

Для получения условия ненаблюдаемости катионов и анионов в щелочно-галлоидных кристал-

лах воспользуемся описанием распределения точечных дефектов в упругих полях [13]:

$$n = \langle n \rangle - n_d = \langle n \rangle - n_\tau \rho \exp\left(\frac{\Omega_0 \sigma_{kk}}{3T}\right) = 0, \quad (5)$$

где $\langle n \rangle = n_0$ — средняя плотность точечных дефектов того или иного вида; n_d — плотность этих дефектов на дислокациях, границах блоков и свободной поверхности; n_τ — плотность таких дефектов либо на единицу длины дислокации, либо на единицу площади для границы; ρ — плотность дислокаций для линейных дефектов либо плотность границ для плоских дефектов; T — температура по Кельвину; $\Omega_0 \sim V_0$ — объем точечного дефекта, совпадающий по порядку величины с атомным объемом V_0 ; σ_{kk} — шпур или след тензора напряжений от линейного или плоского дефекта. Наличие заряженных ступенек атомных размеров в ядрах дислокаций и на свободной поверхности приводит к рекомбинации катионов и анионов, осевших на них в результате диффузионных потоков в нейтральные молекулы. Отсюда при условии:

$$\ln \frac{n_0}{n_\tau \rho} \leq \frac{\Omega_0 \sigma_{kk}}{3T} \quad (6)$$

невозможно экспериментально обнаружить катионы и анионы в ионном кристалле. Из неравенства (6) видно, что основными управляющими параметрами быстрой диффузии являются n_0 , плотности дислокаций, границ блоков и температура, а время релаксации τ_r зависит от величины пробного объема, определяющей временной интервал эксперимента $t_{10} = t_1 - t_0$, и соотношения плотностей точечных дефектов на дислокациях, границах и в объеме: $\tau_r = t_{10}(n_\tau \rho / n_0)$. При $n_0 > n_\tau \rho$ идет миграция точечных дефектов и уплотнение их атмосфер на ядрах линейных и плоских дефектов. При $n_0 < n_\tau \rho$ возникает поверхностная диффузия, которая может привести к миграции и зернограничному скольжению границ или диффузии вдоль линий дислокаций и появлению скоплений на дислокационных узлах. Здесь необходимо отметить, что влияние термических флуктуаций в системе без термических потоков носит случайный и не направленный характер, и суммарное перемещение внедренных ионов в этом случае в основном согласно (4) в среднем равно нулю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время существует ряд внешних воздействий, позволяющих изменять configura-

цию и концентрацию точечных дефектов: эффект ориентационного или направленного упорядочения (эффект Снука [14]), например, когда цепочки междоузельных атомов стремятся выстроиться вдоль оси растяжения; эффект восходящей диффузии в неоднородном поле напряжений (эффект Горского) [13, 15]; повышение концентрации вакансий и междоузельных ионов путем облучения быстрыми частицами (электронами и т.д.), рентгеновскими и гамма-лучами и т.д.

На первом этапе построения модели приложим к кристаллу постоянное электрическое поле E , приводящее к штарковскому взаимодействию:

$$V_E = eEx, \quad (7)$$

где V_E — потенциал взаимодействия; поле E действует вдоль оси X ; e — заряд электрона. Внутрикристаллическое поле порядка 10^7 В/м может расщепить электронные уровни JT-молекул на ряд подуровней, отстоящих на ΔE порядка сотых долей эВ [2, 16], тем самым понизить симметрию дефекта в междоузлии и вызвать дипольный момент перехода. При постоянной напряженности магнитного поля \mathbf{H} имеет место зеемановское взаимодействие этого поля с орбитальным (\mathbf{L}) и спиновым (\mathbf{S}) моментами междоузельного иона:

$$\hat{H}_z = \beta \mathbf{H}(\gamma \mathbf{L} + 2 \mathbf{S}), \quad (8)$$

которое дает расщепление порядка 10^{-4} эВ. Согласно (7) и вышеописанных глубин потенциальных ям в узлах и междоузлиях для образования ион-вакансионной пары необходимо поле E в интервале значений $3.82—8.07 \cdot 10^{10}$ В/м т.е. полей электрического пробоя, причем наименьшее значение требуется для перехода по цепочке границентрированных междоузлий.

На втором этапе воспользуемся постановкой эксперимента при магнитной обработке образцов из KCl для изменения плотности линейных и точечных дефектов перед плавлением [17], где образцы, полученные путем двойной перекристаллизации, подвергались воздействию импульсов магнитного поля длительностью $\tau_{im} = 10^{-5}—10^{-6}$ с и амплитудой $0,08—1$ Т, с частотой следования 50 Нз в течение 30 с. Найдем электрическую составляющую импульса магнитного поля, использованного в эксперименте. С помощью уравнения Максвелла

(закон Фарадея) $rot \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ (\mathbf{B} — магнитная индукция [Т]), соотношения в системе СИ $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, (μ_0 — магнитная постоянная $1.256 \cdot 10^{-6}$ [Н/м], скорости распространения импульса магнитного

поля в каменной соли $v = c/n$, n — показатель преломления света в материале 1.54 [18], c — скорость света в вакууме, произведем оценку амплитуд переменного в магнитном импульсе электрического поля $E_a = cB_a$ при $B_a = 0.08—1$ Т ($H_a = (0.637—7.960) \cdot 10^5$ А/м), получим значения электрического поля E_a порядка $10^7—10^8$ В/м, которые согласно (7) обеспечат энергию дефекта $\varepsilon_{p.d.}$ в интервале $0.01—0.3$ эВ. Здесь при наложении $E_a \geq 10^7$ В/м вдоль одной из диагоналей либо грани элементарного куба ячейки, либо всей ячейки возникает индуцированный дипольный момент P_{dp} , т.е. число эквивалентных конфигураций JT-молекулы для границентрированного междоузлия снижается до одного, а для тетраэдрического — до одного-двух. Границентрированное междоузлие является устойчивым в плоскости грани куба и неустойчивым вдоль линии, перпендикулярной к этой грани, при этом внедренный ион переходит в более устойчивое тетраэдрическое междоузлие, где и возникает локальное нетепловое колебание с энергией $\varepsilon_{ph} = 0.07—0.11$ эВ и эквивалентным внутрикристаллическим полем $E_{eqv} = (1.5—2) \cdot 10^{10}$ В/м.

Опыт показывает [7, 8], что запрещенная зона E_g щелочно-галогидных кристаллов (например, для NaCl: $E_g = 8.6$ эВ) содержит верхнюю экситонную полосу (длина волны $\lambda_{ex} = 100—128$ нм, нижний край полосы 5.9 эВ) и ряд нижних собственных (F — центры окраски: 465—624 нм, 1.1—1.5 эВ соответственно) и примесных отщепленных уровней как выше середины запрещенной зоны (электронные центры), так и ниже ее (дырочные центры). Спектр поглощения состоит из высокой экситонной линии и фоновой крыла с отдельными линиями дефектов. Отсюда ясно, что в данном случае возбуждение экситонов в верхней полосе не имеет места; возможно возбуждение собственных уровней центров окраски, JT-молекул. Для последних имеет место воздействие микрополя локального фона, созданного импульсным магнитным полем.

Рассмотрим схему одного из возможных механизмов массопереноса, где внедренный катион под влиянием переменного в магнитном импульсе электрического поля E_a в направлении близком к $\langle 111 \rangle$, образует JT-молекулу A^+B^- , энергия образования которой по существу совпадает с энергией активации массопереноса U_{ac} . Эта энергия состоит из энергии локального нетеплового фона $\varepsilon_{l.ph.} = \hbar \omega_{l.ph.}^{(0)}$ и суммарной работы A_{Σ} , включающей работу поля E_a последовательно на всех этапах по перемещению катиона из одного междоузлия в соседнее: 1) работу $A_{g.m.} \approx eE_a u \approx 10^{-4}—10^{-6}$ эВ; в ре-

зультате степень ионной связи катиона и аниона повышается до образования молекулы A^+B^- и рождения локального фонона микрополе E_{eqv} , которого в конце времени его жизни «раздвигает» молекулу до r_0 , т. е. перемещает узельный анион в направлении соседнего междузлия, при этом это микрополе одновременно «подтягивает» сам междузельный катион; здесь внутрикристаллическое поле E_{eqv} порядка 10^{10} V/m может образовать вакансию узельного иона т.к. энергия вакансии в 6 раз меньше энергии междузельного иона [19] или энергии образования ион-вакансионной пары; 2) работу $A_{rot.m.}$, где образовавшаяся узельная анионная вакансия является неустойчивым состоянием (потенциальным «горбом») для внедренного катиона. В этом случае даже незначительное несовпадение направления переменного в магнитном импульсе электрического поля и линии, соединяющей два соседних тетраэдрических междузлия, приводит к появлению момента электростатических сил, который поворачивает молекулу на 180° , т. е. приводит к обмену местами составляющих молекулу ионов. Работа момента сил $A_{rot.m.}$ может составлять для вышеуказанного диапазона значений переменного в магнитном импульсе электрического поля $\approx (0.1—1) eE_a \approx 10^{-4}—10^{-2}$ eV; затем узельный анион «сваливается» в родной узел, а внедренный катион — в более устойчивое соседнее тетраэдрическое междузлие и т.д. Анализ показывает, что значение A_Σ лежит в пределах $(0.05—0.1) \varepsilon_{l.ph.}$. В случае внедренного аниона в тетраэдрическом междузлии NaCl необходимо учитывать упругую энергию U_{el} :

$$U_{el} = \frac{C}{2} [\Delta_w - 2r_0(C\Gamma)]^2, \quad (9)$$

где C — жесткость связи JT-молекулы; Δ_w — верхняя граница поперечника междузлия; $r_0(C\Gamma)$ — радиус аниона. Для аниона в NaCl в тетраэдрическом междузлии: $U_{el} = 5.88 \cdot 10^{-3}$ eV. Здесь вышеописанный механизм массопереноса сохраняется и для внедренного катиона. Отсюда выражение пороговой энергии массопереноса U_{ac} по тетраэдрическим междузлиям можно представить в виде:

$$U_{ac} = A_{g.m.} + \Xi + A_{rot.m.} + U_{el}, \quad (10)$$

где $\Xi = \varepsilon_{l.ph.}$ — релаксационная (диссипативная) составляющая и закон дисперсии локальных фононов $\omega_{l.ph.}(\mathbf{q})$ имеет комплексный характер [20] типа:

$$\omega_{l.ph.} = iD_{p.d.} \sum_{k=1}^n c_k \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{0k}), \quad (11)$$

где \mathbf{q}_{0k} — волновой вектор обратной решетки кристалла, значение которого изменяется от $2\pi/a$ до

$2\pi/r_d$ без учета поля смещений ионов вокруг междузельного иона; $D_{p.d.}$ — коэффициент диффузии по междузлиям данного иона; c_k — весовой коэффициент для вектора \mathbf{q}_{0k} . Согласно закону Фика $D_{p.d.}$ можно представить в виде [1]:

$$D_{p.d.} = \omega_{l.ph.}^{(0)} a^2 \exp(-U_{ac} / kT), \quad (14)$$

где $\omega_{l.ph.}^{(0)}$ — собственная частота колебаний в JT-молекуле-гантели типа A^+B^- [Hz]. Отметим, что: 1) релаксационная составляющая приближенно может быть выражена как произведение вариаций жесткости связи JT-молекулы δC и локальных фононных смещений $\xi_{l.ph.}$, т. е.

$$\Xi \approx \delta C (\delta \xi_{l.ph.})^2 \quad (15)$$

закон дисперсии (11) отражает характерные особенности спектральной линии поглощения для данного точечного дефекта [21].

Анализ показывает, что согласно (9), (10) $U_{ac} \approx (2.57—3.57) kT$.

Кроме того, приложенное в эксперименте импульсное магнитное поле согласно (7) не может образовать ион-вакансионные пары («катион-вакансия», «анион-вакансия») в объеме кристалла, а значит изменить начальную плотность точечных дефектов, т. к. для этого необходимо поле E_a на два порядка больше: 10^{10} V/m. Возможным и наиболее вероятным механизмом образования точечных дефектов является процесс пластической деформации на стадии двойного поперечного скольжения [22—24], где имеет место размножение дислокаций, и перегибы (kink) дислокаций создают шлейфы из вакансий или междузельных ионов. Возникновение пластической деформации под действием постоянного электрического поля порядка 10^5 V/m экспериментально подтверждено в ряде работ [25, 26]. Если силу, действующую на единицу длины дислокационной линии кристалла F_i^{sc} , записать в виде произведения предела текучести τ_T на вектор Бюргерса b $\tau_T = 50—65$ Г/мм² [22]; $\tau_T = 125$ Г/мм² [26], $b_{KCl} = 1.27 \cdot 10^{-10}$ м [22]) и приравнять кулоновской силе $E \frac{e}{2a}$, то можно произвести оценку поля, при котором начинается пластическая деформация: $1—2.5 \cdot 10^5$ V/m, что не противоречит известным экспериментальным данным. Применяемое в эксперименте [17] значение поля E_a заведомо приведет к стадии двойного поперечного скольжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наиболее вероятным механизмом образования междузельных ионов и вакансий при воздей-

ствии импульсного магнитного поля является пластическая деформация на стадии двойного поперечного скольжения.

2. Предложена следующая схема механизма массопереноса междуузельных ионов в щелочно-галоидных кристаллах под влиянием импульсного магнитного поля: 1) снижение симметрии точечного дефекта до аксиальной симметрии путем образования выделенной конфигурации ян-теллеровского комплекса при наложении постоянного или переменного в магнитном импульсе электрического поля; 2) рождение локального нетеплового (когерентного) продольного оптического фона; 3) «выталкивание» полем E_{eqv} самой JT-молекулы узлового иона в пространство соседней ячейки до тех пор, пока расстояние между катионом и анионом не совпадет с равновесным r_0 ; 4) вследствие неустойчивости нового состояния JT-молекулы обмен местами катиона и аниона; 5) «сваливание» всей JT-молекулы в соседнюю ячейку в направлении переменного в магнитном импульсе электрического поля до тех пор, пока междуузельный ион не перейдет в соседнее тетраэдрическое междуузельное, а узловой не возвратится в «родной» узел; и процесс повторяется снова. Такая схема механизма массопереноса междуузельных ионов возможна при переменных в магнитном импульсе электрических полях $E_a = 10^7$ — 10^9 V/m.

3. Принципиальным отличием массопереноса внедренных ионов по междуузлиям щелочно-галоидных кристаллов под влиянием импульсного магнитного поля является перемещение этих ионов только в потенциальном рельефе локальных нетепловых фононов, созданных этим полем. Значение энергии активации перемещения данного междуузельного иона по междуузлиям в основном определяется релаксационной или диссипативной составляющей, и поэтому закон дисперсии локальных нетепловых фононов имеет комплексный характер, формирующий спектральную линию поглощения для этого иона, причем частота локального фонона $\omega_{l.ph.}^{(0)} = \tau_{l.ph.}^{-1}$ по существу является релаксационной частотой или показателем Ляпунова, а время жизни фонона $\tau_{l.ph.}$ — временем релаксации процесса перемещения иона из данного в соседние междуузлия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
2. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. Электронная структура точечных дефектов в диэлектриках и полупроводниках. 1978. Т. 1. М.: Мир, 570 с.
3. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. Сравнение теории с экспериментом. 1978. Т. 2. М.: Мир, 357 с.
4. Flynn C. P., Stoneham A. M. // Phys. Rev. 1970. V. B1. P. 3960.
5. Аллен Л., Эберли Дж. Оптический резонанс и двухуровневые атомы. М.: Мир, 1978. 222 с.
6. Абрамов В. С. Распространение короткого импульса переменного поперечного магнитного поля внутри ферродизэлектрика // Материалы и реактивы для современной техники / М.: Изд-во НИИТХЭМ, 1987. С. 70.
7. Кац М. Л. Люминисценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочно-галоидных соединений. Изд-во Саратовского университета, 1960. 280 с.
8. Кочубей В. И. Формирование и свойства центров люминисценции в щелочно-галоидных кристаллах. М.: Физматлит, 2006. 188 с.
9. Егорушкин В. Е., Панин В. Е., Савушкин Е. В., Хон Ю. А. // Изв. Вузов. Физика. 1987. № 1. С. 9.
10. Белозерова Э. П., Красников В. Л., Светашов А. А. Влияние магнитного поля на внутреннее трение и размножение дислокаций в щелочно-галоидных кристаллах / докл. на 6-й междунар. конф. Действие электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов. Воронеж, 2006.
11. Головин Ю. И. // ФТТ. 2004. Т. 48. № 5. С. 769.
12. Гантмахер В. Ф., Левинсон И. Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1984. 350 с.
13. Косевич А. М. Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1981. 327 с.
14. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969. 330 с.
15. Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С. и др. Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. 496 с.
16. Физический энциклопедический словарь // Гл. ред. Прохоров А. М. / М.: Изд-во Советская Энциклопедия, 1984. 944 с.
17. Битюцкая Л. А., Машкина Е. С., Бутузов И. Ю. // Журн. физ. Химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2132.
18. Кузьмичев В. Е. Законы и формулы физики (Справ-к). Киев: Наукова думка, 1989. С. 418.
19. Миркин Л. И. Физические основы прочности и пластичности. М.: Изд-во МГУ, 1968.
20. Бусов В. Л. // Физ. Мезомех. 2009. Т. 12. № 6. С. 17.
21. Пригожин И., Стенгерс И. Время. Хаос. Квант. К решению парадокса времени. М.: Изд-во КомКнига, 2005. С. 125.
22. Смирнов Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 235 с.
23. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974. 496 с.
24. Зув Л. Б., Громов В. Е., Нарожный А. Н. Влияние электрического поля на подвижность дислокаций в кристаллах NaCl, определяемую по релаксации напря-

жений и прямыми методами // Динамика дислокаций / Киев: Наукова думка, 1975. С. 76.

25. Белозерова Э. П. Движение дислокаций в щелочно-галлоидных кристаллах // Динамика дислокаций / Киев: Наукова думка, 1975. С. 218.

26. Бойко Ю. Ф., Лубинец С. В., Остапчук Е. И. О структуре и динамике дислокационных ансамблей, возникающих вблизи концентраторов в кристаллах KCl // Динамика дислокаций / Киев: Наукова думка, 1975. С. 145.

Абрамов Валерий Сергеевич — д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Донецкий физико-технический институт; тел.: (0626) 3110570, e-mail: dima_busov@mail.ru

Бусов Владимир Львович — доцент, машиностроительная академия; тел. (0626) 481344, e-mail: dima_busov@mail.ru

Битюцкая Лариса Александровна — доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, физический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Abramov Valery S. — PhD, senior researcher, Donetsk Physico-Technical Institute; tel.: (0626) 3110570, e-mail: dima_busov@mail.ru

Busov Vladimir L. — assistant professor, Engineering Academy; tel.: (0626) 481344, e-mail: dima_busov@mail.ru

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

МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ СОСТАРЕННЫХ АНОДНЫХ ПРОВОЛОЧЕК ГАЗОРАЗРЯДНОГО ДЕТЕКТОРА

© 2010 Д. А. Аксёнов¹, В. М. Вахтель², Г. Е. Гаврилов¹, Ю. И. Дикарев², А. Г. Крившич¹,
Д. А. Майсузенко¹, А. А. Фетисов¹

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова РАН, Орлова роща, Гатчина, Россия

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

Поступила в редакцию: 02.10.2010 г.

Аннотация. В работе представлен метод восстановления состаренных анодных проволочек в пропорциональном счетчике путем их тренировки в тлеющем разряде газовой смеси $80\% \text{CF}_4 + 20\% \text{CO}_2$. В качестве объекта для восстановления использованы пропорциональные счетчики типа straw с рабочей газовой смесью $60\% \text{Ar} + 30\% \text{CO}_2 + 10\% \text{CF}_4$. Особое внимание в работе уделено механизму старения детекторов. Как показали исследования, типичным результатом старения для данной рабочей смеси является распухание анодных проволочек из позолоченного вольфрама в зоне облучения. В результате на их поверхности появляются окислы вольфрама WO_x . Тренировкой деградировавших детекторов в тлеющем разряде удалось полностью восстановить газовое усиление в поврежденной зоне анодной проволочки. Исследование восстановленной проволочки на сканирующем электронном микроскопе и рентгенофлуоресцентный анализ подтвердили очистку поверхности от соединений WO_x , образовавшихся при распухании. Обсуждается возможное применение данного метода для газоразрядных детекторов.

Ключевые слова: газовый разряд, эффект старения, распухание анодной проволочки, восстановление газоразрядных детекторов, травление в газовом разряде, CF_4/CO_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Согласно результатам исследований процессов старения в газоразрядных детекторах, проведенных в последние годы при подготовке экспериментов на Большом Адронном Коллайдере, процесс деградации этих приборов имеет общую закономерность. Старение газоразрядных детекторов, работающих с использованием типичных на сегодня газовых смесей $\text{Xe}/\text{Ar}/\text{CO}_2/\text{CF}_4$ [1, 2], наиболее часто происходит из-за образования кремниевых осадков на электродах, что приводит к падению амплитуды сигнала и росту темнового тока. Источником кремния в рабочем объеме обычно являются пары насыщения конструкционных материалов и уплотнений в системе газового снабжения [3, 4]. Реже на электродах детекторов встречаются углеродные образования, которые связаны с примесями в рабочей газовой смеси или просто с пылью внутри детектора [5, 6]. Как правило, это приводит к достаточно быстрому старению, которое наступает при накопленных дозах на единицу длины проволочки менее 1.0 Кл/см [7, 8].

Для детекторов, где вопрос чистоты рабочей газовой смеси удалось решить, характерна иная мода старения — распухание анодной проволочки из-за окисления вольфрама — материала, из которого изготовлена анодная проволочка [8—10]. Причиной этого процесса является проникновение радикалов кислорода, образующихся в газоразрядной плазме, под золотое покрытие проволочки. В результате из-за последующего процесса окисления вольфрама происходит растрескивание поверхности проволочки, и на ней появляются наплывы, состоящие из окислов вольфрама. Диаметр проволочки увеличивается, что в итоге приводит к падению амплитуды и росту темнового тока. Развитие этой моды старения в детекторе обычно начинается при дозах порядка 1.0 Кл/см и выше.

Очевидно, что для восстановления рабочих характеристик состаренного газоразрядного детектора необходимо удалить с поверхности анодных проволочек кремниевые, вольфрамовые или углеродные образования.

Впервые осадки, состоящие из кремниевых и углеродных соединений, удалось удалить с поверх-

ности анодной проволоочки путем тренировки детектора в разряде газовой смеси 80% CF_4 + 20% iC_4H_{10} [11, 12]. Тренировка и облучение радиоактивным источником поврежденной области обеспечили удаление кремниевых осадков с анода за счет образования летучих соединений SiF_4 . В этих работах авторами использовались химические модели травления в газоразрядной плазме, применяемые в технологии производства микросхем. В микроэлектронике для травления широко используется тлеющий галогенный разряд при давлении менее 1 атм и напряженности электрического поля до нескольких десятков киловольт на сантиметр. Однако известно, что химические модели, описывающие процессы травления в газоразрядной плазме низкого давления, применимы и для процессов, происходящих в газовом разряде при атмосферном давлении [13, 14]. Обычно для травления кремния и вольфрама широко используется тлеющий разряд газовой смеси CF_4/O_2 [15—17]. Химическая модель процесса травления в CF_4/O_2 подробно разработана и хорошо описывает экспериментальные данные. Основные реакции образования химически активных частиц F^* , O^* , CF_3^* происходят в плазме тлеющего разряда при энергии электронов порядка 5–6 эВ. Однако эта смесь не вполне пригодна для восстановления состаренных детекторов.

В газоразрядных детекторах для катодов обычно используются материалы, хорошо взаимодействующие с радикалами кислорода O^* — бронза, алюминий, углерод. В результате такого взаимодействия в тлеющем разряде катодный электрод может быть сильно поврежден, и поэтому в газовой смеси, предназначенной для восстановления детекторов, кислород лучше заменить углекислым газом [18].

Целью данной работы является исследование возможности применения газовой смеси 80% CF_4 + 20% CO_2 для восстановления анодных проволоочек, состарившихся в результате распухания. Однако, химия травления W и его окислов WO_x в тлеющем разряде аналогична травлению Si, SiO_x и также приводит к образованию летучих соединений, удаляемых потоком газа, поэтому использование этой газовой смеси для восстановления детекторов может быть достаточно широким [18].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРА СТАРЕНИЯ СТАРЕНИЕ STRAW

Для исследования методики восстановления в качестве детектора использовался пропорциональный счетчик из полиамидной пленки, аналогичный

счетчикам, установленным в детекторе переходного излучения эксперимента ATLAS на Большом Адронном Коллайдере. Катод детектора выполнен из полиамидной (каптоновой) пленки с углеродным напылением толщиной 72 мкм. Анодная проволоочка изготовлена из позолоченного вольфрама и имеет диаметр 50 мкм. Такой пропорциональный счетчик (далее по тексту будет использоваться его рабочее название — straw), согласно результатам многолетних ресурсных исследований, обладает минимальным выделением паров материалов конструкции в рабочую газовую смесь [8, 19]. Используемые в наших исследованиях straw имели диаметр 4 мм и длину 32 см.

В ходе старения через straw продувалась рабочая газовая смесь 60% Ar + 30% CO_2 + 10% CF_4 со скоростью продува 0.5 см³/мин. Для исключения попадания в рабочий объем straw паров воды из воздуха пара детекторов помещалась внутрь герметичного модуля, в котором они обдувались снаружи аргоном. Одновременное облучение straw осуществлялось при помощи трех β -источников ^{90}Sr , помещенных в один контейнер. Эти источники создавали равномерную зону облучения протяженностью 34 мм. Интенсивность “засветки” электронами, приходящаяся на straw, составляла $\bar{R} = 1.5 \times 10^7$ Гц. Максимальная энергия электронов источника ^{90}Sr — $E_\beta = 2.28$ МэВ.

Процедура старения straw выполнялась при коэффициенте газового усиления (КГУ), равном $5 \cdot 10^4$, и плотности тока 0.97 $\mu\text{A}/\text{cm}$. Изменение рабочих характеристик детектора регулярно контролировалось после набора дозы 0.13 Кл/см. Для этого производилось измерение темного тока и КГУ. Величина КГУ оценивалась по положению пика амплитудного спектра поглощения в аргоне γ -квантов ($E_\gamma = 5.9$ кэВ) от источника ^{55}Fe , коллимированного до 2 мм. Прозрачность стенок детектора straw для γ -квантов позволяла наблюдать динамику процесса старения по всей длине по мере увеличения накопленной дозы.

Поскольку амплитуда сигнала при открытой системе продува зависит от давления и температуры, то мониторингирование амплитуды велось также на идентичном необлучаемом контрольном модуле. Сравнение амплитуд сигналов со straw исследуемого и контрольного модулей позволило исключить влияние окружающей среды на данные о старении.

Результаты измерений, демонстрирующие динамику изменения, вдоль длины анодной проволоочки приведены на рис. 1а. По оси ординат

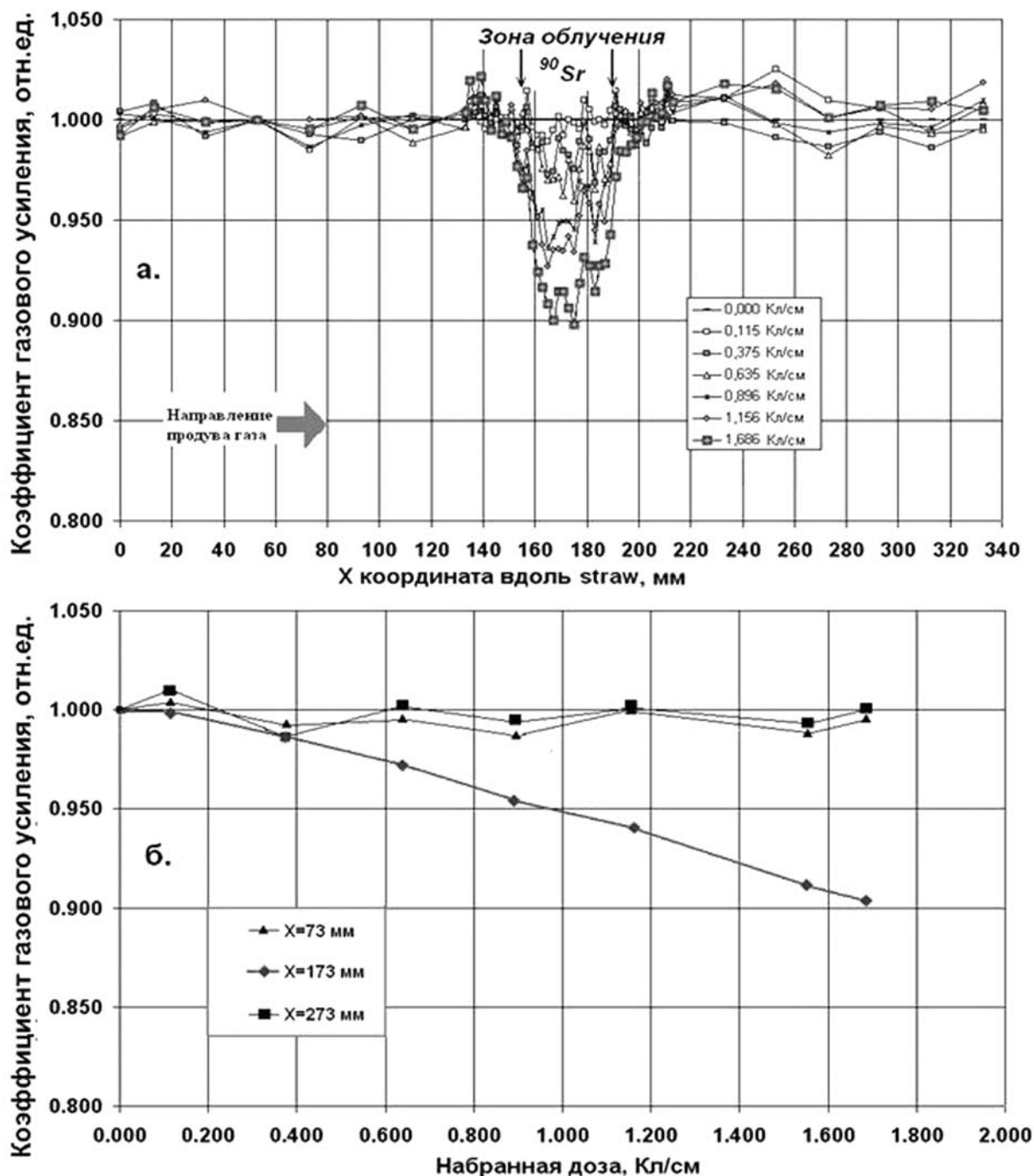


Рис. 1. Динамика падения КГУ в газовой смеси 60%Ar+30%CO₂+10%CF₄ в зависимости от набранной дозы: а — распределение КГУ вдоль длины straw для различных накопленных доз; б — зависимость КГУ от накопленной дозы в точках, имеющих координаты по направлению продува газа: X=73 мм — до зоны облучения; X=173 мм — в центре зоны облучения; X=273 мм — после зоны облучения

отложены координаты положения источника ^{55}Fe , измеренные автоматической системой перемещения. Центр зоны облучения на рис. 1а имеет координату 173 мм. Шаг сканирования на удалении 40 мм от центра равен 2 мм, а за пределами этой зоны 20 мм. На рисунке хорошо видно, что с на-

бором дозы в области облучения происходит заметное падение КГУ. На рис. 1б показана зависимость КГУ в straw от накопленной дозы. Величина КГУ в центре зоны облучения определялась как среднее по пяти соседним точкам измерения. Уменьшение КГУ, вызванное старением, начина-

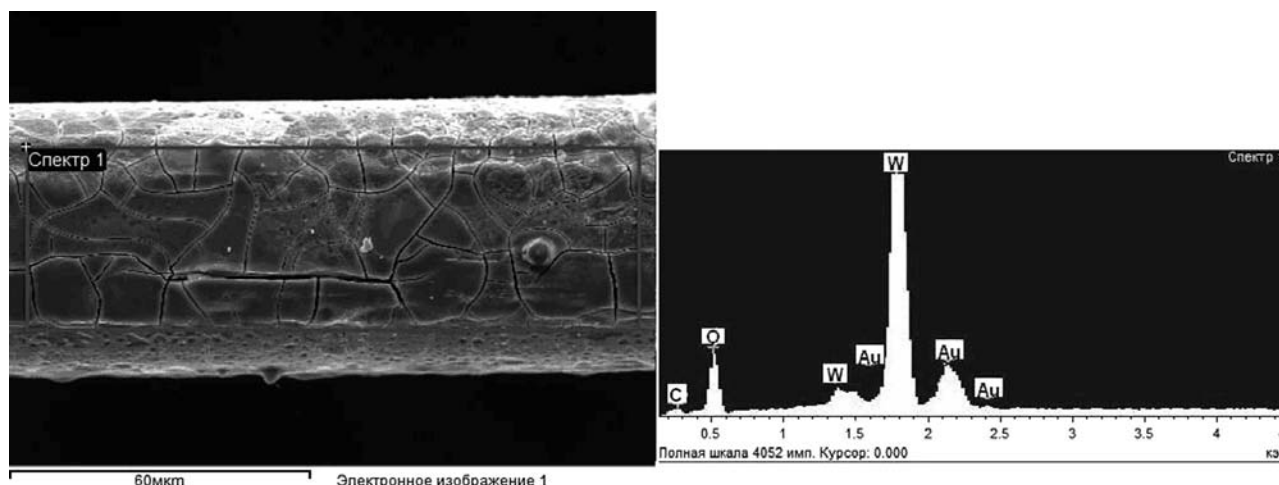


Рис. 2. Слева SEM снимок поверхности анодной проволочки с зоной, выделенной для ХЕМ анализа. Справа ХЕМ спектр поверхности анодной проволочки

ется с дозы порядка $Q \approx 0.4$ Кл/см и достигает 10% при $Q = 1.686$ Кл/см. В необлучаемых частях straw с координатами $X = 73$ мм и $X = 273$ мм, удаленных от центра на 100 мм, падения КГУ не происходит. Это обусловлено тем, что старение в straw вызвано электрохимическими процессами, происходящими только в области развития газоразрядных лавин, то есть в зоне облучения.

SEM/ХЕМ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СОСТАРЕННОЙ ПРОВОЛОЧКИ

Анализ характера старения поверхности анодной проволочки проводился при помощи сканирующего электронного микроскопа SEM (Scanning Electron Microscopy) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии ХЕМ (X-ray Emission Measurement). На рис. 2 приведены SEM снимок поверхности проволочки в зоне облучения и соответствующий ХЕМ спектр, сделанный в выделенной области (спектр 1). На поверхности проволочки обнаружены Au, W, O, C. Присутствие этих химических элементов на поверхности проволочки хорошо подтверждает начальное предположение, что причиной старения straw стало распухание анода, а деградация его поверхности связана с появлением наплывов из окислов вольфрама через микротрещины в золотом покрытии [10]. Измерение диаметра анода показало его увеличение на 2 мкм, что объясняет падение амплитуды сигналов при мониторинговании в ходе измерений.

Таким образом, для восстановления рабочих характеристик состаренной straw необходимо удалить образования на проволочке, состоящие из окислов вольфрама, и тем самым восстановить ее

диаметр до первоначального значения. Для выполнения этой задачи было решено использовать тлеющий разряд галогеносодержащего газа. При этом приложенное напряжение в straw инвертировалось, и проволочка становилась катодом — эмиттером электронов. Необходимо заметить, что именно вольфрам и углерод, находящиеся на поверхности проволочки, являются широко распространенным материалом для автоэммиттеров электронов в сильных электрических полях с напряженностью 10^7 В/см. Поэтому остроконечные образования с размерами менее одного микрона, возникшие на поверхности 50-микронной проволочки в результате старения, уже при напряженности поля на ней на уровне $1.5 \cdot 10^5$ В/см могут стать источниками автоэмиссии электронов, стимулирующими развитие тлеющего разряда [20, 21].

ВОССТАНОВЛЕНИЕ STRAW В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

ГАЗОВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНОДНЫХ ПРОВОЛОЧЕК

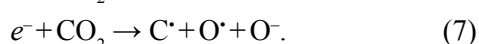
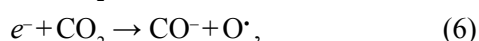
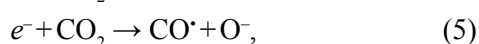
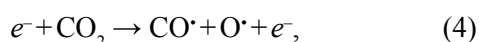
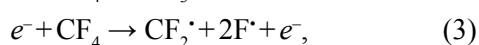
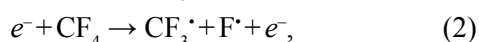
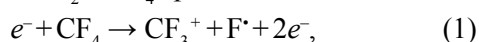
Процесс травления образца в тлеющем разряде состоит из следующих стадий:

- образование химически активных частиц — в первую очередь атомов галогенов, кислорода и галогеносодержащих радикалов в плазме;
- адсорбция радикалов на поверхности материала, химическая реакция с поверхностными атомами с образованием стабильных летучих галогенидов;
- десорбция образовавшихся летучих продуктов и радикалов с поверхности материала за счет радиационной стимуляции.

Любая из приведенных стадий является определяющей для скорости травления.

Для восстановления анодных проволочек была выбрана смесь 80 % CF₄ + 20 % CO₂. Процентное соотношение компонент в смеси выбрано на основе результатов работы [11], в которой было показано, что наиболее эффективное для травления соотношение атомов фтора и углерода находится в диапазоне 0.8 < F/C < 4.0. В выбранной газовой смеси это отношение составляет F/C=3.2.

Основные реакции ударной электронной диссоциации для CO₂ и CF₄ приведены ниже:



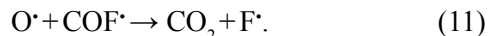
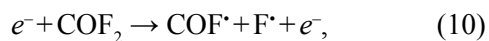
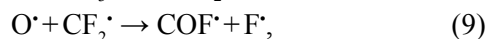
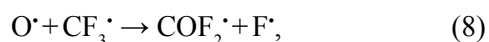
Основные каналы диссоциативной ионизации CF₄ (1) дают малый вклад в процесс травления, поскольку реализуются при энергиях электронов выше порога $E_{\text{пор}} = 16$ эВ, а максимумы сечений реакций ионизации достигаются при 70 эВ [20]. В свою очередь, диссоциация молекул с образованием нейтральных частиц — радикалов (2), (3) — происходит при энергии электронов в диапазоне 3÷6 эВ [21].

При столкновениях электронов с молекулами CO₂ порог сечения диссоциативной ионизации начинается с энергии $E_{\text{пор}} = 13.8$ эВ. Поэтому образование ионов CO₂⁺, CO⁺, O⁺, C⁺ происходит преимущественно за счет высокоэнергетичных электронов, находящихся на краю энергетического распределения. Как и в случае с CF₄, образование радикалов O[·], CO[·] происходит за счет реакций диссоциации (4—7), большинство из которых протекают при энергии электронов порядка $E_{el} \sim 5 \div 6$ эВ [21].

Учитывая, что реакции диссоциации происходят при меньшей энергии, чем ионизация, количество радикалов в разряде значительно превышает число ионов. Радикалы, образовавшиеся вблизи проволочки, легко поляризуются и, пристав к поверхности, вступают во взаимодействие с соединениями вольфрама.

Присутствие радикалов кислорода, образующихся при диссоциации CO₂ вблизи анодной проволочки, увеличивает скорость травления вольфра-

мовых образований за счет повышения концентрации радикалов фтора. Это происходит благодаря тому, что кислород способствует образованию радикалов COF_x[·] (8, 9), которые быстро диссоциируют в столкновениях с окружающими их электронами и атомами (10, 11):



В то же время у стенок straw концентрация радикалов кислорода незначительна. Поскольку, имея большую химическую активность и, образуясь, в основном, вблизи проволочки, эти радикалы не доходят до стенок straw.

ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД В STRAW

Восстановление straw происходит в тлеющем разряде, при котором, благодаря травлению активными химическими радикалами, с поверхности проволочки удаляются образования, вызванные старением.

Для поджигания разряда и его поддержания в зоне повреждения проволочки использовался источник γ -квантов ⁵⁵Fe. Интегральная загрузка straw от γ -источника в зоне облучения составила 3.6 кГц. Ионизирующее облучение от ⁵⁵Fe приводит к образованию ионов и радикалов во всем рабочем объеме straw и разрушает химические связи соединений вольфрама на проволочке. Другим важным фактором для травления является то, что γ -кванты с энергией $E_\gamma = 5.9$ кэВ обеспечивают радиационную десорбцию молекул и радикалов, абсорбированных на поверхности проволочки. В тлеющем разряде газовой смеси на основе CF₄ для эффективного удаления соединений вольфрама с поверхности необходимо обеспечить десорбцию радикалов CF₃[·] и фторидов WF₅, WF₄, которые способны быстро покрывать всю рабочую зону и останавливать химические реакции [20].

Интенсивное образование радикалов F[·], O[·], CO[·], CF₃[·] и ионов O⁺, CF₃⁺, CF₂⁺, CO⁺ происходит в катодном слое вблизи проволочки. В сильно неоднородном поле straw катодный слой тлеющего разряда сосредоточен вблизи поверхности проволочки, на которую подано отрицательное напряжение. Как уже упоминалось выше, на остриях образований на проволочке напряженность электрического поля может достигать значений 10⁷ В/см и выше, поэтому, прежде всего, здесь происходит поджигание тлеющего разряда за счет

электронов автоэмиссии. При инвертированном напряжении электроны, вылетающие с поверхности с энергией $E_{el} \approx 1$ эВ, способны уже на нескольких длинах свободного пробега от катода приобретать в электрическом поле $E \approx 200 \div 300$ кВ/см энергию до 20 эВ. Поэтому реакции ионизации и диссоциации с образованием химически активных частиц в катодном слое происходят на расстоянии в несколько длин свободного пробега электронов [21—23].

Бомбардировка поверхности положительными ионами, облако которых окружает проволочку, играет существенную роль в ускорении процесса травления. Концентрируясь вблизи поверхности проволочки, в катодном слое, эти ионы находятся на уровне тепловой энергии. Однако на последней длине пробега в сильном электрическом поле они могут разогнаться и бомбардировать соединения WO_x на поверхности проволочки. Энергию, которую приобретает CF_3^+ вблизи проволочки, можно оценить при помощи формулы из работы [21]. Для упрощения при расчете рассматривалось движение ионов CF_3^+ только в CF_4 .

$$\bar{\varepsilon}_i \approx \frac{(M_{CF_4} + M_{CF_3})}{2M_{CF_4} \sqrt{M_{CF_3}}} e^- El \quad (12)$$

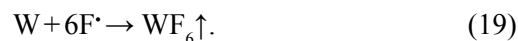
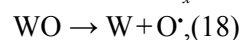
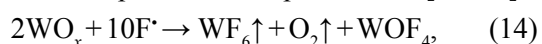
l — длина свободного пробега иона, равная

$$l = \frac{1}{\sqrt{2N\pi} \cdot d_{CF_3}^2}; \quad (13)$$

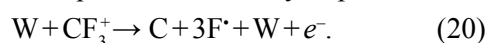
где $M_{CF_4} = 1.46 \times 10^{-22}$ г; $M_{CF_3} = 1.15 \times 10^{-22}$ г — массы молекул; $e^- = 1.60 \times 10^{-19}$ Кл — заряд электрона; $d_{CF_3^+} = 2.64 \times 10^{-12}$ см — размер иона CF_3^+ ; $N = 2.685 \times 10^{19}$ 1/см³ — число Лосмидта. Согласно (13), энергия ионов CF_3^+ , набираемая на последней длине свободного пробега $l = 1.24 \times 10^{-5}$ см, составляет $\varepsilon_i \approx 5$ эВ. При такой энергии может осуществляться диссоциация оксидов вольфрама, что ускоряет процесс травления на поверхности проволочки. Однако необходимо отметить, что в условиях straw энергия CF_3^+ ионов далека от 100 эВ, поэтому процесс распыления атомов на поверхности образца идти не может.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТРАВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОЛОЧКИ

В результате образования радикалов в газовой смеси 80% CF_4 + 20% CO_2 травление вольфрама и его соединений, которые оказались на поверхности проволочки, сопровождается реакциями [17, 20]:

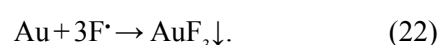
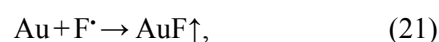


Как видно, в результате реакции окислов вольфрама с радикалами F^* и O^* образуются $WF_6 \uparrow$, $O_2 \uparrow$ летучие соединения, легко удаляемые из рабочего объема straw продувом газа. В процессе травления на поверхности проволочки возможно также образование некоторого количества углерода:



Однако вклад этой реакции незначителен, поскольку число CF_3^+ ионов значительно меньше, чем радикалов, а на поверхности проволочки преимущественно находятся окислы вольфрама.

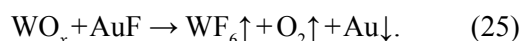
В работе [24] показано, что золотое покрытие проволочки может также являться достаточно эффективным катализатором процесса диссоциации галогенсодержащих молекул по механизму диссоциативной адсорбции. Возможны следующие реакции:



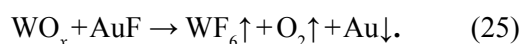
Газообразный фторид золота AuF является неустойчивым соединением и при не очень высокой температуре распадается по реакции:



Молекула AuF_3 также неустойчива и при температуре 383 К распадается. Однако, в условиях газового разряда реакция распада возможна при комнатной температуре:



Из-за наличия Au в зоне травления происходит понижение энергии активации диссоциации молекул CF_4 на радикалы CF_3^* и F^* . Таким образом, осуществляется каталитическая активация процессов травления соединений вольфрама радикалами F^* :



где Au расходуется в роли катализатора.

МЕТОД ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОСТАРЕННОЙ STRAW

МЕТОДИКА ОЧИСТКИ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

С целью определения величины инвертированного напряжения, необходимого для поджигания

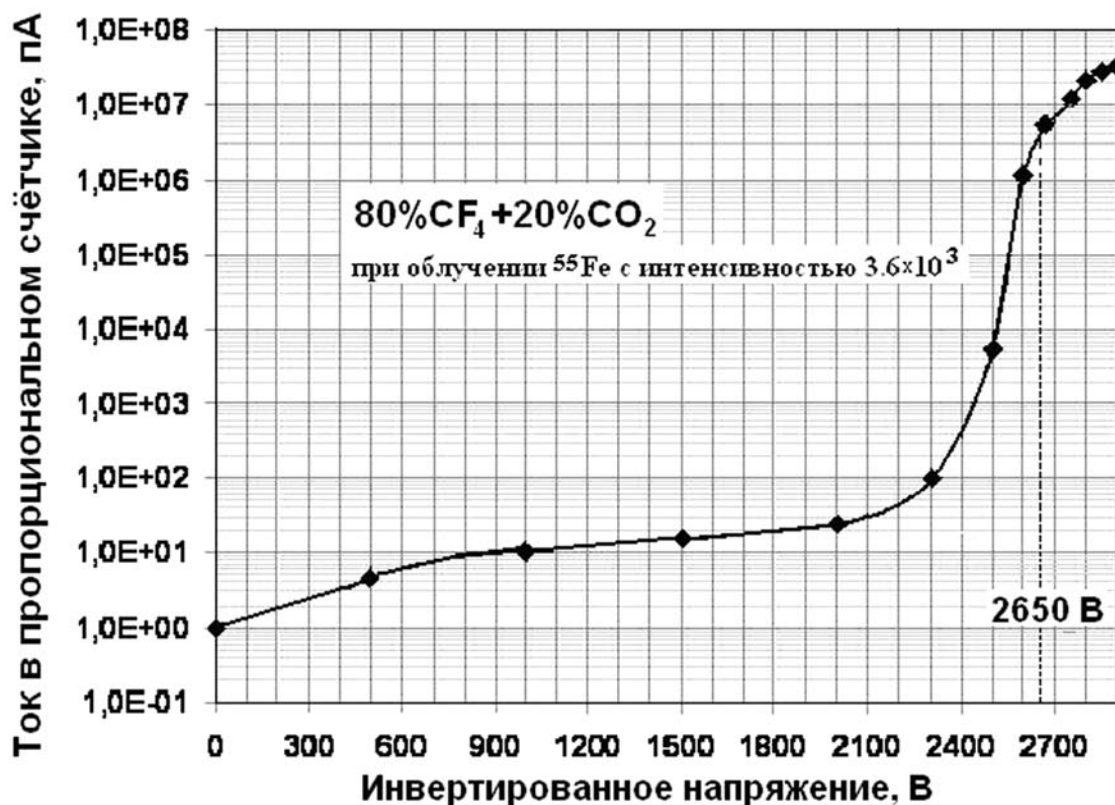


Рис. 3. Зависимость тока в пропорциональном счетчике straw от инвертированного напряжения при облучении зоны падения КГУ тремя источниками ^{55}Fe

тлеющего разряда в газовой смеси 80 % CF_4 + 20 % CO_2 и начала процесса травления в состаренной straw была измерена вольт-амперная характеристика. При измерении тока облученная зона детектора, где произошла деградация КГУ, облучалась тремя γ -источниками ^{55}Fe . Результаты приведены на рис. 3. На графике хорошо видно, что появление тлеющего газового разряда сопровождается возникновением большого объемного заряда, заметного при напряжении свыше 2600 В по замедлению роста тока.

В качестве начальной рабочей точки для тренировки straw была выбрана величина напряжения 2650 В, при которой ток в детекторе составлял порядка $5 \div 6$ мкА.

Поскольку травление происходит, прежде всего, на микроостриях, то по мере их удаления ток в разряде быстро падает. Поэтому для поддержания тлеющего разряда в рабочем объеме и полной очистки проволоочки необходимо периодически смещать рабочую точку по напряжению в сторону увеличения. В итоге, напряжение в рабочей точке в конце тренировки может достигать 3000 В.

В ходе восстановления straw с целью контроля через каждые два часа тренировки производилось

измерение распределения КГУ вдоль длины проволоочки с использованием газовой смеси 80 % CF_4 + 20 % CO_2 . Причем напряжение, подаваемое на детектор, 2750 В, обеспечивало такую же амплитуду сигнала, как и при подобных измерениях с использованием рабочей газовой смеси 60 % Ar + 30 % CO_2 + 10 % CF_4 .

Результаты измерений КГУ приведены на рис. 4а. Видно, что в процессе восстановления по мере удаления налета с проволоочки, возрастает амплитуда сигнала в зоне деградации КГУ. После 6 часов тренировки в тлеющем разряде газовой смеси 80 % CF_4 + 20 % CO_2 газовое усиление в области деградации практически восстановилось до исходного значения и стало таким же, как в необлученной области straw. Окончательное измерение распределения КГУ вдоль длины пропорционального счетчика было выполнено с рабочей газовой смесью. На рис. 4б показано распределение КГУ вдоль проволоочки, измеренное после окончания старения (накопленный заряд $Q = 1.686$ Кл/см), и конечное распределение КГУ после процедуры восстановления анодной проволоочки.

После окончания процесса восстановления проволоочка была извлечена из straw для исследо-

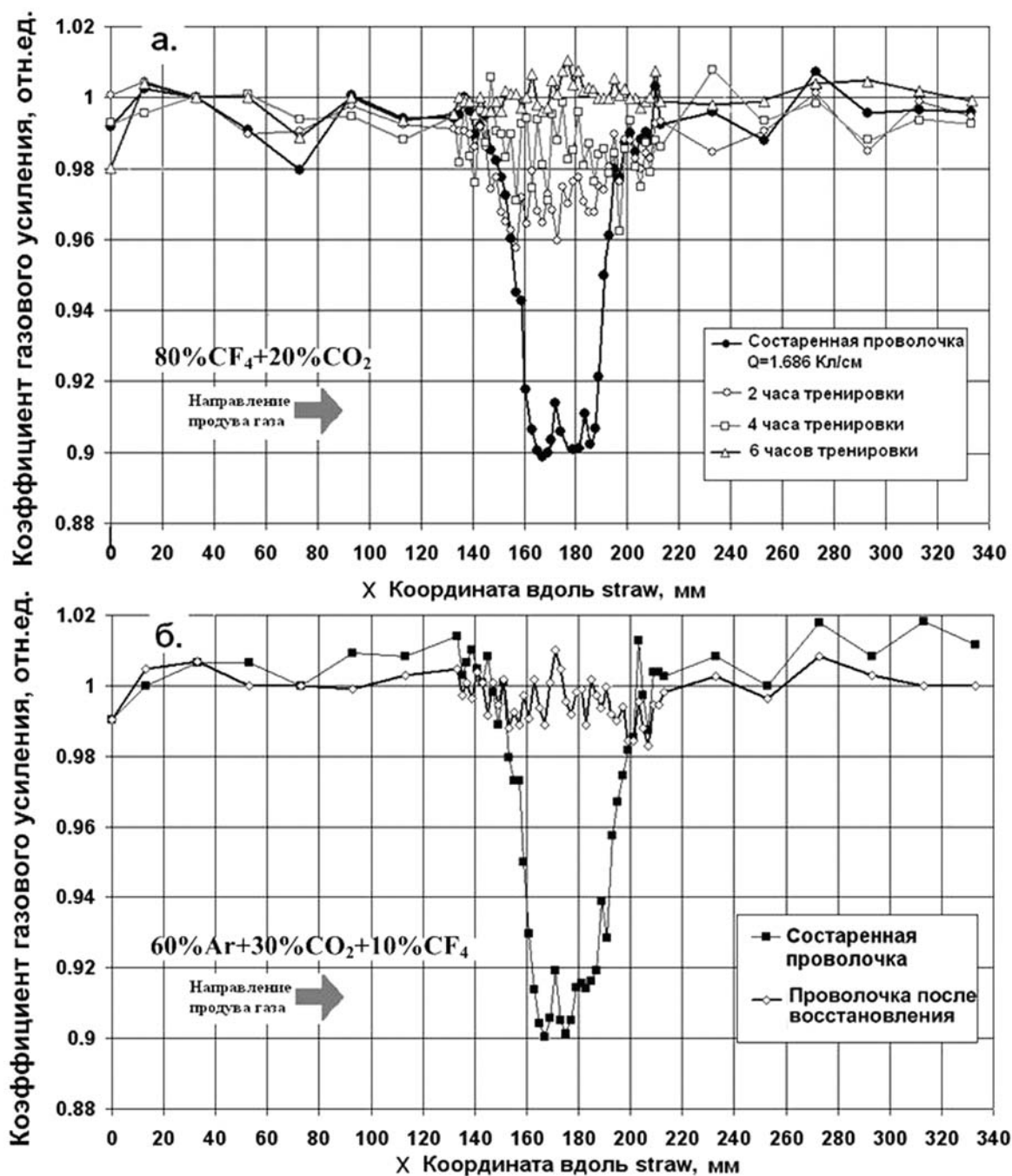


Рис. 4. Распределение КГУ вдоль длины состаренной straw: *а* — измеренное при восстановлении в тлеющем разряде 80%CF₄+20%CO₂, *б* — измеренное в рабочей газовой смеси 60%Ar+30%CO₂+10%CF₄ до и после восстановления

вания поверхности при помощи сканирующего электронного микроскопа и методом рентгенофлуоресцентного анализа. Для сравнения снимки и анализ поверхности были выполнены также и на необлученной проволочке. На рис. 5 приведены результаты, полученные для восстановленной (*а*) и необлученной (*б*) проволочек. Сравнивая SEM снимок восстановленной проволочки на рис. 5а со

снимком состаренной проволочки на рис. 2, видно, что в результате восстановления в тлеющем разряде осадки из соединений вольфрама в основном удалены с поверхности. Незначительные остатки вольфрама видны в виде «разводов», и их присутствие подтверждается ХЕМ анализом. Практически, эти дефекты на поверхности проволочки выглядят не значительнее тех следов, которые остав-

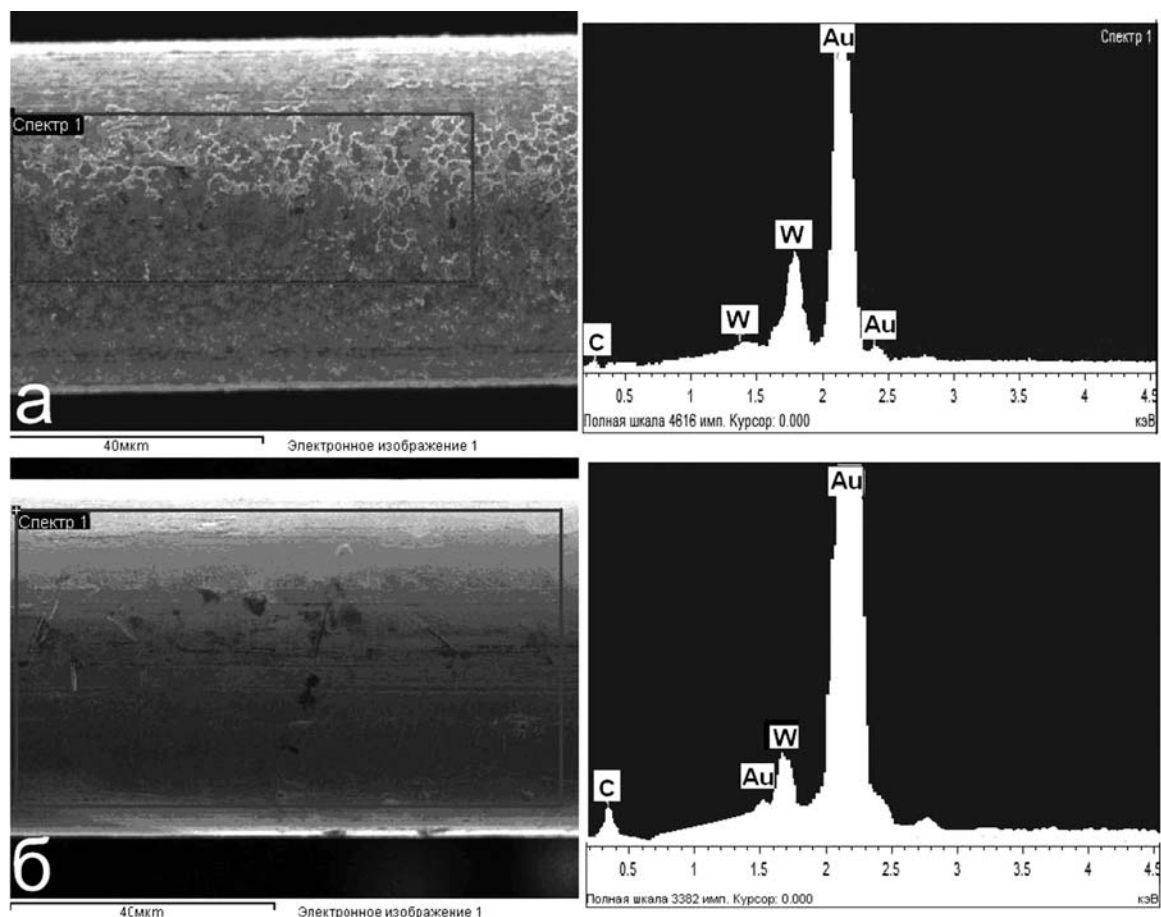


Рис. 5. Результаты SEM/XEM анализа поверхности проволочки: *а* — после восстановления в тлеющем разряде; *б* — исходное состояние поверхности до начала облучения. Слева показаны снимки, сделанные на сканирующем микроскопе, справа — результаты рентгенофлуоресцентного анализа. Рамкой выделена анализируемая зона поверхности

ляют фильтры при ее производстве, рис. 5*б*. Сопоставление спектров рентгенофлуоресцентного анализа на рис. 5*а* и 5*б* показывает сходный состав химических элементов с незначительным превышением содержания вольфрама на восстановленной проволочке.

Необходимо отметить, что при увеличении в 1200 раз на рис. 5*а* на восстановленной поверхности почти не видны трещины, через которые из-под золотого покрытия появлялись соединения вольфрама. Хотя на SEM снимке состаренной проволочки, рис. 2, трещины хорошо видны, и их размер составляет 0.1 ± 0.5 микрона. По-видимому, еще одним результатом процесса восстановления является сжатие золотого покрытия, приводящее к «затягиванию» трещин.

Удаление окислов вольфрама с поверхности и в трещинах позволяет золотому покрытию вернуться в исходное положение. Из этого наблюдения можно сделать вывод, что применение тренировок

для восстановления может быть эффективно до тех пор, пока старение проволочки не перешло в необратимую фазу, связанную с отслаиванием золотого покрытия. Поэтому травление поверхности анодной проволочки желательно проводить в начальной стадии деградации детектора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан и испытан метод восстановления состаренных анодных проволочек на основе тренировки в тлеющем разряде газовой смеси $80\% \text{CF}_4 + 20\% \text{CO}_2$. Метод позволяет удалять с поверхности анодных проволочек налет из окислов вольфрама, образовавшихся в результате процесса старения.

2. Образование налета вызвано механизмом набухания вольфрама под золотым покрытием проволочки, который может реализоваться и при других составах газовой смеси, отличных от исследованной в работе $60\% \text{Ar} + 30\% \text{CO}_2 + 10\% \text{CF}_4$. Поэтому рассмотренная методика восстановления

работоспособности детектора без его разборки актуальна для всех случаев старения, где произошло распухание анодной проволоочки.

3. Условия реализации методики восстановления достаточно сложны: требуется внешний источник облучения зоны деградации; ток в тлеющем разряде составляет несколько микроампер на проволоочку; вместо рабочей газовой смеси в детектор для тренировки необходимо задуть 80% CF₄ + 20% CO₂. Поэтому данная методика не всегда может быть использована в больших экспериментальных установках со специализированными системами подачи газа.

4. По-видимому, предложенная методика наиболее эффективна в начале деградации КГУ детектора. При большей деградации детектора возрастает вероятность появления отслаивания золотого покрытия с поверхности анодных проволоочек, и тогда восстановление детектора становится невозможным.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Б. Л. Агапову за большую помощь и полезные замечания при проведении исследований образцов на электронном микроскопе, а также сотрудникам Центра коллективного пользования Воронежского госуниверситета. Мы также приносим благодарность И. Н. Парченко за значительный вклад в техническую часть эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holman M., Padilla C., et al. // NIMA. 2002. V. 494. P. 179—193.
2. Titov M. // ICFA Instrumentation Bulletin. 2004. V. 26. P. 02.
3. Capeans M. // NIMA. 2003. V. 515. P. 73—88.
4. Openshaw R., Henderson R. // NIMA. 2003. V. 515. P. 89—94.
5. Niebur C. // NIMA. 2003. V. 515. P. 43—49.
6. Marshall T. // NIMA. 2003. V. 515. P. 50—52.
7. Titov M. // ICFA Instrumentation Bulletin. 2004. V. 26. P. 2.
8. Akesson T., et al. // NIMA. 2003. V. 515. P. 166—179.
9. Schreiner A., Bohm G., et al. // NIMA. 2003. V. 515. P. 146—151.
10. Ferguson T., Gavrilov G., et al. // NIMA. 2002. V. 483. P. 698—703.
11. Wise J., Kadyk J. A., Hess D. W. // J. Appl. Physics. 1993. V. 74(9). P. 5327—5340.
12. Openshaw R., Henderson R. S., et al. // IEEE Trans. Nucl. Science. 1987. NS-34. P. 528.
13. Kanazawa S., Kogoma M., et al. // J. Physycs 1988. D21. P. 838.
14. Fraser M. E., Fec D. A., Shchinson R. S. // Plasma Chem., Plasma Process. 1985. V. 5. P. 163.
15. Plumb I. C., Ryan K. R. // Plasma Chem., Plasma Process. 1986. V. 3. P. 6.
16. d'Agostino R., Fracassi F., Lamendola R. // Pure&Appl. Chem. 1994. V. 66. № 6. P. 1185—1194.
17. Bestwick T. D., Oehrlein G. S. // J. Appl. Phys. V. 66 (10). P. 1989.
18. Belostotski S., Frullani S., Gavrilov G., et al. // NIMA. 2008. V. 591. P. 353—366.
19. Capeans M. // NIMA. 2003. V. 515. P. 73—88.
20. Данилин Б. С., Кузев В. Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. Энергоатомиздат. Москва, 1987.
21. Райзер Ю. П. Основы современной физики газоразрядных процессов. Наука: Москва, 1980.
22. Hash D. B., Bose D., Rao M. V. V. S., et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90(5). P. 2148—2157.
23. Vriens L. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44(9). P. 3980—3989.
24. Отчет о НИР «Каталитическая активация процессов плазмохимического травления материалов электронной техники». № ГР 01.960.001459, науч. рук. Ю. И. Дикарев. Воронеж. ВГУ, 1997. 63 с.

Аксёнов Дмитрий Андреевич — аспирант, Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова; тел.: (813) 46896, e-mail: in_extremo@mail.ru

Вахтель Виктор Матвеевич — доцент физического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208821, e-mail: vakhtel@phys.vsu.ru

Гаврилов Геннадий Евгеньевич — старший научный сотрудник, Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова; тел.: (813) 7130257, e-mail: gennady.gavrilov@pnpi.spb.ru

Aksyonov Dmitry A. — the post-graduate student, Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute of the R A S, Gatchina; tel.: (813) 46896, e-mail: in_extremo@mail.ru

Vahtel Victor M. — senior lecturer of physical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208821, e-mail: vakhtel@phys.vsu.ru

Gavrilov Gennady E. — senior scientific employee, Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute of the R A S, Gatchina; tel.: (813) 7130257, e-mail: gennady.gavrilov@pnpi.spb.ru

Дикарев Юрий Иванович — доцент физического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208821

Кривишч Анатолий Григорьевич — заведующий отделом трековых детекторов Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова; тел.: (813) 714604, e-mail: kriv@pnpi.spb.ru

Майсузенко Дмитрий Андреевич — старший лаборант, Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова; тел.: (813) 46896, e-mail: dmaysu@pnpi.spb.ru

Фетисов Андрей Александрович — научный сотрудник, Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова; тел.: (813) 46446, e-mail: andy@pnpi.spb.ru

Dikarev Jury I. — senior lecturer of physical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208821

Krivshich Anatoly G. — head of department of track detectors, Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute of the R A S, Gatchina; tel.: (813) 714604, e-mail: kriv@pnpi.spb.ru

Majsuzenko Dmitry A. — senior laboratorian, Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute of the R A S, Gatchina; tel.: (813) 46896, e-mail: dmaysu@pnpi.spb.ru

Fetisov Andrey A. — scientific employee, Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute of the R A S, Gatchina; tel.: (813) 46446, e-mail: andy@pnpi.spb.ru

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ. II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

© 2010 А. В. Введенский, И. А. Гуторов, Н. Б. Морозова

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

Поступила в редакцию: 04.10.10 г.

Аннотация. На основании ранее приведенных теоретических исследований и полученных экспериментальных результатов установлен маршрут и лимитирующая стадия катодной реакции выделения водорода (РВВ) из сернокислых растворов на Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt. Показано, что на меди, серебре и золоте РВВ протекает по маршруту Фольмера — Гейровского с контролем стадии Фольмера. На платине реализуется маршрут Фольмера — Тафеля при смешанном контроле со стороны стадий перехода заряда и рекомбинации. Найдено, что на никеле и палладии стадия Гейровского контролирует процесс катодного выделения водорода в целом. Оценено равновесное заполнение поверхности металлов атомарным водородом; вскрыта роль перенапряжения и наличия в среде ПАВ на величину текущего заполнения поверхности интермедиатом РВВ для разных металлов. Установлено, что гетерогенная константа скорости гораздо более ярко отражает изменения в кинетике РВВ, обусловленные положением металла в Периодической системе, чем плотность токов обмена.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, поверхностная диффузия, маршрут, лимитирующая стадия, степень заполнения поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Электрокаталитическая реакция выделения водорода (РВВ) наиболее изучена в феноменологической электродной кинетике [1—4]. В то же время ее и сейчас рассматривают в качестве модельной как при сопоставлении свойств хорошо известных электрокатализаторов [5], так и в ходе поиска новых электродных металлических систем [6], используемых в ряде перспективных электрохимических технологий.

При теоретическом рассмотрении кинетики РВВ обычно выделяют два основных реакционных маршрута: Фольмера — Тафеля (F-T) и Фольмера — Гейровского (F-G); данный подход использован нами в первой части работы [7]. Маршрут F-T отвечает случаю, когда отвод образовавшихся в ходе разряда атомов водорода (стадия Фольмера) осуществляется их поверхностной рекомбинацией (стадия Тафеля), а по механизму F-G удаление H происходит путем электрохимической десорбции (стадия Гейровского). Наиболее медленная из этих стадий определяет скорость РВВ, но в ряде случаев константы скоростей двух или большего числа элементарных стадий сопоставимы.

Кроме рассмотренных выше стадий, РВВ включает также диффузионный подвод разряжающихся ионов H_3O^+ (являющихся основным донором протонов в водной среде) к поверхности электрода, поверхностную диффузию (SD) атомов водорода, формирование газовых пузырьков и их десорбцию; зачастую важную роль играет абсорбция атомарного водорода металлом. Считается, что диффузия H_3O^+ к электроду из-за значительной подвижности ионов гидроксония играет роль только в очень разбавленных растворах, а затруднения 3D-нуклеации в стационарном режиме катодной поляризации электрода не проявляются.

Несмотря на низкую, в целом, скорость стадии абсорбции, текущей параллельно более быстрым стадиям Фольмера и Гейровского, ее воздействие на общий ток катодной реакции может быть достаточно заметным из-за влияния на степень заполнения поверхности θ_H атомарным водородом. Однако растворимость H в ряде металлов, например Cu, Ag и Au, ничтожна [8]. Кроме того, кинетическое влияние абсорбционной стадии на ток РВВ может быть сведено к минимуму использова-

нием импульсного режима поляризации с регистрацией начального тока.

Следует отметить, что не только природа лимитирующей стадии РВВ, но даже ее маршрут на металлах I В и VIII В групп все еще надежно не установлены; определяющим здесь, по-видимому, является изменение в энергии связи М–Н [1, 2, 9, 10]. Весьма разноречива кинетическая информация для меди [11—18], серебра [16—22], золота [11, 19, 22—27], никеля [28—38], палладия [11, 23, 39—44] и платины [45—49]. Имеются данные, что в стационарных условиях катодной поляризации заполнение поверхности Cu и Au атомарным водородом находится на уровне тысячных или сотых, хотя уже на Ag оно уже увеличивается до ~0,25 [20, 21]. Надежные данные о значениях θ_{H} для Ni отсутствуют, но отмечено, что заполнение поверхности Pd и Pt атомарным водородом приближается к единице.

Задача данной работы: сочетая полученные ранее [7] данные теоретического анализа с результатами вольтамперометрического, хронопотенциометрического и хроноамперометрического экспериментов, уточнить маршрут и выявить лимитирующую стадию РВВ на ряде металлов I В и VIII В групп в водных сернокислых растворах, а также оценить степень заполнения поверхности этих металлов атомарным водородом при разных перенапряжениях реакции.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

ЭЛЕКТРОДЫ, РАСТВОРЫ, ЯЧЕЙКА

Для изготовления электродов использованы Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt, чистота металлов не менее 99,99 мас. %. Подготовка поверхности электрода к эксперименту включала в себя: зачистку на замше с водной суспензией MgO; полировку до зеркального блеска на сухой замше; обезжиривание этиловым спиртом; промывку бидистиллятом, а затем рабочим раствором.

Исследования проводили в растворах, приготовленных на бидистилляте из следующих реактивов: H_2SO_4 (ос.ч), дважды перекристаллизованного Na_2SO_4 (х.ч), $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (х.ч.), $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$ (х.ч.) и $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_2$ (х.ч.). Бутановая кислота, бутанол-1 и н-бутиламин, которые добавляли в фоновый раствор 0,5 М H_2SO_4 в количестве 10^{-4} М, находятся преимущественно в недиссоциированной форме и не влияют на рН.

Деаэрацию сред вели особо чистым аргоном. Применяли стеклянную четырехэлектродную ячейку с разделенными шлифом катодным и анодным

пространствами. Вспомогательный электрод — Pt(Pt). Использовали два электрода сравнения — медносульфатный (0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5$ М CuSO_4), который подводился к рабочему электроду через капилляр Луггина и шлиф; равновесный водородный, предварительно реализованный непосредственно в катодном пространстве ячейки на платинированной платиновой сетке. Источником H_2 служил электролизер, заполненный 20% NaOH и содержащий никелевые электроды большой площади.

Механически зачищенный и отполированный образец помещали в ячейку с раствором и до начала опыта проводили его электрохимическую подготовку с целью установления на металле равновесного потенциала водородного электрода, данная процедура более детально описана в [50].

Электрохимические измерения проводили с применением компьютеризированного потенциостатического комплекса IPC-Comprac. Значения потенциалов (E) пересчитаны относительно с.в.э., а плотности токов (i) даны на единицу истинной поверхности металла на момент начала опыта, найденной по [51]. Перенапряжение РВВ определено как $\eta = E - E^e$. Здесь E^e — физически реализованный (а не расчетный) равновесный потенциал электрода, которому отвечает равновесная степень заполнения поверхности атомарным водородом θ_{H}^e .

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Потенциодинамическое получение $i, E(t)$ -кривых прямого и обратного хода вели при $dE/dt = 0,5$ мВ/с; уменьшение скорости сканирования потенциала до 0,1 мВ/с не влияло на результат. Какая-либо анодная предполяризация образцов была исключена. Вольтамперограммы (ВАГ) прямого и обратного хода на всех электродах обычно практически совпадали, что служит косвенным свидетельством отсутствия следов оксидов на металлах.

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Регистрацию спада перенапряжения во времени проводили при значениях i , отвечающих областям как низких, так и высоких η . После проведения предварительной электрохимической подготовки электрода на него вначале подавали катодный ток с постоянной плотностью, отвечающий области относительно низких перенапряжений и выдерживали 3—5 мин до стабилизации перенапряжения. Затем ток выключали и фиксировали спад перенапряжения до нуля. После этого на электрод (без его промежуточной подготовки)

еще дважды последовательно подавали ту же плотность тока и снимали дублирующие η, t -кривые. Не извлекая электрод из раствора, повторяли опыт при повышенной плотности тока, отвечающий области более высоких катодных перенапряжений, и вновь последовательно фиксировали три цикла спада перенапряжения. Как правило, наблюдалась хорошая повторяемость η, t -зависимостей от цикла к циклу, что свидетельствовало о достижении воспроизводимого состояния электродной поверхности к началу измерения следующего спада перенапряжения.

ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ

Серии хроноамперограмм (ХАГ) получали в интервале катодных перенапряжений $\eta = -(0,05 \div 0,07)$ В с шагом 0,02 В. Каждую i, t -кривую фиксировали не менее трех минут, так как за это время ток практически стабилизировался. Перед снятием первой и каждой последующей (без извлечения электрода из раствора) i, t -кривой поверхность рабочего электрода электрохимически стандартизировали, выдерживая в течение трех минут в растворе при $\eta = 0$ В. Как правило, ток на электроде при этом не протекает, что означает — потенциал рабочего электрода сохраняется равновесным водородным. Если это условие не выполнялось, процедуру установления потенциала равновесного водородного электрода на металле повторяли заново.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СТАЦИОНАРНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РВВ

Зависимости плотности тока от перенапряжения можно найти несколькими способами: нами использованы два из них. Это потенциодинамическое получение вольтамперограмм, а также использование начальных токов¹ хроноамперограмм, формально относящихся к моменту времени $t \rightarrow 0$ и обозначаемым $i_H(0)$. Как правило, оба подхода приводят к значениям тока, практически совпадающим в пределах доверительного интервала, либо достаточно близких; как пример на рис. 1 приведены данные для меди. В ряде случаев, однако, токи $i_H(0)$ оказались несколько меньше токов i_H , найденных из «медленных» потенциодинамических зависимостей, что может быть обусловлено различным вкладом токов заряжения двойного электрического слоя на разных металлах, а также возмож-

¹ Из-за конечного быстродействия потенциостата отсчет тока реально вели при $t \sim 0,1$ с.

ным различием в значениях $\theta_H(\eta)$. Тем не менее, для всех изученных металлов зависимости $\lg i_H(0)$ и $\lg i_H$ от η линейны (причем с высоким коэффициентом корреляции, обычно не менее 0,99), а значения тафельных наклонов $\left(\frac{d \lg i_H}{d \eta}\right)^{-1}$ и $\left(\frac{d \lg i_H(0)}{d \eta}\right)^{-1}$ практически совпадают; в табл. 1 приведены соответствующие данные, полученные из катодных ХАГ. Полагали, что использование значений $i_H(0)$ более отвечает допущениям теоретического анализа, согласно которым при определенных условиях вкладом абсорбционного процесса можно пренебречь. Действительно, количество абсорбированного металлом атомарного водорода на момент включения катодного перенапряжения едва ли было значительным, а значит изменением скорости РВВ за счет эффекта наводороживания можно пренебречь без особой погрешности. Именно поэтому, повсюду далее ориентировались на кинетические параметры, найденные по значениям $i_H(0)$.

Из сопоставления опытных значений тафельных наклонов, полученных в растворе 0,5 М H_2SO_4 (табл. 1), с теоретически ожидаемыми величинами [7] следует, что один лишь этот параметр не позволяет однозначно установить ни лимитирующую стадию, ни маршрут РВВ. Согласно значениям наклонов, лишь в случае платины РВВ скорее всего, протекает по маршруту F-T при реализации смешанной кинетики, что хорошо согласуется с данными [45, 46], однако данный факт нужно еще подтвердить и другими критериями. Тем не менее, в случае меди, серебра и золота можно исключить из рассмотрения, в качестве лимитирующих, стадию Тафеля (в маршруте F-T) и стадию поверхностной диффузии атомарного водорода H, хотя для никеля и палладия стадия SD, как скорость опреде-

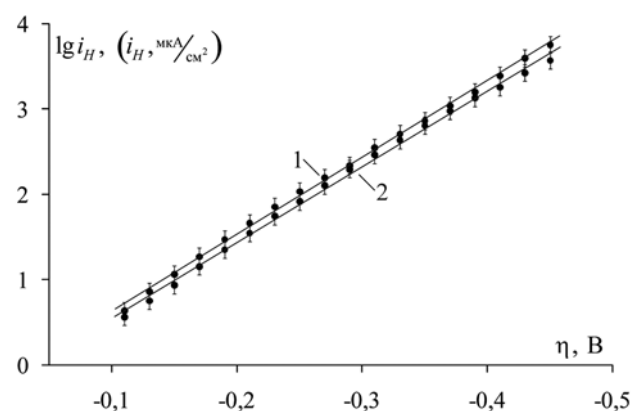


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые меди в 0,5М H_2SO_4 , полученные по данным вольтамперометрических измерений (1) и по начальным токам хроноамперограмм (2)

Таблица 1. Экспериментальные значения кинетических параметров РВВ в 0,5М H₂SO₄

Металл \ Параметр	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
$d \lg i_H(0) / d \eta, B^{-1}$	0,116±0,007	0,110±0,007	0,134±0,008	0,091±0,006	0,083±0,006	0,299±0,009
$d \lg i_H(0) / d \lg C_{H_3O^+}$	1,13±0,08	0,84±0,06	0,63±0,03	0,41±0,03	1,04±0,07	0,97±0,07
$i_{H^+}^{фон}(0) / i_{H^+}^{ПВВ}(0)$	> 1	> 1	> 1	< 1	< 1	< 1
$d \lg i_H(0) / d \eta, B^{-1}$	0,050±0,007	0,055±0,007	0,090±0,008	0,065±0,006	0,070±0,006	—
$i_H^0, \text{мкА/см}^2$	0,34±0,02	0,09±0,01	0,06±0,01	19,1±1,33	28,8±2,02	12,0±0,84

ляющая, еще возможна. Все остальные варианты кинетики РВВ при определенных условиях вполне вероятны, а отвечающие им стадии могут выступать в качестве лимитирующих, обеспечивая наблюдаемые значения тафельных наклонов. Для исключения возникающей неоднозначности обратимся к анализу других параметров процесса РВВ.

РОЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Влияние концентрации иона гидроксония на катодный ток достаточно заметно: по мере роста C_{H₃O⁺} скорость РВВ на всех изученных металлах возрастает, что следует и из общих соображений; применительно к Pd данный вывод иллюстрирует рис. 2. Характерно, что тафельев наклон сохраняется при этом неизменным, либо меняется крайне незначительно. Последнее позволяет предположить, что даже при заметном уменьшении концентрации иона H₃O⁺ кинетика РВВ не изменяется.

Выявлен линейный характер зависимостей lg i_H(0) от lg C_{H₃O⁺} (при η = const); их вид для Ni отражен на рис. 3, для иных металлов картина схожа. Следует отметить, что наклон этих зависимостей, как правило, остается неизменным при изменении перенапряжения РВВ в достаточно широких интервалах, а это косвенно свидетельствует о сохранении не только маршрута, но и лимитирующей стадии. Средние, для изучаемого интервала η, значения кажущегося кинетического порядка катодной реакции по H₃O⁺ даны в табл. 1.

К сожалению, для всех изученных металлов, за исключением Ni, значения параметра $d \lg i_H(0) / d \lg C_{H_3O^+}$ оказалось выше теоретически ожидаемых величин [7], что не позволяет использовать данный параметр в качестве критерия выбора маршрута РВВ и ее лимитирующей стадии. Причины подобного несоответствия эксперимента и теории на данный момент не вполне ясны. Попытки корректировки

опытных данных на влияние структуры ДЭС путем расчета Ψ_{ОНР}-потенциала не привели к успеху, а кроме того, такое влияние в растворах с постоянной и достаточно высокой ионной силой должно быть весьма незначительным. Возможные погрешности определения i_H(0) из-за пренебрежения потоком абсорбции Н так же едва ли значимы, поскольку

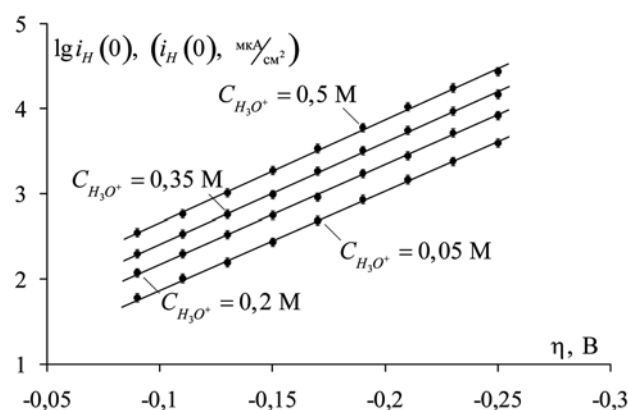


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые на палладии в кислом сульфатном растворе с постоянной ионной силой, равной 0,5 М

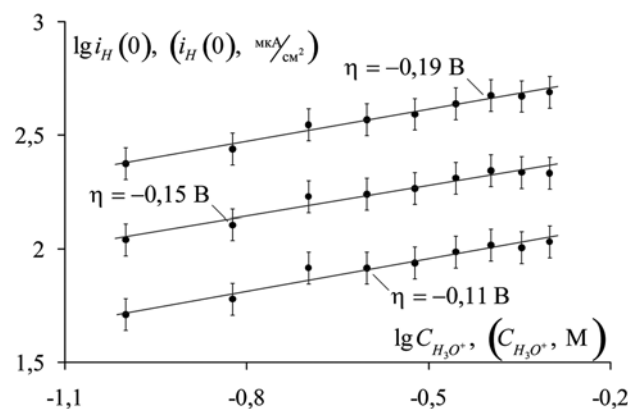


Рис. 3. Влияние концентрации иона гидроксония на катодный ток РВВ на никеле

Таблица 2. Экспериментальные значения параметра $\frac{d \lg i_H(0)}{d \lg C_{H_3O^+}}$, V^{-1} при добавлении ПАВ

Металл	фон	бутановая кислота	бутанол-1	н-бутиламин
Cu	0,116±0,007	0,115±0,007	0,116±0,007	0,117±0,007
Ag	0,110±0,007	0,112±0,007	0,113±0,007	0,111±0,007
Au	0,134±0,008	0,131±0,008	0,136±0,008	0,139±0,008
Ni	0,091±0,006	0,088±0,006	0,091±0,006	0,093±0,006
Pd	0,083±0,006	0,087±0,006	0,086±0,006	0,088±0,006
Pt	0,299±0,009	0,295±0,009	0,295±0,009	0,298±0,009

наилучшее совпадение опытного и расчетного значения параметра $\frac{d \lg i_H(0)}{d \lg C_{H_3O^+}}$ отмечено у Ni, для которого эффект наводороживания гораздо более выражен, чем у Cu, Ag и Au. Не исключено, что основная причина расхождений связана с игнорированием в теоретическом анализе возможности адсорбции на катоде, наряду с H и H₂O, еще и аниона HSO₄⁻, что должно привести к изменению значения θ_H . В тоже время электростатическая адсорбция HSO₄⁻ вряд ли значительна при катодной поляризации металла; данные о специфической адсорбции этого аниона, доминирующего в смеси H₂SO₄ и Na₂SO₄, практически отсутствуют. Наконец, следует принять во внимание принципиальную возможность блокировки части поверхности катода образующимися пузырьками газообразного водорода и влияния изменений в кислотности среды на долю свободной, электрохимически «активной» поверхности при $\eta = \text{const}$. Однако, данный процесс едва ли будет значимым при оценке порядка РВВ по H₃O⁺, ибо в начальный период катодной поляризации эффекты 3D-нуклеации и роста пузырька газообразного водорода практически не проявляются, или же слабо выражены [52].

Таким образом, дальнейшее уточнение теории РВВ путем учета соадсорбции H и HSO₄⁻, а также определения порядка этой реакции по HSO₄⁻ остается актуальной задачей.

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СКОРОСТЬ РВВ

Важным способом воздействия на кинетику РВВ является введение поверхностно активных веществ в фоновый раствор. В работе использованы органические ПАВ, которые адсорбируясь на поверхности металла, предположительно снижают степень заполнения атомарным водородом, но не изменяют маршрут реакции. Определенным подтверждением тому является сохранение наклона $\lg i_H(0), \eta$ -зависимости при внесении ПАВ в раствор (табл. 2). В то же время характер их влияния на $i_H(0)$ оказался разным для исследуемых металлов. Так, на меди, серебре и золоте введение бутановой кислоты, бутанола-1 и н-бутиламина приводит к существенному снижению скорости катодной реакции (рис. 4а), соответственно параметр $\frac{i_{H(0)}^{\text{фон}}}{i_{H(0)}^{\text{ПАВ}}} > 1$ (табл. 1), тогда как на никеле, палладии и платине токи возрастают, т.е. $\frac{i_{H(0)}^{\text{фон}}}{i_{H(0)}^{\text{ПАВ}}} < 1$ (рис. 4б). Характерно, что медь оказалась заметно

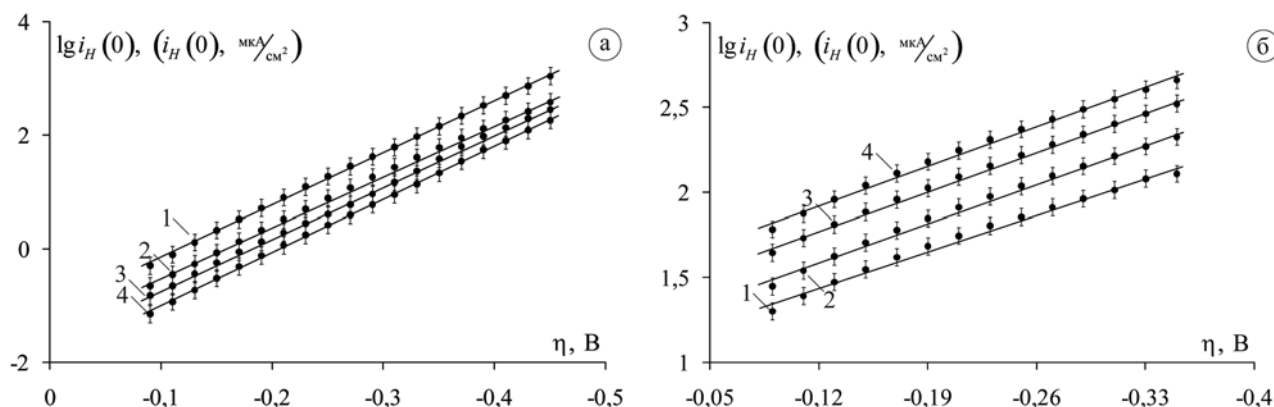


Рис. 4. Влияние ПАВ (1 — фон, 2 — бутановая кислота, 3 — бутанол-1, 4 — н-бутиламин) на ток РВВ на Ag (а) и Pt (б)

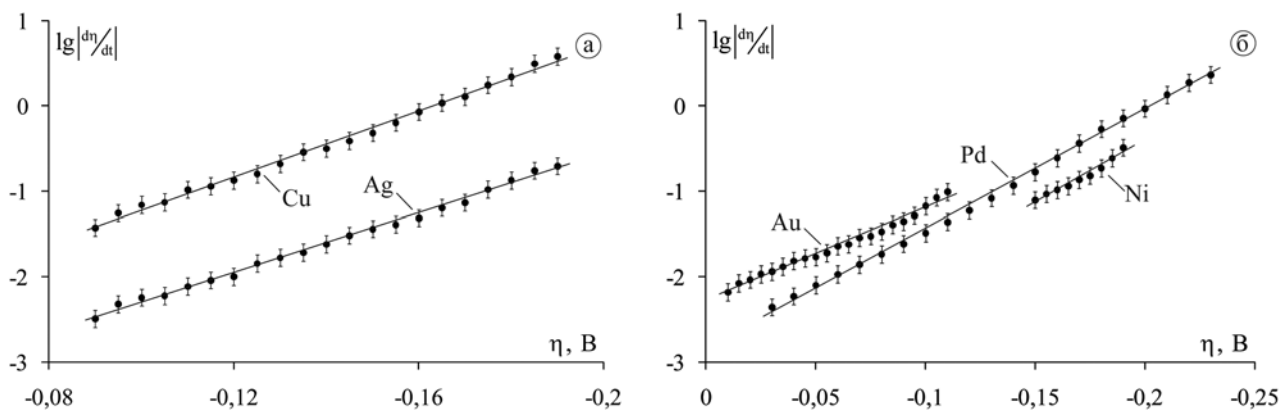


Рис. 5. Изменение скорости спада катодного перенапряжения во времени после отключения катодного тока в 0,5М H_2SO_4

более чувствительна к введению ПАВ в сравнении с серебром и золотом; для никеля и палладия соответствующий эффект невелик, но заметно увеличивается при переходе к платине.

На всех, без исключения, металлах ПАВ могут быть распределены, по эффективности своего воздействия (положительного или отрицательного) на скорость РВВ, следующим образом: бутановая кислота < бутанола-1 < н-бутиламин. Данный ряд отражает, по всей видимости, особенности структуры данных соединений; этот вопрос требует более детального изучения.

В [7] теоретически было проанализировано влияние ПАВ на кинетику РВВ при допущении, что введение органического соединения в раствор не меняет маршрут реакции и природу лимитирующей стадии. Сопоставление экспериментально найденного параметра $i_{H}^{фон(0)} / i_{H}^{ПАВ(0)}$ (табл. 1) с теоретически ожидаемым значением позволяет сузить число возможных вариантов протекания РВВ для каждого исследуемого металла. Оказалось, что на Cu, Ag и Au необходимо исключить из рассмотрения маршрут F-G в случае, когда лимитирующей является стадия Гейровского. Дополнительно подтверждается сделанное выше, на основании данных о тафелевом наклоне, предположение о доминирующем маршруте F-T при реализации смешанной кинетики для Pt. Таким образом, сочетание расчетных и опытных данных о характере влияния ПАВ на кинетику РВВ дает возможность существенно сократить число вероятных кинетических ситуаций, а в случае с платиной вполне однозначно судить о кинетике катодного процесса.

СПАД ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВО ВРЕМЕНИ

Помимо тафелевого наклона, кажущегося кинетического порядка и роли ПАВ, получены дан-

ные о скорости спада катодного перенапряжения во времени ($\frac{d\eta}{dt}$) после прекращения гальваностатической поляризации. Оказалось, что полулогарифмические зависимости $\lg|\frac{d\eta}{dt}|$ от η хорошо линейризуются на всех металлах (рис. 5). Отметим, что в данном случае по оси абсцисс отложены значения $\eta(t)$, отвечающие перенапряжению РВВ в различные моменты времени после прекращения катодной поляризации. Хорошо видно: чем выше перенапряжение реакции, достигнутое на момент отключения тока, тем больше скорость спада перенапряжения, характеризуемая величиной $|\frac{d\eta}{dt}|$.

Значения $|\frac{d\eta}{dt}|$ достаточно специфичны к природе металла и могут быть распределены в ряд по порядку увеличения (табл. 1): Cu < Ag < Ni < Pd < Au. Обращает внимание, что даже на металлах одной группы (Cu, Ag, Au) различие в скорости спада катодного перенапряжения (при $\eta = const$) весьма велико, составляя почти три порядка. Это явно свидетельствует о доминирующей роли кинетики РВВ в сравнении с возможным влиянием изменений в электронной структуре металла, поскольку разница в значениях плотности преобладающих d -состояний или ширины валентной зоны далеко не столь значима [53]. Соответственно близость значений $|\frac{d\eta}{dt}|$ для Ni и Pd позволяет предположить и сходство кинетики РВВ на этих металлах.

Сопоставление величины наклона зависимости $\lg|\frac{d\eta}{dt}|$ от η с соответствующими теоретическими данными для разных стадий [7] позволяет сделать более однозначный вывод о кинетике РВВ на исследуемых металлах. Так, на меди, серебре и золоте лимитирующей является стадия Фольмера в маршруте F-G, что подтверждается в ряде исследований [11, 16, 27]. Однако оказалось, что на никеле и палладии лимитирующей является стадия

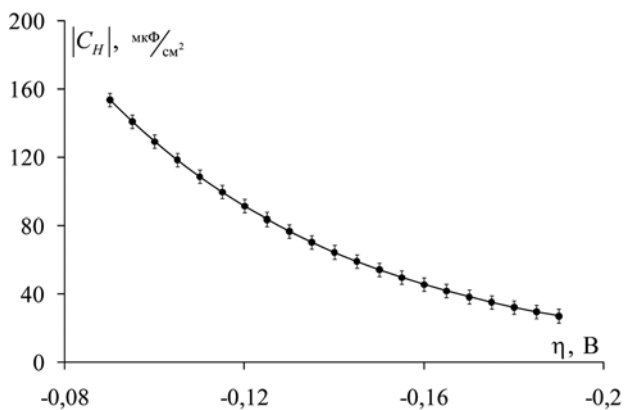


Рис. 6. Изменение адсорбционной pseudоемкости РВВ с перенапряжением в 0,5М Н₂SO₄ на Ag (а)

Гейровского, которая в литературе при обсуждении схемы РВВ обычно и рассматривается².

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ

Из сочетания экспериментальных данных по характеру спада перенапряжения РВВ во времени, которые рассматривались выше, с вольтамперными характеристиками можно получить значения адсорбционной pseudоемкости атомарного водорода C_H. Для всех исследуемых катодов экспериментально наблюдается лишь монотонный спад C_H с η; как пример, на рис. 6 даны результаты для серебра. Выше была установлена природа лимитирующей стадией РВВ, что позволяет использовать соответствующие теоретические данные для изменения степени заполнения Δθ_H = θ_H - θ_H^e, приводимые в [7]. Так, если θ_H^e ≪ 1, что, скорее всего, выполняется в

случае с Cu, Ag и Au, то формула Δθ_H принимает вид:

$$\Delta\theta_H = \theta_H^e \cdot e^{F\eta/RT} \quad (1)$$

Когда же θ_H^e ~ 1, что, скорее всего, характерно для Ni и Pd, формула для оценки Δθ_H меняется:

$$\Delta\theta_H = (1 - \theta_H^e) \cdot e^{-F\eta/RT} \quad (2)$$

Заметим, что именно Δθ_H, а не θ_H является экспериментально определяемым параметром, который находится интегрированием исходной C_H, η-зависимости. Выражения (1) и (2) удобнее представить в полулогарифмическом виде, что допускает их графическую обработку с последующей оценкой θ_H^e:

$$\lg \Delta\theta_H = \lg(\theta_H^e) + \frac{F\eta}{2,3RT} \quad (3)$$

и

$$\lg \Delta\theta_H = \lg(1 - \theta_H^e) - \frac{F\eta}{2,3RT} \quad (4)$$

Рассмотрение рис. 7 подтверждает корректность данного подхода. Так, на всех исследуемых катодах наклоны линейных lg Δθ_H, η-зависимостей оказались в целом близки к теоретически ожидаемым 0,059 В. Однако направление изменений величины lg Δθ_H по мере увеличения η оказывается существенно разным: рост для Cu, Ag, Au и спад для Ni и Pd. Экстраполяция полученных линейных зависимостей к η = 0 дает возможность установить значения равновесной степени заполнения адатомами водорода: 0,083 (Cu), 0,212 (Ag), 0,019 (Au), 0,997 (Ni) и 0,995 (Pd). Как и ожидалось, у I

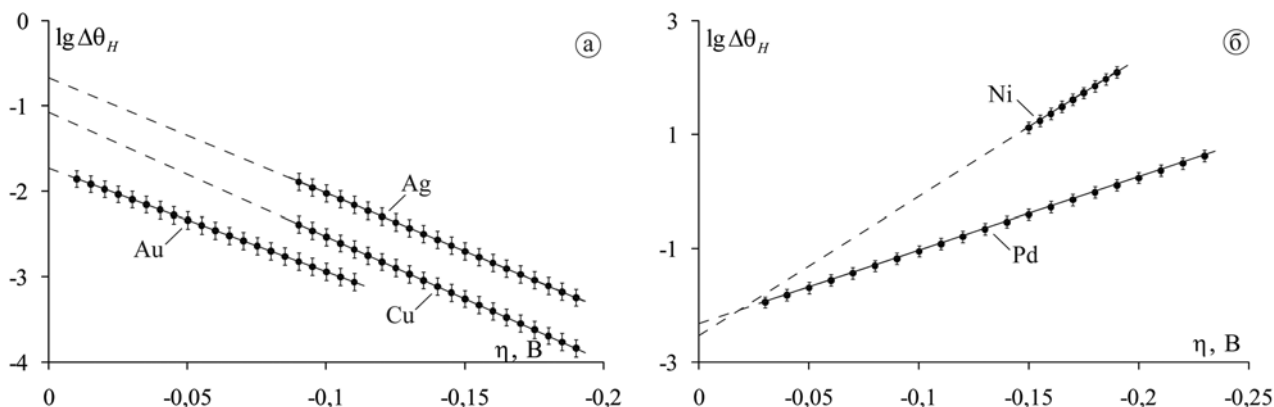


Рис. 7. Влияние перенапряжения РВВ на изменение степени заполнения поверхности катода атомарным водородом в 0,5М Н₂SO₄

² Исключение служит работа [54], где высказано и косвенно обосновано предположение о контроле РВВ на Ni стадией поверхностной диффузии H.

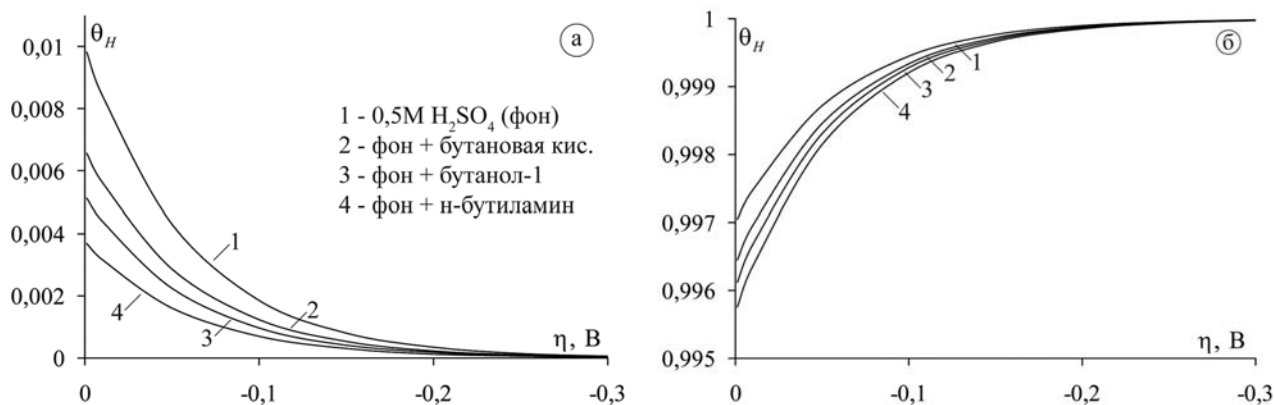


Рис. 8. Влияние ПАВ и перенапряжения на текущую степень заполнения водородом поверхности меди (а) и никеля (б)

В металлов величина θ_H^e невелика, а у VIII В металлов, напротив, весьма значительна.

Знание величины θ_H^e и кинетики РВВ на исследуемом металле позволяет рассчитать текущие значения степени заполнения поверхности атомарным водородом как функции перенапряжения. При этом также можно установить и влияние органических добавок на данный параметр. Для оценки θ_H^e в присутствии ПАВ необходимо использовать соответствующие выражения для тока, отвечающие контролю РВВ установленной лимитирующей стадией. Оказалось, что в случае Cu, Ag и Au равновесная степень заполнения $\theta_{H, \text{ПАВ}}^e$ может быть рассчитана по формуле:

$$\theta_{H, \text{ПАВ}}^e = \frac{1}{1 + \left(\frac{\theta_{H, \text{фон}}^e}{1 - \theta_{H, \text{фон}}^e} \right)^{-1} \left(\frac{i_{H, \text{фон}}^0}{i_{H, \text{ПАВ}}^0} \right)^2}, \quad (5)$$

а для Ni и Pd:

$$\theta_{H, \text{ПАВ}}^e = \frac{1}{1 + \left(\frac{\theta_{H, \text{фон}}^e}{1 - \theta_{H, \text{фон}}^e} \right)^{-1} \left(\frac{i_{H, \text{фон}}^0}{i_{H, \text{ПАВ}}^0} \right)^{-2}}, \quad (6)$$

при этом $i_{H, \text{фон}}^0$ и $i_{H, \text{ПАВ}}^0$ должны быть взяты при одном и том же значении η . В итоге открывается возможность оценить $\theta_{H, \text{ПАВ}}^e$ по опытным данным о θ_H^e и отношению $\frac{i_{H, \text{фон}}^0}{i_{H, \text{ПАВ}}^0}$.

Из рассмотрения расчетных кинетических изотерм $\theta_H(\eta)$ (рис. 8) хорошо видно, каким образом различие в природе контролирующей стадии проявляется в заполнении поверхности катода атомарным водородом. Так, для меди, серебра и золота характерен достаточно монотонный спад θ_H с ростом η ; введение ПАВ лишь снижает абсолютное значение заполнения. Сами значения θ_H очень малы. Физически этот результат вполне ясен: накопление H на поверхности Cu, Ag и Au определяется мед-

ленной стадией разряда, а расход — гораздо более быстрой стадией электрохимической десорбции, в итоге θ_H заметно падает по мере роста η .

Заполнение поверхности Ni и Pd атомарным водородом уже довольно велико, а потому слабо меняется с катодным перенапряжением: от $\theta_H \sim \theta_H^e$ (при $|\eta| \ll RT/F$) до $\theta_H \rightarrow 1$ (при $|\eta| \gg RT/F$). Данный вывод свидетельствует о высокой склонности Ni и Pd к наводороживанию. При этом наводороживание может быть достаточно выраженным даже в области низких катодных перенапряжений, когда θ_H еще мало отличается от θ_H^e и заметная часть атомарного водорода успевает проникать в металл до начала эмиссии с поверхности электрода.

Влияние ПАВ на заполнение поверхности никеля и палладия водородом крайне слабое.

Опираясь на данные о маршруте РВВ и природе лимитирующей стадии, можно оценить значения кажущейся гетерогенной константы скорости, сопоставляя соответствующие расчетные выражения для i_H^0 [7] с наблюдаемыми токами реакции при $\eta=0$, отраженными в табл. 1. Полагали, что во всех случаях коэффициент переноса заряда можно без особой погрешности принять равным 0,5. Результаты соответствующих расчетов для изучаемых металлов совместно с данными о маршруте и кинетике РВВ приведены в табл. 3; там же отражено и влияние ПАВ на параметр Gk^s . Здесь уже четко прослеживается роль электронной структуры в кинетике РВВ: на всех металлах I В группы значение Gk^s находится на уровне $\sim 10^{-6}$, тогда как для металлов VIII В группы — на уровне $\sim 10^{-3}$. Гораздо более слабое различие значений Gk^s внутри каждой группы металлов обусловлено изменением маршрута и природы лимитирующей стадии; того же порядка и воздействие ПАВ. Принципиально

Таблица 3. Основные параметры РВВ на исследуемых металлах

Металл	Маршрут РВВ	Лимитирующая стадия	Gk^s , моль/см ² · с			
			фон	бутановая кислота	бутанол-1	н-бутиламин
Cu	Ф-Г	Ф	$17,9 \cdot 10^{-6}$	$5,02 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-6}$
Ag	Ф-Г	Ф	$3,12 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$0,94 \cdot 10^{-6}$	$0,51 \cdot 10^{-6}$
Au	Ф-Г	Ф	$6,59 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-6}$	$0,36 \cdot 10^{-6}$	$0,31 \cdot 10^{-6}$
Ni	Ф-Г	Г	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$
Pd	Ф-Г	Г	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$
Pt	Ф-Г	Ф + Т	—	—	—	—

важно, что изменения в параметре Gk^s при переходе от I В к VIII В металлам ярче выражены, чем соответствующие изменения в токах обмена (табл. 1). Это и понятно, ибо на ток обмена, помимо k^s , влияет еще и равновесное заполнение θ_{H}^e , которое зависит не только от природы металла. В то же время изменения в k^s при переходе от одного металла к другому главным образом определяются трансмиссионным коэффициентом χ_i и стандартной энергией Гиббса активации $\Delta \tilde{G}_{\neq(i)}^0$ соответствующей i -ой стадии РВВ при нулевом тепловом эффекте; влияние структуры ДЭС (через потенциал $\Psi_{\text{ОНР}}$) на k^s для всех металлов идентично:

$$k_i^s = \frac{kT}{h} \chi_i \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_{\neq(i)}^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{B_i F \Psi_{\text{ОНР}}}{RT}\right). \quad (7)$$

Тем не менее, заметим, что χ_i , как и $\Delta \tilde{G}_{\neq(i)}^0$, прежде всего, определяются формой поверхности потенциальной энергии, которая чувствительна не только к природе металла, но и к природе реагентов, т.е. должна быть различна для разных элементарных стадий РВВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сочетание детального теоретического анализа РВВ с данными экспериментального изучения, проведенного в кислом сульфатном растворе, позволяет установить маршрут и лимитирующую стадию катодного процесса на Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt. Установлено, что в ходе РВВ на меди, серебре и золоте реализуется маршрут Фольмера — Гейровского при общем контроле катодной реакции стадией Фольмера. На никеле и палладии маршрут РВВ сохраняется, но лимитирующей уже является стадия Гейровского. На платине РВВ скорее всего, протекает по маршруту Фольмера-Тафеля при

смешанном контроле со стороны стадий перехода заряда и рекомбинации.

Различия в кинетике РВВ на изучаемых металлах определяют разницу в значениях адсорбционной псевдоемкости, скорости спада перенапряжения после прекращения катодной поляризации, а также в характере влияния ПАВ на скорость процесса. Прослеживается разница и в значениях кажущегося порядка РВВ по H_3O^+ : для I В металлов он несколько выше, чем для металлов, принадлежащих VIII В группе, тогда как у металлов одной группы эти различия менее заметны. В целом, расчетные и опытные значения кажущегося кинетического порядка катодной реакции по катиону гидроксония сильно разнятся, что предположительно связано игнорированием адсорбции HSO_4^- в ходе теоретического анализа.

В условиях, когда природа растворителя и донора протона четко заданы (водный сульфокислый раствор электролита), основным фактором, определяющим величину равновесного заполнения поверхности атомарным водородом, является принадлежность металла к той или иной группе Периодической системы. Действительно, для Cu, Ag и Au значения θ_{H}^e весьма невелики, тогда как для Ni и Pd они уже близки к единице. Несомненно, что роль природы металла в адсорбции H реализуется достаточно сложным образом — через электронное строение и микроструктуру его поверхностного слоя, энергию связи M–H, соадсорбцию анионов среды, различия в гидрофильности поверхности, характер межчастичных взаимодействий в адсорбционном слое. Важно, что все эти факторы, в конечном итоге определяют тип равновесной изомеры адсорбции H, прямо или косвенно связаны с положением металла в Периодической системе.

Перечисленные выше факторы, безусловно, оказывают влияние и на величину текущего заполнения поверхности H, являющегося основным интермедиатом РВВ. Однако более значимым в изменении θ_H оказывается перенапряжение реакции, которое, в свою очередь, определяется маршрутом и кинетикой реакции. С ростом η на Cu, Ag и Au имеет место определенное снижение заполнения поверхности катода атомарным водородом, а на Ni и Pd — рост заполнения. Наличие в среде ПАВ достаточно слабо влияет на величину θ_H у всех изученных металлов.

Основным кинетическим параметром РВВ, гораздо более чувствительным к положению металла в Периодической системе (в сравнении с током обмена), является произведение гетерогенной константы скорости k^s на плотность активных центров адсорбции Г. Различие между Γk^s у изучаемых в работе металлов I В и VIII В групп достигает двух-трех порядков величины, тогда как внутри каждой группы эти различия гораздо меньше проявляются.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-03-00194) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт П2572).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А. Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М.: Изд-во Наука, 1988. 240с.
2. Фрумкин А. Н. Избранные труды: Электродные процессы. М.: Изд-во Наука, 1987. 336с.
3. Le Blanc M. // Z. Phys. Chem. 1891. Bd. 8. S. 299—330.
4. Tafel J. // Z. Phys. Chem. 1905. Bd. 50. S. 641—711.
5. Daoping T., et al. // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 644. I. 2. P. 144—149.
6. Lukaszewski M., Kedra T., Czerwinski A. // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 638, I. 1. P. 123—130.
7. Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 288—300.
8. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Изд-во Химия, 1967. 856с.
9. Коровин Н. В. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 12. С. 1629—1634.
10. Petrii O. A., Tsirlina G. A. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. I. 11—12. P. 1739—1747.
11. Pentland N., Bockris J.O'M., Sheldon E. // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. I. 3. P. 182—194.
12. Krishtalik L. I. // Adv. Electrochem. Sci. Eng. 1970. V. 7. P. 283—339.
13. Кичигин В. И., Кавардаков Н. И. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 8. С. 1008—1012.
14. Кичигин В. И., Чистякова Е. И., Щелоченкова Т. П. // Окислительно-восстановительные и адсорбционные процессы на поверхности твердых металлов: межвуз. сб. / Удмуртский гос. ун-т. Ижевск, 1980. С. 102—107.
15. Мяги М., Пальм У., Паст В. // Учен. зап. Тартус. ун-т. 1966. Вып. 193. С. 96—102.
16. Szenes I., Meszaros G., Lengyel B. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. I. 14. P. 4752—4759.
17. Enyo M. // J. Res. Int. Catal. Hokkaido Univ. 1982. V. 30. I. 1. P. 11—24.
18. Hewitt T. D. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181, I. 5. P. 407—412.
19. Hillson P. J. // Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. P. 462—473.
20. Быстров В. И., Кришталик Л. И. // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 11. С. 1345—1350.
21. Быстров В. И., Кришталик Л. И. // Электрохимия. 1967. Т. 4. № 2. С. 233—237.
22. Matsushima T., Enyo M. // J. Res. Int. Catal. Hokkaido Univ. 1969. V. 17. I. 1. P. 14—27.
23. Machida K., Enyo M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. I. 3. P. 725—731.
24. Schuldiner S., Hoare J. P. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. I. 6. P. 705—708.
25. Enyo M., Machida K. // J. Res. Int. Catal. Hokkaido Univ. 1983. V. 3. I. 2—3. P. 67—75.
26. Sasaki T., Matsuda A. // J. Res. Int. Catal. Hokkaido Univ. 1973. V. 21. I. 2. P. 157—161.
27. Ohmori T., Enyo M. // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. I. 11. P. 2021—2028.
28. Alami H. El., Creus J., Feaugas X. // Electrochim. Acta. 2007. V. 54. I. 16. P. 4004—4014.
29. Enyo M. // Electrochim. Acta. 1973. V. 18. I. 2. P. 155—162.
30. Gennero de Chialvo R., Chialvo A. C. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2002. V. 27. I. 9. P. 871—877.
31. Notoya R. // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. I. 5. P. 899—905.
32. Медведев И. Г. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 11. С. 1309—1319.
33. Alami H. El., Creus J., Feaugas X. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. I. 22. P. 4716—4727.
34. Gennero de Chialvo M. R., Chialvo A. C. // Journal of Electroanal. Chem. 1995. V. 388. I. 1—2. P. 215—224.
35. Conway B. E., et. al. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. I. 11. P. 3755—3763.
36. Козачински А. Э. и др. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 508—509.
37. Skuratnik Ya.B., et. al. // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 366. I. 1—2. P. 311—316.
38. Тамм Ю., Тамм Л., Арольд Я. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 11. С. 1343—1347.
39. Enyo M. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 134. I. 1. P. 75—86.

40. *Maoka T., Enyo M.* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 108. I. 3. P. 277—292.
41. *Maoka T., Enyo M.* // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. I. 5. P. 607—614.
42. *Scarson P. C.* // Acta Metall Mater. 1991. V. 39. I. 11. P. 2519—2525.
43. *Martin M. H., Lasia A.* // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. I. 22. P. 6317—6322.
44. *Chun Jang H., Kim Nam Y.* // Int. J. of Hydrogen Energy. 2006. V. 31. I. 2. P. 277—283.
45. *Lasia A.* // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 562. I. 1. P. 23—31.
46. *Tavares M. C., Machado S. A. S., Mazo L. H.* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. I. 28. P. 4359—4369.
47. *Шенфус Д., Шнитцер Х-Й., Мюллер Л.* // Электрoхимия. 1995. Т. 31. № 9. С. 1008—1013.
48. *Kinoshita K.* // Modern Aspects of Electrochem. 1982. V. 14. P. 557—637.
49. *Hanwei L., Bingliang W., Chuansin C.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 332. I. 1—2. P. 257—264.
50. *Гуторов И. А., Введенский А. В., Морозова Н. Б.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. №3. С. 204—208.
51. *Щеблыкина Г. Е., Бобринская Е. В., Введенский А. В.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 11—14.
52. *Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б.* // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. № 4. С. 227—236.
53. *Хмелевский Д. В. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 4. С. 445—451.
54. *Kreysa G., Hakansson B., Ekdunge P.* // Electrochim. Acta. 1988. V. 33, I. 10. P. 1351—1357.

Гуторов Илья Александрович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546, e-mail: ximikus@rambler.ru

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

Морозова Наталья Борисовна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Gutorov Ilya A. — post graduate student of the branch of physical chemistry of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546, e-mail: ximikus@rambler.ru

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

Morozova Natalia B. — PhD (chemistry), assistant of the branch of physical chemistry of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ

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

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

Поступила в редакцию: 16.09.2010 г.

Аннотация. Методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и абсорбционной спектроскопии исследовался фазовый состав, структура и оптические свойства оксидных пленок на основе титана и лантана толщиной ~ 300 нм, полученных магнетронным распылением с последующим термическим оксидированием при различных температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К и импульсной фотонной обработкой. Установлено, что в результате формируется пленка, содержащая фазы сложных оксидов на основе титана и лантана состава $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ и La_2TiO_5 орторомбической модификации. В спектральном диапазоне от 350 до 900 нм пленки после термического оксидирования проявляют высокую прозрачность с максимумом пропускания 95%. Анализ краевого поглощения показал, что полученные значения энергии прямых переходов составляют $E_{\text{gd1}} = 3.70$ и $E_{\text{gd2}} = 3.06$ эВ и соответствуют величинам ширины запрещенной зоны фаз, входящих в состав пленок.

Ключевые слова: магнетронное распыление, термического оксидирования, импульсная фотонная обработка, оксидные пленки на основе титана и лантана, оптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллические оксидные материалы, обладающие рядом уникальных свойств, в последние годы привлекают все большее внимание исследователей. К таким материалам относится диоксид титана TiO_2 . Его высокодисперсные порошки используются для получения газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей и т.д. Диоксид титана широко исследуется благодаря своей высокой фотокаталитической активности, позволяющей реализовать процессы, в результате которых происходит фотоиндуцированное очищение воздуха и воды от вредных органических сложных соединений.

В последние годы повышенное внимание было сфокусировано на развитии фотокатализаторов, активных под воздействием видимого света. Одним из методов получения таких катализаторов является легирование диоксида титана переходными металлами или другими веществами [1—3]. Легирование ионами редкоземельных металлов (лантаноидами) также может увеличить активность фотокатализатора на основе TiO_2 . Было показано, что легирование ионами лантаноидов приводит к уве-

личению площади поверхности, пористости, адсорбционной способности фотокатализатора на основе TiO_2 , подавляет скорость электронно-дырочной рекомбинации в ходе фотокаталитической реакции [4—7]. Кроме того, ионы лантана, внедренные в TiO_2 , способствуют активизации химической и физической адсорбции органических соединений на кристаллической поверхности катализатора [8—10].

Хорошо известно, что функциональные характеристики (фотоактивность, реакционная способность и т. д.) TiO_2 , определяемые поверхностными и объемными свойствами этого материала, в значительной степени зависят от метода его получения. В работе [11] мезопористые тонкие пленки диоксида титана получали методом микродугового плазменного оксидирования титановой пластины. Для увеличения фотокаталитической активности пленок в электролитический раствор H_2SO_4 были добавлены ионы лантана различной концентрации. Повышение фотокаталитической активности может быть результатом увеличения мезопористости, порождающей большее количество реакционных центров поглощения и разложения

загрязнений. Улучшению фотокаталитической активности также способствуют и искажения кристаллической решетки диоксида титана, при этом решетка может принимать больше фотовозбужденных дырок и образовывать более сильные поверхностные свободные радикалы для окисления адсорбированных молекул. Однако такой способ получения не является практически применимым в случаях, когда пленку легированного лантаном TiO_2 требуется получать на материалах (подложках), отличных от титана.

Получение пленок оксида титана, легированных переходными металлами, на различных подложках является перспективным направлением современного материаловедения, поскольку формируемые материалы будут характеризоваться более высокой доступной поверхностью, а значит, будут иметь максимальную фотокаталитическую активность. Целью настоящей работы была разработка методики синтеза диоксида титана в тонкопленочном состоянии методом магнетронного распыления с последующей термической обработкой, легирование его лантаном и исследование структуры и оптических свойств полученных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металлических пленок осуществлялся в вакуумной установке магнетронным методом [12]. В качестве подложек применялся монокристаллический кремний и плавный кварц, очистка которого осуществлялась в хромовой смеси с последующей отмывкой в деионизованной воде. Перед процессом осаждения вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления 6×10^{-6} Торр. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении 2×10^{-3} Торр. Осаждение титана осуществлялось при напряжении 500 В и силе тока 0.5 А, а лантана — при напряжении 300 В и силе тока 0.2 А. Материалом катода служили мишень металлического титана и мишень металлического лантана с содержанием примесей не более 0.01 ат.%. Толщина пленок задавалась временем осаждения. Скорость осаждения пленок титана составила 12 нм/с, а лантана — 2 нм/с. На первом этапе на подложках из кремния и кварца формировалась пленка Ti толщиной ~80 нм, которая подвергалась термическому окислению при температуре $T=723$ К. Затем на пленку окисленного титана наносилась пленка лантана, толщина получившейся двухслойной системы составила ~125 нм. Окисление пленок осуществля-

лось в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода в течение 30 мин при температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К. Образцы также подвергались импульсной фотонной обработке (ИФО) в течение 1.7 с при режиме: $I=216$ А, $E_{\text{и}}=240$ Дж/см².

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленочных систем проводили на дифрактометре ARL X'TRA от Thermo Scientific на $\text{Cu-K}\alpha$ излучении ($\lambda=1.54056$ Å). Сопровождающая данный прибор база рентнограмм ICDD в редакции 2007 г. позволила идентифицировать пики полученных дифрактограмм оксидных пленок.

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

Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO. АСМ-изображения, полученные в полуконтактном режиме с использованием кантилевера NSG11S, позволили оценить шероховатость поверхности пленок, степень упорядоченности и выявить зависимость размера и структуры зерна от условий формирования пленок.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование эволюции фазового состава пленок после магнетронного распыления, термического окисления при температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К, и последующей ИФО было проведено методом РФА.

В пленке титана, окисленного при температуре $T=723$ К (рис. 1, *кривая 1*) преобладающей оказалась фаза TiO_2 орторомбической модификации, кроме того, на дифрактограмме присутствует отклик TiO моноклинной модификации. В пленке, полученной после осаждения лантана (рис. 1, *кривая 2*), были обнаружены следующие оксидные фазы титана и лантана: оксид TiO_2 со структурой рутила и оксид La_2O_3 кубической модификации. В процессе термического окисления исследуемой системы в ее фазовом составе происходили следующие изменения. При температуре $T=723$ К (рис. 1, *кривая 3*) сформировалась фаза сложного оксида $\text{La}_2(\text{Ti}_2\text{O}_7)$ орторомбической модификации, также на дифрактограмме наблюдается рефлекс

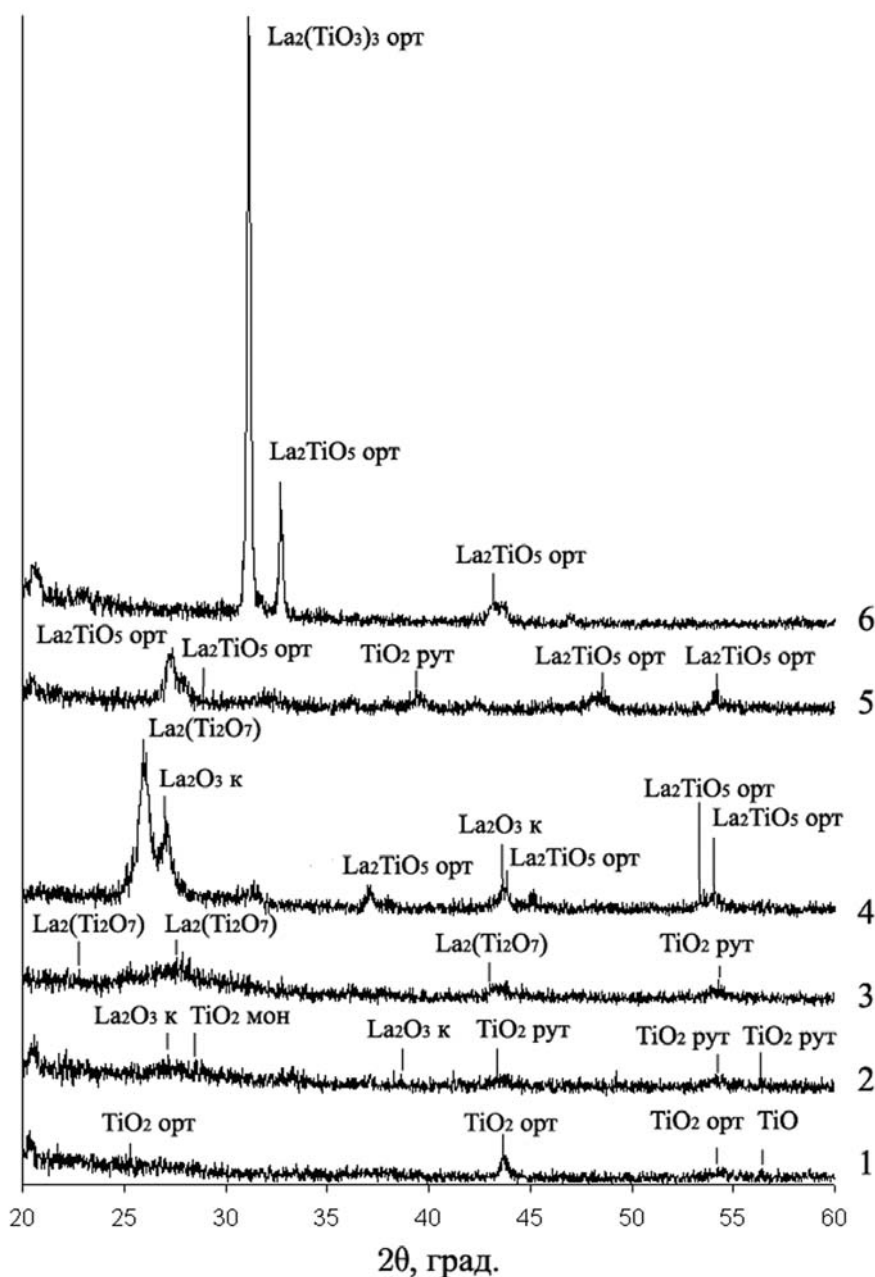


Рис. 1. Дифрактограммы пленок TiO_2 и TiO_2 , легированного La, после магнетронного распыления, термического оксидирования при различных температурах и импульсной фотонной обработки

фазы TiO_2 со структурой рутила. При повышении температуры оксидирования до $T=873$ K (рис. 1, кривая 4) наряду с уже сформировавшейся фазой $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ орторомбической модификации, формируется фаза сложного оксида La_2TiO_5 орторомбической модификации, на дифрактограмме присутствует отклик фазы оксида La_2O_3 кубической модификации. При дальнейшем увеличении температуры до $T=1023$ K (рис. 1, кривая 5) в системе наблюдается наличие фазы сложного оксида

La_2TiO_5 орторомбической модификации, фазы диоксида титана TiO_2 со структурой рутила. После ИФО (рис. 1, кривая 6) сформированной структуры на дифрактограмме полученной пленки обнаружены фазы титаната лантана $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ орторомбической модификации и сложного оксида La_2TiO_5 орторомбической модификации.

Результаты исследования микроструктуры и толщины пленок методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) представлены на рис. 2.

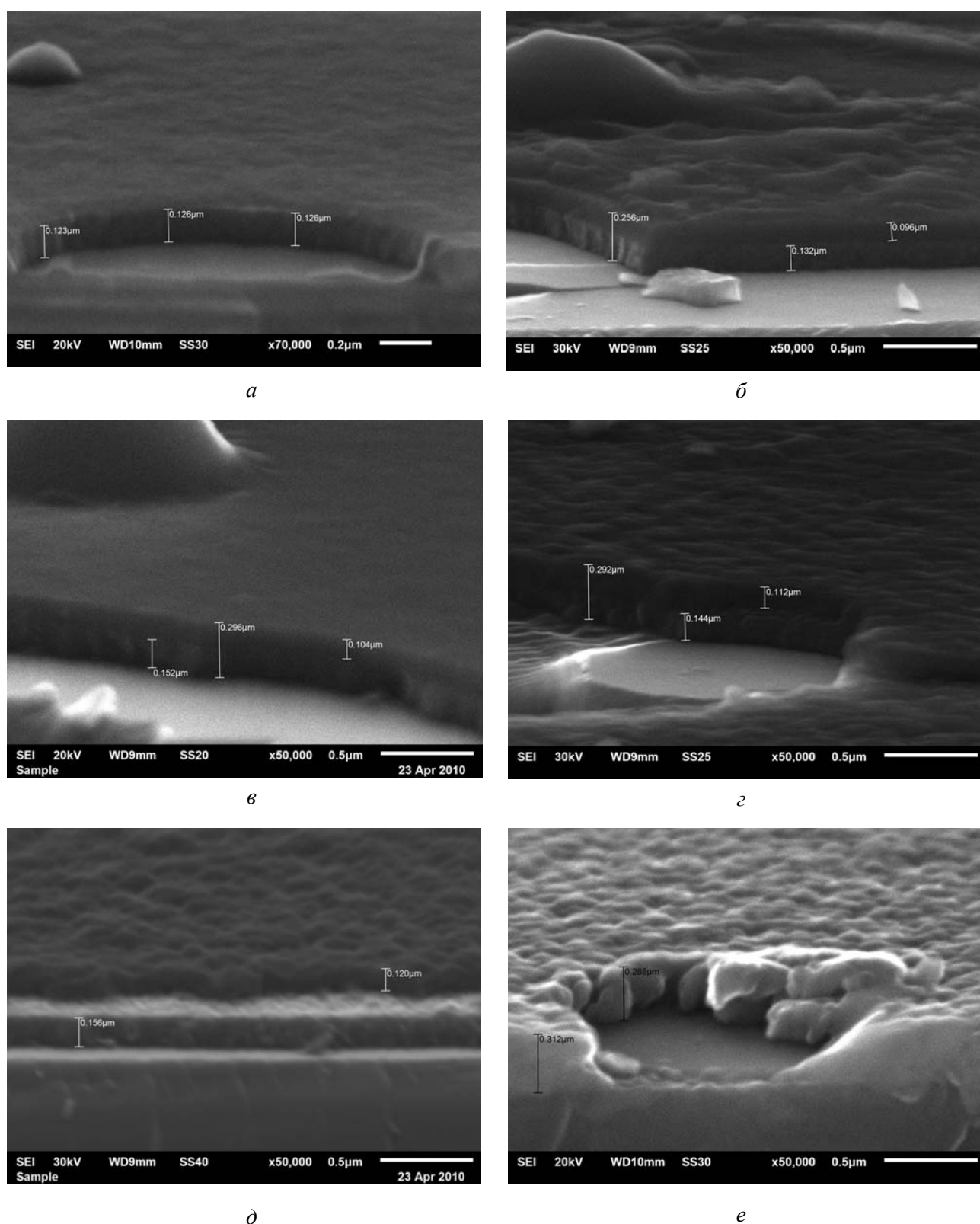


Рис. 2. Микрофотографии поверхности и скола пленочных систем: TiO_2/Si после термического оксидирования металлического титана при температуре $T=723\text{ K}$ (*a*); $\text{La}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ после осаждения лантана (*б*); $\text{La}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ после термического оксидирования при температурах: $T=723\text{ K}$ (*в*), $T=873\text{ K}$ (*г*) и $T=1023\text{ K}$ (*д*), и последующей импульсной фотонной обработки (*е*)

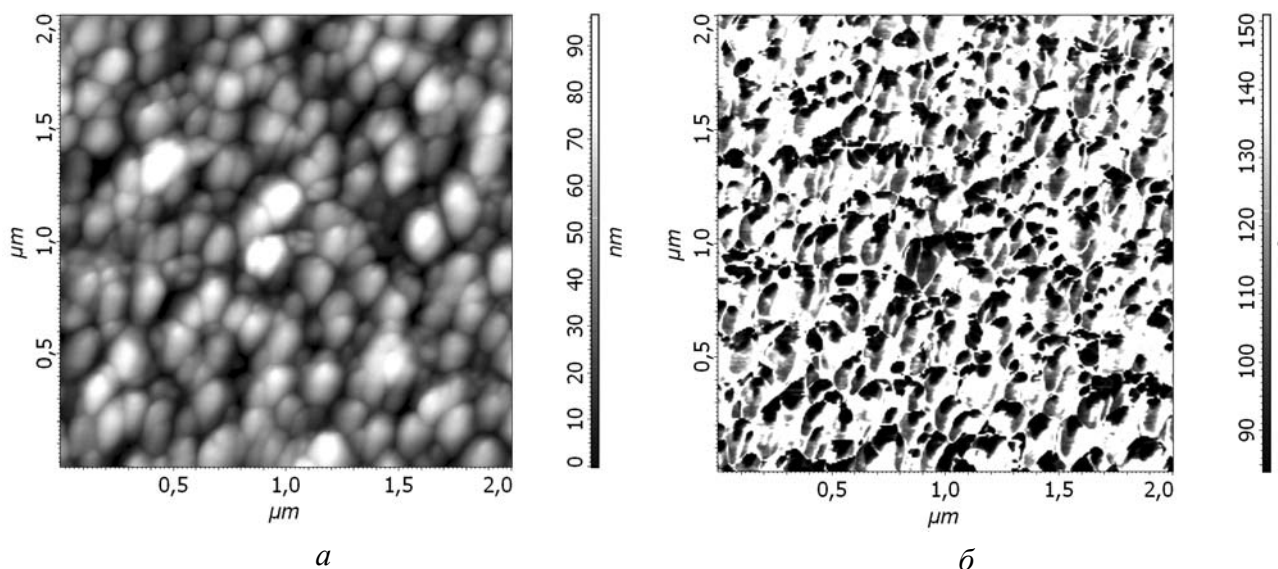


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности 2×2 мкм² структуры La/TiO₂/Si после термического оксидирования при температуре 1023 К: топография поверхности (а) фазовый контраст (б)

На первом этапе на подложках из кремния и кварца формировалась пленка металлического Ti толщиной ~80 нм. После термического оксидирования при температуре $T=723$ К толщина оксидного слоя составляет ~125 нм (рис. 2а). Затем на пленку окисленного титана наносилась пленка лантана, толщина получившейся двухслойной системы составила ~250 нм (рис. 2б). Микрофотографии пленочной системы La/TiO₂/Si после термического оксидирования при различных температурах приведены на рис. 2в, 2г, 2д, соответственно. Толщина оксидного слоя составляет ~300 нм. При термическом оксидировании перемешивания слоев не происходит, граница раздела слоев оксида титана и оксида лантана прослеживается при всех температурах оксидирования. Микрофотография поверхности и скола пленочной системы La/TiO₂/Si после ИФО приведена на рис. 2е. Толщина пленки составляет ~300 нм. Пленка однородная, границы раздела слоев оксида титана и оксида лантана не наблюдается.

АСМ-изображения поверхности пленок структуры La/TiO₂/Si после термического оксидирования при температуре $T=1023$ К представлены на рис. 3. Формируемая пленка сложного оксида имеет гладкую поверхность со средним значением шероховатости 12,22 нм. Для этого оксида характерны зерна размером 150—200 нм, высотой (Z) от 50 нм до 85 нм. Пленки отличаются однородностью рельефа поверхности. Самая высокая плотность (1400) принадлежит зернам с размерами

по высоте 35—50 нм. Топография поверхности пленки (рис. 3а) и фазовый контраст (рис. 3б) структуры La/TiO₂/Si после термического оксидирования при температуре 1023 К показывают наличие в пленке двух оксидных фаз, согласно данным РФА, это сложные оксиды La₂TiO₅ и La₂(TiO₃)₃.

Спектры пропускания пленок структуры La/TiO₂/Si после термического оксидирования при температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К и последующей ИФО представлены на рис. 4 (кривая 1 — после напыления лантана на диоксид титана, кривые 2, 3, 4 — после термического оксидирования в потоке кислорода при температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К, соответственно, кривая 5 — после ИФО). Исследуемые образцы прозрачны в области 350—900 нм. Коэффициент пропускания в этой области составляет ~90%. С ростом температуры термического оксидирования и после ИФО происходит незначительное уменьшение прозрачности. В области пропускания наблюдается интерференционная картина, что указывает на равномерность пленки по толщине. Полоса поглощения расположена в ультрафиолетовой области — от 190 до 350 нм.

Проведенный анализ краевого поглощения дает основания утверждать, что в полученных нами пленках поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов. Для трех последних режимов обработки ($T=873$ К, $T=1023$ К и ИФО) наблюдается сложная структу-

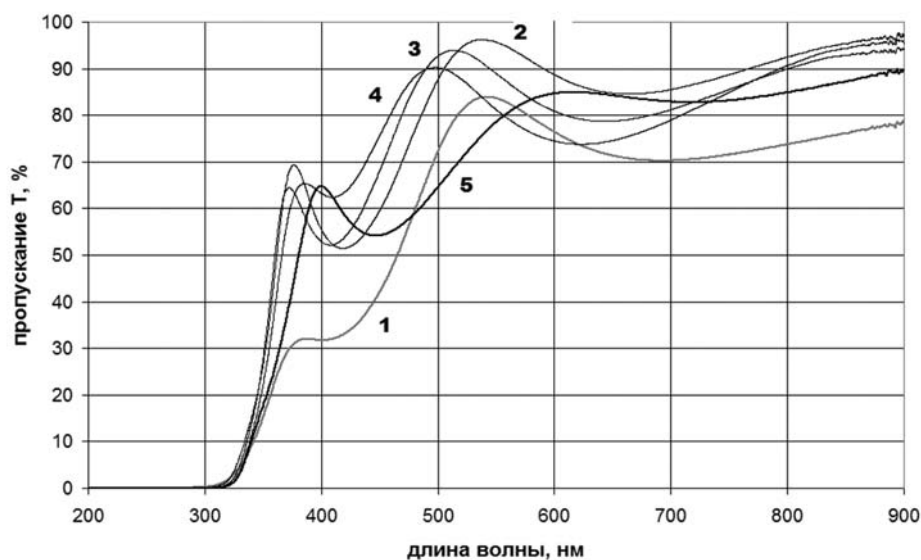


Рис. 4. Спектры пропускания пленок TiO_2 , легированного лантаном, на кварце после термического оксидирования в потоке кислорода при $T=723\text{ K}$, $T=873\text{ K}$, $T=1023\text{ K}$ и последующей импульсной фотонной обработки

ра края поглощения, связанная с гетерофазностью пленки, т.е. наблюдаемый сложный край, является суперпозицией краев поглощения фаз, входящих в состав пленки. Энергии прямых переходов для образца после ИФО составляют $E_{\text{gd1}} = 3.70$ и $E_{\text{gd2}} = 3.06$ эВ, что может быть связано с вкладом в спектр поглощения от фаз $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ и La_2TiO_5 , соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного распыления с последующим термическим оксидированием и ИФО была синтезирована пленка, содержащая фазы сложных оксидов на основе титана и лантана: титанат лантана $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ орторомбической модификации и сложный оксид La_2TiO_5 орторомбической модификации. Сопоставляя результаты, полученные методом растровой электронной микроскопии и абсорбционной спектроскопии, можно сделать вывод о том, что после термооксидирования гетероструктуры $\text{La}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ сохраняется двухслойная структура пленки, состоящая из слоя диоксида титана и оксида лантана, которые имеют высокие коэффициенты пропускания в области от 350 до 900 нм, что и является причиной высокой прозрачности (~95%) исследуемой двухслойной пленки. Иная картина наблюдается для пленки, подвергавшейся импульсной фотонной обработке, ее коэффициент пропускания в спектральном диапазоне от 350 до 900 нм ниже, чем у двухслойных пленок после термического оксидирования. В ре-

зультате ИФО сформировалась пленка сложного оксида, оптические характеристики которой отличны от характеристик исходных пленок, состоящих из оксидов лантана и титана. Согласно данным РФА, преобладающей фазой в пленке является титанат лантана $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$. Анализ краевого поглощения показал, что полученные значения энергии прямых переходов для образца после ИФО составляют $E_{\text{gd1}} = 3.70$ и $E_{\text{gd2}} = 3.06$ эВ, что может быть связано с вкладом в спектр поглощения от фаз $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ и La_2TiO_5 , соответственно, поскольку эти значения отличны от энергий прямых переходов для диоксида титана $E_{\text{gd}} = 3.47$ эВ [13] и оксида лантана $E_{\text{gd}} = 5.70$ эВ [14]. В основе механизма образования сложных оксидных фаз на основе титана и лантана состава $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ и La_2TiO_5 лежит высокотемпературное взаимодействие двух оксидов: TiO_2 и La_2O_3 , осуществляемое под воздействием импульсной фотонной обработки.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № П603).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katoh M., Aihara H., Horikawa T., Tomida T. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 298. P. 805—809.
2. Liu G., Zhang X., Xu Y., et al. // Chemosphere. 2004. V. 55. P. 1287—1291.
3. Mozia S., Tomaszewska M., Kosowska B., et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2005. V. 55. P. 195—200.

4. Kim H. R., Lee T. G., Shul Y. G. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2007. V. 185. P. 156—160.
5. Li F. B., Li X. Z., Hou M. F. // Appl. Catal. B: Environ. 2004. V. 48. P. 185—194.
6. Li F. B., Li X. Z., Ao C. H., et al. // Chemosphere. 2005. V. 59. P. 787—800.
7. Liqiang J., Xiaojun S., Baifu X., et al. // J. Solid Chem. 2004. V. 177. P. 3375—3382.
8. Ranjit K. T., Cohen H., Willner I., et al. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 5273—5280.
9. Ranjit K. T., Willner I., Bossmann S. H., et al. // J. Catal. 2001. V. 204. P. 305—313.
10. Ranjit K. T., Willner I., Bossmann S. H., et al. // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 1544—1549.
11. Wu Xiaohong, Ding Xianbo, Qin Wei, et al. // Journal of hazardous. 2006. V. 137. № 1. P. 192—197.
12. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
13. Герасименко Ю. В., Логачева В. А., Ховив А. М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 2. С. 113—118.
14. Логачева В. А., Лукин А. Н., Тихонова Ю. А. и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 10. С. 1254—1259.

Герасименко Юлия Владимировна — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

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

Бабушкина Елена Владимировна — к.ф.-м.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: lena@phys.vsu.ru

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

Gerasimenko Yuliya V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of chair «General and Inorganic Chemistry», Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

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

Babushkina Elena V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer of chair «General and Inorganic Chemistry», Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: lena@phys.vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, first pro-rector, Voronezh State University; tel.: (4732) 772633, e-mail: khoviv@vsu.ru

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК CuInSe_2 МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ И ИХ СВОЙСТВА

© 2010 Ю. В. Герасименко, А. А. Максименко, С. Н. Салтыков,
А. Н. Харин, А. М. Ховив, Д. А. Ховив

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

Поступила в редакцию: 14.06.2010 г.

Аннотация. Тонкие пленки трехкомпонентного полупроводникового соединения CuInSe_2 (CIS) были синтезированы методом магнетронного распыления предварительно подготовленной мишени материала системы $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$. Проведено исследование фазового состава, оптических свойств и электропроводности в зависимости от температуры отжига. Показано, что в полученных пленках поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов. Определены значения энергии прямого перехода, показана положительная зависимость проводимости от температуры отжига тонких пленок.

Ключевые слова: тонкая пленка, магнетронное распыление, кристаллизация, отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

Внимание, уделяемое фотоэлектрическим тонкопленочным преобразователям на основе полупроводникового соединения CuInSe_2 , продиктовано высоким коэффициентом полезного действия поликристаллических пленок [1, 2], а также наивысшей среди используемых в настоящее время ФП (фотоэлектрических преобразователей), стабильностью выходных характеристик к воздействию потоков фотонов и электронов [3, 4].

Цель работы — установить влияние температуры отжига на фазовый состав, оптические свойства и электропроводимость тонких пленок CuInSe_2 , полученных при магнетронном распылении синтезированной мишени CuInSe_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки системы $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ толщиной 0,6 мкм получали методом магнетронного распыления [5] предварительно синтезированной мишени на установке УВН-71П при остаточном давлении в камере $P = 3 \times 10^{-3}$ Па. Возбуждение разряда производилось при напряжении $U = 500$ В и токе $I = 0,5$ А.

Синтез материала мишени системы $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ для магнетронного распыления состава 1:1:2 осуществляли методом сплавления исходных компонент в соответствующих стехиометрических соотношениях в вакуумированных ($\sim 10^{-3}$ Па) и запаянных кварцевых ампулах с применением вибраци-

онного перемешивания. Для исключения повреждения ампулы избыточным давлением паров Se скорость нагрева составляла ~ 30 К/час. При температуре 1470 К ампула выдерживали в течение 2 часов с вибрационным перемешиванием расплава, после чего медленно охлаждали вместе с печью. Полученный слиток разрезали кольцевой алмазной пилой (толщина пропила 0,3 мм) на диски толщиной 3 мм.

В качестве подложки использовали пластины кварца марки КУ-1, которые очищали в хромовой смеси с последующим промыванием в деионизованной воде. Полученные образцы проходили фотонный отжиг в вакууме при $T = 520 - 720$ К.

Исследование фазового состава проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA (медное излучение, $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406$ Å), расшифровка дифрактограмм проводилась, согласно данным ICDD [6]. Спектры пропускания были получены с помощью двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2550 в диапазоне длин волн 190—900 нм, в качестве эталона использовали пластины кварца. Исследование рельефа поверхности осуществляли методом АСМ на микроскопе Solver P47 [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК

В результате магнетронного распыления мишени предварительно синтезированного материала CuInSe_2 на кварцевую подложку без предваритель-

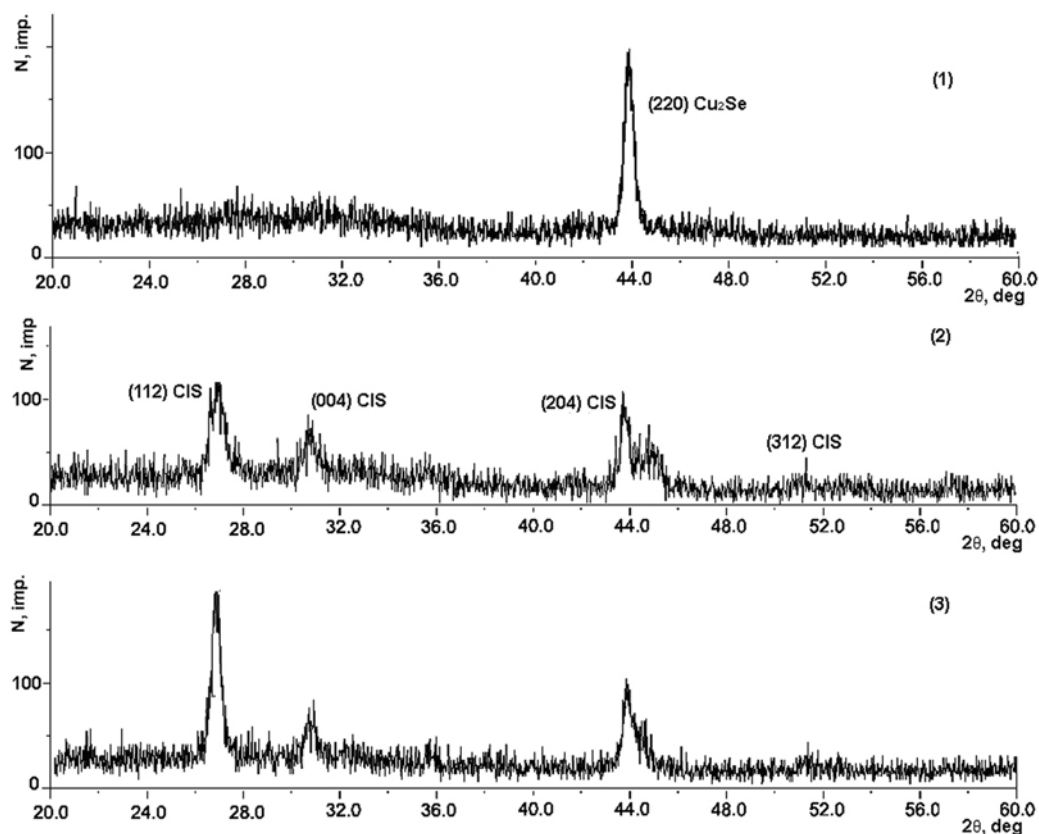


Рис. 1. Рентгенограммы пленок, полученных при магнетронном распылении мишени CuInSe_2 на кварцевую подложку, без предварительного нагрева (1) и прошедших термическую обработку в вакууме при $T=620$ К (2) и $T=720$ К (3)

ного нагрева были получены рентгено-аморфные пленки с включениями кристаллической фазы Cu_2Se , что подтверждается результатами РФА, представленными на рис. 1.

Из анализа рентгенодифрактометрических данных температура отжига, при которой начинается процесс кристаллизации основной фазы CuInSe_2 , составляет 570 К. Повышение температуры до 670 К приводит к увеличению содержания кристаллической фазы CIS в объеме пленки, при этом доля вторичной фазы Cu_2Se уменьшается. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 720 К не сопровождается значительным изменением содержания основной фазы CuInSe_2 .

ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ

В результате магнетронного распыления мишени предварительно синтезированного материала CuInSe_2 на подложку при $T=300$ К были получены пленки, в которых присутствуют две высокодисперсные фазы: рентгеноаморфная CuInSe_2 и Cu_2Se с латеральным размером кристаллитов ~ 50 нм, шероховатость пленки составляет 50 нм (рис. 2).

При температуре отжига 520 К происходит рекристаллизация фазы Cu_2Se , размер кристаллитов составляет 50—100 нм, шероховатость поверхности возрастает до 120 нм. Температура отжига, при которой начинается процесс кристаллизации фазы CuInSe_2 , составляет 570 К, поверхность пленки становится более однородной, шероховатость поверхности уменьшается до 50 нм. Повышение температуры до 670 К приводит к увеличению содержания кристаллической фазы CIS в объеме пленки, при этом доля вторичной фазы Cu_2Se уменьшается. Размер кристаллитов составляет ~ 100 нм, шероховатость пленок составляет 20 нм.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Спектры пропускания тонких пленок CIS на кварцевой подложке исходного образца ($T=300$ К) и образцов после отжига при температурах 620 и 720 К представлены на рис. 3. Полоса пропускания для образцов в исследуемом диапазоне расположена в области от 500 до 900 нм. Коэффициент пропускания исходного образца повышается с увеличением длины волны во всем исследуемом диапазоне. Для образцов после отжига коэффициент

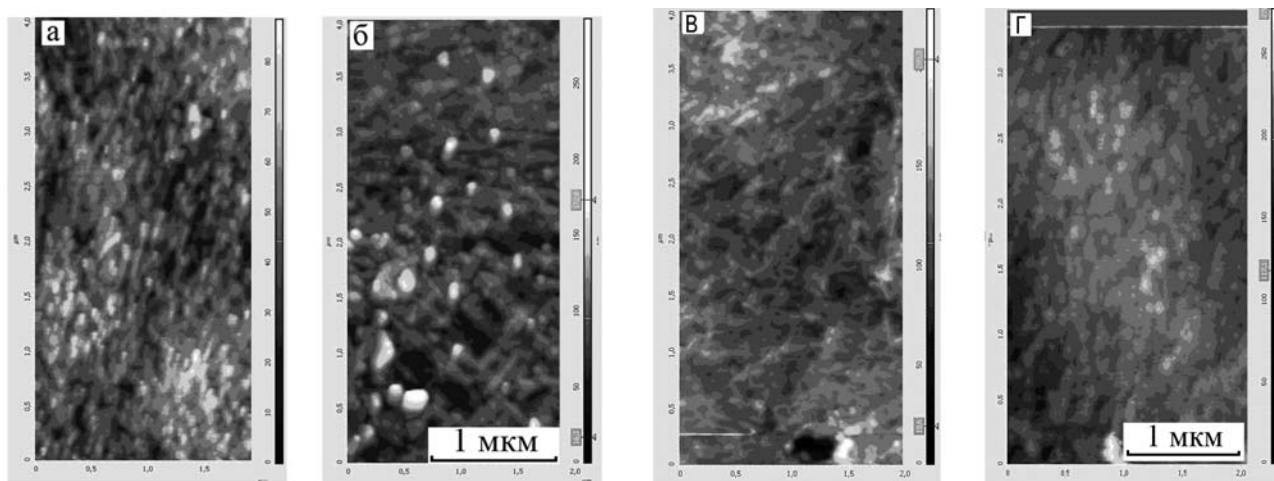


Рис. 2. АСМ-сканы поверхности пленки CuInSe_2 , полученной при магнетронном распылении на подложку без предварительного нагрева (*a*) и пленок прошедших термическую обработку в вакууме при температурах $T=520$ (*б*), $T=570$ (*в*) и $T=670$ К (*г*)

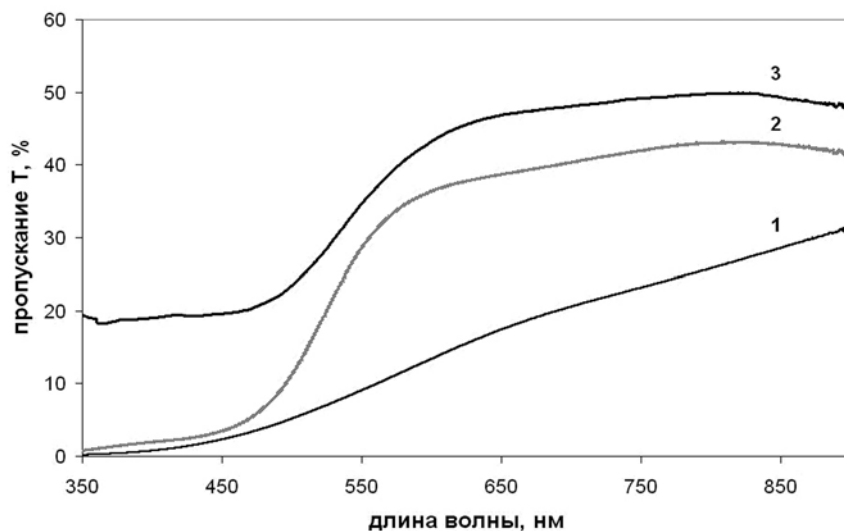


Рис. 3. Спектры пропускания пленок CuInSe_2 на кварцевой подложке исходного образца (*1*) и прошедших термическую обработку в вакууме при $T=620$ К (*2*) и $T=720$ К (*3*)

пропускания достигает наибольшего значения в области от 600 до 900 нм и составляет 40 и 50% для $T=620$ К (кривая 2) и $T=720$ К (кривая 3) соответственно. Установлено, что повышение температуры отжига пленок сопровождается увеличением прозрачности в исследуемом спектральном диапазоне.

Анализ зависимостей оптической плотности $D(h\nu)$ показал, что сложную структуру имеет только график, отвечающий образцу с температурой отжига 620 К. Наблюдаемый сложный край является суперпозицией краев поглощения фаз, входящих в состав пленки.

Оптическая плотность $D(h\nu)$ гетерогенной системы представляет собой сумму парциальных вкладов D_i , входящих в нее фаз, $D(h\nu) = \sum D_i(h\nu)$. В

результате анализа степенных зависимостей $(D \cdot h\nu)^{1/n}$ от энергии квантов были определены тип и энергии переходов. Показано, что оба соответствующих перехода являются прямыми разрешенными с энергиями $E_{gd} = 2.3$ и $E_{gd} = 2.6$ эВ. Энергии прямых переходов, составляющие $E_{gd} = 2.3$ и $E_{gd} = 2.6$ эВ, соответствуют ширинам запрещенных зон кристаллических фаз, входящих в состав пленки, которые могут быть интерпретированы как основная фаза CuInSe_2 и вторичная фаза Cu_2Se , соответственно.

Аналогично были определены энергии переходов для исходного и отожженного при 720 К образцов, которые составили $E_{gd} = 2.5$ и $E_{gd} = 2.1$ эВ, соответственно.

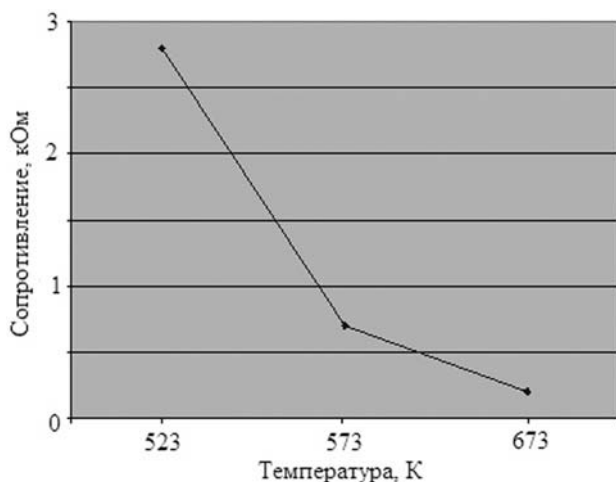


Рис. 4. Зависимость поверхностного сопротивления тонких пленок CuInSe_2 , полученных методом магнетронного распыления, от температуры отжига

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

На рис. 4 представлена зависимость поверхностного сопротивления тонких пленок CuInSe_2 от температуры отжига. Как следует из графической зависимости, увеличение температуры отжига образцов сопровождается уменьшением поверхностного сопротивления с величины 2.75 до 0.2 кОм.

Из результатов рентгенофазового анализа рассматриваемых образцов были сделаны выводы, что при температуре отжига, составляющей 573 К, начинается кристаллизация основной фазы CuInSe_2 и до температуры 673 К ее содержание в объеме пленки увеличивается, что приводит к увеличению проводимости пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ позволяет утверждать, что в полученных пленках поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных

переходов, а определенные значения энергии прямого перехода соответствуют величине ширины запрещенной зоны фаз Cu_2Se ($E_{\text{gd}}=2.5$ эВ) в исходном образце, CuInSe_2 ($E_{\text{gd}}=2.3$ эВ) и Cu_2Se ($E_{\text{gd}}=2.6$ эВ) в пленке после отжига при $T=620$ К и CuInSe_2 ($E_{\text{gd}}=2.1$ эВ) в пленке после отжига при $T=720$ К. Это подтверждается данными, полученными методом рентгеновской дифракции: в исходном образце в кристаллическом состоянии находится селенид меди Cu_2Se , фотонный отжиг сопровождается кристаллизацией фазы CuInSe_2 , и при температурах 670—720 К доля вторичной фазы Cu_2Se становится незначительной. С увеличением температуры отжига проводимость тонких пленок растет, что объясняется увеличением доли основной фазы CuInSe_2 в объеме образца.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Федерального агентства по образованию (ГК № П 1159) и поддержана грантом РФФИ 09-03-97572-Р_центр_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, H.-J., Wang, L., Yang, D.-R., et al. // J. of Synthetic Crystals. 2010. V. 39. № 3. P. 573—577.
2. Klaer, Reiner Klenka, Hans-Werner Schock. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 15. P. 5929—5933.
3. Schok H. W., Shah A. // 14 European Photovoltaic Solar Energy Conf. Proceeding of the conference. Barcelona (Spain), 1997. P. 2000—2005.
4. Baetzner D. L., Romeo A., Zogg H., Tiwari A. N. // Proceedings of 29th IEEE Photovoltaic Special Conference (Glasgow, UK), 2000. P. 2100.
5. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
6. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.
7. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004.

Герасименко Юлия Владимировна — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Максименко Александр Александрович — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

Gerasimenko Yuliya V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of chair of «General and Inorganic Chemistry», Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Maksimenko Alexandr A. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

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

Харин Алексей Николаевич — к.ф.-м.н., директор Центра Коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 207548, e-mail: a_kharin@mail.ru

Ховив Дмитрий Александрович — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

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

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

Kharin Alexey N. — PhD (physical and mathematical sciences), director of the Center of Collective using the scientific equipment Voronezh State University; tel.: (4732) 207548, e-mail: a_kharin@mail.ru

Khoviv Dmitry A. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee, chair «Material Science and Industry of Nanosystems», Voronezh State University; tel.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, first pro-rector, Voronezh State University; tel.: (4732) 772633, e-mail: khoviv@vsu.ru

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2010 В. В. Гуляев, Ю. И. Дикарев, В. М. Рубинштейн, С. М. Цветков, Е. Н. Бормонтов

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

Поступила в редакцию: 08.04.2010 г.

Аннотация. Изучены кинетика, механизм и особенности высокоскоростного плазмохимического травления монокристаллического LiNbO_3 в газоразрядной фторсодержащей плазме. Установлено, что этот процесс является типичным топохимическим. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и рентгеновской дифрактометрии определены: динамика изменения морфологии поверхностного слоя, элементный и фазовый состав твердых продуктов реакций. Разработана физико-химическая модель травления.

Ключевые слова: плазмохимическое травление, ниобат лития, скорость травления, методы электронной микроскопии, рентгеновской микроанализ, физико-химическая модель взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Ниобат лития обладает уникальной совокупностью электрических, оптических и других свойств, что делает его одним из самых перспективных материалов для создания устройств функциональной электроники, микросистемной техники и нелинейной оптики. Однако трудности его размерной обработки в значительной мере сдерживают изготовление приборов на его основе. Поэтому представляет интерес изучение кинетики, механизма и особенностей плазмохимического травления (ПХТ) этого материала для создания рельефа на поверхности, удаления механически нарушенных слоев и модификации поверхностных свойств.

Процессы взаимодействия поверхности ниобата лития с фторсодержащей газоразрядной плазмой интересны еще и тем, что при их проведении на поверхности твердого реагента (LiNbO_3) образуется твердый продукт (LiF), изучение кинетики и механизма образования которого имеет самостоятельное значение.

В настоящее время значительно возрос поток информации, касающейся тех или иных проблем травления ниобата лития во фторсодержащей плазме. В литературе появились сообщения о его травлении в разрядах CF_4 [1], CHF_3 [2], C_3F_8 [3] и SF_6 [4], а также смесях этих газов с He , Ne , O_2 и Ar . Однако скорости обработки, полученные в этих работах, малы и не всегда устраивают разработчи-

ков промышленных технологий. Кроме того, экспериментальные данные, полученные в разных средах и на разных установках, часто неодинаковы, а порой и противоречивы. Поэтому целью настоящей работы было систематическое изучение кинетики, механизма и особенностей высокоскоростного ПХТ монокристаллического ниобата лития в ВЧ газоразрядной плазме.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по травлению проводились на лабораторной установке с реакционно-разрядной камерой (РПК) ВЧ диодного типа с несимметричными электродами. Применение асимметричной системы возбуждения разряда позволило увеличить энергию и концентрацию ионов, бомбардирующих обрабатываемые поверхности, без изменения величины подводимой к разряду мощности [5]. Для возбуждения газоразрядной плазмы использовался ВЧ генератор с частотой 13,56 МГц и регулируемой мощностью до 0,5 кВт. В качестве травящих газов применялись SF_6 , CF_4 и их смеси с O_2 , N_2 и Ar . Исследования проводились на полированных и шлифованных пластинах LiNbO_3 Y-среза размером $15 \times 8 \times 1,5$ мм. Процессы ПХТ осуществлялись в диапазоне давлений (10—100) Па.

Фазовый состав твердых продуктов реакции определялся методом рентгеновской дифракции (ДРОН-4М), элементный состав — методами рентгеновского микроанализа (энергодисперсионная

приставка INCA Energy 250 к электронному микроскопу JSM-6380LV), масс-спектрометрии с лазерным возбуждением ионной пробы (ЭМАЛ-1) и обратного рассеяния Резерфорда (ОРР). Изменение морфологии после ПХТ изучалось на растровом электронном микроскопе (JSM-6380LV) и атомно-силовом (СЗМ Solver R47-PRO) микроскопах.

Скорости травления определялись методом микровзвешивания пластин до и после обработки на аналитических весах ВЛАО-200г-1 с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. При этом твердый продукт, образовавшийся на поверхности LiNbO_3 , перед взвешиванием, в необходимых случаях, удалялся травлением в разбавленной H_2SO_4 . Экспресс измерения толщин проводились на измерителе с индикаторной головкой часового типа 1 МИГП с ценой деления 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении эксперимента было установлено, что ПХТ LiNbO_3 (НЛ) в газоразрядной плазме фторсодержащих газов является типичным топочимическим процессом, т.е. развивающимся не на границе раздела «газоразрядная плазма — твердое тело», а на границе раздела двух твердых фаз — исходного вещества и твердого продукта взаимодействия. На обрабатываемой поверхности образовывался твердый продукт реакции, поверхностный слой которого с увеличением времени обработки ($t_{\text{обр}}$), температуры (T) и величины подводимой к разряду мощности (W) изменял цвет от светло бурого до черного. Внутренний же, более толстый слой, имел белый цвет. Пленка легко растворялась в кислотах, удалялась в деионизованной воде и даже стиралась салфеткой. Определение состава методами лазерной масс-спектрометрии и ОРР показало, что основными элементами, образующими ее, являются литий и фтор. Изучение структуры и фазового состава слоя на дифрактометре позволило установить, что он образован крупнозернистой поликристаллической пленкой фторида лития. Таким образом, как и следовало ожидать из анализа физических свойств фторидов и оксифторидов ниобия и лития, из кристаллической решетки ниобата лития происходило преимущественное удаление ниобия и кислорода, а нелетучий фторид лития оставался на поверхности.

Исследована кинетика травления LiNbO_3 . Типичные зависимости изменения скоростей травления (скоростей перемещения границы раздела твердых фаз матрицы кристалла и продукта реакции) от времени взаимодействия приведены на

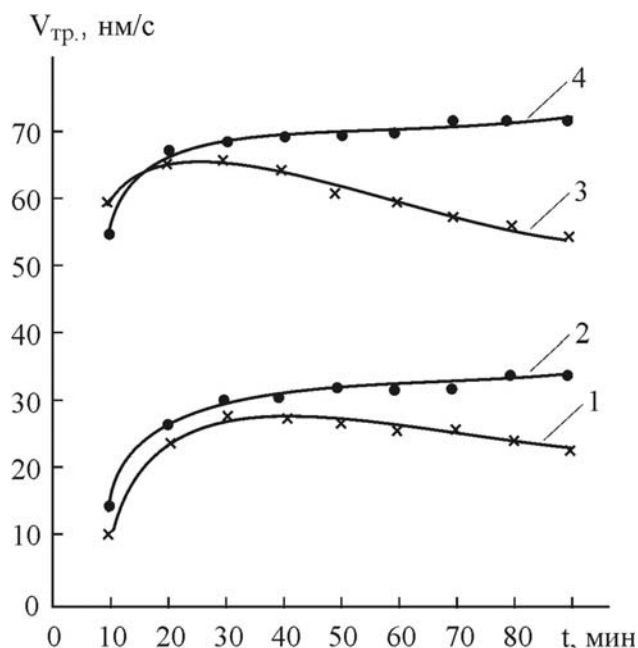


Рис. 1. Зависимость скорости перемещения границы раздела твердых фаз реагента (LiNbO_3) и продукта (LiF) от времени обработки: (1, 3 — LiF не удалялся в течение всего эксперимента; 2, 4 — LiF удалялся каждые 10 минут, 1, 2 — $P_{\text{SF}_6} = 53$ Па, $W = 1,2$ Вт/см²; 3, 4 — $P_{\text{SF}_6} = 80$ Па, $W = 1,2$ Вт/см²)

рис. 1. Такие зависимости характерны для реакций газа с твердым телом, в результате которых образуется хотя бы один твердый продукт, т.е. для топочимических реакций.

На приведенном рисунке кривые 1 и 3 относятся к образцам, с которых слой продуктов реакции не удалялся в течение всего эксперимента, а 2 и 4 — для образцов, с которых образующийся продукт удалялся химическим травлением через каждые 10 минут. Причем каждая пара образцов (1, 2) и (3, 4) обрабатывалась одновременно в одной реакционно-разрядной камере.

При снятии кинетической кривой было получено, что в начальный период времени не фиксировалось никаких превращений обрабатываемой поверхности. Это можно объяснить наличием индукционного периода, связанного с ростом плохо проницаемой пленки твердого продукта реакции на начальном этапе. И лишь с помощью РЭМ при увеличении более 10000 крат можно было видеть образование отдельных точечных дефектов, вздутий и их объединение в кластеры (см. рис. 2 а, б). В дальнейшем происходило образование фазы нанопористого LiF . При этом формировались многочисленные поры, по которым в дальнейшем происходил преимущественный транспорт химически

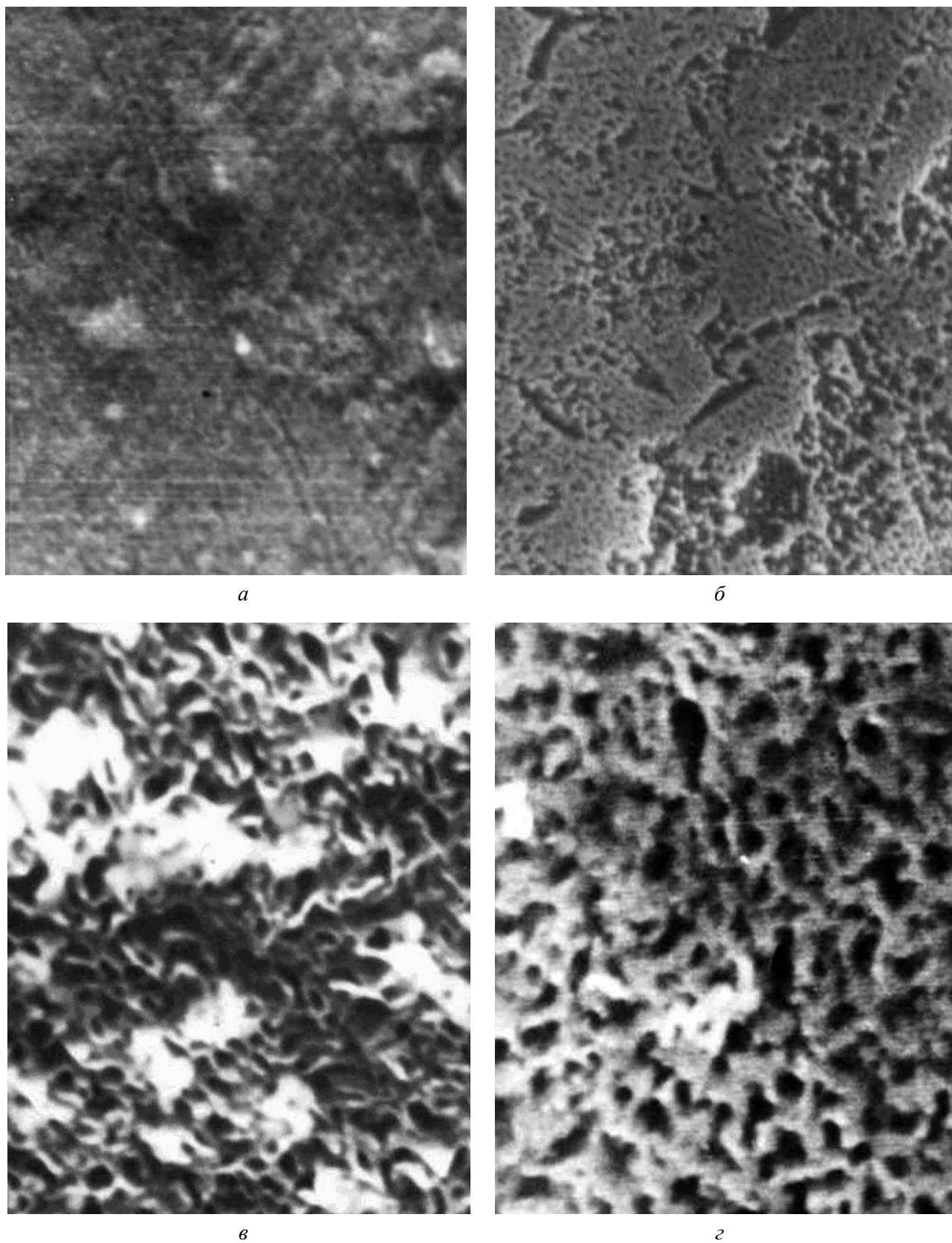


Рис. 2. РЭМ-фото изменения морфологии поверхностного слоя в процессе травления: *а* — индукционный период ($\times 15200$); *б* — образование и объединение центров взаимодействия ($\times 2600$); *в* — после ПХТ ($t_{\text{обр}} = 10$ мин, $T = 515$ К, $N = 1,5$ Вт/см², $\times 7200$); *г* — после ПХТ ($t_{\text{обр}} = 20$ мин, $T = 515$ К, $N = 1,5$ Вт/см², $\times 10000$)

активных частиц к месту взаимодействия и отвод газообразных продуктов реакций (рис. 2 в, з). После появления границы раздела фаз в гетероструктуре LiF — LiNbO₃, скорость реакции резко возрастала, достигала максимума и затем после образования слоя фторида лития более 100 мкм снижалась (рис. 1, кривые 1, 3).

Кривые 2, 4 рис. 1 показывают изменение скорости травления LiNbO₃ после удаления образующегося продукта через каждые 10 минут. Ход и сравнение кинетических кривых, приведенных на рис. 1, показывают, что наличие пленки твердого продукта незначительно тормозит реакции взаимодействия ниобата лития с фторсодержащими частицами плазмы. Так называемый фактор диффузионного торможения [6], равный отношению скорости реакции при наличии твердого продукта, к скорости реакции, которая наблюдалась бы при его отсутствии, в нашем случае даже при учете индукционного периода, был равен 0,7—0,9 в диапазоне давлений 40—100 Па. Следует заметить, что в случаях, когда диффузия сквозь слой растущего продукта является лимитирующей стадией процесса, кривая зависимости скорости его роста от времени проходит через максимум и постепенно снижается до весьма малых значений [6]. Отсутствие такой явно выраженной зависимости в нашем случае при толщинах слоя фторида лития в десятки и даже сотни микрон свидетельствует о том, что диффузия через этот слой не является лимитирующей стадией процесса взаимодействия, что вероятно связано с его пористостью.

Образование твердого продукта в таких реакциях приводит к тому, что взаимодействие химически активных частиц, образованных в плазме, собственно на поверхности обрабатываемого материала протекает лишь в начальный период. В это время скорость процесса ПХТ мала, и он может состоять из следующих стадий:

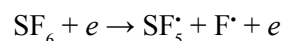
- 1) диффузия радикалов F[•] из газоразрядной плазмы к поверхности LiNbO₃;
- 2) адсорбция F[•] на поверхности LiNbO₃;
- 3) диффузия адсорбированных атомов фтора в внутрь твердого тела;
- 4) химическое взаимодействие атомов фтора с атомами Li, Nb и O с образованием летучих (NbF₅, NbOF₃, OF₂) и нелетучих (LiF) фторидов;
- 5) накопление газообразных продуктов в приповерхностном слое ниобата лития. На РЭМ-фото (рис. 2 а, б) видны вздутия, которые вполне могут быть интерпретированы как газообразные пузыри в поверхностном слое.

Эти пять стадий протекают в течение индукционного периода. По его окончании скорость травления LiNbO₃ скачкообразно возрастает, наступает период интенсивного травления, и реакция локализуется в области границы раздела двух твердых фаз — реагента и продукта реакции. В этом случае наблюдается повышенная реакционная способность твердого реагента (LiNbO₃) в области раздела фаз. Этот период в свою очередь предположительно состоит из следующих стадий:

- 1) «взрыв» газовых пузырьков, накопленных в приповерхностном слое, и образование пористых каналов (см. рис. 2 в и з);
- 2) диффузия фторсодержащих частиц через пористые каналы к поверхности раздела твердых фаз «продукт травления (LiF) — LiNbO₃»;
- 3) каталитическая диссоциация фторсодержащих частиц на поверхности пор;
- 4) каталитическое травление LiNbO₃ с образованием летучих и нелетучих продуктов;
- 5) десорбция и диффузия летучих продуктов в обратном направлении.

В газоразрядной плазме фторсодержащих газов, используемой для ПХТ материалов полупроводникового производства, наиболее активными частицами являются, прежде всего, свободные атомы и радикалы фтора (F[•]). Наиболее вероятными процессами их получения считаются следующие:

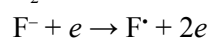
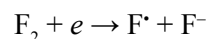
1. Диссоциация электронным ударом



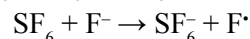
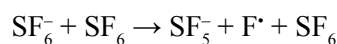
2. Диссоциативная ионизация



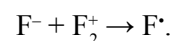
3. Диссоциативное присоединение и отрыв электрона



4. Ион-молекулярные реакции



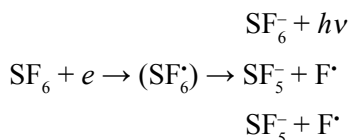
5. Ион-ионная рекомбинация



Химически активными частицами являются также молекулы F₂, радикалы C_xF_y[•] или S_nF_m[•] (x, y, n, m ≥ 1), положительные и отрицательные ионы. Роль каждой из отмеченных частиц в механизме травления в зависимости от конкретных условий различны и их вклад в конечный процесс не одинаков.

6. В электроотрицательных газах, к которым относится SF₆, возможно образование отрицатель-

ных ионов, т.е. молекул и атомов газа с «прилипшими» электронами. При столкновениях электронов с молекулами SF₆ даже при комнатных температурах возможно эффективное прилипание по схеме:



Состав плазмы значительно расширяется, если травление материалов осуществляется в газовом разряде смеси фторсодержащих газов с различными контролируруемыми и не контролируемым добавками (O₂, H₂, N₂, Ar и др.).

Приведенные выше всего шесть видов реакций естественно далеко не исчерпывают всего многообразия физико-химических взаимодействий в плазме SF₆, особенно если учесть влияние вторичных продуктов реакций и контролируемых и не контролируемых добавок к основному газу.

Исследовано влияние важнейших технологических параметров процесса на скорость травления LiNbO₃. На рис. 3 а и б показано влияние давления (P) SF₆ и плотности мощности (W). Эти параметры определяют основные внутренние характеристики газоразрядной плазмы — энергию, концентрацию, функцию распределения частиц по энергиям и другие. Оказалось, что зависимость скорости травления ниобата лития от давления имеет такой же

характер, что и аналогичные характеристики ПХТ кремния и других материалов в подобных условиях [7]. Температура подложки (T_{плд}) в экспериментах, приведенных на рис. 3а поддерживалась равной 510 К, время травления (t_{обр.}) составляло 15 мин.

На рис. 3б показано влияние W на скорость травления ниобата лития и Si (для сравнения) в плазме SF₆. Рост скорости ПХТ с увеличением подводимой к разряду мощности обычно объясняют увеличением скорости генерации химически активных частиц (ХАЧ) за счет электронного удара, так как при этом растет энергия электронов в плазме, а также повышением эффективности ионной бомбардировки, стимулирующей травление за счет физического распыления, очистки обрабатываемой поверхности от различных загрязнений и осадков, создания активных поверхностных центров. Из сравнения кривых 6 и 7 видно, что увеличение V_{тр} Si несколько меньше, чем V_{тр} LiNbO₃. Причем при увеличении W темп роста V_{тр} Si замедляется, а темп роста V_{тр} LiNbO₃, наоборот, возрастает. Такое поведение V_{тр} Si можно объяснить снижением скорости генерации ХАЧ в SF₆ за счет уменьшения вероятности диссоциативного прилипания электронов к этим молекулам, происходящим при росте энергии электронов, а разницу хода кривых для Si и LiNbO₃ — разным влиянием температуры на их скорости травления. Необходимо отметить, что в этих экспериментах не проводилось специальное

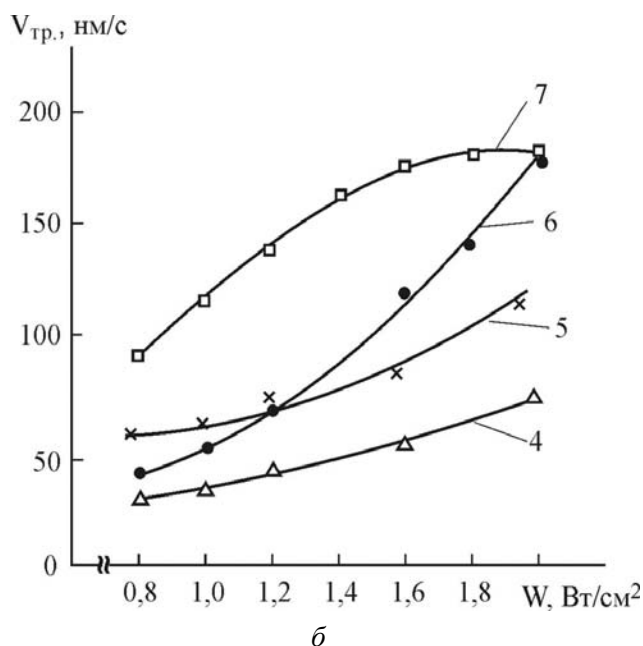
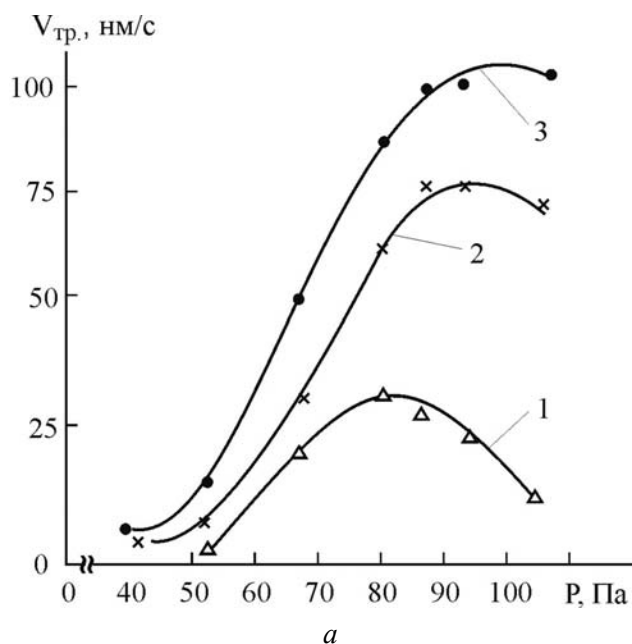


Рис. 3. Влияние давления (а) и плотности мощности (б) на скорости травления LiNbO₃ (1—6) и (для сравнения) Si (7) в плазме SF₆: W=0,8 (1); 1,1 (2); 1,4 (3) Вт/см²; P — 67 (4), 80 (5, 6, 7) Па; T_{плд}=510 (1—3); 550 (4, 5) К; не термостатировалась (6, 7)

термостатирование подложки (как это сделано для кривых 1 и 2) и при росте W от 1,0 до 2,0 Вт/см² поверхностная температура обрабатываемых материалов могла значительно (до 650 К) возрастать. При изменении температуры (например, на 100 °С) $V_{тр}$ Si изменяется не более, чем в 1,5 раза, а LiNbO₃, как будет показано ниже, — в 10—20 раз.

При проведении экспериментов по изучению кинетики ПХТ LiNbO₃ установлено, что скорость его травления в газоразрядной плазме SF₆ в 5—10 раз выше, чем в CF₄. Это различие объяснено более высокой скоростью генерации ХАЧ в разряде SF₆, связанной с меньшей энергией разрыва связи S—F в молекуле SF₆, чем связи C—F в молекуле CF₄. Кроме того, в разряде SF₆ значительный вклад в образование радикалов фтора вносит уже упоминавшийся процесс диссоциативного прилипания медленных электронов. Вклад этого процесса уменьшается при повышении средней энергии электронов в плазме.

Интересные результаты получены при изучении влияния температуры поверхности НЛ на скорости его травления. На рис. 4 показаны характерные зависимости для LiNbO₃ и Si (для сравнения), полученные при ПХТ в газоразрядной плазме SF₆. В первом случае это сложный топохимический процесс [6], во втором — обычный, достаточно хорошо изученный процесс гетерогенного взаимодействия в системе «газоразрядная плазма — поверхность твердого тела» [7]. Из рисунка видно, что в обоих процессах происходит

увеличение скоростей травления при росте температуры. Установлено, что процесс травления этих материалов начинался по достижении некоторой пороговой температуры $T_{пор.}$, величина которой для Si составляла ~ 220 К, а для НЛ — изменялась в пределах 400—475 К и в большей степени чем для Si зависела от режимов обработки. При травлении Si значения $T_{пор.}$ определялись, в основном, температурой кипения $T_{кип.}$ летучих продуктов обработки при заданном давлении, а скорости травления практически линейно возрастали в 2—2,5 раза при увеличении температуры обрабатываемой поверхности на 350 К в диапазоне 250—600 К. Для ПХТ Si при температуре превышающей 650 К рост скорости травления замедлялся, на обрабатываемой поверхности происходило осаждение труднолетучих продуктов, которые были видны даже через микроскоп МИИ-4. Несколько другие результаты получены при температурной стимуляции ПХТ НЛ.

Низкие значения скоростей травления LiNbO₃ при температуре подложки до 450 К можно объяснить наличием индукционного периода, в течение которого происходит формирование каналов в твердом продукте травления. В этом случае процесс травления лимитируется доставкой фторсодержащих радикалов к границе взаимодействия, а также десорбцией и удалением летучих продуктов травления от нее. Затем, после превышения пороговой температуры подложки, скорость травления резко возрастала, после чего замедлялась (при

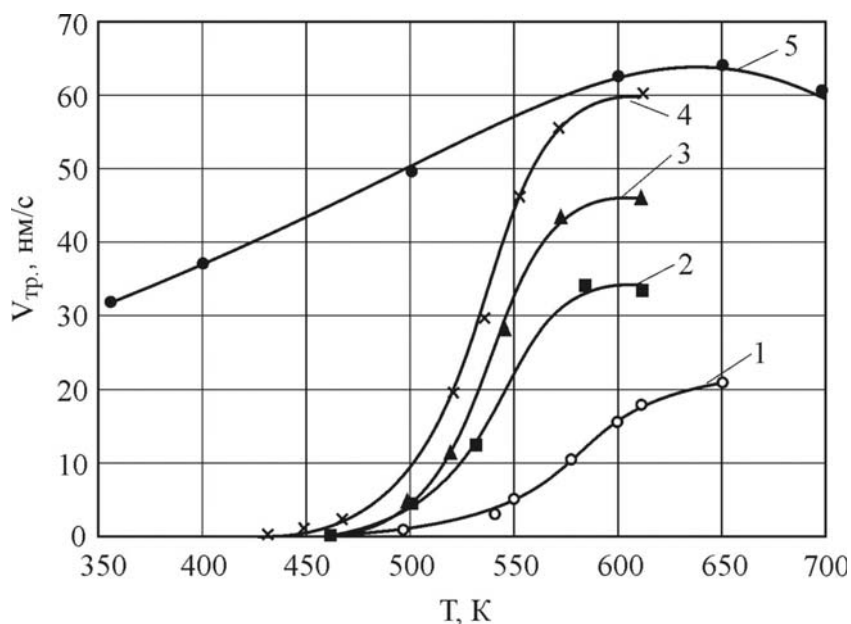


Рис. 4. Зависимость скорости ПХТ LiNbO₃ (1—4) и Si (5) от температуры: $W=0,8$ (1); 1,0 (2, 5); 1,2 (3); 1,5 (4) Вт/см²; $P=40$ (1); 53 (2—5) Па

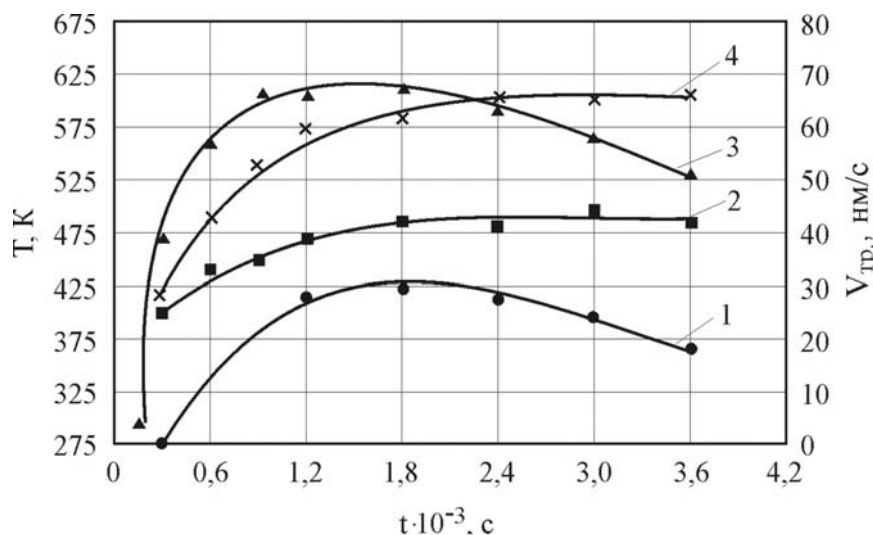


Рис. 5. Изменение температуры подложки (2, 4) и скоростей ПХТ LiNbO_3 (1, 3) от времени обработки: $W=1,0$ (1, 2); 1,5 (3, 4) Вт/см^2 ; $P=53$ Па (1—4)

$T \sim 575$ К) и достигала максимального значения (насыщения).

На графиках температурной зависимости в аррениусовых координатах, построенной по данным рис. 4, всегда находились несколько участков, в пределах каждого из которых можно считать, что энергия активации не зависит от температуры и для определения ее величины допускается использование уравнения Аррениуса. Однако эти участки имели очень ограниченные пределы. Найденные значения энергии активации составляли $(54,5 \pm 8,2)$ кДж/моль для диапазона 475—575 К и снижались до 5—10 кДж/моль за его пределами.

Кроме того, по мере роста толщины слоя LiF на поверхности, видимо, постепенно меняется контролирующая стадия процесса взаимодействия, в связи с чем неминуемо должна изменяться и величина эффективной энергии активации. Таким образом, этот важнейший кинетический параметр зависит не только от температуры, но и от толщины образовавшегося слоя твердого продукта.

Анализ графиков температурной зависимости скоростей ПХТ LiNbO_3 показывает, что для получения надежных и воспроизводимых результатов необходимо термостатирование электродов и подложкодержателей, на которых располагаются образцы. В противном случае их температура и скорость травления будет функцией времени обработки. На рис. 5 приведены экспериментальные зависимости, подтверждающие этот вывод. Видно, что с момента зажигания разряда температура подложкодержателя поднимается до некоторой квазистационарной величины, соответствующей задан-

ным условиям. Этот фактор также влияет на изменение скорости травления в зависимости от времени обработки в плазме и на продолжительность индукционного периода. В этих экспериментах при снятии каждой зависимости температуры образца от времени обработки (кривые 2, 3) проводился нагрев образцов до 400—420 К в воздушной плазме для обеспечения одинаковых стартовых условий. Обычно для этого было достаточно 5—6 мин.

Интересные результаты получены при изучении травления LiNbO_3 в плазмах смесей газов $\text{SF}_6 + \text{O}_2$, $\text{SF}_6 + \text{Ar}$, $\text{SF}_6 + \text{N}_2$, $\text{SF}_6 + \text{воздух}$ и $\text{SF}_6 + \text{CF}_4$. Оказалось, что увеличение содержания O_2 в смеси до 20—30 объемных % приводит к некоторому увеличению $V_{\text{тр}}$ LiNbO_3 (на 20—50 %), хотя и менее значительному, чем при ПХТ Si (на 70—100 % при содержании $\text{O}_2 = 15$ %). Такая разница в количественном влиянии добавки O_2 на $V_{\text{тр}}$ этих материалов вполне понятна, если учесть, что в процессе травления ниобата в РПК дополнительно выделяется кислород. При дальнейшем увеличении содержания O_2 в смеси с SF_6 происходил спад скоростей травления. Добавление Ar и N_2 к SF_6 вплоть до 50 % увеличивало $V_{\text{тр}}$ LiNbO_3 в 1,5—2 раза. Достаточно высокие скорости травления были получены даже при 70—80 % содержании добавок. При увеличении обрабатываемой площади LiNbO_3 эти значения уменьшались. При травлении в смеси $\text{SF}_6 + \text{CF}_4$ наблюдалось снижение скоростей обработки LiNbO_3 . Такое поведение $V_{\text{тр}}$ разумно объяснить разбавлением легко диссоциирующего газа (SF_6) труднодиссоциирующим.

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхностей LiNbO_3 после ПХТ и последующего удаления слоя LiF

Поверхность	d , мкм	R_{\max} , нм	R_z , нм	R_h , нм	R_a , нм	R_g , нм
Полированная	0	169,3	86,0	90,7	24,2	28,9
	10	272,3	136,2	136,2	42,8	51,4
	50	311,2	154,6	154,7	50,2	59,8
	100	350,3	173,5	178,1	57,3	68,8
Шлифованная	0	1012,7	508,4	488,1	177,3	220,8
	10	944,5	488,2	480,0	171,3	204,8
	50	526,1	270,2	270,0	99,1	103,2
	100	341,5	160,4	163,5	49,7	54,2

d — толщина стравленного слоя, R_{\max} — наибольшая высота неровностей профиля, R_z — высота неровностей профиля по десяти точкам, R_h — средняя высота неровностей, R_a — среднее арифметическое отклонение профиля, R_g — средняя квадратичная шероховатость

Для ПХТ LiNbO_3 , также как и для Si и многих других материалов, наблюдался эффект загрузки, проявляющийся в снижении скоростей травления при увеличении обрабатываемой площади.

В ходе экспериментов установлено, что скорости травления кристаллов ниобата лития, полученных от разных производителей, отличаются на 15—20 % при одновременной обработке. Это, видимо, связано с тем, что полированные и шлифованные поверхности часто имеют больший разброс по чистоте обработки, размерам и плотности царапин и количеству поверхностных дефектов. Кроме того, они имеют непостоянный состав и содержат избыток одного из компонентов или даже посторонние примеси [8].

Методом атомно-силовой микроскопии исследовано изменение шероховатости шлифованных и полированных поверхностей пластин LiNbO_3 . Применялись методики топографии и отображения фазы. Анализ проводился в полуконтактном режиме сканирования, при этом использовался кантилевер NSG20.

Было установлено, что технологические режимы обработки не оказывают заметного влияния на характеристики микрорельефа, которые, видимо, определяются лишь химическими процессами на границе раздела «твердый продукт — твердый реагент». Оказалось, что наибольшее влияние на основные параметры шероховатости оказывает глубина перемещения этой границы. В табл. 1 приведены данные, определенные с помощью гистограмм, полученных при реализации метода Roughness Analysis. Видно, что основные параметры, характеризующие изменение шероховатости шлифованных поверхностей, с увеличением толщины

стравленного слоя заметно улучшаются. Однако полного споллировывания микрорельефа, характерного для жидкостного химического травления, не происходило. Поверхность была матовой. При травлении же полированных поверхностей, наоборот, наблюдалось увеличение их шероховатостей. Причем, при удалении слоя LiNbO_3 толщиной ~ 100 мкм происходило сравнение исследуемых характеристик полированных и шлифованных поверхностей, что, видимо, связано с накоплением дефектов при их травлении.

Проведены исследования возможности травления глубоких микроструктур в LiNbO_3 , необходимых, например, для изготовления элементов микроэлектромеханической техники. В качестве материалов, маскирующих травление, использовались пленки Al толщиной 0,7 мкм и фоторезиста ФП-383 толщиной около 1 мкм. Селективность травления $S = V_{\text{тр. LiNbO}_3} / V_{\text{тр. Al}}$ составляла около 100, а для фоторезиста — 5. Установлено, что для ПХТ LiNbO_3 , также как и для других материалов, характерно боковое подтравливание под край маски. Причем анизотропия травления оказалась невысокой и изменялась от 0,3 до 0,8 при изменении давления SF_6 от 20 до 100 Па. При использовании в качестве активных газов CF_4 или CHF_3 значение анизотропии уменьшалось на (10—15) %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования, направленные на углубление представлений о механизме плазмохимического травления ниобата лития, показали сложность и многообразие процессов, лежащих в их основе. Следует признать, что в настоящее время плазменные методы трав-

ления LiNbO_3 еще только развиваются, однако уже сейчас нет сомнений относительно возможности и перспективности их применения в технологии функциональной электроники, микросистемной техники и нелинейной оптики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee C. L., Lu C. L. // *Appl, Phys, Lett.* 1979. V. 35. № 10. P. 756—758.
2. Shima K., Mitsugi N., Nagata H. // *Material Research Society.* 2007. V. 49. № 8. P. 257—259.
3. Park W. J., Yang W. S., Kim W. K., et al. // *Optical Materials.* 2006. V. 28. P. 216—220.
4. Гольдфарб В. А., Дикарев Ю. И., Петраков В. И. // *Матер. VI междунар. научн.-техн. конф. «Радиолокация, навигация, связь».* Воронеж, 2000. Т. 3. С. 1954—1960.
5. Райзер Ю. П., Шнейдер М. Н., Яценко Н. А. *Высокочастотный емкостной разряд: Физика. Техника эксперимента.* М.: Наука. Физматлит, 1995. 320 с.
6. Розовский А. Я. *Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика).* М.: Наука, 1980. 324 с.
7. Данилин Б. С., Куреев В. С. *Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов.* М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.
8. Кузьминов Ю. С. *Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития.* М.: Наука, 1987. 264 с.

Гуляев Вячеслав Валентинович — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: 8(920) 2170651, e-mail: vv_gulyaev@mail.ru

Дикарев Юрий Иванович — к.т.н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: 8(4732) 208917

Рубинштейн Владимир Михайлович — к.т.н., старший научный сотрудник кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208917

Цветков Сергей Михайлович — научный сотрудник кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208917

Бормонтов Евгений Николаевич — д. ф.-мат.н, профессор, зав. кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208917

Gulyaev Vyacheslav. V. — the post-graduate student of chair «Physics of Semiconductors and Microelectronics», Voronezh State University; tel: 8(920) 2170651, e-mail: vv_gulyaev@mail.ru

Dikerev Jury I. — PhD (technical sciences), senior lecturer of chair «Physics of Semiconductors and Microelectronics», Voronezh State University; tel.: 8(4732) 208917

Rubinstein Vladimir M. — PhD (technical sciences), senior scientific employee of chair «Physics of Semiconductors and Microelectronics», Voronezh State University; tel.: (4732) 208917

Tsvetkov Sergey M. — scientific employee of chair «Physics of Semiconductors and Microelectronics», Voronezh State University; tel.: (4732) 208917

Bormontov Evgenie N. — grand PhD (*physical and mathematical sciences*), professor, chief of the chair «Physics of Semiconductors and Microelectronics», Voronezh State University; tel.: (4732) 208917

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН И ПАРАМЕТРЫ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СЕТКИ

© 2010 Г. В. Кудрина, В. В. Калмыков, Ю. Ф. Шутилин

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

Поступила в редакцию: 22.09.2010 г.

Аннотация. Изучена эффективность применения в качестве технологической добавки в резиновые смеси солей жирных кислот, полученных на основе отхода пищевой промышленности — соапстока. В работе представлены результаты определения физико-механических и пластоэластических свойств, вулканизационных характеристик, а также эффективной концентрации поперечных связей резин на основе каучука СКС-30 АРК.

Ключевые слова: резиновая смесь, технологическая добавка, соли жирных кислот, вулканизат, испытания.

ВВЕДЕНИЕ

Огромное значение при создании рецептур полимерных композиций играют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Одним из самых распространенных представителей ионогенных ПАВ получены на основе насыщенных и ненасыщенных высших карбоновых кислот и их солей. В полимерной химии они используются при приготовлении и переработки резиновых смесей в качестве активаторов вулканизации, технологических добавок, обеспечивающих улучшение диспергирования и равномерное распределение всех компонентов резиновой смеси, регулирующих межфазные взаимодействия на границах раздела фаз. В результате солюбилизации ПАВ на поверхности порошкообразных ингредиентов облегчают их внедрение в каучуковую массу, повышают подвижность надмолекулярных структур и выступают в роли смазки между резиновой смесью и обрабатывающим оборудованием [1].

Характерным свойством ПАВ является их способность адсорбироваться на границе раздела фаз. Природа поверхности при этом радикально изменяется, и следствием этого является понижение поверхностного натяжения. Покрывая поверхность твердых тел тончайшими адсорбционными слоями, ПАВ позволяют при введении их в систему в весьма малых количествах резко изменять ход физико-химических процессов [2].

Резиновая смесь является гетерогенной системой и использование в ее составе ПАВ приводит к

изменению реологических и вулканизационных свойств, вследствие этого изменяются и некоторые свойства вулканизатов.

При введении высших жирных кислот и их солей в резиновую смесь могут изменяться ее реологические свойства, а именно вязкость и текучесть полимерных систем. Эти представители ПАВ способствуют структурной пластификации резиновой смеси, т.е. выполняют роль смазки надмолекулярных структурных компонентов за счет снижения поверхностного натяжения [3].

Одной из перспективных сырьевых баз для производства жирных кислот и их солей является использование отходов рафинации растительных масел — соапстоков, в состав которых входит до 50% жировых компонентов, значительную часть которых составляют насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты. Принимая во внимание то, что производство рафинированного подсолнечного масла многотоннажное, а соапсток является основным отходом при рафинации растительных масел (на его долю приходится до 91% от всех образующихся отходов масложирового производства), то его использование для получения новых технологических добавок становится перспективным направлением.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного сырья для получения жировых компонентов использовался отход рафинации масел, образующийся на стадии нейтрализации силикатом натрия.

Таблица 1. Рецептuru резиновых смесей для испытания технологических добавок в стандартных резинах

Наименование компонентов	Шифры резиновых смесей				
	СТ	1	2	3	4
СКС-30 АРК	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Углерод технический	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Альтакс	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Белила цинковые	5,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Стеарин технический	1,5	0,5	0,5	—	—
ТС-1	—	5,0	—	8,0	—
ТС-2	—	—	5,0	—	8,0

Изучение состава соапстока, а также его основных физико-химических показателей (кислотного, бромного числа, числа омыления) позволяет сделать вывод, что основными компонентами в составе его жировой части являются глицериды и жирные кислоты — насыщенные (стеариновая) и ненасыщенные (олеиновая, линолевая) [4].

Жировая часть соапстока использовалась для двухстадийного синтеза цинковых солей жирных кислот. Полученные соли жирных кислот (технологические добавки ТС-1 и ТС-2) имеют характеристики, аналогичные промышленным образцам [4], однако двойные связи в ненасыщенных жирных кислотах могут принять участие в процессе вулканизации резин, что, в свою очередь, может ограничить их применение в качестве технологической добавки. Поэтому были проведены исследования влияния полученной технологической добавки ТС на основе соапстока на физико-механические свойства резин и концентрацию поперечных связей резиновых смесей на основе каучука СКС-30 АРК.

Две опытных добавки шифров ТС-1, ТС-2, имеющие различный качественный состав (ТС-2 содержит в своем составе на 10 мас.д., % больше ненасыщенных жирных кислот), вводили в стандартную резиновую смесь в количестве 5 и 8 мас. ч. на 100 мас. ч. бутадиен-стирольного каучука в соответствии с рецептом (табл. 1), при этом уменьшали содержание активаторов вулканизации (цинковых белил и стеарина) примерно на 30%. Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах по общепринятым требованиям и вулканизовали в гидравлическом прессе.

Для получения более четких данных о влиянии ненасыщенности жирных кислот и солей на их основе на свойства резин в качестве образца сравнения использовали стандартную резиновую смесь (СТ) с традиционно применяемым в промышленности содержанием активаторов вулканизации.

Установление степени равновесного набухания вулканизатов проводили на образцах размерами 20x10x2 мм и массой около 0,3 г, которые погружали в толуол при 30 °С. Через определенный интервал времени образцы вынимали, наружную поверхность набухшего образца осушали фильтровальной бумагой и взвешивали. Исследования проводили до тех пор, пока различия в массах набухшего образца в последних трех измерениях не превышали 0,003 г, затем образец сушили и взвешивали. За результат принимали среднее показание для трех образцов [5].

Степень набухания для каждого значения времени рассчитывали по формуле:

$$\alpha_{\tau} = \frac{m_{\tau} - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_{τ} — масса образца в фиксированный момент времени, г; m_0 — масса исходного образца, г.

Оценку стойкости полимерных материалов к действию химических сред (в частности, к толуолу) проводили по методике ГОСТ 12020-72. Проницаемость толуола в образцы оценивали коэффициентом диффузии D , рассчитываемым по формуле:

$$D = \frac{0,049}{\tau_0 / \delta^2},$$

Таблица 2. Пласто-эластические свойства и вулканизационные характеристики стандартных резин с технологическими добавками

Показатели	Шифры резиновых смесей				
	СТ	1	2	3	4
Вязкость по Муни 100 °С, усл.ед.	50	44	46	47	49
Реометрия Монсанто 190 °С:					
M_{\min} , Н·м	4,9	4,0	4,8	4,0	4,2
M_{\max} , Н·м	41,2	36,9	40,5	36,0	35,5
M_{90} , Н·м	37,6	33,6	37,3	32,8	32,4
Время начала вулканизации τ_s , мин	1,2	1,4	1,1	1,4	1,5
Время достижения оптимума вулканизации τ_{90} , мин	3,3	4,2	3,3	3,7	3,1
Скорость вулканизации v_c , мин ⁻¹	47,6	35,7	48,6	36,3	49,5

где τ_0 — время, за которое произошло увеличение массы образца до $m_{\max}/2$, с; m_{\max} — масса испытуемого образца при установившемся сорбционном равновесии, г; δ — толщина образца, см.

Все испытания по определению прочностных свойств образцов проводили по методике ГОСТ 29088-91 (ISO 1798-83). Твердость вулканизатов определяли способом Шора по ГОСТ 24621-91 (ISO 868). Эластичность по отскоку проводили на маятниковом упругомере УМР-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов пласто-эластических свойств резиновых смесей показал, что в присутствии добавок снижается вязкость резиновых смесей, что обуславливает лучшую их обрабатываемость на технологическом оборудовании. Данные вулканометрических испытаний (показатели минимального M_{\min} и максимального M_{\max} крутящих моментов) хорошо согласуются с показателями вязкости (табл. 2).

Введение исследуемых добавок в стандартную резиновую смесь на основе бутадиен-стирольного каучука с частичным замещением активаторов вулканизации (цинковых белил и стеарина) влияет и на физико-механические показатели вулканизатов (табл. 3).

Результаты испытаний показывают некоторое снижение модулей и условной прочности при растяжении. Значения относительного удлинения находятся на уровне стандартного. Твердость по

Шору А и эластичность по отскоку несколько меньше соответствующего показателя стандартного образца.

Как видно из приведенных данных, резиновые смеси и их вулканизаты, содержащие соли металлов жирных кислот, характеризуются вязкостью, вулканизационными характеристиками резиновых смесей и физико-механическими показателями на уровне резин приготовленных по стандартной рецептуре. Исследования показали, что содержание ненасыщенных жирных кислот в технологической добавке ТС не оказывает заметного влияния на снижение прочностных свойств вулканизованных резин, а некоторые свойства образца 2 (добавка ТС-2) несколько превосходят аналогичные у стандартного образца. Так, например, время начала вулканизации и оптимальное время вулканизации ниже, чем для стандартного образца резины. Наблюдается общая тенденция: при увеличении дозировок добавок с 5 м.ч. до 8 м. ч. на 100 м.ч. каучука снижаются модули условного напряжения и относительное удлинение, а вулканизационные характеристики (скорость вулканизации и время достижения оптимума вулканизации) возрастают. Такое действие характерно для ускорителя вулканизации, т. е. соли жирных кислот на основе соапстока очевидно проявляют активность на межфазных границах.

Для полученных вулканизатов методом равновесного набухания в толуоле была определена плотность химически связанных цепей полимер-

ной сетки. Максимальная или равновесная степень набухания определяется природой полимера и растворителя (сродством между ними) и дает информацию о густоте пространственной сетки полимера [6].

На основании полученных данных были построены зависимости степени набухания от времени $\alpha = f(\tau)$ (рис. 1).

С целью подтверждения проявления межфазного взаимодействия малых добавок солей жирных

кислот исследовали кинетику набухания вулканизатов, которое оценивали по равновесной степени набухания (α_{\max}) и константе скорости набухания образцов (k , мин^{-1}) вулканизатов. Для определения констант скорости набухания определены зависимости $\lg(\alpha_{\max} - \alpha_{\tau})$ от времени τ (табл. 4).

Исследования показали, что наиболее интенсивно процесс набухания в толуоле происходит для образцов 3 и 4, что говорит о частичной пластификации вулканизированной смеси и снижении межмо-

Таблица 3. Физико-механические показатели стандартных резин с технологическими добавками

Показатели	Шифры резиновых смесей				
	СТ	1	2	3	4
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	3,2	3,0	2,9	2,7	2,8
Условное напряжение при удлинении 200%, МПа	7,5	7,5	7,6	6,8	6,9
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	10,7	10,8	9,8	10,3	10,1
Условная прочность при растяжении, МПа	11,7	11,8	10,8	10,5	10,6
Относительное удлинение, %	334	354	367	344	345
Твердость по Шору А, усл. ед.	62	60	59	59	57
Эластичность по отскоку, %	34	31	33	32	33

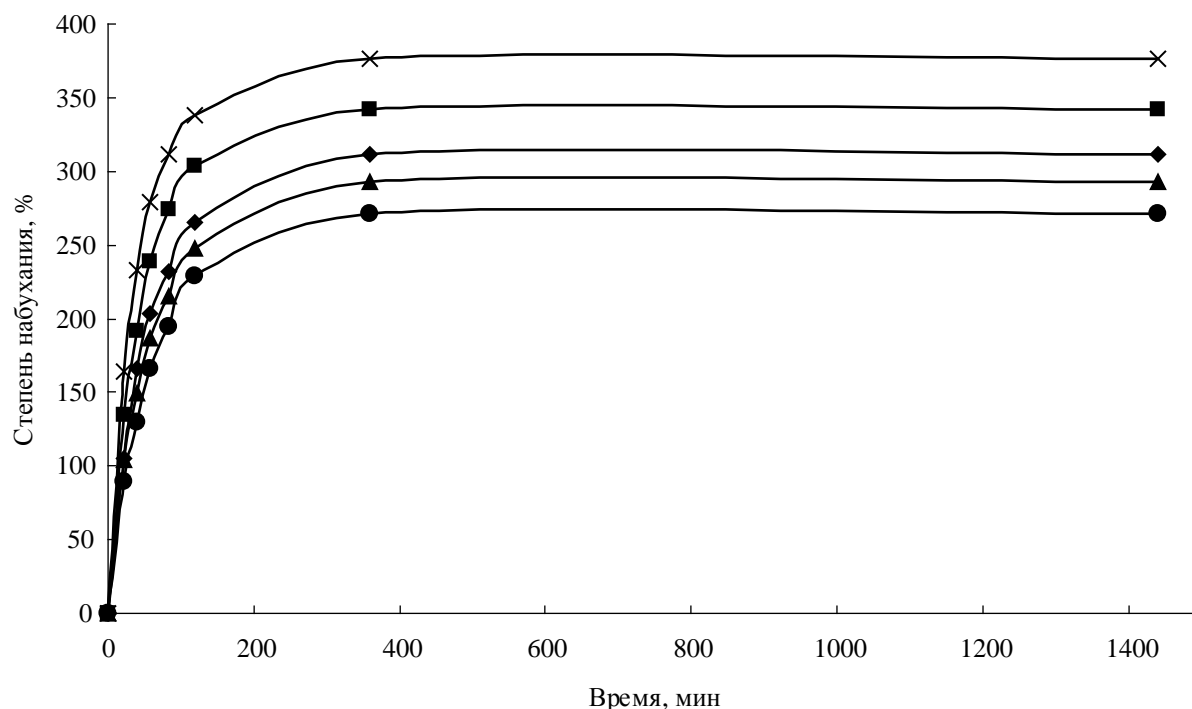


Рис. 1. Зависимость степени набухания от времени для стандартной резиновой композиции (СТ) и резиновых композиций на основе технологических добавок (1—4)

Таблица 4. Закономерности процесса набухания для резиновых вулканизатов

Шифры резиновых смесей	Кинетическое уравнение	Константа скорости набухания, k , мин ⁻¹	Концентрация поперечных связей вулканизатов, см ⁻³	Коэффициент диффузии, см ² /с
СТ	$y = -0,0066x + 2,415$	0,0066	$94,0 \cdot 10^{18}$	$2,021 \cdot 10^{-8}$
1	$y = -0,0080x + 2,5062$	0,0080	$87,7 \cdot 10^{18}$	$2,225 \cdot 10^{-8}$
2	$y = -0,0064x + 2,4506$	0,0064	$95,9 \cdot 10^{18}$	$1,853 \cdot 10^{-8}$
3	$y = -0,0067x + 2,4333$	0,0067	$92,2 \cdot 10^{18}$	$2,205 \cdot 10^{-8}$
4	$y = -0,0082x + 2,5249$	0,0082	$84,9 \cdot 10^{18}$	$2,292 \cdot 10^{-8}$

лекулярного взаимодействия. Вместе с тем, для образца 4 характерно увеличение скорости вулканизации, что можно объяснить большим содержанием в технологической добавке ненасыщенных жирных кислот.

При содержании солей жирных кислот (добавка ТС-2) на уровне 5 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука (образец 2) выявлено, что равновесная степень набухания α_{\max} и константа скорости набухания наименьшие. С увеличением дозировок технологических добавок ТС-1 и ТС-2 с 5 м.ч. до 8 м.ч. наблюдается увеличение степени набухания.

Расчет структурных параметров трехмерных сеток по результатам измерения равновесного набухания вулканизатов основан на теоретических работах Флори и Ренера [7]. При набухании трехмерной сетки происходит проникновение растворителя в клубок макромолекул и изменение свободной энергии вследствие смешения молекул полимера и растворителя. Значительному набуханию вулканизата препятствуют химические связи, соединяющие макромолекулы друг с другом. Поэтому объем набухающей сетки стабилизируется, когда осмотическое давление, раздвигающее цепи, уравновешивается упругой силой деформации сетки [8].

Результаты расчетов эффективной концентрации поперечных связей полимерной сетки исследуемых вулканизованных образцов, а также их проницаемости представлены в табл. 4.

Отмечается положительное влияние добавки ТС-2 в количестве 5 м.ч. (образец 2) на снижение диффузионных процессов в отличие от стандартного образца резины, что подтверждается и значениями эффективной концентрации поперечных связей, с увеличением последней уменьшается и диффузия растворителя в вулканизате.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что физико-химические и вулканизационные свойства резин, а также концентрация поперечных связей вулканизатов с использованием солей жирных кислот на основе отхода рафинации масел находятся на уровне резин с традиционно используемыми активаторами вулканизации (стеарином и оксидом цинка). Полученные результаты позволяют рекомендовать отход масложировой промышленности в качестве сырья для получения солей жирных кислот, используемых при производстве полимерных композиций.

Отмечено действие солей ненасыщенных жирных кислот характерное для ускорителей вулканизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инсарова Г. В. Влияние поверхностно-активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 49 с.
2. Гришин Б. С., Ельшевская Е. А., Писаренко Т. И. // ЦНИИТЭнефтехим. 1987. 56 с.
3. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
4. Кудрина Г. В., Енютина М. В., Пояркова Т. Н. и др. // Материалы 7 Всероссийской научно-технической конференции «Вузовская наука — региону». Вологда: ВоГТУ, 2009. Т. 1. С. 280—282.
5. Аверко-Антонович И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров. 2002. 605 с.
6. Кабанов В. А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. М. 1985. 224 с.
7. Каргин В. А. Энциклопедия полимеров. М.: Химия, 1974. Т. 1. 609 с.
8. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.

Кудрина Галина Викторовна — старший преподаватель кафедры промышленной экологии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (8920) 4191525, e-mail: galinavk1@yandex.ru

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

Шутилин Юрий Федорович — профессор кафедры переработки пластмасс и эластомеров Воронежской государственной технологической академии.

Kudrina Galina V. — senior teacher of department of industrial ecology of the Voronezh State Technological Academy; tel.: (8920) 4191525, e-mail: galinavk1@yandex.ru

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

Shutilin Yuriy F. — professor, the chief of processing of plastics and elastomers department of Voronezh State Technological Academy.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАНАТА ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ (Ar+O₂) СОСТАВНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ Fe — Ti

© 2010 В. А. Логачева, Е. В. Бабушкина, Ю. В. Герасименко,
А. А. Максименко, Н. Н. Афонин, А. М. Ховив

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

Поступила в редакцию: 16.09.2010 г.

Аннотация. Методом реактивного магнетронного распыления составных металлических мишеней (Fe — Ti) в плазме (Ar+O₂) синтезированы пленки титаната железа. Исследованием методами рентгенофазового анализа, резерфордского обратного рассеяния и атомно-силовой микроскопии установлено влияние парциального давления кислорода на структуру и фазовый состав оксидных пленок. Показано, что при содержании кислорода до 35% формируются пленки с атомарно гладкой поверхностью и резкой границей раздела пленка-подложка толщиной ~100 нм, состоящие из Fe₂TiO₄ в структуре шпинели и оксидов титана Ti₃O₅. Предложенная методика позволяет формировать пленки с размерами зерен 1—2 нм и регулярными порами размером ~3 нм.

Ключевые слова: магнетронное распыление, пленки титаната железа, атомно-силовая микроскопия, обратное резерфордское рассеяние.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию физических свойств материалов, характеризующихся, как минимум, двумя типами упорядочения (сегнетоэлектрическим и ферромагнитным), т.е. мультиферроиков, уделяется внимание из-за возможности их применения в технике для создания многофункциональных устройств. Благодаря взаимодействию между различными типами упорядочений в мультиферроиках могут появляться новые эффекты, например, магнитоэлектрический.

Ранее магнитоэлектрический эффект наблюдался во многих однофазных материалах [1]. В работе [2] был синтезирован при высоком давлении ильменит FeTiO₃ (который относится к титаномагнетитам), проявляющий и слабые ферромагнитные свойства при температуре ниже 120 К, и поляризацию сегнетоэлектрика. В исследовании [3] было показано, что пленки с симметрией $R\bar{3}$ были ферромагнитными при низких температурах, в то время как нестехиометричные пленки FeTiO_{3+δ} с симметрией $R\bar{3}c$ были антиферромагнитными при комнатной температуре.

Структурные, электронные и магнитные свойства FeTiO₃ представляют интерес для материаловедения. Титанат железа в структуре ильменита

является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.5 эВ [4, 5].

Магнитные и электрические свойства поликристаллического титаната железа исследовались в работе [2]. Поликристаллический FeTiO₃ (FeTiO₃-II) был синтезирован при высоком давлении 18 ГПа и температуре 1200 °С из ильменита. Полученные образцы имели гранулы размером около 400 нм. Поликристаллический FeTiO₃ проявляет сегнетоэлектрические свойства при комнатной температуре и ниже ее, а также ферромагнитные свойства при температуре ниже -153 °С.

Тонкие пленки твердого раствора состава FeTiO₃ — Fe₂O₃ с молярным соотношением составляющих 0.7:0.3 синтезировались при медленном охлаждении и резком нагреве в процессе термического отжига [6]. Кристаллическая структура полученных образцов была преимущественно ромбоэдрической. Температура Нееля для медленно охлаждавшихся образцов составила 107 °С, а для образцов, подвергавшихся быстрому нагреву, составила 127 °С. Измерения намагниченности показали возникновение ферромагнитной петли гистерезиса при комнатной температуре.

Таким образом, была установлена зависимость структурных, электронных и магнитных свойств

FeTiO₃ от условий синтеза и параметров термической обработки.

Целью настоящей работы являлся синтез пленок титаната железа методом реактивного магнетронного распыления в плазме (Ar+O₂) составных металлических мишеней Fe — Ti и исследование особенностей их структуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Распыление металлов осуществляли в вакуумной установке магнетронным методом из составной мишени с соотношением содержания Ti и Fe 3 : 1. Остаточное давление в камере распыления составило $P_{\text{ост}} = 2.7 \times 10^{-3}$ Па, давление аргона $P_{\text{Ar}} = 8,7 \times 10^{-2}$ Па, ток разряда $I = 0,4$ А, время распыления 10 минут. Парциальное давление кислорода в смеси (Ar+O₂) изменялось от 34% до 64%. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости.

Фазовый состав пленочных систем определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с (CoK_α-излучение, $\lambda = 1.79021$ Å).

Распределение элементов по глубине пленочной системы исследовалось методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) [7, 8] с использованием методики, описанной в [9].

Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии

(АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO. Микрофотографии сколов пленок получали на электронном микроскопе JSM-6510 LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм.

Измерения электросопротивления пленок проводились на постоянном токе в вакууме при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 7 \times 10^{-3}$ Па. Образец зажимался между серебряными электродами. Электросопротивление измерялось с помощью многоканального мультиметра Keithley Integra 2700 стандартным четырехзондовым методом с относительной точностью $\sim 10^{-4}$ в режиме компенсации паразитных термоэдс. Скорость нагрева составляла 5 °/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав пленок после магнетронного распыления в плазме Ar составной металлической мишени Fe — Ti исследовался методом РОР. Не смотря на меньшее содержание железа в составной мишени для магнетронного распыления, скорость его распыления превышает скорость распыления титана в три раза, о чем свидетельствует большее содержание железа ($\sim 70\%$) в пленке, чем титана (рис. 1). Соотношение титана и железа 1 : 3 остается практически неизменным по всей толщине пленки, но в приповерхностной области толщиной ~ 100 нм обнаружен кислород, водород и углерод, что свидетельствует о проблемах, связанных с недостаточно хорошей предварительной

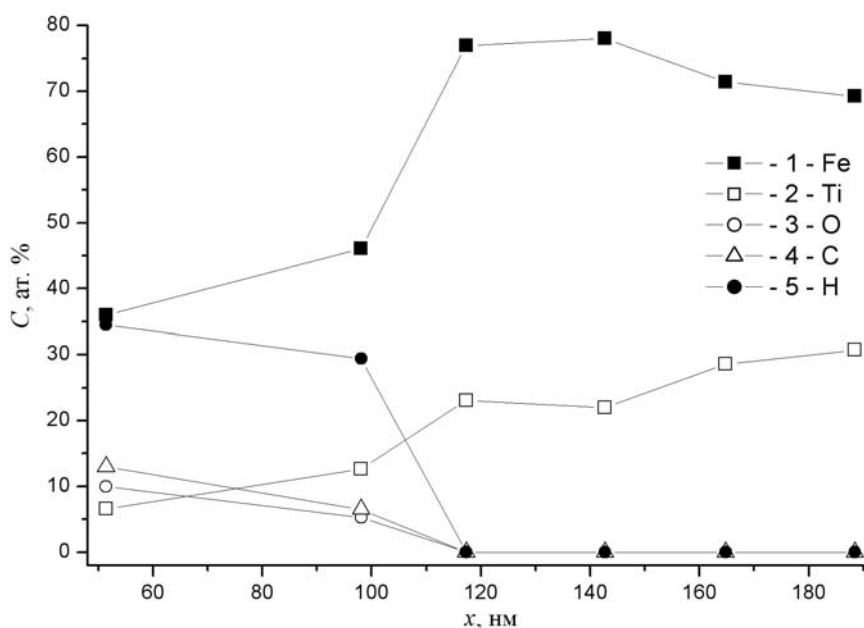


Рис. 1. Концентрационные распределения компонентов по глубине пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления составной мишени: точки 1 — Fe, 2 — Ti, 3 — O, 4 — C, 5 — H

откачкой камеры распыления. В глубине пленки присутствуют только титан и железо.

Электрические свойства пленок исследовали, измеряя сопротивление в процессе циклического (нагревание — охлаждение) отжига в диапазоне температур 50—650 °С в вакууме (рис. 2). В ходе первого цикла отжига (кривая 1) сопротивление исходной пленки (170 Ом) при увеличении температуры уменьшается, выходя на постоянный уровень 12 Ом. При последующем охлаждении (кривая 1') оно увеличивается до 60 Ом, не восстанавливая свое первоначальное значение. В ходе последующего цикла (кривая 2—2') при нагревании сопротивление уменьшается с 62 Ом до 12 Ом, а при последующем охлаждении увеличивается до 27 Ом. Такой характер поведения температурной зависимости сопротивления может быть обусловлен изменением фазового состава пленки в процессе вакуумного отжига с образованием силицидов железа. В ходе дальнейших термоциклов характер температурной зависимости сопротивления не изменяется. Это свидетельствует о том, что химические превращения произошли, в основном, в ходе первого термоцикла.

Формирование оксидных пленок осуществлялось методом магнетронного распыления составной мишени железо-титан в плазме аргона и кислорода. Было проведено исследование влияния парциального давления кислорода на структуру

композитных пленок в системе железо-титан. На рис. 3 представлена дифрактограмма пленки после магнетронного распыления составной Ti — Fe металлической мишени при содержании 35% (кривая 1) и 46,4% (кривая 2) кислорода в смеси (Ar+O₂). Основной по интенсивности рефлекс на дифрактограмме соответствует кремниевой подложке. Обнаружены были фазы: Fe₂TiO₄ [311] в структуре шпинели с параметром решетки $a=8,575$ Å и оксиды титана Ti₃O₅ моноклинной структуры.

Микрофотографии пленок позволили оценить их толщину, которая составила ~ 98 нм. Пленки имеют гладкую поверхность и резкую границу раздела с подложкой. Увеличение содержания кислорода до 64% не изменяет фазового состава, но приводит к формированию пленки со следами механических напряжений, связанных с несоответствием кристаллохимических параметров пленки и подложки, рис. 4а, б.

АСМ-изображения поверхности пленок после магнетронного распыления составной Ti — Fe металлической мишени при содержании 35% кислорода в смеси (Ar+O₂) представлены на рис 5. Формируемая пленка имеет гладкую поверхность со средним значением шероховатости 0,2 нм (рис. 5а) с характерным размером зерна до 2 нм, высотой (Z) от 0,5 нм до 2 нм (рис. 5б). Пленки отличаются однородностью рельефа поверхности, о чем свидетельствует одинаковая плотность рас-

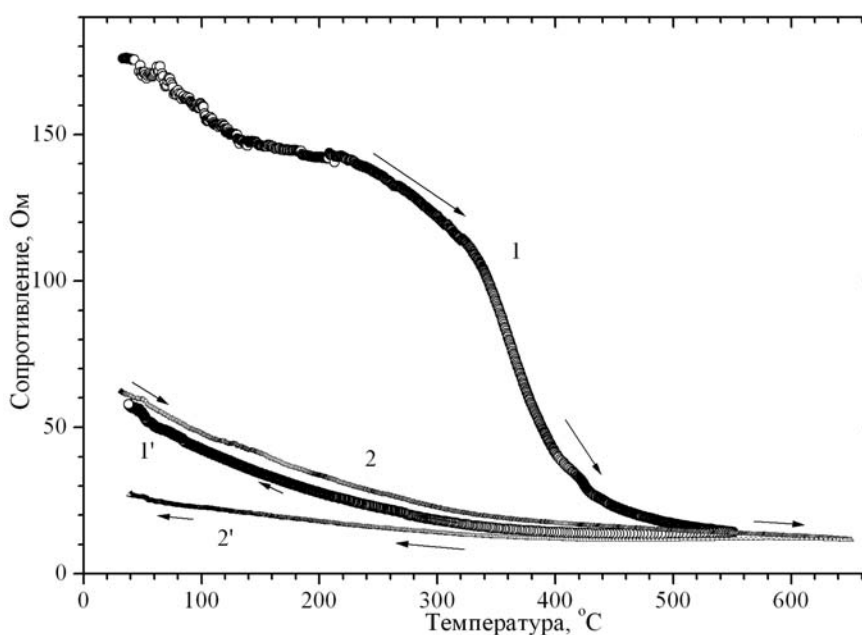


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления составной мишени. Кривая 1—1' — первый термоцикл, кривая 2—2' — второй термоцикл. 1, 2 — нагрев, 1', 2' — охлаждение

пределения (35) в интервале от 1 до 2 нм, рис. 5в. При большом (до 64%) содержании кислорода в газовой смеси сохраняется структура пленок, нанометровый размер зерен и пор (~3 нм), регулярность их расположения. На рис. 6 представлено АСМ-изображение поверхности пленок, полученное в режиме фазового контраста, позволяющем обнаружить 2 фазы с различными свойствами.

Пленки, полученные магнетронным распылением в плазме ($\text{Ag} + \text{O}_2$) при содержании 35% кислорода, обладали высоким сопротивлением 160 кОм. При увеличении температуры вакуумного отжига в диапазоне 50—550 °С сопротивление

существенно уменьшается — до 1,8 кОм (рис. 7, кривая 1). При выдержке на воздухе сопротивление пленки восстанавливается практически до первоначального значения (100 кОм). В ходе последующего цикла в вакууме при нагреве (кривая 2) сопротивление уменьшается до 1,8 кОм, а при охлаждении увеличивается до 2 кОм. Такое поведение температурной зависимости сопротивления свидетельствует о том, что в процессе синтеза сформировались оксидные нестехиометричные по кислороду пленки титаната железа. При отжиге в вакууме с ростом температуры увеличивается концентрация кислородных вакансий, что приво-

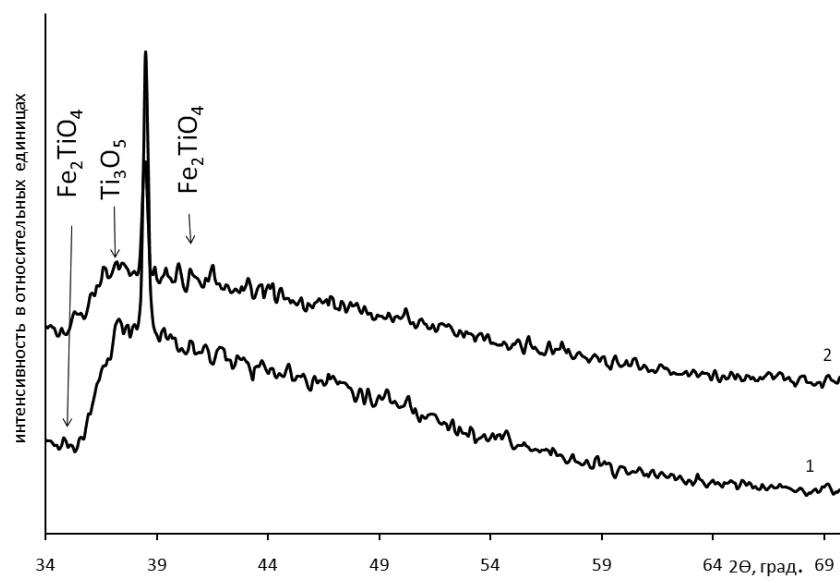
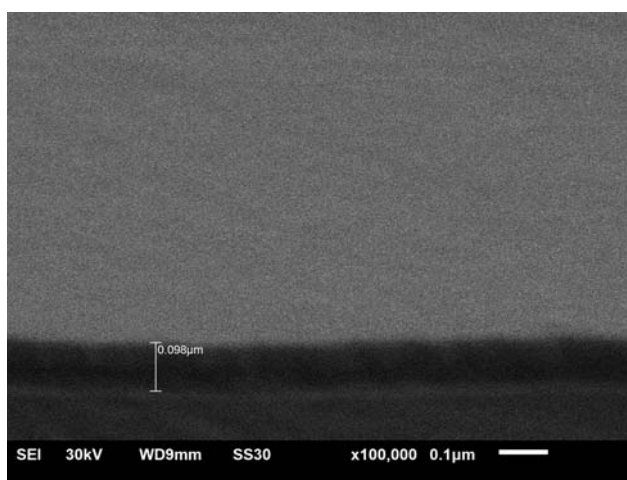
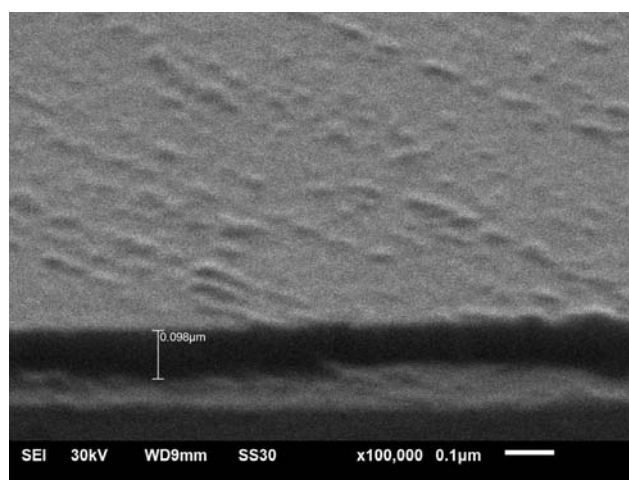


Рис. 3. Дифрактограмма пленки после магнетронного распыления составной Ti — Fe металлической мишени в плазме ($\text{Ag} + \text{O}_2$) при содержании кислорода: 1 — 35%, 2 — 46,4%



а



б

Рис. 4. Микрофотографии поперечного скола пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления в плазме ($\text{Ag} + \text{O}_2$) при содержании кислорода: а — 35%, б — 46,4%

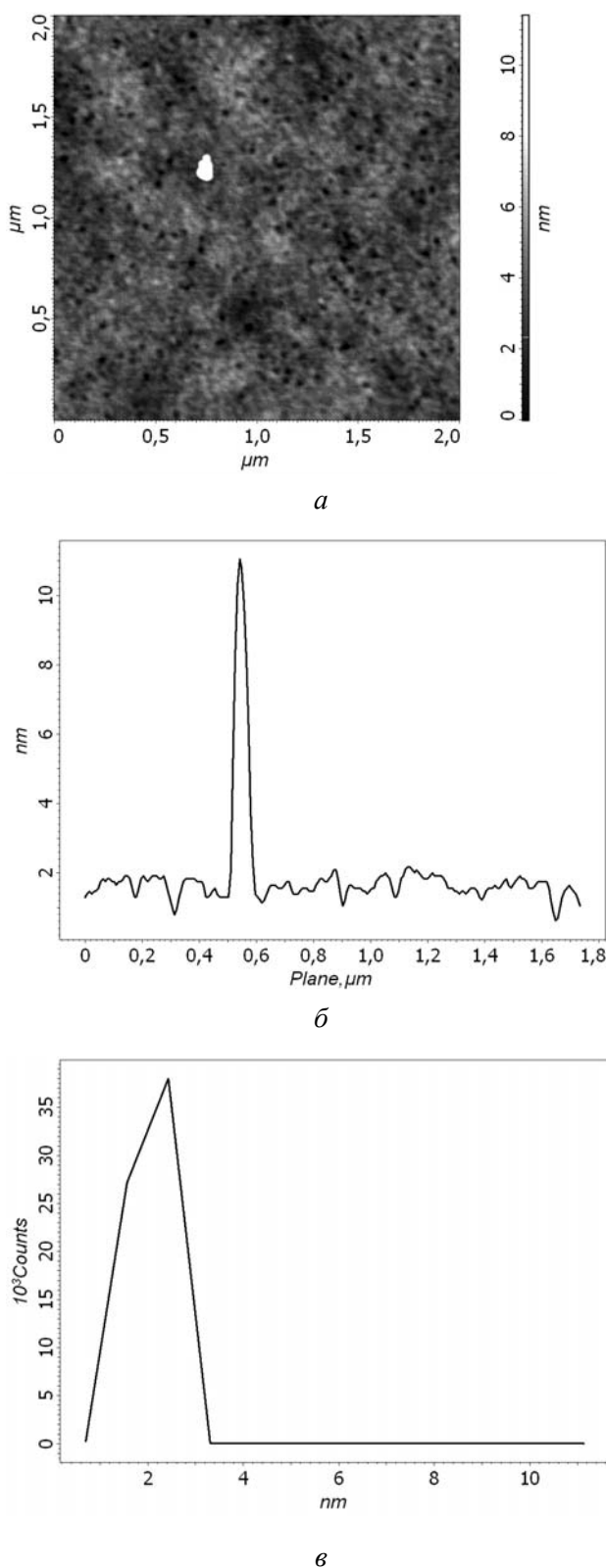


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления в плазме (Ar+35% O₂): *a* — сечение рельефа поверхности; *б* — гистограмма плотности распределения значений высоты (*Z*) для всего изображения

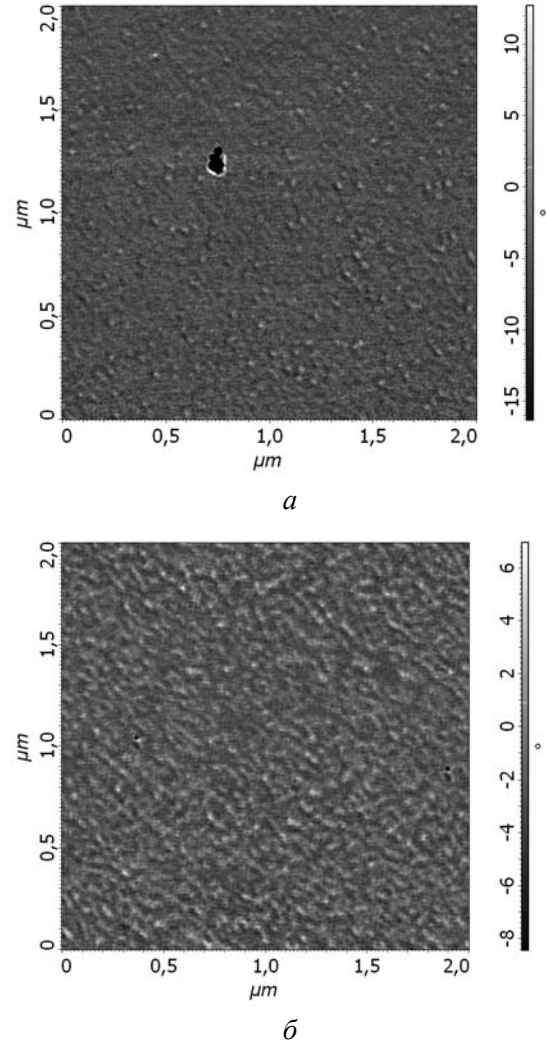


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ пленочной системы Fe — Ti, полученное в режиме фазового контраста после магнетронного распыления в плазме (Ar+O₂) при содержании кислорода: *a* — 35%, *б* — 46,4%

дит к уменьшению сопротивления на два порядка. Выдержка на воздухе приводит к увеличению концентрации кислорода в пленке и, как следствие, увеличению ее сопротивления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза пленок титаната железа на монокристаллическом кремнии методом магнетронного распыления в плазме аргона и кислорода. Методом РФА установлено, что пленки состоят из Fe₂TiO₄ в структуре шпинели с параметром решетки $a = 8,575 \text{ \AA}$ и оксидов титана Ti₃O₅ моноклинной структуры. Увеличение содержания кислорода до 64% приводит к формированию пленок со следами механических напряжений. Мень-

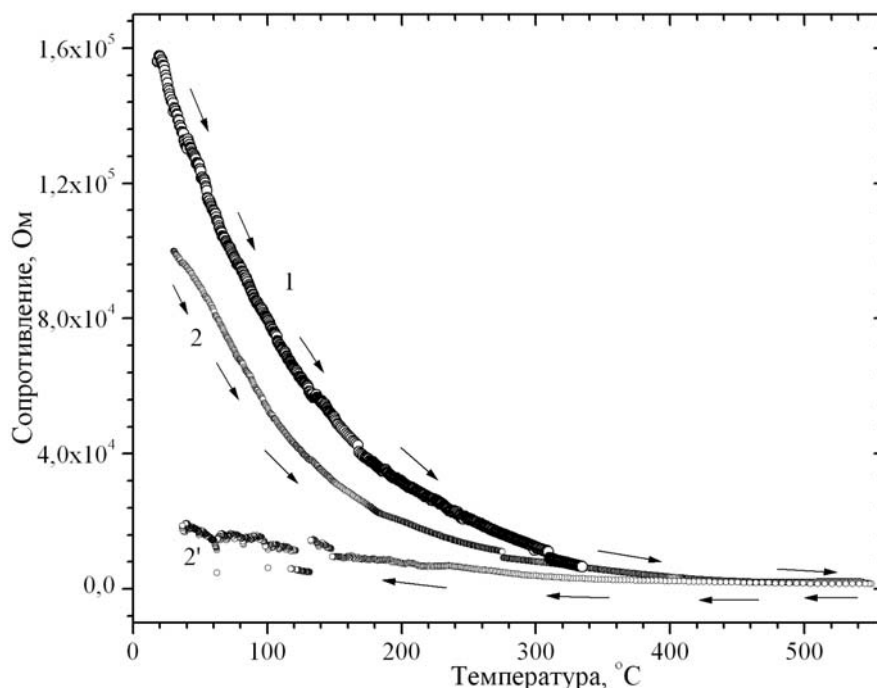


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления пленочной системы Fe — Ti после магнетронного распыления составной мишени в плазме (Ag+35% O₂). Кривая 1 — отжиг с увеличением температуры, кривая 2—2' — термоцикл после выдержки на воздухе: 2 — нагрев, 2' — охлаждение

шее содержание кислорода (до 35%) позволяет синтезировать пленки с размерами зерен 1—2 нм и регулярными порами размером ~ 3 нм. Такая структура пленок не является следствием технологических недостатков их формирования, а характеризует особенности кристаллохимического строения пленочных титанатов железа, полученных методом магнетронного распыления.

Характер температурной зависимости сопротивления синтезированных пленок обусловлен их полупроводниковыми свойствами. Пленки, полученные магнетронным распылением в плазме (Ag+O₂) обнаруживают свойство восстанавливать свои электрические свойства при выдержке на воздухе.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 16.740.11.0023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramesh R., Spaldin N. A. // *Nature Materials*. 2007. V. 6. P. 21—29.
2. Varga T., Kumar A., Vlahos E., et al. // *Physical Review Letters*. 2009. V. 103. P. 047601.
3. Fujii T., Kayano M., Takada Y., et al. // 2004. V. 272—276. Part 3. P. 2010—2011.
4. Ginley D. S., Butler M. A. // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 2019.
5. Hojo H., Fujita K., Tanaka K., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 142503.
6. Woochul Kim, Sung Wook Hyun, Dong Gyun You, et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. V. 320. № 20. P. e853—e856.
7. Комаров Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск.: Университетское, 1987. 256 с.
8. Sandrik R., Kobzev A. P., Shirokov D. V., Kliment V. // *Physics Research B*. 1993. V. 75. P. 392—396.
9. Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачева В. А. и др. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.

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

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

Бабушкина Елена Владимировна — к.ф.-м.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: lena@phys.vsu.ru

Герасименко Юлия Владимировна — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Максименко Александр Александрович — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

Афонин Николай Николаевич — д.х.н., профессор, старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru

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

Babushkina Elena V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer of chair «General and Inorganic Chemistry», Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: lena@phys.vsu.ru

Gerasimenko Yuliya V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of chair «General and Inorganic Chemistry», Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Maksimenko Alexandr A. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

Afonin Nikolay N. — grand PhD (chemistry), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, first pro-rector, Voronezh State University; tel.: (4732) 772633, e-mail: khoviv@vsu.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 2010 В. М. Поликарпов, С. И. Лазарев, С. А. Вязовов, Ю. М. Головин, В. С. Быстрицкий

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

Поступила в редакцию: 08.07.2010 г.

Аннотация. В настоящей работе приводятся результаты исследования и интерпретация экспериментальных данных определения параметров пор методом малоуглового рентгеновского рассеяния для мембран обратноосмотического типа, изготовленных из полиамида и ацетатцеллюлозы. Полученные данные позволили сделать выводы по относительной однородности распределения пор по толщине активного слоя мембраны, а так же определить конфигурацию сечения пор.

Ключевые слова: мембрана, пористость, обратный осмос, радиус пор, малоугловое рентгеновское рассеяние.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании проницаемых свойств мембран наиболее важными их характеристиками являются общая пористость, размеры, форма пор и их распределение по толщине активного слоя, что позволяет практически оценивать водопроницаемость и коэффициент задержания [1—2]. Известно, что общая пористость ацетатцеллюлозных мембран может колебаться в различных пределах [3]. Она может быть экспериментально определена барометрическими исследованиями (метод проницаемости и весовой метод), однако это довольно затруднительно, и методика не дает практически надежных данных по структуре пор, размерам и их распределению в объеме мембраны [4—5].

Прямой метод определения параметров пор является малоугловое рентгеновское рассеяние

(МУРР). В настоящей работе приводятся результаты исследования и интерпретация экспериментальных данных МУРР для мембран, изготовленных из полиамида типа ESPA и ацетатцеллюлозы МГА-95К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные характеристики исследуемых обратноосмотических композиционных мембран приведены в табл. 1, где (J) — удельный поток растворителя, определяющий поток растворителя в объемных единицах, проходящий за единицу времени через единицу площади мембраны в направлении нормальном к поверхности мембраны ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$); (K) — коэффициент задержания, определяемый, как разность единицы и отношения концентрации вещества после и до мембраны (%); рН — это рабочий диапазон мембраны, определяемый по

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых обратноосмотических композиционных мембран

Тип мембраны	Основные характеристики				
	Структура	$J \cdot 10^5, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$K, \%$	рН	$T, \text{К}$
МГА-95К	ацетатцеллюлоз/ посульфон	4,0—5,0	93÷95	5÷8	283÷323
ESPA	полиамид/ посульфон	11—13	72÷86	1÷14	283÷423

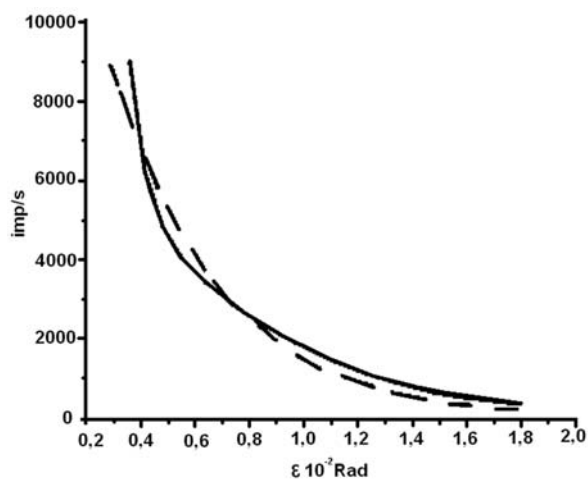


Рис. 1. Исходная дифрактограмма для мембраны ESPA — сплошная линия, модельная кривая — пунктир

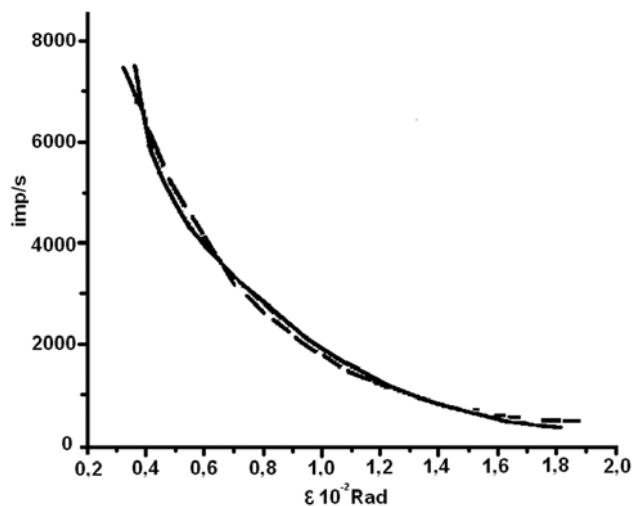


Рис. 2. Исходная дифрактограмма для мембраны МГА-95К — сплошная линия, модельная кривая — пунктир

степени кислотности или щелочности разделяемого раствора.

Измерение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния осуществляли на установке КРМ-1 по методике с применением программ обработки результатов Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательского физико-химического института имени Л. Я. Карпова. Шаг сканирования составлял 1 мин в автоматическом режиме. Исходные дифрактограммы МУРР для данных мембран представлены на рис. 1, 2.

Экспериментально-расчетную интерпретацию кривых МУРР проводили с использованием аналитической программы ORIGIN.

В качестве координаты брали величину модуля вектора рассеяния $s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, где θ — угол рассеяния, $\lambda = 0.1542$ нм — длина волны медного рентгеновского излучения. Зависимость интенсивности рассеяния строили в диапазоне значений $s = 0.14\text{—}3.0$ нм⁻¹[3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

При подборе модельных функций типа $I(s) = N^2 \exp(-bs^2)$ и последующей аппроксимации их на построенные зависимости интенсивности рассеяния $I(s) = f(s^2)$ при условии $SR_g < 1$, выявило их подобное поведение. Если считать, что модельные экспоненты это идеальные кривые рассеяния монодисперсных систем со сферически-однородными порами, то построенные кривые можно рассматривать, как суперпозицию минимум трех идеальных экспонент. Это позволяет предположить, что мембраны состоят из пор разных размеров от малых, дающих вклад в рассеяние при больших значениях s , до больших, определяющих рассеяние при малых

s . Также следует обратить внимание на монотонность хода кривых рассеяния для обеих мембран, которая свидетельствует о нерегулярном распределении пор в объеме мембран.

Поскольку форма пор заранее неизвестна, то для анализа кривых МУРР и определения эффективных «радиусов» пор был использован метод касательных [6], согласно которому интенсивность рассеяния в малых углах может быть представлена в виде функции $I(s) = I(0) \exp(-R_g^2 s^2/3)$, где размер пор характеризуется одним универсальным параметром — радиусом инерции R_g .

Перестроив кривые $I(s)$ как функции $\ln I(s) = f(s^2)$, получим зависимость $\ln I(s) = \ln I(0) - R_g^2 s^2/3$ (рис. 3, 4), где $\ln I(0)$ — интенсивность рассеяния в нулевом значении угла дифракции.

Из рис. 3, 4 видно, что на кривых $\ln I(s)$ можно выделить прямолинейные участки с различными углами наклона. Выделяя данные участки и определив их тангенсы угла наклона, были рассчитаны радиусы инерции по формуле $R_{gk} = \sqrt{3 \tan \alpha_k}$, где k — номер соответствующей компоненты. В свою очередь, отрезок $\ln I_k(0)$, отсекаемый прямыми на оси ординат, с учетом фонового рассеяния определяет весовой вклад пор данного сорта в интенсивность рассеяния, что дает, в свою очередь, возможность определения их относительного количества. Для определения количественной величины вклада пор « k » — сорта проводился расчет по формуле $\Delta \ln I_k = \ln I(0) - \ln I_k(0)$.

Последовательное применение данного метода касательных к полученным кривым рассеяния позволило выделить три области и соответствующие им значения радиусов инерции R_{gk} пор и их относительных объемов.

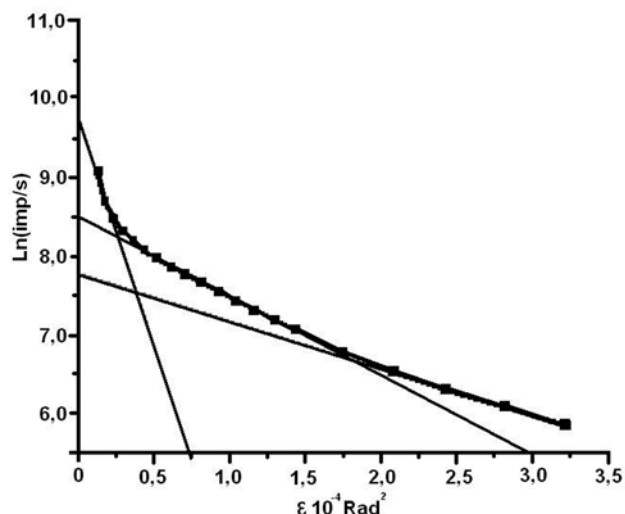


Рис 3. Полулогарифмическая зависимость: мембрана ESPA

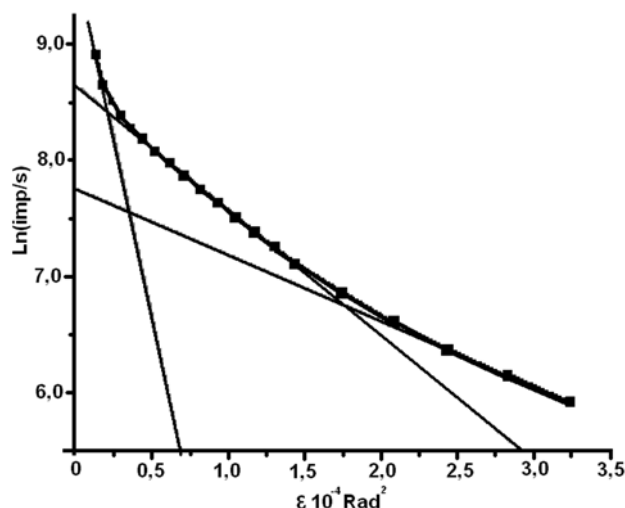


Рис 4. Полулогарифмическая зависимость: мембрана МГА-95К

Таблица 2. Значения радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k для мембран

Марка мембраны	R_{g1} (нм)	r_1 (нм)	R_{g2} (нм)	r_2 (нм)	R_{g3} (нм)	r_3 (нм)
ESPA	4,8	6,2	6,4	8,3	19	25
МГА-95К	5,0	6,4	6,7	8,6	16	20

Радиусы инерции R_{gk} позволяют рассчитать радиусы пор r_k по формуле:

$$r_k = \sqrt{(5R_{gk}/3)} \quad (1)$$

Значения радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k для мембран сведены в табл. 2.

Относительную долю пор данного размера можно оценить по методу, изложенному в [6—9], который указывает, что энергия рассеяния при нулевом угле дифракции пропорциональна объемной доле m_k рассеивающих частиц (пор), где $m_k = \Delta I_k(0)/R_{gk}^3$.

При обработке экспериментальных данных было определено распределения относительного количества пор $m_k(r_k)$ в мембранах. В результате анализа данных установлено, что в данных мембранах основную долю объема составляют поры с малыми размерами ($r_{\min} \sim 6,0—6,5$ нм).

Средний эффективный радиус инерции и соответственно радиус пор можно найти как $R_{gcp} = \sum m_k R_{gk} / \sum m_k$. Для мембран ESPA $R_{gcp} = 8,9$ нм, МГА-95К $R_{gcp} = 9,0$ нм.

Радиусы пор, в свою очередь, вычисленные из модельных кривых оказались равными для ESPA — $R_{gcp} = 5,7$ нм ($r_{cp} = 7,3$ нм), для МГА-95К — $R_{gcp} = 5,0$ нм ($r_{cp} = 6,5$ нм), что значительно превышает 10%

по отношению к средним радиусам, определенных методом касательных. Такое различие позволяет предположить, что форма сечения пор по отношению к первичному лучу имеет эллиптическую форму.

ВЫВОДЫ

1. Полученные данные МУРР указывают на относительную однородность распределения пор по толщине активного слоя мембраны.

2. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволил определить конфигурацию пор эллиптической формы сечения с минимальным радиусом пор 6,2—6,4 нм.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Поликарпов В. М. Переход «порядок — беспорядок» кремний, германий и борсодержащих в полимерах и их органических аналогах. М.: ИНХС РАН, 2003.

10. Лазарев С. И., Абрамов Д. Д. // Вестник ТГУ. Тамбов, 2003. Т. 8. Вып. 1. С. 205—206.

11. *Кесинг Р. Е.* Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 336 с.

12. *Лазарев С. И.* // Тез. докл. Всерос. науч. конф. «Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках». Тамбов: ТГТУ, 2001. С. 11.

13. *Лазарев С. И., Абоносимов О. А., Головашин В. Л., Горбачев А. С.* // Тез. докл. VIII конф., ТГТУ. Тамбов, 2003. С. 91—92.

14. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Пер. с франц. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.

15. *Китайгородский А. И.* Рентгеноструктурный анализ. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. 650 с.

16. *Порай-Кошиц М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2: Учебник для ун-тов. М.: МГУ, 1960. 532 с.

17. *Свергун Д. И.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.

Поликарпов Валерий Михайлович — д.х.н., профессор, кафедра «Физики», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370

Polikarpov Valery M. — grand PhD (chemistry), professor, chair «Physics», Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370

Лазарев Имя Сергей Иванович — д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», Тамбовский государственный технический университет тел.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Sergey I. — grand PhD (technical sciences), professor, chief of the «Department of Applied geometry and computer drawing», Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Вязовов Сергей Александрович — к.т.н., ст. преподаватель, кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Vjazovov Sergey A. — PhD (technical sciences), senior lecturer, Department of Applied geometry and computer drawing, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Головин Юрий Михайлович — к.х.н., доцент, кафедра «Физики», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370

Golovin Yury M. — PhD (chemistry), senior lecturer, chair «Physics», Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370

Быстрицкий Владислав Сергеевич — аспирант, ассистент, кафедра «Физики», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: bystritsky_vs@mail.ru

Bystritsky Vladislav S. — post-graduate student, assistant, chair «Physics», Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: bystritsky_vs@mail.ru

РАСЧЕТ КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ПРИ АДсорбЦИИ НАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2010 А. А. Попова, Л. Ж. Паланджянц

Майкопский государственный технологический университет, ул. Первомайская 191, 385000 Майкоп, Россия

Поступила в редакцию: 04.10 2010 г.

Аннотация. Рассмотрена возможность привлечения изотермы Парсонса к описанию зависимости дифференциальной емкости переходных металлов IV, V групп Периодической системы от потенциала при анодной поляризации в перхлоратных спиртовых средах. Проведен анализ адсорбционных параметров модели в системе $Me/ROH + 0,1M LiClO_4$ ($Me = Ti, Zr, V, Nb$; $R = -CH_3; -C_2H_5; -C_3H_7; -C_4H_9$) в сравнении с изотермой Фрумкина, дополненной моделью Алексева-Попова — Колотыркина.

Ключевые слова: адсорбция, дифференциальная емкость, переходные металлы, спирты.

ВВЕДЕНИЕ

Использование в электрохимической практике широко известного модельного подхода к строению двойного электрического слоя Грэма — Парсонса [1—3], отличающегося простотой изотермы и легкостью определения независимых переменных, необходимых для построения неравновесных кривых дифференциальной емкости, ограничено, в основном, ртутным электродом [4—6]. Для окисляющихся Fe, Ni, Ag, Au и их сплавов применительно к анодным процессам использованы изотермы Темкина, Конуэя — Гилеади в рамках модели квазиравновесной конкурирующей соадсорбции алифатического спирта и воды на энергетически неоднородной поверхности [7, 8].

Наибольшее соответствие экспериментальным данным как в случае ртутного электрода в системе $(0,1M NaF + x M n-C_4H_9OH)$, для которой рассмотрены закономерности специфической адсорбции ионов, в том числе и сопровождающейся частичным переносом заряда [9—11], так и в случае переходных металлов, анодно поляризуемых в системе $(0,1M LiClO_4 + ROH, R = -CH_3; -C_2H_5; -C_3H_7; -C_4H_9)$ [12, 13], показала изотерма Фрумкина, дополненная моделью Алексева — Попова — Колотыркина (АПК).

Целью настоящей работы было проведение анализа возможности использования более простой системы уравнений Грэма — Парсонса для расчета

кривых дифференциальной емкости d -металлов в спиртовых перхлоратных средах и сравнение полученных результатов с рассмотренной ранее моделью на основе изотермы Фрумкина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованию подвергали электроды из Ti (BT1-0), Zr (99,99%), V (99,99%), Nb (НБ-1), Ta (Т4). Растворы готовили непосредственно перед опытом из предварительно высушенного при 120 °С перхлората лития «о.с.ч.» и алифатических спиртов: метанола, этанола, *n*-пропанола, *n*-бутанола (Merk), абсолютированных по методикам [14]. Подготовку электродов и измерения проводили в условиях деаэрации (Ar в течение 0,5—1 ч перед опытом) и вакуумирования.

Отсутствие воды в рабочем растворе контролировали с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс — 4000» с детектором ДТП-1: газ-носитель гелий (скорость 30 мл/мин), ток моста ДТП 60 мА, насадочная колонка 1,8 м x 4 мм с полимерным сорбентом, объем пробы 0,5 мл. Обработка данных осуществлялась с помощью программы «Net Chrom».

Для импедансных измерений применяли мост переменного тока Р 5083 и потенциостат ПИ-50=1.1. Измерения проводили при частоте 1 кГц в стандартной термостатируемой электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве вспомогательного

электрода использовали платинированный платиновый электрод ($S=20 \text{ см}^2$), электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод с пересчетом всех потенциалов на ст.в.э. Электролитический мостик заполняли насыщенным раствором RbCl в исследуемом растворителе для устранения диффузионного скачка потенциала на границе неводный раствор электролита — хлоридсеребряный электрод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для построения кривых дифференциальной емкости в системе $\text{RON} + 0,1\text{M LiClO}_4 / \text{Me}$ ($\text{R} = -\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; -\text{C}_3\text{H}_7; -\text{C}_4\text{H}_9; \text{Me} = \text{Ti, Zr, V, Nb}$) использовали два модельных подхода.

В соответствии с моделью Парсонса (модель 1) уравнение изотермы имеет вид:

$$\ln \beta(E) + \ln c_1 = \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) - a(E) \frac{\theta(2+n\theta-\theta)}{(1-n\theta-\theta)^2}, \quad (1)$$

Зависимости $\beta(E)$ и $a(E)$ описываются уравнениями:

$$\ln \beta(E) = \ln \beta_0 - n \frac{\Delta\sigma_0 + C_1 E (E_N - \frac{1}{2} E)}{RT\Gamma_m}, \quad (2)$$

$$a(E) = a_0 + n(n-1) \frac{\Delta\sigma_0 + C_1 E (E_N - \frac{1}{2} E)}{RT\Gamma_m}, \quad (3)$$

Выражение для дифференциальной емкости соответствует уравнению:

$$C = \frac{C_0(1-\theta) + nC_1\theta}{1+n\theta-\theta} + \frac{\frac{n^2(C_1(E-E_N)-q_0)^2}{RT\Gamma_m(1+n\theta-\theta)^4}}{\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2a(E)}{(1-n\theta-\theta)^3}}, \quad (4)$$

где c — объемная концентрация органического вещества; θ — степень заполнения им поверхности; $\beta(E)$ — константа адсорбционного равновесия, a — безразмерный параметр межмолекулярного взаимодействия; n — безразмерный параметр, характеризующий переход от одной модели к другой; E — потенциал электрода; β_0 — значение β при $E_{q=0}$; a_0 — значение параметра a при $E_{q=0}$; C — дифференциальная емкость; C_1 — значение равновесной дифференциальной емкости при $\theta=1$; C_0 — значение равновесной дифференциальной емкости при $\theta=0$; E_N — сдвиг потенциала нулевого заряда при переходе от $\theta=0$ к $\theta=1$; R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура; Γ_m — предельная поверхностная концен-

трация органического вещества при $\theta=1$; $\Delta\sigma_0$ — величина двумерного давления ($\Delta\sigma_0 = \int_0^E q_0 dE$); $q_0 = \int_0^E C_0 dE$ — заряд электрода в растворе фона при потенциале E .

Для вычисления параметра межмолекулярного взаимодействия задали параметры: $a_0=0$, $n=2$, $C_0=0,2 \text{ мкФ} \cdot \text{м}^{-1}$, $C_1=0,04 \text{ мкФ} \cdot \text{м}^{-1}$, $RT\Gamma_m=0,01 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ и определили вид зависимости $a(E)$:

$$a(E) = 16E^2 + 2,4E \quad (5)$$

Из уравнений (1) и (2), исключая $\ln \beta$ (при $\ln \beta_0 c_1 = 3,1$), получаем для соотношения $\theta(E)$:

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{(1+4\theta^2)(16E^2 + 2,4E)}{(1+\theta)^2} - 3,1 = 0 \quad (6)$$

Уравнение (6) задает зависимость $\theta(E)$ в неявном виде. Для построения графика $\theta(E)$ воспользуемся приближением функции нормальной кривой $y = D \exp(-\lambda(x-x_0)^2)$ по аналогии с подходом [12].

Для преодоления проблемы разрывов первого рода, возникающих в точках $E_1 = -0,8 \text{ В}$ и $E_n = +0,8 \text{ В}$, соответствующих скачкообразному заполнению поверхности электрода адсорбируемым продуктом, представим нормальную кривую в виде:

$$\theta = 0,999 \exp(-0,5x^2). \quad (7)$$

На основании полученных данных в соответствии с обсуждаемой моделью построили график зависимости $\theta(E)$ (рис. 1).

Модельная C, E -кривая в интервале $E = -1,0 \dots +1,0 \text{ В}$ характеризуется наличием выраженного минимума в области $E_{q=0}$ и резким увеличением C

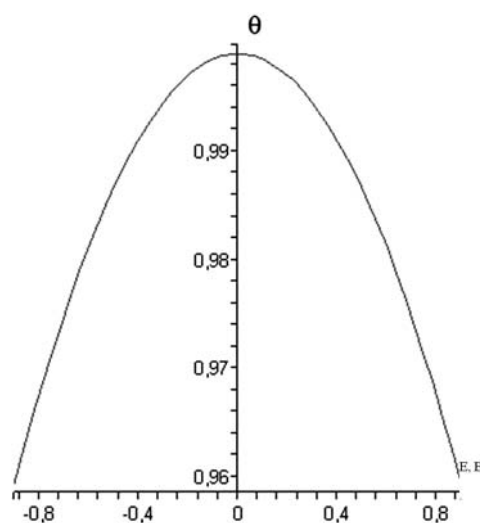


Рис. 1. Зависимость коэффициента заполнения поверхности от потенциала электрода в приближении нормальной кривой

при удалении от него, высоким сглаженным пиком десорбции, расширением области потенциалов адсорбции c/σ^* спирта (рис. 2, пунктир).

Значения параметров изотерм Парсона для титана, циркония, ванадия, ниобия представлены в табл. 1.

Наличие экстремальных точек на графике C , E -зависимости соответствует экспериментальным данным, полученным для Ti, Zr, V, Nb в нейтральных спиртовых растворах.

Совпадение расчетных и опытных кривых максимально при потенциалах $E \langle E_{q=0}$ в интервале $E = 0,00 \dots +0,80$ В. По достижении потенциалов области адсорбционно-десорбционных максимумов наблюдается наибольшее отклонение теоретической кривой от экспериментальной для всех исследуемых металлов (рис. 2).

Второй модельный подход, основанный на изотерме Фрумкина, дополненный и развитый в модели Алексева — Попова — Колотыркина [15,16], а также в работах Дамаскина Б. Б. с сотр. [17, 18] (модель 2), для расчета дифференциальной емкости предлагает использование следующих уравнений:

$$B(\phi)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp[-2a(\phi)\theta], \quad (8)$$

$$\ln B = \ln B_0 - \frac{[S(\phi) + C_{\theta=1}\phi(\phi_N - \phi/2)]}{A + a_0 - a}, \quad (9)$$

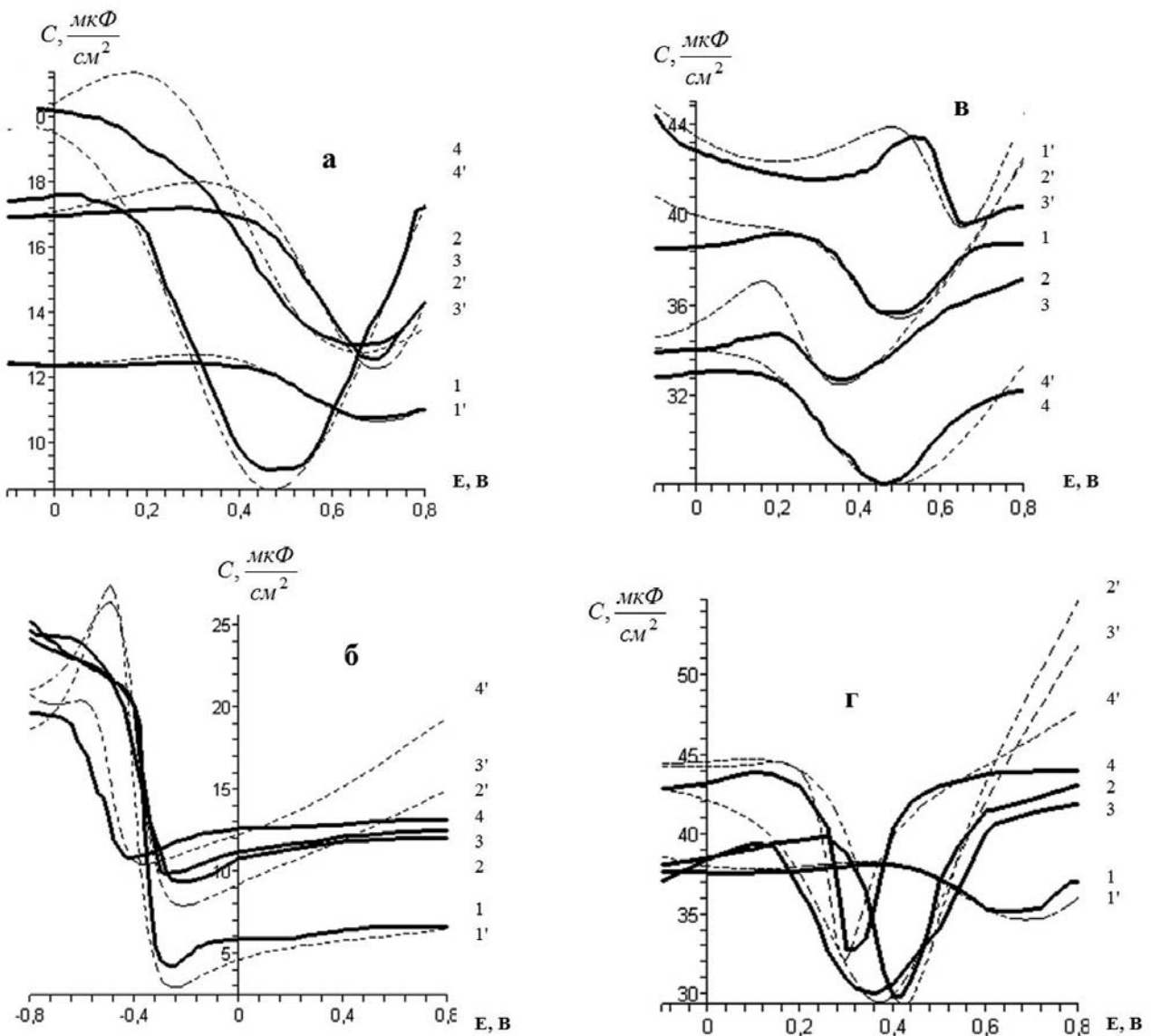


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости для: *а* — титана; *б* — циркония; *в* — ванадия; *г* — ниобия в 0,1 М перхлоратных растворах спиртов: 1,1' — метанола; 2,2' — этанола; 3,3' — пропанола; 4,4' — бутанола (1—4 — экспериментальная кривая; 1'—4' — расчетная кривая по модели 1)

$$C = C_{\theta=0}(1-\theta) + C_{\theta=1}\theta - Aa''\theta(1-\theta) + \frac{[q_{\theta=0} - C_{\theta=1}(\phi - \phi_N) + Aa'(1-2\theta)]^2}{A} \times (10) \times \frac{\theta(1-\theta)}{1-2a\theta(1-\theta)},$$

Здесь C — объемная концентрация органического вещества; θ — степень заполнения поверхности формирующимся продуктом адсорбции; B — константа адсорбционного равновесия; a — параметр межмолекулярного взаимодействия; ϕ — потенциал электрода, отсчитанный от точки нулевого заряда в растворе фона; B_0 — значение B при $\phi=0$; a_0 — значение a при $\phi=0$; C — дифференциальная емкость; $C_{\theta=1}$ — значение равновесной дифференциальной емкости при $\theta=1$; $C_{\theta=0}$ — значение равновесной дифференциальной емкости

при $\theta=0$; $S(\phi)$ — снижение пограничного натяжения в растворе фона от $\phi=0$ до ϕ ; ϕ_N — сдвиг потенциала нулевого заряда при переходе от $\theta=1$ к $\theta=0$; $A = RT\Gamma_m$; $a' = da/d\phi$; $a'' = d^2a/d\phi^2$; $q_{\theta=0}$ — заряд электрода в растворе фона при потенциале ϕ . В физический смысл θ вкладывали представление о степени заполнения поверхности адсорбционным комплексом $[MeOHR]^0$ при анодной поляризации металла в спиртовом растворе. Под $\theta=1$ понимали формирование адсорбционного монослоя на поверхности электрода площадью 1 см^2 .

Совпадение расчетных и экспериментальных C, E -кривых, отвечающих данной модели, рассмотрено в работе [12].

Уравнения модельных $\theta(E)$, $C(\theta, E)$, $a(E)$ -зависимостей для изученных металлов в нейтральных спиртовых растворах приведены в табл. 2. Зависимость $a(E)$ представляет собой квадратич-

Таблица 1. Значения параметров адсорбционных изотерм Парсонса для Ti, Zr, V, Nb в 0,1М перхлоратных растворах насыщенных спиртов при анодной поляризации

Металл	ROH	$C_{\theta=0}$, мкФ/м ²	$C_{\theta=1}$, мкФ/м ²	$\Gamma_m \cdot 10^{-16}$, моль/л	$A \cdot 10^{-8}$, Дж/см ²	E_N , В
Ti	MetOH	20,70	8,97	2,55	621	-1,00
	EtOH	24,19	10,66	1,01	246	-0,90
	PrOH	24,19	10,66	1,01	246	-0,95
	ButOH	18,88	7,68	2,63	64	-0,70
Zr	MetOH	7,32	2,88	3,45	84	0,38
	EtOH	19,52	7,68	1,05	256	0,32
	PrOH	19,52	7,68	1,05	256	0,32
	ButOH	25,65	10,08	2,67	651	0,56
V	MetOH	85,25	34,68	5,22	1272	-0,98
	EtOH	79,06	32,16	4,29	1045	-0,80
	PrOH	61,36	24,96	2,98	728	-0,84
	ButOH	70,80	28,80	4,92	1200	-0,62
Nb	MetOH	67,80	29,38	3,94	960	-1,0
	EtOH	67,85	27,60	0,94	230	-0,62
	PrOH	68,44	27,84	0,95	232	-0,55
	ButOH	77,29	31,44	1,18	288	-0,43

Таблица 2. Функции $\theta(E)$, $C(\theta, E)$, $a(E)$ для систем Me, Oх/ROH+0,1M LiClO₄

Me	ROH	$\theta(E)$	$C(\theta, E)$	$a(E)$
1	2	3	4	5
Ti	MetOH	$0,90 \exp(-(E-0,30)^2)$	$\frac{20,70(1-\theta)+2 \cdot 8,97\theta}{1+\theta} + \frac{4(8,97(E+1,0)-20,70E)^2}{621 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,42E^2+0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,42E^2+0,11E$
	EtOH	$0,90 \exp(-(E-0,33)^2)$	$\frac{24,19(1-\theta)+2 \cdot 10,66\theta}{1+\theta} + \frac{4(10,66(E+0,90)-24,19E)^2}{246 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,34E^2+0,12E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,34E^2+0,12E$
	PrOH	$0,908 \exp(-(E-0,23)^2)$	$\frac{24,19(1-\theta)+2 \cdot 10,66\theta}{1+\theta} + \frac{4(10,66(E+0,95)-24,19E)^2}{246 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,34E^2+0,12E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,36E^2+0,12E$
	ButOH	$0,90 \exp(-(E-0,24)^2)$	$\frac{18,88(1-\theta)+2 \cdot 7,68\theta}{1+\theta} + \frac{4(7,68(E+0,70)-18,88E)^2}{64 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,38E^2+0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,38E^2+0,11E$
Zr	MetOH	$0,90 \exp(-(E-0,30)^2)$	$\frac{7,32(1-\theta)+2 \cdot 2,88\theta}{1+\theta} + \frac{4(2,88(E-0,38)-7,32E)^2}{84 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,56E^2+0,25E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,56E^2+0,25E$
	EtOH	$0,90 \exp(-(E-0,33)^2)$	$\frac{19,52(1-\theta)+2 \cdot 7,68\theta}{1+\theta} + \frac{4(7,68(E-0,32)-19,52E)^2}{256 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,5E^2+0,25E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,5E^2+0,25E$
	PrOH	$0,908 \exp(-(E-0,23)^2)$	$\frac{19,52(1-\theta)+2 \cdot 7,68\theta}{1+\theta} + \frac{4(7,68(E-0,32)-19,52E)^2}{256 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,5E^2+0,25E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,5E^2+0,25E$
	ButOH		$\frac{25,65(1-\theta)+2 \cdot 10,08\theta}{1+\theta} + \frac{4(10,08(E-0,56)-25,65E)^2}{651 \cdot 10^{-8}(1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,58E^2+0,25E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,58E^2+0,25E$

Продолжение таблицы 2

V	MetOH	$0,918 \exp(-(E-0,338)^2)$	$\frac{85,25(1-\theta) + 2 \cdot 34,68\theta}{1+\theta} + \frac{4(34,68E + 0,98) - 85,25E)^2}{1272 \cdot 10^{-8} (1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,24E^2 + 0,12E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,24E^2 + 0,12E$
	EtOH	$0,935 \exp(-(E-0,25)^2)$	$\frac{79,06(1-\theta) + 2 \cdot 32,16\theta}{1+\theta} + \frac{4(32,16(E + 0,80) - 79,06E)^2}{246 \cdot 10^{-8} (1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,30E^2 + 0,12E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,30E^2 + 0,12E$
	PrOH	$0,93 \exp(-(E-0,20)^2)$	$\frac{61,36(1-\theta) + 2 \cdot 24,96\theta}{1+\theta} + \frac{4(24,96(E + 0,84) - 24,96E)^2}{728 \cdot 10^{-8} (1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,24E^2 + 0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,24E^2 + 0,11E$
	ButOH	$0,94 \exp(-(x-0,04)^2)$	$\frac{70,80(1-\theta) + 2 \cdot 28,80\theta}{1+\theta} + \frac{4(28,80(E + 0,62) - 70,80E)^2}{1200 \cdot 10^{-8} (1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(0,01E^2 + 1,34E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$0,01E^2 + 1,34E$
Nb	MetOH	$0,9045 \exp(-(E-0,305)^2)$	$\frac{67,80(1-\theta) + 2 \cdot 29,38\theta}{1+\theta} + \frac{4(29,38(E + 1,0) - 67,80E)^2}{960 \cdot 10^{-8} (1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,46E^2 + 0,7E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,46E^2 + 0,7E$
	EtOH	$0,952 \exp(-(E-0,23)^2)$	$\frac{67,85(1-\theta) + 2 \cdot 27,60\theta}{1+\theta} + \frac{4(27,60(E + 0,62) - 67,85E)^2}{230 \cdot 10^{-8} (1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,38E^2 + 0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,38E^2 + 0,11E$
	PrOH	$0,948 \exp(-(E-0,21)^2)$	$\frac{68,44(1-\theta) + 2 \cdot 27,84\theta}{1+\theta} + \frac{4(27,84(E + 0,55) - 68,44E)^2}{232 \cdot 10^{-8} (1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(1,38E^2 + 0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$1,38E^2 + 0,11E$
	ButOH	$0,98 \exp(-(x-0,205)^2)$	$\frac{77,29(1-\theta) + 2 \cdot 31,44\theta}{1+\theta} + \frac{4(31,44(E + 0,43) - 77,29E)^2}{288 \cdot 10^{-8} (1+\theta)^4} \left(\frac{1}{\theta(1-\theta)} - \frac{2(0,80E^2 + 0,11E)}{(1+\theta)^3} \right)$	$0,80E^2 + 0,11E$

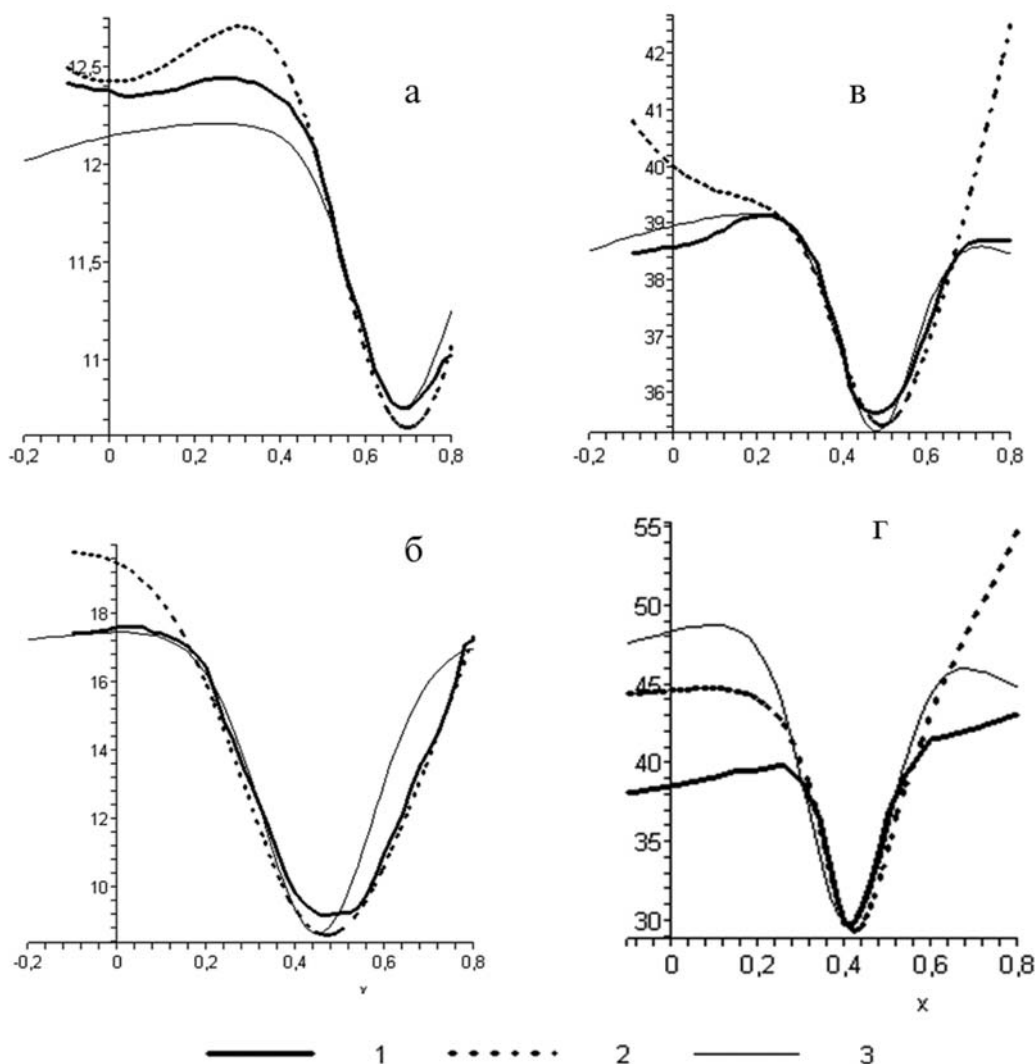


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости для *d*-металлов IV, V групп Периодической системы в 0,1 М перхлоратных растворах насыщенных спиртов: 1 — экспериментальная кривая; 2 — расчетная кривая по модели 1; 3 — расчетная кривая по модели 2 в системах: а — Ti / 0,1M LiClO₄ + MetOH; б — Ti / 0,1M LiClO₄ + ButOH; в — V / 0,1M LiClO₄ + EtOH; г — Nb / 0,1M LiClO₄ + EtOH

ную функцию с положительным коэффициентом при квадрате потенциала. Вид зависимости $a(E)$ определяет количество и форму пиков на кривых дифференциальной емкости. При сравнении графика дифференциальной емкости с экспериментальной C, E -кривой необходимо учитывать числовой интервал, на котором меняется параметр a , и, соответственно, меняются коэффициенты квадратичной функции. В этом смысле существует некоторая неоднозначность выбора параметров $C_{\theta=0}, C_{\theta=1}, A$, при которых модельная кривая дифференциальной емкости сохраняет свои экстремумы.

Так, например, для системы Ti, Ox/MetOH + 0,1M LiClO₄ параметр a задается формулой $1,42E^2 + 0,11E$,

хотя вид кривой сохраняется в интервале $0 \dots 1,46$ для старшего коэффициента при E и в интервале $-6,4 \dots 0,15$ для второго коэффициента. Свободный член квадратичной функции равен нулю для всех рассматриваемых случаев.

Сравнительный анализ соответствия экспериментальным C, E -кривым теоретических кривых, построенных по моделям 1 и 2, показывает, что максимальное совпадение теоретических и экспериментальных кривых наблюдается при потенциалах $E \langle E_{q=0}$. С приближением к экстремальным точкам C, E -зависимостей в области $E_{q=1}$ и десорбционных пиков модельные кривые отклоняются от экспериментальных значений. При этом отклонение значительнее для модели Парсонса (1) (рис. 3).

Подобное поведение кривых можно объяснить более полным учетом специфического взаимодействия молекул спирта с поверхностью металла в случае описания адсорбции органического вещества изотермой Фрумкина на основе модельного подхода Алексеева — Попова — Колотыркина.

Вместе с тем, использование модельного подхода на основе изотермы Парсонса возможно для описания кривых дифференциальной емкости в значительном интервале анодных потенциалов $E \langle E_{q=0}$.

ВЫВОДЫ

1. Использование приближения Грэма — Парсонса для расчета кривых дифференциальной емкости переходных металлов IV, V групп Периодической системы в неводных перхлоратных растворах насыщенных спиртов целесообразно для предварительной модельной оценки механизмов анодного поведения металлов при потенциалах $E \langle E_{q=0}$, не достигающих области пиков десорбции, в силу более простого определения независимых переменных.

2. Более корректное описание экспериментальных кривых дифференциальной емкости в исследованных системах достигается с помощью модельного подхода АПК на основе изотермы Фрумкина, учитывающего специфические взаимодействия адсорбирующихся веществ с поверхностью электрода.

3. В общем случае, вид кривых дифференциальной емкости, количество и форму пиков определяет функция $a(E)$ и ее зависимость от параметров $C_{\theta=0}$, $C_{\theta=1}$, A .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Graham D. C.* // *Z. Electrochem.* 1955. V. 59. № 4. S. 740.

2. *Garnish J., Parsons R.* // *Trans. Faraday Soc.* 1967. V. 63. № 7. P. 1754.

3. *Baygh L. M., Parsons R.* Simultaneous specific adsorption of two ionic species quandidium chloride at the mercury-water interface // *J. Electroanal. Chem.* 1975. V. 58. № 1. P. 229.

4. *Графов Б. М., Дамаскин Б. Б.* // *Электрохимия.* 1994. Т.30. № 12. С. 1413.

5. *Дамаскин Б. Б.* // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 4. С. 387.

6. *Nikitas P.* // *Electrochim. Acta.* 1996. V. 41. № 14. P. 2159.

7. *Введенский А. В., Бобринская Е. В.* // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 11. С. 1305.

8. *Введенский А. В., Бобринская Е. В., Карташова Т. В.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2006. Т. 8. № 4. С. 264.

9. *Дамаскин Б. Б., Батурина О. А.* // *Электрохимия.* 1995. Т. 31. № 2. С.110.

10. *Дамаскин Б. Б., Батурина О. А.* // *Электрохимия.* 2000. Т. 36. № 11. С. 1319.

11. *Вачева В. Ц., Дамаскин Б. Б., Кашиева М. К.* // *Электрохимия.* 1995. Т. 31. № 8. С. 848.

12. *Попова А. А., Паланджянц Л. Ж.* // *Коррозия: материалы, защита.* 2009. № 2. С. 41.

13. *Попова А. А., Паланджянц Л. Ж.* // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки.* 2008. № 2. С. 67.

14. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. 541 с.

15. *Фрумкин А. Н.* *Потенциалы нулевого заряда.* М.: Наука, 1979. 260 с.

16. *Алексеев Ю. В., Попов Ю. А., Колотыркин Я. М.* // *Электрохимия.* 1976. Т. 12. № 6. С. 907.

17. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.* *Адсорбция органических соединений на электродах.* М.: Наука, 1968. 336 с.

18. *Сафонов В. В., Дамаскин Б. Б.* // *Электрохимия.* 2000. Т. 36. № 1. С. 12.

Попова Ангелина Алексеевна — к.х.н., доцент, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии Майкопского государственного технологического университета; тел.: (8772) 523217, e-mail: ang.popova@gmail.com

Паланджянц Левон Жирайрович — к. ф.-мат. н., доцент кафедры математики Майкопского государственного технологического университета; тел.: (8772) 52321

Popova Angelina A. — PhD (chemistry), senior lecturer, chief of physical and colloid chemistry department, Maykop State Technological University; tel.: (8772) 523217, e-mail: ang.popova@gmail.com

Palanjanz Levon J. — PhD (physical and mathematical sciences), a senior lecturer, faculty of mathematics, Maykop State Technological University; tel.: (8772) 523217

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫЕ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 2010 И. К. Разумов

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, ул. С. Ковалевской 18, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию: 02.05.2010 г.

Аннотация. Предсказано появление аномальных зернограничных сегрегаций в процессе интенсивной пластической деформации сплава. Эффект обусловлен скоплением краевых дислокаций вблизи границ и тройных стыков зерен в ходе воздействия. Поскольку ядро дислокации предпочтительно для скопления примесных атомов по механизму Коттрелла, быстрая дислокация оставляет за собой примесный след. Этот след замораживается до прихода следующей дислокации в силу различия скоростей диффузии в ядре дислокации и в объеме зерна. При длительной деформации возникает кумулятивный эффект, что приводит к перераспределению атомов примеси между объемом зерна и приграничными областями. В результате вблизи границ зерен формируются широкие неравновесные сегрегации промежуточного состава.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, облака Коттрелла, зернограничные сегрегации.

ВВЕДЕНИЕ

Причины аномальных фазовых превращений в сплавах подвергнутых интенсивной пластической деформации (ИПД) [1—8], давно являются предметом дискуссий [9—14]. Эксперименты свидетельствуют, что в процессе воздействия сплав удаляется от состояния термодинамического равновесия, например, происходит распад в смешиваемых системах [3], формирование пересыщенных твердых растворов и сильно-гетерогенных состояний в несмешиваемых системах [2, 7]. Следовательно, существуют механизмы, преобразующие подводимую к сплаву механическую энергию во внутреннюю энергию сплава. Однако физическая природа этих процессов неясна в силу недостаточной развитости теории ИПД.

Согласно современным представлениям, при достижении нанозеренной структуры в условиях ИПД внутризеренное скольжение дислокаций подавляется [15]. При этом границы зерен (ГЗ) имеют ширину 2—5 нм и являются сильно неравновесными, поскольку содержат до 10^{17} м^{-2} избыточных дислокаций, создающих значительные искажения кристаллической решетки [16]. Динамика ЗГ-дислокаций включает в себя зарождение и скольжение, переползание, аннигиляцию дислокаций различных знаков [17]. Доминирующим механиз-

мом ИПД становится зернограничное проскальзывание, носителями которого (как и в случае сверхпластичности) могут выступать подвижные ЗГ-дислокации с векторами Бюргерса параллельными плоскостям ГЗ [18, 19]. При этом объемная диффузия (даже, по-видимому, с учетом потоков неравновесных вакансий, генерируемых при ИПД) не обеспечивает развитие фазовых превращений за наблюдаемые времена, потому что скорость превращений на 8—9 порядков выше обычной [20]. Следовательно, можно предполагать, что превращения реализуются посредством зернограничной диффузии, приграничного решеточного скольжения дислокаций и миграции самих границ в ходе воздействия [21].

Из теории дислокаций известно, что в области дислокационных ядер образуются примесные облака Коттрелла [22—25]; известен эффект увлечения примесных атомов движущимися дислокациями [9, 26, 27]. Вместе с тем, многие авторы полагают, что энергии дислокаций недостаточно для развития фазовых превращений в масштабах, отвечающих экспериментальным фактам. Поэтому предлагались модели, объясняющие аномальные превращения при ИПД проявлением неизвестных метастабильных фаз [10], обратным эффектом Киркендалла [11] и влиянием дальнедействующих

упругих полей дисклинационных диполей [12]. По существу, в этих работах вводятся дополнительные предположения о механизмах ИПД и термодинамических свойствах сплава. С другой стороны, в работах [13, 14] указывалось на важную роль неравновесных ГЗ в развитии аномальных превращений в нанокристаллических сплавах, однако физическая природа этой неравновесности не конкретизировалась.

Предлагаемая в настоящей работе концепция формирования неравновесных ЗГ-сегрегаций исходит из представлений о совместном действии механизмов сегрегирования примеси в дислокационном ядре и «замораживания» достигнутого состояния после смещения дислокации. Образование сегрегаций обусловлено термодинамически, смещение дислокаций вдоль ГЗ связано с внешним воздействием, а «замораживание» реализуется по той причине, что скорость диффузии в ядре дислокации выше объемной на 2—3 порядка [28, 29]. Таким образом, в ходе воздействия механическая энергия перманентно преобразуется во внутреннюю энергию сплава, приводя к развитию неравновесного превращения в приграничном слое. При этом достигаемая степень распада может быть на порядки выше, чем в случае равновесных ЗГ-сегрегаций. В результате перераспределения атомов между объемом и приграничным слоем, состав в объеме также существенно изменяется, поэтому равновесная фазовая диаграмма становится непригодной для анализа возникающих состояний сплава.

ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Проблему влияния движущихся ЗГ-дислокаций на кинетику фазовых превращений в сплаве рассмотрим на простейшем примере регулярного твердого раствора. В этом случае эволюция концентрации компонента определена уравнением непрерывности [30]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla (\nabla \mu), \quad \mu = \frac{\delta f}{\delta c} + \frac{R^2 v}{2} \Delta c, \quad (1)$$

где M — обобщенная подвижность, $M = Dc(1-c)/(kT)$, D — коэффициент диффузии, μ — химический потенциал атомов, $\frac{R^2 v}{2} \Delta c$ — вклад в химпотенциал от межфазной границы, f — свободная энергия регулярного твердого раствора:

$$f(c) = \varepsilon c - \frac{v}{2} c(1-c) + kT [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)]. \quad (2)$$

Величины ε , v , называемые энергиями растворения и смешения, выражаются через значения

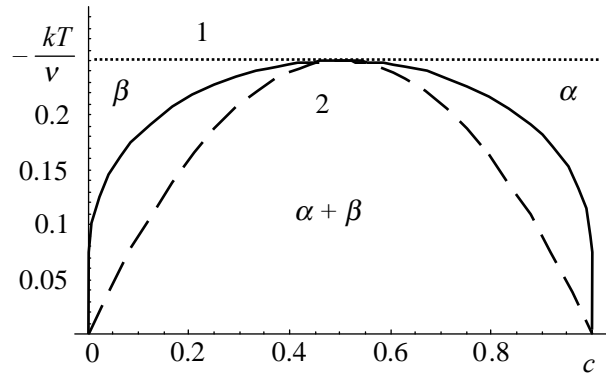


Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма регулярного твердого раствора. 1 — область растворимости, 2 — двухфазная область. Кривая растворимости и спинопаль обозначены сплошной и штриховой линиями

потенциалов парного взаимодействия $\phi_{\alpha\beta}$ в узлах решетки: $\varepsilon = \Phi_{AA} - \Phi_{BB}$, $v = 2(\Phi_{AA} + \Phi_{BB} - 2\Phi_{AB})$, $\Phi_{\alpha\beta} = \sum \phi_{\alpha\beta}(\xi_i)$, $\alpha(\beta) = A, B$. Кривые фазового равновесия и потери устойчивости твердого раствора находятся из условий $\frac{\partial f}{\partial c} = 0$, $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} = 0$, соответственно и определяют вид фазовой диаграммы недеформированного сплава. В случае $v > 0$ сплав имеет неограниченную растворимость, а в случае $v < 0$ фазовая диаграмма сплава содержит двухфазную область (см. рис. 1).

В ядре дислокации кристаллическая решетка сильно искажена, поэтому энергии ε , v зависят от координат: $\varepsilon = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon(\mathbf{r})$, $v = v_0 + \delta v(\mathbf{r})$. Возмущения $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$, $\delta v(\mathbf{r})$ могут иметь разный знак в областях сжатия и растяжения, что приводит к вытеснению примеси с меньшим атомным радиусом в область сжатия, и с большим атомным радиусом — в область растяжения дислокационного ядра [22]. При этом $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$, $\delta v(\mathbf{r})$ имеют, вообще говоря, произвольную симметрию относительно центра ядра и могут быть представлены в виде суммы «симметричного» и «антисимметричного» вкладов:

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon(\mathbf{r}) &= \chi_{sim}^\varepsilon(\mathbf{r}) + \zeta_{as}^\varepsilon(\mathbf{r}), \\ \delta v(\mathbf{r}) &= \chi_{sim}^v(\mathbf{r}) + \zeta_{as}^v(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Равновесное распределение концентраций определяется из условия $\mu(\mathbf{r}) = \text{const}$, откуда для идеального твердого раствора ($v \equiv 0$) приходим к изотерме Ленгмюра-МакЛин [31]:

$$\frac{c(\mathbf{r})}{(1-c(\mathbf{r}))} = \frac{c_b}{(1-c_b)} \exp\left[\frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{kT}\right], \quad (3)$$

где c_b — концентрация примеси в объеме. Термодинамика сегрегаций в более сложном случае недеального сплава была изучена в [32].

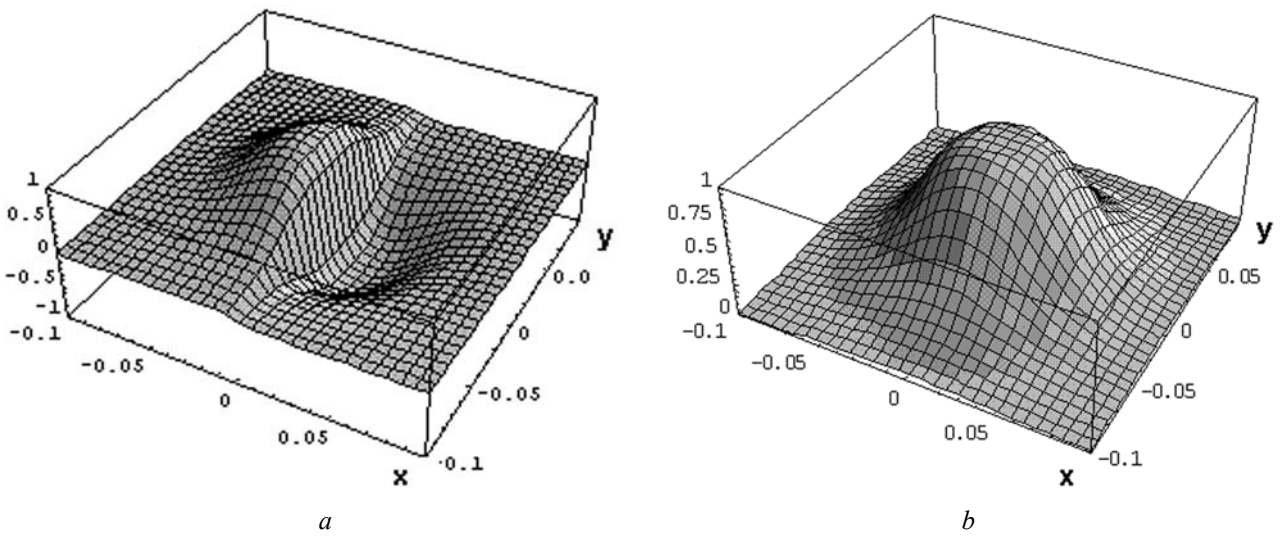


Рис. 2. «Антисимметричный» (a) и «симметричный» (b) вклады в энергию связи примеси с дислокацией согласно формуле (4) при $\delta_L/L = 0.05, A = 5, m = 4$

В настоящей работе ограничимся простым случаем $\delta v(\mathbf{r}) = 0$, а энергию связи $\delta \varepsilon(\mathbf{r})$ определим феноменологически:

$$\delta \varepsilon(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r}) + \zeta(\mathbf{r}), \quad \chi(\mathbf{r}) = \pm \chi_0 \left[1 + \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_0(t)}{\delta_L} \right)^m \right]^{-1},$$

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{2\zeta_0}{\pi\chi_0} \arctg \left(\frac{A(x - x_0(t))}{\delta_L} \right) \chi(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где $\mathbf{r}_0(t), \delta_L$ — координаты центра и радиус дислокационного ядра, χ_0, ζ_0 — амплитуды «симметричной» и «антисимметричной» части возмущения, A и m — подгоночные параметры, выбор знака зависит от направления вектора Бюргерса. Обсуждаемые эффекты не будут связаны с конкретным видом зависимости (4), а будут определяться лишь ее грубыми качественными особенностями. Типичные графики $\chi(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})$ представлены на рис. 2. Увеличение коэффициента диффузии в дислокационном ядре моделируем аналогично:

$$D = D_0 + D_1 \left[1 + \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_0(t)}{\delta_L} \right)^m \right]^{-1}. \quad (5)$$

Скольжение дислокации вблизи границы $x_{GB} = const$ моделируем движением возмущения (4) на рассматриваемой 2D-области по закону $y_0(t) = \pm Vt, V = const, x_0 = const$. Степень распада сплава, достигнутую к моменту времени t , определяем по формуле:

$$S(t) = [2\bar{c}(1 - \bar{c})]^{-1} \int |c(\mathbf{r}, t) - \bar{c}| d\mathbf{r}, \quad 0 \leq S(t) \leq 1, \quad (6)$$

где \bar{c} — средний по образцу состав сплава.

Обсудим проблему выбора реалистичных значений используемых параметров. Согласно традиционным представлениям [27], радиус дислокационного ядра близок к параметру решетки, потому что упругие напряжения быстро спадают по мере удаления от линии дислокации. Однако прямые наблюдения атмосфер Котрелла методом 3D-томографии показывают, что в реальности этот радиус может достигать 2 нм [24, 25]. Согласно формуле МакЛин (3) концентрация примеси в ядре дислокации существенно (на десятки процентов) отклоняется от объемного значения, если $\delta \varepsilon / (kT) \sim 1$. При температурах вблизи комнатной ($kT \sim 0.03$ eV) это условие почти всегда выполняется, потому что энергия взаимодействия примеси с дислокацией $\sim 0.2 - 0.5$ eV [27] (оценка проводится по скачку предела текучести при вариации температуры), и, следовательно, $\varepsilon(\mathbf{r}_0) / (kT) \gg 1$. В системах с существенно различными атомными радиусами примеси и матричного компонента следует ожидать $\chi_0 < \zeta_0$, однако с учетом $\varepsilon(\mathbf{r}_0) / (kT) \gg 1$ предположение $\chi_0 \sim kT$ можно считать оправданным. Как будет показано ниже, вклад в энергию связи $\chi(\mathbf{r})$, даже если он незначителен по сравнению с $\zeta(\mathbf{r})$, играет важную роль в развитии неравновесных 3Г-сегрегаций.

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ

Для анализа эволюции концентраций уравнение (1) решалось численно стандартным методом Рунге-Кутты на квадратной области размера $L \times L$, причем потоки атомов через границы квадрата были запрещены. Предполагалось, что положение

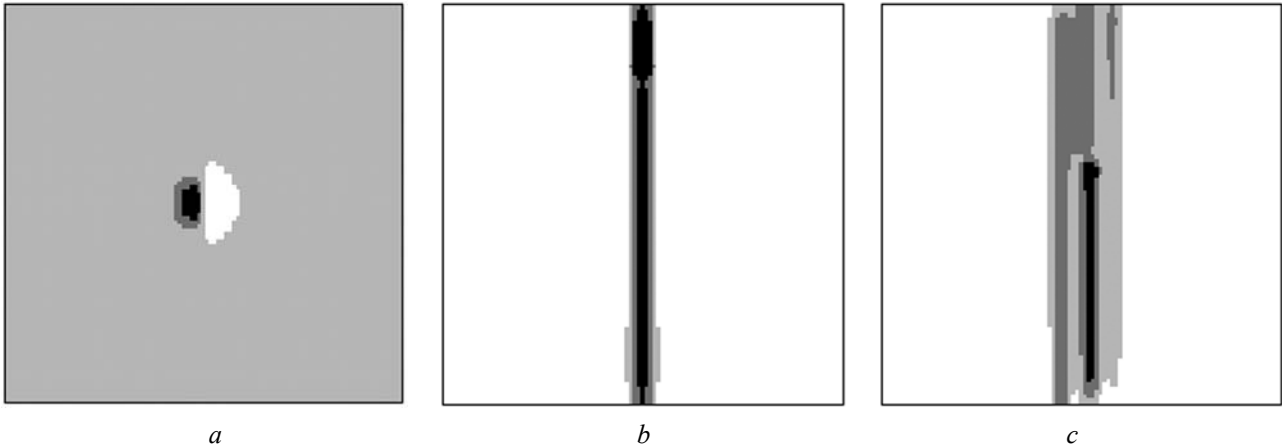


Рис. 3. Распределения концентраций при $\bar{c} = 0.30$, $-v/(kT) = 3.5$, $\chi_0/(kT) = 2.5$, $\zeta_0/\chi_0 = 3$, $\delta_L/L = 0.03$, $D_1/D_0 = 100$ в окрестности неподвижной дислокации — (a) и в квазистационарном режиме при движении дислокаций со скоростью $VL/D_1 = 50$ вдоль линии $x/L = 0.5$; $d/L = 0$ — (b), 0.2 — (c)

границы зерна определено условием $x/L = 0.5$, и что скольжение дислокаций не приводит к относительному смещению левой и правой частей рассматриваемого образца. Последнее достижимо, если средний по времени поток дислокаций равен нулю.

На рис. 3 представлены (квази)стационарные распределения концентраций, возникающие в нескольких модельных случаях: (a) вблизи неподвижной дислокации (рис. 3a); (b) дислокация со случайным знаком вектора Бюргера генерируется на границе $y = 0$ ($y = L$) и скользит вдоль линии

$x/L = 0.5$ вплоть до гибели на противоположной границе квадрата, после чего процесс повторяется (рис. 3b); (c) аналогичное скольжение реализуется в слое конечной ширины $(1 - d)/2 < x/L < (1 + d)/2$ (рис. 3c). Здесь различные уровни концентрации примеси обозначены градациями серого цвета. На рис. 4 представлены сегрегационные профили полученные усреднением по времени (от нуля до выхода на стационарный режим) и по координате (вдоль направления y) для этих же ситуаций. Можно видеть, что форма профиля и величина сегрегаций определяются динамикой скольжения. Амплитуда сегрегации понижается до нуля с ростом ширины слоя d (ср. кривые 1—3 и 1'—3') и возрастает до насыщения с ростом отношения D_1/D_0 (ср. кривые 1 и 3, 1' и 3') и скорости деформации V . При этом достигаемая степень распада гораздо выше, чем в случае неподвижной дислокации (кривая 4). Причиной наблюдаемого неравновесного превращения является «замораживание» оставляемого дислокацией примесного следа до прихода следующей дислокации, что приводит к кумулятивному эффекту в развитии превращения. Следует обратить внимание, что при случайном выборе знака векторов Бюргера действие асимметричного вклада возмущения $\zeta(\mathbf{r})$ усредняется до нуля, поэтому сегрегации обусловлены лишь симметричным вкладом $\chi(\mathbf{r})$.

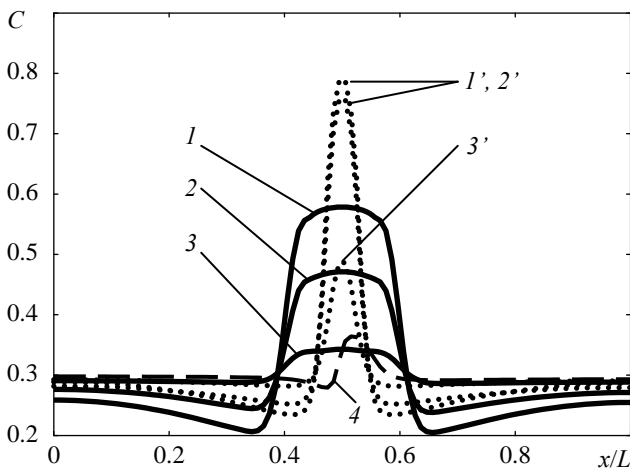


Рис. 4. Средние по времени и направлению y профили концентрации примеси, достигнутые к моменту выхода на стационарный режим. $\bar{c} = 0.30$, $VL/D_1 = 50$, $-v/(kT) = 3.5$, $\chi_0/(kT) = 2.5$, $\zeta_0/\chi_0 = 3$, $\delta_L/L = 0.03$; $D_1/D_0 = 300$ — (1, 1', 4), 100 — (2, 2'), 10 — (3, 3'); $d/L = 0.2$ — (1, 2, 3), 0 — (1', 2', 3'); кривая 4 соответствует неподвижной дислокации

На рис. 5 представлены также кривые зависимости предельной степени распада S (достигаемой при длительном воздействии) от относительной ширины слоя d/L , в котором происходит скольжение дислокаций. Можно видеть, что величина S возрастает не только с ростом амплитуды возму-

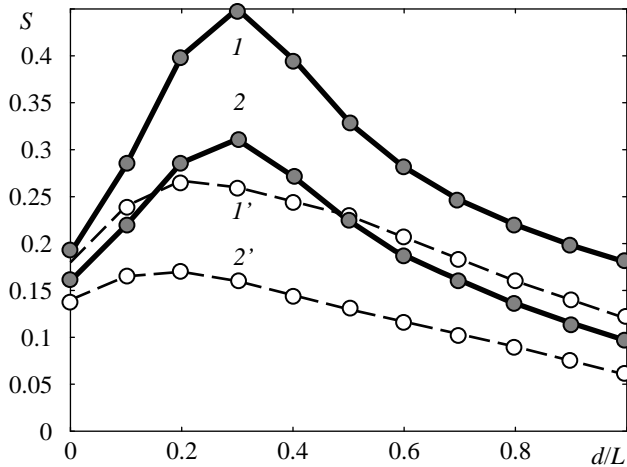


Рис. 5. Зависимость степени распада от относительной ширины слоя, в котором происходит скольжение дислокаций. $\bar{c} = 0.30$, $VL/D_1 = 50$, $-v/(kT) = 3.5$, $\zeta_0 = 0$, $\delta_L/L = 0.03$; $\chi_0/(kT) = 5$ — (1, 2), 2.5 — (1', 2'); $D_1/D_0 = 300$ — (1, 1'), 100 — (2', 2')

щения χ_0 (ср. кривые 1, 2 и 1', 2'), но и с ростом отношения D_1/D_0 (ср. кривые 1 и 2, 1' и 2'), и максимизируется при оптимальном d . Последнее обстоятельство свидетельствует, что неравновесное превращение требует перераспределения примеси между объемом зерна и ЗГ-слоем. Поэтому в случае гомогенной деформации ($d/L = 1$) степень распада определяется только флуктуациями состава в объеме и остается незначительной. Напротив, в случае $d = 0$ степень распада определяется сегрегациями на ГЗ, но также мала, потому что ЗГ-слой не вмещает в себя значительное количество примеси. Таким образом, для максимизации $S(d)$ должны быть сопоставимы величины $c_{GB}d$ и $\bar{c}L$, где c_{GB} — концентрация примеси в сегрегационном слое. Отсюда легко предсказать, что в случае сегрегаций на поверхности 3D-образца максимум $S(d)$ смещается в сторону меньших d/L , потому что относительный объем ЗГ-слоя при неизменном d возрастает при переходе от 1D к 3D случаю.

ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что гетерогенная пластическая деформация, реализующаяся в приграничном слое, приводит к формированию неравновесных зернограничных сегрегаций в этом слое. При этом достигаемое значение концентрации примеси определяется не только термодинамическими параметрами, но также шириной слоя и скоростью диффузии в дислокационном ядре, а зависимость степени распада от ширины слоя немонотонна.

Причиной этих особенностей является кумулятивный эффект, возникающий вследствие «замораживания» оставляемого дислокацией неравновесного следа до прихода следующей дислокации.

Описанные эффекты должны возникать при ИПД на умеренной температуре, когда термодинамические стимулы достаточны для образования примесных облаков, диффузия в объеме зерна заморожена, а приложенные напряжения столь велики, что примесные облака не могут служить надежными стопорами при скольжении дислокаций. В данной работе рассмотрена ситуация, характерная для малых размеров зерен (~ 30 нм), когда внутриверное скольжение дислокаций подавляется, так что пластическая деформация становится гетерогенной. Общая проблема фазовых превращений, индуцированных скольжением дислокаций, включает в себя также эффекты, связанные с увлечением примеси в дислокационном потоке, с локальным изменением условий распада в дислокационном ядре, конкуренцией процессов механосплавления и термодинамически обусловленного распада [33, 34]. С другой стороны, рассмотрение проведено для сплавов с непрерывной областью растворимости (рис. 1, область 1); если же параметры сплава лежат в двухфазной области (см. рис. 1, область 2), ЗГ-сегрегации могут способствовать растворению выделений равновесных фаз [35]. Тогда в предположении равномерного распределения примеси в сегрегационном слое, легко оценить критический размер зерна L_{cr} , при котором существование равновесных выделений в объеме становится невозможным. Рассматривая зерно в форме шара радиуса $L_{cr}/2$ и приравнявая содержание примеси в сегрегационном слое ширины $d/2$ к общему содержанию примеси в зерне, имеем $L_{cr} = 3d(c_{GB}/\bar{c})$.

При большом количестве экспериментальных фактов, свидетельствующих о развитии необычных фазовых превращений при ИПД, экспериментальная картина неоднозначна. Наблюдались превращения дислокационной природы в объеме [8, 9], аномальные сегрегации неясного происхождения вблизи ГЗ [36, 37] и скопления дислокаций в приграничной области после ИПД [16]. Сведения о стимулированном ИПД распаде в сплавах с непрерывной областью растворимости практически отсутствуют, хотя большинство исследователей в дискуссиях выражают уверенность, что такой распад должен происходить. Таким образом, проблема фазовых превращений при ИПД требует дальнейшего изучения.

ВЫВОДЫ

Предложен механизм накопления примеси в приграничной зоне в результате скопления дислокаций вблизи границы зерна в условиях интенсивной пластической деформации. Показано, что вследствие кумулятивного эффекта («замораживание» примесных следов) величина неравновесных зернограничных сегрегаций существенно выше, чем в случае равновесных сегрегаций на неподвижных дислокациях. Обнаружено, что степень распада сплава, обусловленного предложенным механизмом, максимизируется при оптимальном размере зерна.

Автор признателен профессорам А. Е. Ермакову и Ю. Н. Горностыреву за содержательные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schwarz R. B., Johnson W. L. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P.415.
- Неверов В. В., Буров В. Н., Житников П. П. // Изв. СО АН СССР. 1983. № 5. С. 54.
- Bakker H., Loeff P.I., Weeber A.W. // Def. Diff. Forum. 1989. V. 66—69. P. 1169.
- Varinov V.A., Dorofeev G.A., Ovechkin L.V. // Phys. Stat. Sol. (A). 1991. V. 123. P. 527.
- Sherif E., Eskandarany M., Aoki K., et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P. 1679.
- Дерягин А. И., Завалишин В. А., Сагарадзе В. В. и др. // ФММ. 2000. Т. 89. № 6. С. 82.
- Delcroix P., Ziller T., Bellouard C., et al. // Mat. Sci. Forum. 2001. V. 360. P. 329.
- Шабашов В. А., Борисов С. В., Заматовский А. Е. и др. // ФММ. 2006. Т. 102. № 5. С. 582.
- Shabashov V.A., Korshunov L.G., Mukoseev A. G., et al. // Mater. Sci. Eng. 2003. V. 346. P. 196.
- Скаков Ю.А. // МТТ. 2005. № 7. С. 45.
- Гапонцев В. Л., Разумов И. К., Горностырев Ю. Н. и др. // ФММ. 2005. Т. 99. № 4. С. 26.
- Власов Н.М., Гонтарь А.С., Зазноба В. А. // ФТТ. 2001. Т. 71. № 5. С. 63.
- Razumov I.K., Gornostyrev Yu. N., Yermakov A. Ye. // J. of Alloys and Comp. 2007. V. 434. P. 535.
- Razumov I. K., Gornostyrev Yu. N., Yermakov A. Ye. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. V. 18. P. 767.
- Zhu Y.T., Langdon T.G. // Mat. Sci. and Eng. A. 2005. V. 409. P. 234.
- Roven H. J., Liu M., Murashkin M., et al. // Mat. Sci. Forum. 2009. V. 604. P. 179.
- Овидько И. А., Рейзус А. Б. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 1. С. 35.
- Гуткин М. Ю., Овидько И. А., Скиба Н. +В. // ФТТ. 2005. Т.47. Вып. 9. С. 1602.
- Поздняков В. А., Глейзер А. М. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 4. С. 705.
- Мазилкин А. А., Страумал Б. Б., Протасова С. Г. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 5. С. 824.
- Глезер А. М., Метлов М. С. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1090.
- Cottrell A. H., Jaswon M. A. // Proc. Roy. Soc. 1949. V. 199. № 189. P. 104.
- Cadel E., Launois S., Fraczkiewicz A., Blavette D. // Phil. Mag. Lett. 2000. V. 80. № 11. P. 725.
- Thompson K., Flaitz P.L., Ronsheim P., et al. // Science. 2007. V. 317. № 5843. P. 1370.
- Miller M. K. // J. Mat. Sci. V. 43. № 21. P. 7808.
- Любов Б. Я., Шмаков В.А. // ФММ. 1970. Т. 29. С. 968.
- Фридель Ж. Дислокации. М.:Мир, 1967. 644 с.
- Legros M., Dehm G., Arzt E., et al. // Science. 2008. V. 319. №. 5870. P. 1646.
- Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 196 с.
- Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
- McLean D. Grain Boundaries in Metals. Oxford University Press, London, 1957. 346 p.
- Fowler R.H., Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press, London, 1939. 693 p.
- Разумов И. К. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1632.
- Разумов И. К. // Инж.-физ. журнал. 2010. Т. 83. № 3. С. 439.
- Васильев Л. С., Ломаев И. Л., Елсуков Е. П. // ФММ. 2009. Т. 107. № 2. С. 141.
- Sha G., Ringer S.P., Duan Z.C., Langdon T.G. // Intern. Journal of Materials Research. 2009. V.12. P.1674.
- Nurislamova G., Sauvage X., Murashkin M., et al. // Phil. Mag. Lett. 2008. V. 88. № 6. P. 459.

Разумов Илья Кимович — научный сотрудник института физики металлов УрО РАН; тел.: (343) 2330740, e-mail: iraz@k66.ru

Razumov Ilya K. — researcher, Institute of Metal Physics, UB RAS; tel.: (343) 2330740, e-mail: iraz@k66.ru

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДВУХСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$ ПРИ ВАКУУМНОМ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

© 2010 Д. А. Ховив, Н. А. Дивакова, С. В. Зайцев

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

Поступила в редакцию: 06.09.2010 г.

Аннотация. Изучена эволюция фазового состава двухслойной тонкопленочной структуры оксида титана и оксида ниобия на подложке монокристаллического кремния. Показано, что процесс формирования сложного оксида происходит при охлаждении системы, нагретой до температуры 1100 °С. Представлены результаты *in situ* измерений в вакуумной камере дифрактометра в процессе нагрева.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид титана, оксид ниобия, дифрактометрия, вакуумный отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение механизмов формирования сложных оксидных структур является одной из наиболее интересных и перспективных задач современной физико-химии тонких пленок. Тонкопленочные оксиды металлов и полупроводников широко используются в таких областях, как микро- и нанoeлектроника; тонкие слои являются основой любой современной технологии в производстве интегральных схем. Особенность тонкопленочного состояния практически во всех известных случаях изменяет характеристики материала по сравнению с его обычными свойствами [1, 2]. Синтез гетероструктуры на основе оксида титана и оксида ниобия с заданными свойствами в зависимости от условий формирования и конфигурации межфазных границ позволит создать новый материал для нужд областей современного производства, где применяются тонкопленочные прозрачные проводящие оксиды [3].

В данной работе в качестве объекта исследования выступила тонкопленочная система $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ на подложке из монокристаллического кремния. Наиболее значимым свойством такой структуры является то, что процесс формирования сложного оксида в данной конфигурации межфазных границ протекает от поверхности в объем пленки. Этот факт позволяет одновременно наблюдать эволюцию двух оксидов непосредственно в процессе нагрева методом рентгеновской дифрактометрии [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$

Формирование тонких пленок оксида ниобия и оксида титана производилось методом реактивного ВЧ-распыления мишени ниобия или титана, соответственно, (чистота не менее 99,9%) в атмосфере высокочистого кислорода на экспериментальной установке напыления оксидных эпитаксиальных пленок «ПЛАЗМА-50СЭ». В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости марки ЭКЭФ с удельным сопротивлением 20 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). В процессе напыления фиксировались такие параметры, как предельное остаточное давление газов в камере ($\sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ Торр), давление кислорода в процессе напыления ($\sim 15 \cdot 10^{-2}$ Торр), поток кислорода в камеру, температура подложки, расстояние между мишенью и подложкой, а также ряд других параметров, характерных для этой установки, в частности, мощность и реактивное сопротивление на выходе ВЧ-генератора. Подобный контроль параметров нанесения пленки позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов опыта. Время напыления составило от 1 до 3 часов.

2. ВАКУУМНЫЙ ОТЖИГ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Система Ti — Nb — O представляет собой гетероструктуру на монокристаллическом кремнии,

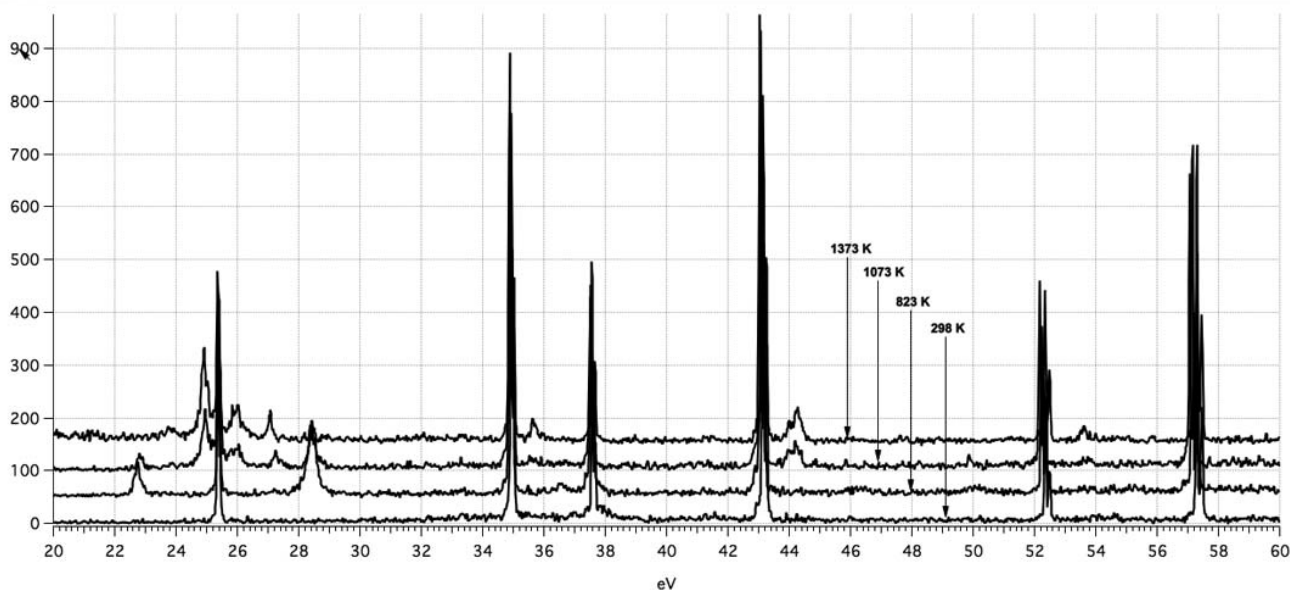


Рис. 1. Данные РФА, полученные непосредственно в ходе эксперимента от 298 К до 1373 К (самые интенсивные и повторяющиеся на всех спектрах пики относятся к керамическому держателю образцов в вакуумной камере)

полученную методом послойного ВЧ-распыления. Таким образом была создана серия образцов, представляющих собой систему $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$. Толщина образцов составила 10—100 нм для двух слоев. В качестве первого слоя на подложку монокристаллического кремния методом ВЧ — распыления был нанесен оксид ниобия, а затем на полученную тонкую пленку был нанесен оксид титана равной толщины.

Исходную тонкопленочную двухслойную структуру на кремниевой подложке помещали в вакуумную камеру дифрактометра Thermo Techno ARL X'TRA, где непосредственно в процессе нагрева проводили измерения дифракционной картины, пошагово фиксируя температуру при нагреве и время, необходимое для съемки, что составило порядка 15 минут на каждом этапе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным рентгенофазового анализа *in situ* в процессе нагрева, приведенным на рис. 1, фазовые изменения в образце $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$ происходят при температурах 550, 800, 850 и 1100 °С.

Исходный образец системы, очевидно, находится в мелкодисперсном поликристаллическом состоянии и потому практически неразличим для данного метода. В процессе нагрева образца до 550 °С происходит кристаллизация оксида ниобия Nb_2O_5 в смесь гексагональной и орторомбической структуры. В дальнейшем при температуре 800 °С

начинается процесс кристаллизации оксида титана, находящегося под слоем оксида ниобия, эволюционировавшего в centrosymmetric structure, с образованием аналогичной centrosymmetric structure. При температуре 850 °С начинается процесс взаимодействия между двумя оксидами с образованием фаз Ti_3O centrosymmetric structure и при 1100 °С — фазы NbO_2 .

В процессе охлаждения образуется фаза, идентифицирующаяся по 7 дифракционным максимумам, как TiNbO_4 centrosymmetric structure с параметрами решетки $a=b=4,743$ и $c=2,994$ Å. Дифракционная картина после математической обработки представлена на рис. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе изучен процесс формирования сложного оксида TiNbO_4 в процессе эволюции двухслойной системы $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$ при термическом вакуумном отжиге. Измерения *in situ* позволяют утверждать, что сложный оксид формируется в процессе охлаждения ранее нагретой системы и протекает через набор промежуточных фазовых превращений и обрывов связей ниобий — кислород и титан — кислород, что в свою очередь позволяет предположить механизм формирования оксида TiNbO_4 посредством мостиковых связей титан-кислород-ниобий, как наиболее вероятный, но требующий дополнительного доказательства, модели.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические

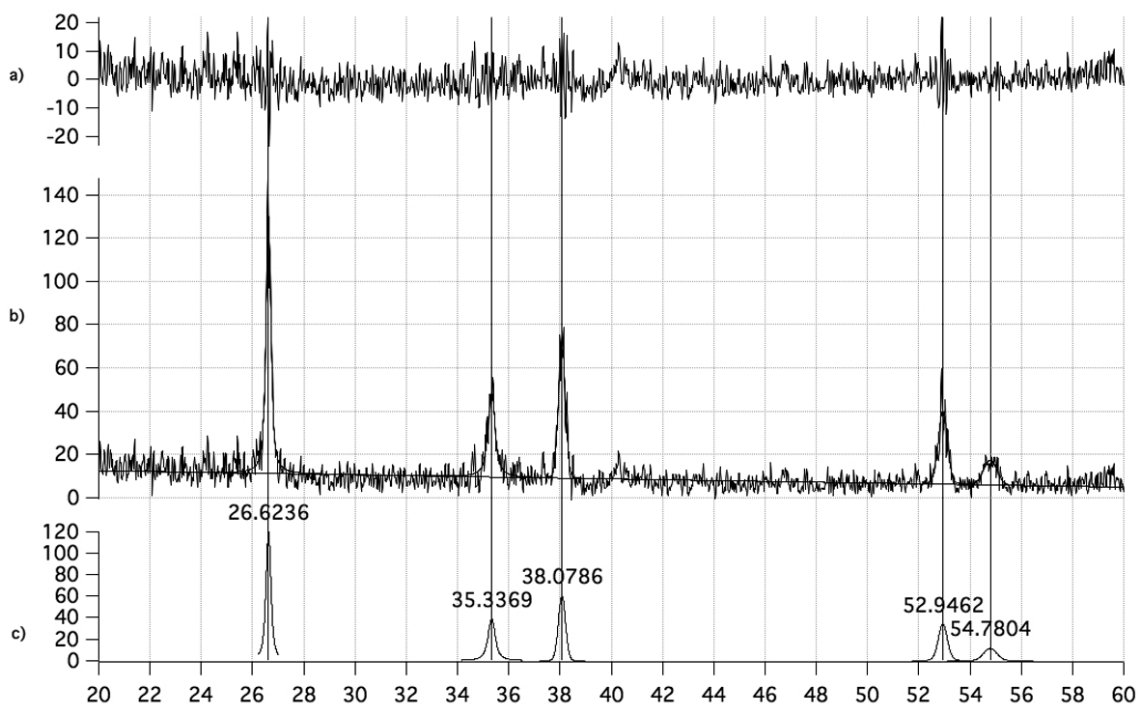


Рис. 2. Дифракционная картина конечного образца после математической обработки: *a* — разностная кривая; *b* — экспериментальная кривая и ее аппроксимация; *c* — положение дифракционных максимумов

кадры инновационной России» на 2009—2013 годы. (ГК № П 1246)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ховив А. М., Ховив Д. А. и др. // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2008. Т. 72. № 4. С. 542—546.
2. Ховив А. М., Малевская Л. А. // Журн. Физической химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 344
3. Ховив А. М., Сидоркин А. С. // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. № 8. С. 2520.
4. Ховив А. М., Назаренко И. Н. // Неорган. Материалы. 2000. Т. 36. № 2. С. 135.

Ховив Дмитрий Александрович — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Дивакова Наталья Александровна — к.х.н., старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Зайцев Сергей Витальевич — аспирант кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 276303

Khoviv Dmitry A. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee, chair «Material Science and Industry of Nanosystems», Voronezh State University; tel.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Divakova Natalia A. — PhD (chemistry), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

Zaytsev Sergey V. — post graduate student of chair of the general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 276303

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОТЕНЦИАЛАХ ПИКОВ НА АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ КРИВОЙ МЕДИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

© 2010 Чан Фыонг Зунг, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков

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

Поступила в редакцию: 01.07.2010 г.

Аннотация. Определено количество растворимых продуктов окисления меди в щелочной среде с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом. Показано, что наряду с появлением растворимых продуктов, медь в щелочной среде окисляется с образованием, в основном, труднорастворимых оксидов и гидроксидов Cu_2O , Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При потенциалах второго анодного пика A_2 происходит не только окисление предварительного образованного Cu_2O до CuO , но и стадийное окисление меди до CuO . Осадок на электроде после второго пика состоит из внешнего слоя $\text{Cu}(\text{OH})_2$, затем следует слой CuO и непосредственно к меди примыкает слой Cu_2O . Предполагается, что пассивность электрода при потенциалах пика A_2 связана с усилением взаимодействия кислорода гидроксида адсорбционного комплекса с медью.

Ключевые слова: медь, вращающийся дисковый электрод с кольцом, стадийное окисление, пассивация.

ВВЕДЕНИЕ

Анодному окислению меди в щелочных растворах посвящено достаточно много работ [1—5], в которых на анодной поляризационной кривой наблюдается два пика A_1 и A_2 . Обычно утверждается, что при потенциалах пика A_1 медь окисляется до Cu_2O и растворимых продуктов $\text{Cu}(\text{I})$, а при потенциалах пика A_2 идет дальнейшее окисление Cu_2O до CuO , Cu^{2+} или купратов. При рассмотрении этих работ обращает на себе внимание, что при потенциалах пика A_2 протекает большее количество электричества, чем при потенциалах пика A_1 , хотя, казалось бы, эти заряды должны быть одинаковым. В то же время с использованием *in situ* туннельной сканирующей микроскопии и рентгеноспектральных исследований [2—4] показано, что после пика A_2 в продуктах окисления существуют как Cu_2O , так и CuO . В связи с этим настоящее исследование посвящено изучению окисления меди в растворах щелочи. При этом особое внимание уделено определению количества растворимых и малорастворимых продуктов окислению и их влияния на характер разрушения анода.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали электрод из меди М1 (Cu 99,9%) (видимая площадь электрода составля-

ла 1,04 см²). Перед опытом электрод зачищали наждачной бумагой, затем шлифовали на фильтровальной бумаге и промывали дистиллированной водой. После этого его поверхность обезжировали оксидом магния, промывали дистиллированной водой и высушивали. При погружении в рабочий раствор электрод катодно поляризовали при потенциале $-0,80$ В в течение 2 минут.

Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде. Электрохимическая ячейка имела разделенные шлифом анодное и катодное пространства. Эксперименты проводили при 20 ± 1 °С. Поляризация осуществлялась от потенциостата П5827М. Электрод сравнения Ag, AgCl/Cl⁻. Потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

Растворимые продукты окисления меди определяли с использованием вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК). Диск был из исследуемого металла, а кольцо — из графита. Коэффициент улавливания N определяли экспериментально в $0,99$ М NaCl + $0,01$ М HCl. Диск поляризовался анодно, а на кольце поддерживали потенциал $-0,40$ В, при котором восстановление ионов меди происходит в предельных условиях. Коэффициент улавливания при использовании диска из меди равен 0,56. В щелочной среде потенциал восстановления меди на графитовом кольце равен $-0,78$

В, а потенциал окисления ионов меди 0,62 В. При расчете анодного тока, идущего на образование растворимых продуктов окисления меди на диске, использовали измерения катодного тока на кольце, при этом учитывали фоновый ток и коэффициент улавливания. Химическое растворение оксидов с поверхности диска определяли по стационарным токам на кольце после прекращения поляризации диска. При этом также принимались в расчет фоновый ток и коэффициент улавливания. Для удобства сравнения с анодным током скорость химического растворения оксидов выражали также в электрических единицах, зная, что при электрохимическом окислении меди до Cu_2O атом меди теряет один электрон, и при восстановлении продуктов химического растворения Cu_2O также участвует один электрон. При потенциалах пика A_2 имеет место окисление Cu_2O до CuO , а также может быть окисление меди до Cu_2O и CuO . В этом случае при оценке скорости реакций в массовых единицах необходимо учитывать, что последние реакции идут с участием различного количества электронов.

Можно предполагать, что ток на кольце включает в себе не только токи восстановления растворимых продуктов анодной реакции на диске и химического растворения оксидов, но также ток восстановления растворимых продуктов, не восстановленных на кольце и перешедших в объем раствора. Однако расчет предельного катодного тока на кольце за счет восстановления продуктов окисления, накопившихся в рабочем растворе в период прохождения пиков A_1 и A_2 в предположении о том, что весь анодный ток идет на образование растворимых продуктов, не превышает 0,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, что составляет весьма малую долю от наблюдаемого тока на кольце. Поэтому этой величиной при расчете количества тока, идущего на восстановление растворимых продуктов на диске, можно пренебречь.

Рабочий раствор при работе с ВДЭК обескислородовали очищенным аргоном в течение 2 часов. Количество электричества, прошедшее за время анодной или катодной поляризации в определенном интервале потенциалов, рассчитывали, исходя из площади под потенциодинамической поляризационной кривой с применением многофункциональной вычислительной системы MathCad. Погрешность измерения заряда не превышала $\pm 4\%$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОСУЖДЕНИЕ

На медном электроде в растворах щелочи разных концентраций наблюдаются два анодных (A_1 и

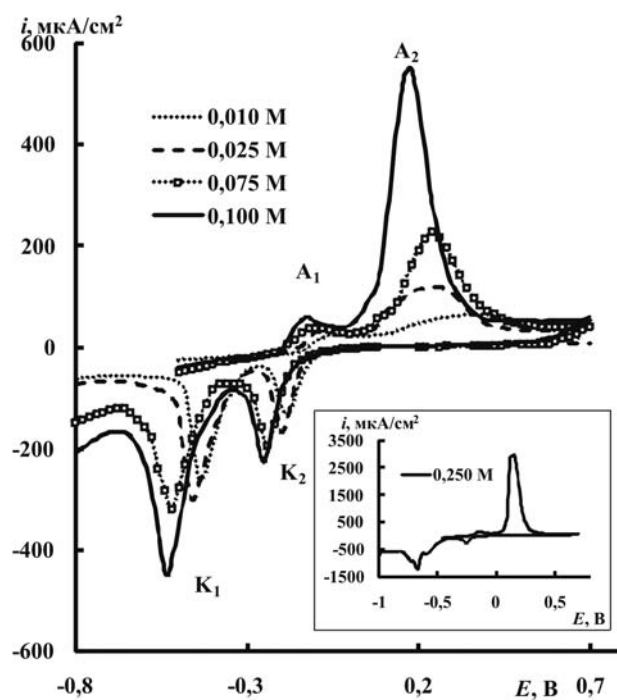


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на статическом медном электроде (0,20 В/мин) в NaOH различной концентрации

A_2) и два катодных пика (K_1 и K_2), рис. 1. При всех концентрациях щелочи при потенциалах пика A_1 медь окисляется до Cu_2O , а при потенциалах пика A_2 происходит дальнейшее окисление Cu_2O до CuO . При катодной поляризации соответственно восстанавливаются CuO до Cu_2O (пик K_2) и Cu_2O до меди (пик K_1). Обращает на себе внимание, что пик A_2 значительно больше пика A_1 , что указывает на наличие при его потенциалах иных окислительных процессов, помимо окисления Cu_2O . Особенно это ярко выражено в 0,25 М NaOH. Следует также заметить, что пик A_2 по сравнению с пиком A_2 для серебра [6] весьма различен. Он простирается от 0,00 В до 0,30 В. Разница между потенциалами максимумов пиков A_1 и K_1 , A_2 и K_2 для меди заметно больше 0,059 В, что говорит о необратимости соответствующих электродных процессов в данных условиях. С ростом концентрации щелочи токи пиков растут, причем наиболее заметное увеличение наблюдается при потенциалах пика A_2 , и особенно при концентрации больше 0,1 М.

Особо отметим, что увеличение концентрации NaOH приводит к заметно большему увеличению максимального тока при потенциалах пика A_2 по сравнению с током при потенциалах пика A_1 . Столь значительное увеличение анодного тока указывает на то, что в этом случае при потенциалах пика A_2

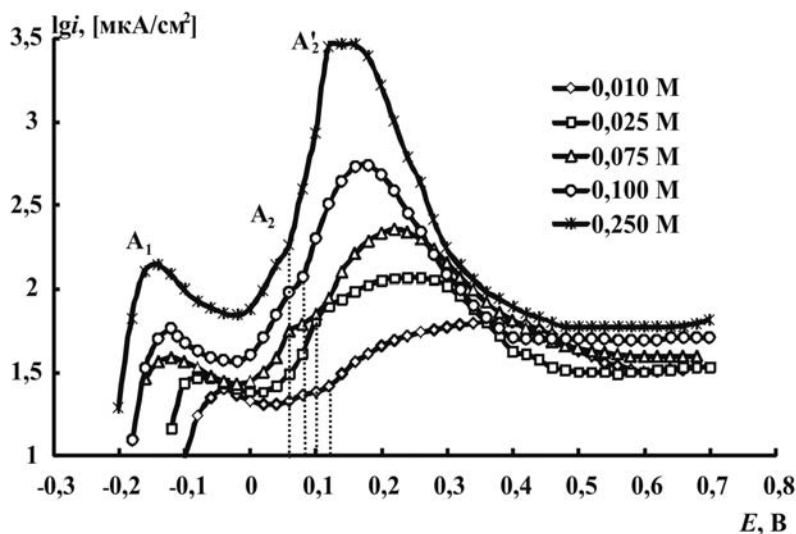


Рис. 2. Анодные ветви окисления меди в NaOH различной концентрации (0,20 В/мин) (пунктирные линии обозначают границы между пиками A_2 и A'_1)

происходит не только окисление фазы Cu_2O , образовавшейся при потенциалах пика A_1 и пассивного состояния, а также окисление металлической меди. Причиной увеличения скорости анодного процесса, видимо, является появление при повышении pH раствора иных анодных реакций. При этом разрушаются пассивирующие частицы, которые возникали при потенциалах максимума пика A_1 . Они в [7] были обозначены как $Cu(O-H)_{ads}$. При более внимательном рассмотрении пика A_2 (рис. 2) можно выделить собственно пик A_2 , когда происходит окисление Cu_2O и пик A'_2 , связанный с окислением Cu до Cu^{2+} и купратов [5].

Пики K_2 и K_1 с увеличением концентрации щелочи также возрастают, и смещаются в сторону более отрицательных потенциалов. Особенно это относится к пику K_1 . Причем площадь под пиком K_1 , и соответственно, под пиком K_2 заметно больше площади под пиком A_1 . Это говорит о том, что Cu_2O и CuO образуются не только при потенциалах пика A_1 , но и при пиках A_2 и A'_2 . Отметим, что площадь под пиками A_1 , A_2 и A'_2 больше суммы площадей под пиками K_2 и K_1 , а это указывает на образование в первом случае растворимых продуктов окисления как Cu_2O , так и металлической меди. Следовательно, анодное окисление меди в щелочи действительно сопровождается как образованием труднорастворимых оксидов меди, так и хорошо растворимых купратов и купритов. Определить количество тех и иных можно по величине зарядов в интервале потенциалов пика A_1 и пика K_1 , проводя инверсию потенциала после первого пика. Заряд пика определяется по площади под кривой за вы-

Таблица 1. Заряды на окисление меди при потенциалах пика A_1 и восстановление Cu_2O при потенциалах пика K_1 , а также процент заряда на растворимые продукты окисления меди при потенциалах пика A_1 от общего анодного заряда в С М NaOH

Пик	C_{NaOH} , моль/л	0,10	0,25
	Заряд. 10^{-3} , Кл		
A_1 (интервал E, В)		2,07 (-0,24...0,04)	2,93 (-0,30...-0,02)
K_1 (интервал E, В)		1,91 (-0,42...-0,2)	2,61 (-0,46...-0,26)
Доля растворимых продуктов		8	11

четом фонового заряда. Результаты расчета приведены в табл. 1. Оказалось, что процент заряда, идущий на образование растворимых продуктов меди (I) в статических условиях невелик и составляет лишь 8—11%. С увеличением концентрации щелочи с 0,10 до 0,25 М он возрастает в 1,4 раза.

Более точные сведения о наличии растворимых продуктов окисления меди получили при использовании ВДЭК. Прежде всего, были определены потенциалы, при которых определяются растворимые продукты окисления меди со степенью окисления +1 и +2. Чтобы обнаружить первые, на графитовом кольце поддерживался потенциал 0,62 В, при котором медь (I) окисляется до $Cu(II)$. Отметим, что медь (I) в заметных количествах образуется только при потенциалах пика A_1 (рис. 3,

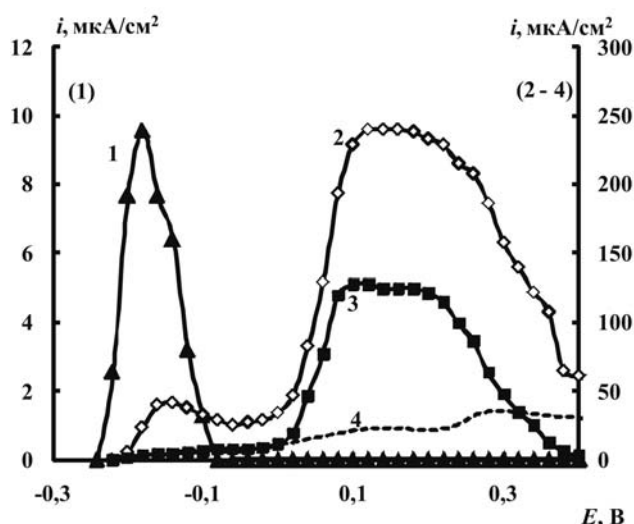


Рис. 3. Анодная потенциодинамическая кривая (0,12 В/мин) на Си-диске (2) и соответствующие токи, пошедшие на электрохимическое окисление Си-диска в деаэрированной 0,10 М NaOH, $E_{\kappa}=0,62$ В (1), $E_{\kappa}=-0,78$ В (3) и химическое растворение оксидов меди (4) (по данным ВДЭК, 15 об/с)

кривая 1). При потенциалах пассивного состояния и пика A_2 она практически отсутствует. При потенциале на кольце $-0,78$ В происходит восстановление меди со степенью окисления +1, так и +2. На кривой 3 рис. 3 видно, что количество растворимой меди резко увеличивается, начиная с потенциала около 0,00 В. Так как ток окисления Си(I) при потенциалах $-0,08$ В и более положительных практически отсутствует (рис. 3, кривая 1), то отсюда следует, что катодный ток на кольце при катодной

поляризации обусловлен только восстановлением меди (II). Но при этом необходимо учесть, что в величину тока на кольце входит ток восстановления продуктов химического растворения оксидов меди. При потенциалах пика A_1 он возрастает с увеличением потенциала медного диска (рис. 3, кривая 4), так как при этом увеличивается количество и площадь образовавшихся оксидов. Поэтому сравнение скоростей общего окисления меди, химического и электрохимического растворения необходимо проводить при определенном потенциале или в заданном интервале потенциалов. А при расчете тока электрохимического окисления диска нужно ток, измеряемый на кольце, уменьшить на скорость химического растворения оксидов. Результаты таких расчетов проведены в табл. 2. Обращает на себе внимание, что в условиях поставленных опытов при потенциалах пика A_1 основное количество электричества идет на образование малорастворимого Cu_2O , и лишь незначительное — на электрохимическое окисление меди (28—40%). С увеличением анодного потенциала (пик A_2 и A'_2) количество электричества на образование растворимых продуктов достигает 58%, причем медь в этих продуктах имеет степень окисления +2. Однако это не исключает образование малорастворимых продуктов со степенью окисления +1, например, Cu_2O . При потенциалах за максимумом пика A'_2 количество растворимых продуктов резко уменьшается практически до нуля, что свидетельствует о наступлении пассивности.

При расчетах зарядов при потенциалах пиков A_2 и A'_2 необходимо иметь в виду, что образуя-

Таблица 2. Регистрируемый общий анодный ток (мкА) на медном диске $I_{\text{д}}^{\text{общ.}}$, общий ток растворимых продуктов с медного диска на кольцо $I_{\text{раст.}}^{\text{общ.}}$, скорость химического растворения оксидов $I_{\text{раст}}^{\text{хим}}$ и электрохимического окисления $I_{\text{раст.}}^{\text{эл-х.}}$ и электрохимического образования Cu_2O $I_{\text{д}}^{\text{оксид.}}$ при различных потенциалах пиков A_1 и A_2 в деаэрированной 0,10 М NaOH

$E_{\text{д}}, \text{В}$	$I_{\text{д}}^{\text{общ.}}$	$I_{\text{раст.}}^{\text{общ.}}$	$I_{\text{раст.}}^{\text{хим}}$	$I_{\text{раст.}}^{\text{эл-х.}}$	$I_{\text{д}}^{\text{оксид.}}$
-0,12	13,0	5,4	1,8	3,6	9,4
-0,04	9,0	5,4	1,8	3,6	5,4
0,08	52,0	35,7	5,4	30,3	21,7
0,16	65,0	42,9	6,3	36,6	28,4
0,28	51,0	28,6	9,8	18,8	32,2
0,32	22,0	13,4	8,9	4,5	17,5
0,38	9,8	9,8	8,9	0,9	8,9

щиеся при этом продукты могут иметь степень окисления +1 и +2. Некоторое представление об этих процессах можно получить из рассмотрения зарядов катодных пиков. Исследование с ВДЭК показали, что количество электричества, пошедшее на образование растворимых продуктов за счет электрохимического окисления меди в 0,10 М NaOH при потенциалах от $-0,04$ В до $0,38$ В (пик A_2 и A'_2), достигает $45 \pm 2\%$ от общего анодного заряда, а при потенциалах пика A_1 (от $-0,22$ В до $-0,04$ В) оно составляет $17 \pm 3\%$.

На циклических вольтамперограммах медного электрода (рис. 1) даже визуальное сравнение размеров площадей при пиках A_1 и K_1 , указывает, что при пике K_1 восстанавливается большее количество Cu_2O , чем его образуется при пике A_1 . Это может быть только в том случае, если оксид Cu_2O возникает при окислении при потенциалах пика A'_2 . На это также указывает более большой заряд при потенциалах K_2 , чем заряд, пошедший на образование Cu_2O при потенциалах пика A_1 . Можно предположить, что окисление при потенциалах пика A'_2 идет не только стадийно с образованием промежуточных частиц $Cu(I)_{ads}$ с последующим окислением до $Cu(II)_{ads}$ и кристаллизацией фазы CuO , но на электроде также возникает промежуточная фаза Cu_2O . Другими словами, продукты окисления меди представляют собой слой, состоящий из фазы Cu_2O и находящейся сверху фазы CuO . Кроме того на поверхности и в порах оксидов находятся частицы $[Cu(OH)_2]_{ads}$, которые дают растворимые купраты.

Резкий спад анодного тока за максимумом пика A'_2 нельзя объяснить полным окислением Cu_2O до CuO , так как при потенциалах пика K_1 количество восстанавливающегося Cu_2O до Cu значительно больше, чем его образовалось при потенциалах пика A_1 . Остается предположить, что этот спад тока происходит за счет пассивации, которая обусловлена тем, что при этих потенциалах взаимодействие кислорода гидроксидов с атомом меди в $[Cu(OH)_2]_{ads}$ резко возрастает, и образуется труднорастворимый гидроксид типа $[Cu(O-H)_2]_{ads}$. В результате происходит блокировка активных мест на поверхности электрода. Фаза Cu_2O при этом под слоем фазы CuO не окисляется и сохраняется до достижения потенциалов пика K_1 . Такое же строение оксидного слоя на меди при потенциалах пика A_2 предлагается в [2—4].

Возникающее при этом пассивное состояние достаточно устойчиво, так как оно не разрушается при быстрой, хотя и многократной инверсии потенциала электрода в пределах пиков A'_2 и A_2 (рис.

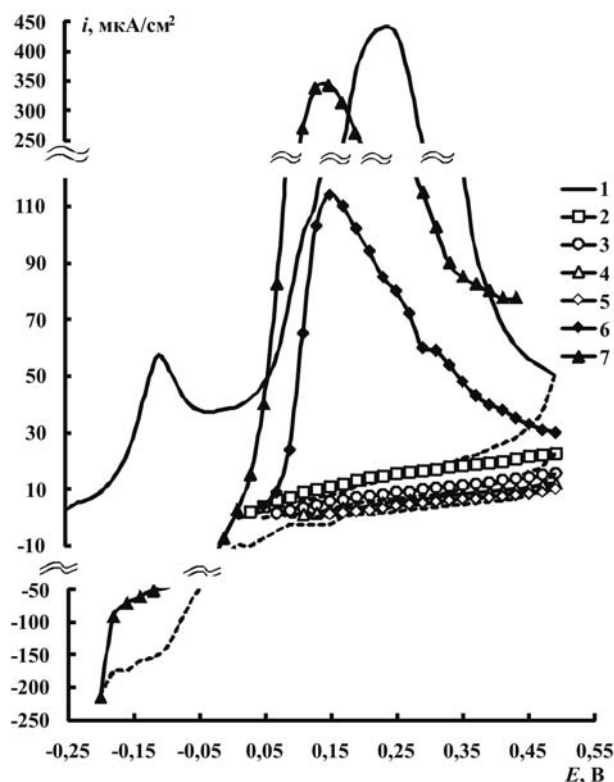
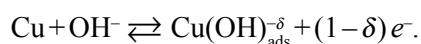


Рис. 4. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые (0,20 В/мин) статичного Cu электрода в 0,10 М NaOH, непрерывная поляризация (1), инверсия в пределах потенциалов 0,02 и 0,50 В (2—5), анодная кривая после выдержки пассивного электрода в рабочем растворе в течение 1 час (6), и анодная кривая после изменения поляризации при 0,50 В и достижения катодного потенциала $-0,20$ В (7)

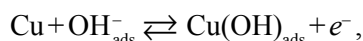
4, кривые 2—5). Однако, если после наступления пассивации прекратить поляризацию, то потенциал сразу смещается в отрицательную сторону и устанавливается вблизи значений потенциала электродов Cu_2O , $Cu(OH)_2/OH^-$ и Cu_2O , CuO/OH^- . Если электрод выдержать некоторое время без внешней анодной поляризации, то после возобновления последней вновь наблюдается пик $A_2 + A'_2$, хотя и меньше начального пика. Эти результаты говорят о том, что наблюдается частичная депассивация электрода (рис. 4, кривая 6). Но если при катодной поляризации дойти до потенциала пика K_2 , когда происходит хотя бы частичное восстановление $[Cu(O-H)_2]_{ads}$ и CuO , то происходит полная активация электрода и анодные пики A_2 и A'_2 достигают первоначальных размеров (рис. 4, кривая 7).

Обобщая сведения, опубликованные в литературе [2—5, 7], и полученный экспериментальный материал анодный процесс на меди в щелочном растворе можно представить следующими схемами.

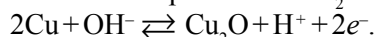
Согласно [2], уже при $-0,7 \dots -0,25$ В на меди наблюдается адсорбция гидроксид-ионов с частичным переносом электронов от кислорода гидроксида на электрод. В этом случае можно говорить об образовании поверхностных комплексов по реакции:



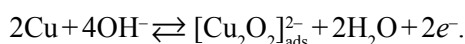
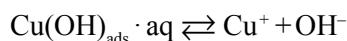
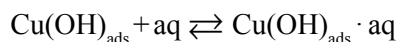
При потенциалах пика A_1 наблюдается необратимое окисление меди с полным переносом электрона:



не исключается и образование Cu_2O :



При потенциалах пика A_1 появляются и хорошо растворимые продукты окисления за счет гидратации $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ и его последующей диссоциации, а также непосредственного образования купритов в результате электрохимической реакции:



При этом нужно иметь в виду, что во время эксперимента постоянно химически растворяются оксиды, поэтому при расчете количества образующихся оксидов при анодной поляризации по величине электрического заряда, пошедшего на восстановление Cu_2O , необходимо полученную величину увеличивать на количество растворившихся оксидов. Однако количество последних достаточно большое, достигает 40 % от общего потока растворимых продуктов. Кроме того, разделить скорости образования растворимых продуктов за счет электрохимического и химического растворения оксидов меди сложно и не всегда возможно. Поэтому при расчете количества Cu_2O , образовавшихся при потенциалах пика A_1 , будем говорить об оставшихся оксидах за вычетом их частичной потери в ходе химического растворения с образованием растворимых продуктов.

Таким образом, общий заряд, идущий на окисление меди при потенциалах пика A_1 , который обозначим через $Q_{\text{общ}}^{A_1}$, равен сумме зарядов электрохимического окисления меди до Cu_2O ($Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}$) и образованию растворимых продуктов ($Q_{\text{раст.}}^{A_1}$):

$$Q_{\text{общ}}^{A_1} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1} + Q_{\text{раст.}}^{A_1}.$$

При потенциалах пиков A_2 и A'_2 дело обстоит заметно сложнее. При потенциалах пика A_2 проис-

ходит электрохимическое окисление Cu_2O до CuO , на которое идет заряд $Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2}$. При этом должно быть выполняться равенство:

$$Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}. \quad (1)$$

Одновременно в порах осадка на электроде идет стадийное окисление меди до CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Обозначим заряд, идущий на этот процесс, через $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2}$. Также при потенциалах пика A'_2 образуется Cu_2O , как это уже говорили выше. Заряд, идущий на этот процесс, обозначается как $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A'_2}$.

Эксперимент показал (рис. 3), что при потенциалах пиков A_2 и A'_2 доля образованных растворимых продуктов в виде гидратированных Cu^{2+} и купратов HCuO_2^- , CuO_2^{2-} достаточно велика. Обозначим заряд, идущий на их образование, через $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}$. Поскольку определение границы между пиками A_2 и A'_2 затруднено, то будем рассчитывать общий заряд при потенциалах этих пиков следующим образом:

$$Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2} = Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A'_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}$$

или с учетом (1):

$$Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A'_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}. \quad (2)$$

Также отметим, что первое слагаемое $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}$ можно определить по разности между зарядами $Q_{\text{общ.}}^{A_1}$ и $Q_{\text{раст.}}^{A_1}$, которые рассчитываются по циклическим вольтамперограммам с учетом данных табл. 1. Значение $Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2}$ определяется по циклическим вольтамперограммам (рис. 1), а величина $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}$ определяется по методу ВДЭК.

При потенциалах катодного пика K_2 , происходит восстановление CuO , образованных при пике A_2 и A'_2 , до Cu_2O . Заряд, идущий на этот процесс, обозначается $Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2}$. Пренебрегаем восстановлением растворимых продуктов меди (II) при катодном пике, имеем:

$$Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2} = Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} + \frac{1}{2} Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2}$$

$$\text{или } Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1} + \frac{1}{2} Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2}.$$

Отсюда можно найти

$$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2} = 2(Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2} - Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}). \quad (3)$$

При потенциалах катодного пика K_1 имеет место восстановление Cu_2O до Cu . Заряд, идущий на этот процесс, обозначается $Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}}^{K_1}$:

$$Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}}^{K_1} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1} + \frac{1}{2} Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_2}.$$

Таблица 3. Электрические заряды (мКл) при потенциалах пиков A_1 , A_2 и A'_2 , K_1 , K_2 и заряды, идущие на те или иные процессы.

C_{NaOH} , моль/л	0,10	0,25
Обознач. эл. зарядов		
$Q_{\text{общ.}}^{A_1}$	2,34	5,02
$Q_{\text{раст.}}^{A_1}$	0,19	0,55
$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}$	2,15	4,47
$Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2}$	30,06	110,22
$Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2}$	3,79	5,20
$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2}$	3,28	1,46
$Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}}^{K_1}$	12,79	33,73
$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A'_2}$	9,00	28,53
$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}$	18,04	—

С учетом (3) $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2} = Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}}^{K_1} - Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2}$.

Таким образом, все слагаемые процесса окисления меди в щелочном растворе можно определить. Рассчитанные величины даны в табл. 3.

Точность метода расчета этих величин можно проверить по уравнению (2). Поставляя все расчетные величины для раствора 0,10 М NaOH в это уравнение, получим, что $Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2} = 32,47$ мКл, что хорошо совпадает с величиной, измеряемой по циклической вольтамперограмме. В табл. 4 приведен процент зарядов, идущий на образование оксидов меди Cu_2O и CuO по стадийному окислению меди при потенциалах пиков A_2 и A'_2 . Отметим, что Cu_2O хорошо образуется при этом, причем с ростом концентрации щелочи процент электрических зарядов, идущий на стадийное окисление Cu_2O при потенциалах пиков A_2 и A'_2 уменьшается. Количество CuO , образованное по стадийному окислению меди при потенциалах пиков A_2 и A'_2 резко уменьшается с ростом pH раствора. Это может быть связано с образованием растворимых продуктов окисления меди при высоком pH раствора.

Таблица 4. Процент зарядов, идущий на образование Cu_2O и CuO по стадийному окислению меди при потенциалах пика A_2 и A'_2 в растворе xM NaOH.

C_{NaOH} , М	0,10	0,25
продукты	Процент, %	
Cu_2O	30	26
CuO	11	1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что при анодной поляризации меди в чисто-щелочном растворе пик A_2 , связан не только с окислением предварительно образованного Cu_2O до CuO , но и со стадийным окислением металлической меди. Пассивность после второго пика вызывается усилением взаимодействия кислорода гидроксида адсорбционного комплекса с медью, при этом образуются трудно-растворимые соединения, которые согласно [7] были обозначены как $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})_2]_{\text{ads}}$. Эти продукты блокируют активные участки поверхности электрода и вызывают пассивацию. Рассчитаны количества электричества, которые участвуют в парциальных процессах, протекающих на электроде в интервале потенциалов пиков A_1 и $A_2 + A'_2$.

Благодарим В. Ю. Кондрашина за помощь в постановке эксперимента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00554.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamson N. A., Lee I. B., Macdonald K. I. // J. Electro-anal. Chem. 1971. V. 32. № 2. P. 165—173.
2. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. // Electrochimica Acta. 2001. V. 46. № 24—25. P. 3755—3766.
3. Kunze J., Maurice V., Klein L. H., et al. // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 19. P. 4263—4269.
4. Burke L. D., Ahern M. I. G., Ryan T. G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 2. P. 553—561.
5. Gomez Becerra J., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // Electrochim. Acta. 1988. V. 33. № 5. P. 613—621.
6. Игнатова Н. Н. Анодное окислирование, пассивация и локальная активация серебра в водных щелочных растворах: Автореф. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2010. 17 с.
7. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М: Наука, 1966. 222 с.

Чан Фыонг Зунг — магистрантка 2 курса, химического факультета, кафедры физической химии ВГУ; тел.: (4732) 208538, e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Tran Phuong Dung — the magistrate of 2 course, chemical faculty, Voronezh State University; tel: (4732) 208538; e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Маршаков Игорь Кириллович — д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

Marshakov Igor K. — grand PhD (chemistry), the professor of chair of physical chemistry, Voronezh State University; tel: (4732) 208538

Тутукина Нина Михайловна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

Tutukina Nina M. — PhD (chemistry), the assistant, Voronezh State University; tel: (0732) 208538

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

© 2010 Е. В. Чурилина¹, Г. В. Шагалов², П. Т. Суханов¹, Я. И. Коренман¹

¹Воронежская государственная технологическая академия, 394036, Россия, г. Воронеж, пр. Революции, 19

²Воронежский государственный университет, 394693, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию: 21.07.2010 г.

Аннотация. Исследованы свойства водных растворов полимеров, полученных радикальной сополимеризацией N-винилкапролактама с N-винил-пирролидоном. Водные растворы сополимеров характеризуются более высокими значениями температур фазового разделения по сравнению с раствором поли-N-винилкапролактама. Двухфазные системы на основе сополимеров применены для извлечения фенолов из водных сред.

Ключевые слова: термочувствительные сополимеры, экстракция, фенолы

ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые поли-N-виниламиды имеют важное значение для медицины, био- и мембранной технологии, а также ряда других областей. Среди них необходимо прежде всего выделить высокомолекулярные соединения на основе N-винилкапролактама (ВК) и N-винилпирролидона (ВП) в связи с их доступностью и наличием ценного для практики комплекса физико-химических, химических, биологических свойств [1, 2].

Спектр свойств гомополимеров можно расширить посредством получения сополимеров. Как показано ранее [3, 4], сополимеризация ВК с представителями различных классов виниловых мономеров позволяет изменить некоторые свойства, характерные для гомополимеров ВК. Это касается прежде всего способности к термоосаждению из водных растворов, комплексообразованию, растворимости в воде и органических соединениях. Так, радикальной сополимеризацией ВК с ВП синтезированы водорастворимые термочувствительные сополимеры в широкой области их составов со значениями характеристической вязкости 0,43—0,62 дл/г (этанол, 20 °С). Полученные сведения указывают на перспективность проведения совместной полимеризации ВК с ВП, что позволит получать водорастворимые полимеры и их растворы с новым комплексом характеристик. Имеющиеся в литературе данные [5] о синтезе сополимеров ВК с ВП рассматривают лишь относитель-

ную реакционную способность сомономеров. Цель данной работы — исследование свойств водных растворов сополимеров ВК с ВП и установление возможности использования продуктов в жидкостной экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию ВК с ВП проводили при 70 °С в растворе этанола, концентрация инициатора ДАК = $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Содержание сомономеров в смеси изменялось в интервале 0,1—0,9 мол. доли. Перед сополимеризацией смеси многократно замораживали жидким азотом, затем дегазировали. Сополимеры осаждали из растворов гексаном, после чего сушили в вакууме при 55—60 °С.

Состав сополимеров устанавливали ИК-спектроскопически (ИК-Фурье спектрометр Bruker Vertex 70) по соотношению полос поглощения в области 1645 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниям C=O группы ВК-звена и 1695 см^{-1} , характерных для C=O группы ВП-звена, расчет проводили с использованием формулы согласно работе [5].

Температуру фазового разделения ($T_{\text{фр}}$) устанавливали турбидиметрически (нефелометр НФМ).

Препараты фенолов очищали известными методами [6] и идентифицировали по температурам плавления или показателям преломления (кресолы).

Для уменьшения растворимости сополимеров в воде и образования самостоятельной органиче-

ской фазы применяли высаливатель — сульфат аммония квалификации х.ч. Введение солей в водную фазу значительно увеличивает коэффициенты распределения и степень извлечения органических веществ [7].

Методика экстракции: в сосуды с пришлифованными пробками помещали 10 см³ раствора фенола с известной концентрацией (10⁻⁴—10⁻⁵ моль/дм³), вводили высаливатель, при необходимости подкисляли до pH ≈ 2—3, добавляли 1 см³ раствора сополимера с концентрацией 2 мас. % и экстрагировали на вибросмесителе до достижения межфазного равновесия (3—5 мин). После расслаивания водно-солевого и водно-органического раствора измеряли соотношение объемов равновесных фаз. В равновесном водном растворе фотометрически определяли концентрацию фенолов. При анализе нитрофенолов отбирали 5 см³ водной фазы, добавляли 1 см³ раствора аммиака с концентрацией 5 мас. %. Через 5 мин измеряли оптическую плотность полученного раствора на фотокориметре КФК-2МП при λ_{max} для соответствующего нитрофенола относительно контрольного раствора в кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 1 см.

Неокрашенные соединения (фенол, 2- и 3-метилфенолы) определяли фотометрически по реакции с 4-аминоантипирином [8]. Отбирали 5 см³ водного раствора, добавляли 0,5 см³ аммонийного буферного раствора, по 0,25 см³ растворов 4-аминоантипирин и персульфата аммония с концентрациями 2 и 8 мас. % соответственно. Через 10 мин измеряли оптическую плотность раствора при λ = 490 нм.

Эффективность экстракции фенолов оценивали по коэффициентам распределения D:

$$D = c_o / c_v,$$

где c_o и c_v — равновесные концентрации распределяемого соединения в органической и водной фазах, моль/дм³. Рассчитывали также степень извлечения фенолов (R %):

$$R = \frac{D}{D + r} \cdot 100,$$

где r — соотношение объемов равновесных водно-солевой и водно-органической фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Способность поли-N-винилкапролактама (ПВК) к выделению из водных растворов в отдельную фазу при невысоких температурах (32—37 °С) является одним их важнейших

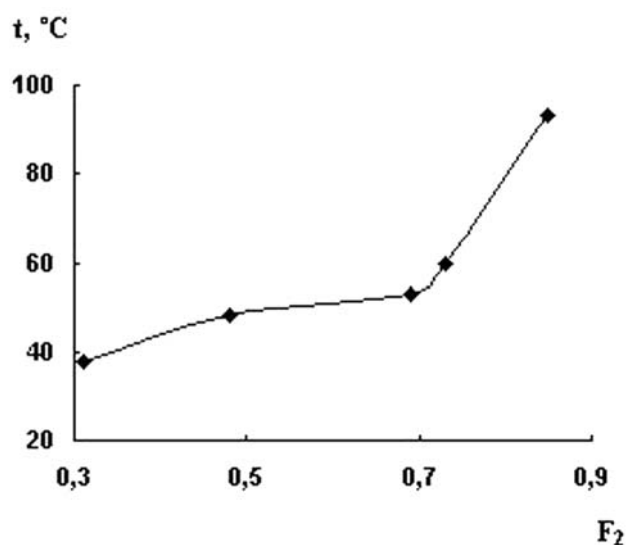


Рис. 1. Зависимость температуры фазового разделения водных растворов сополимеров ВК-ВП от мольного соотношения звеньев N-винилпирролидона (F₂)

свойств этого высокомолекулярного соединения, определяющего во многих случаях области его применения. Температура фазового разделения (T_{фр}) зависит от ряда факторов. В случае сополимеров величина T_{фр} определяется составом и строением сомономера, образующего с ВК полимер [9, 10]. Учитывая это, исследована зависимость T_{фр} водных растворов сополимеров от мольного соотношения звеньев сомономеров. Как следует из рис. 1, с увеличением содержания звеньев N-винилпирролидона в сополимерах повышается T_{фр}. Такое изменение T_{фр} может объяснено с учетом представлений о полимер-гидратном комплексе ПВК [2]. Увеличение значений температур для водных растворов сополимеров по сравнению с ПВК связано с тем, что введение в макромолекулу звеньев гидрофильного ВП приводит по сравнению с ПВК к изменению структуры полимер-гидратного комплекса, состояние которого определяется гидрофильно-гидрофобным балансом заместителей боковой цепи полимера. В случае сополимеров в структуру полимер-гидратного комплекса входят наряду со звеньями ВК также звенья ВП, содержащие дополнительные для комплексообразования карбонильные группы. Они способны образовывать водородные связи с протонами молекул воды, находящейся в первом гидратном слое. Введение гидрофильных звеньев ВП, образующих водородные связи с молекулами воды вблизи цепи, сопровождается «втягиванием» дополнительных молекул H₂O, вследствие их взаимодействия также с H₂O из

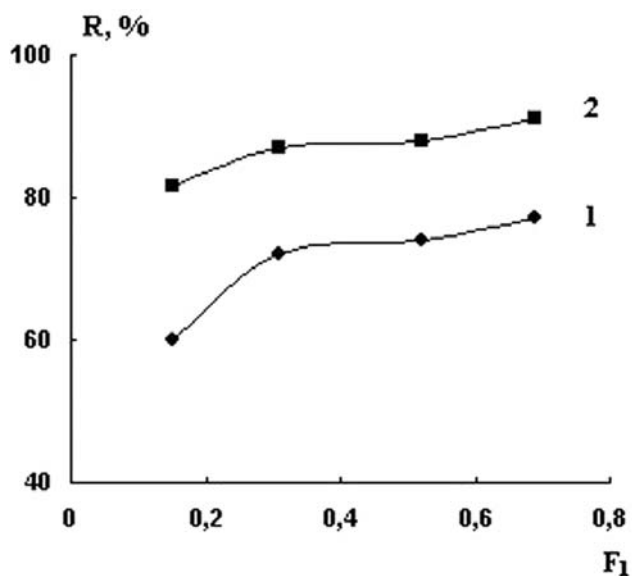


Рис. 2. Зависимость степени извлечения фенола (1) и о-крезола (2) от состава сополимера ВК (F_1) с ВП

объема. За счет этого происходит увеличение числа молекул воды вблизи цепи. Вследствие этого требуется более высокая температура ($T_{\text{фр}} > 37\text{ }^\circ\text{C}$) для разрушения неполярных взаимодействий между кольцами и вытеснения молекул воды. Данные о характере изменения $T_{\text{фр}}$ водных растворов в зависимости от состава сополимера коррелируют с результатами, полученными для сополимеров ВК с гидрофильными и проявляющими высокую комплексообразующую способность 1-винилимидазолом и 1-винил-2-метил-имидазолом [4].

Другим важным свойством поли-N-винилпирролидона (ПВП) и ПВК является способность к комплексообразованию с молекулами самого различного строения, в том числе с фенолами [2]. Фенольные соединения являются распространенными загрязнителями природных и сточных вод производства лаков, красок, фармацевтических препаратов [11]. Для извлечения фенолов из водных сред нами применена жидкостная экстракция полимерами — ПВП и ПВК [12]. Для оценки влияния каждого сомономера на экстракционные равновесия изучено распределение фенолов в системах на основе продуктов совместной полимеризации ВК с ВП.

С увеличением доли ВК в сополимере степень извлечения фенола и крезола повышается (рис. 2). Капролактамовые циклы по сравнению с пирролидоновыми характеризуются более высокими комплексообразующими свойствами.

Таблица 1. Экстракционные характеристики фенолов в системах с сополимером ВК (0,69 мол. доли) — ВП; $r=10$; $n=3$; $P=0,95$

Фенолы	R, %	D
фенол	77	37±2
о-крезол	91	102±3
м-крезол	91	106±4
п-нитрофенол	92	115±4
2,4-динитрофенол	96	270±15
2,4,6-тринитрофенол	94	143±7

Коэффициенты распределения и степень извлечения фенольных соединений зависят от их строения: положения и характера заместителя в ароматическом кольце, количества заместителей (табл. 1). Наличие заместителей в молекуле фенола, как электронодонорных (CH_3 -группа), так и электроноакцепторных (NO_2 -группа) независимо от их положения относительно фенольного гидроксильного, позволяет повысить коэффициенты распределения этих соединений по сравнению с соответствующими величинами для незамещенного фенола. Эти данные коррелируют с результатами, полученными в системах содержащих гомополимеры [12].

Таким образом, радикальная сополимеризация ВК с ВП позволяет получать термоосаждаемые водорастворимые полимеры, которые могут быть применимы для извлечения фенольных соединений из водных сред.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров М.: Наука, 1970. 150 с.
2. Кириш Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 254 с.
3. Чурилина Е. В. Радикальная сополимеризация N-винилкапролактама с N-винилазолами и свойства водных растворов полимеров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Чурилина. М., 2004. 24 с.
4. Шаталов Г. В., Чурилина Е. В., Кузнецов В. А. и др. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2007. Т.49. № 3, С. 542—547.
5. Скорикова Е. Е., Карапутадзе Т. М., Овсепян А. М. и др. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1985. Т. 27. № 11, С. 869—871.

6. Губен-Вейль И. Методы органической химии. Т. 2. М.: Химия. 1967. 1032 с.

7. Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат. 1969. 124 с.

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

9. Пашкин И. И., Кириш Ю. Э., Зубов В. П. и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1993. Т. 35. № 5, С. 481—484.

10. Кузнецова О. А., Кириш Ю. Э., Пашкин И. И. и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2000. Т.42. № 2, С. 207—212.

11. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / В. В. Семенова, Г. И. Чернова, А. В. Москвин и др. — СПб.: АНО НПО Професионал. 2005. 764 с.

12. Чурилина Е. В., Суханов П. Т., Коренман Я. И. и др. // Хим. Технология. 2009. № 10. С. 591—595.

Чурилина Елена Васильевна — к.х.н., доцент кафедры органической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 553611, e-mail: cdv2311@yandex.ru

Шаталов Геннадий Валентинович — д.х.н., заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208956

Коренман Яков Израильевич — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 550762, e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Суханов Павел Тихонович — д.х.н., декан факультета экологии и химической технологии, профессор кафедры аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 553558, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Churilina Elena V. — PhD (chemistry), the senior lecturer of chair of organic chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 553611, e-mail: cdv2311@yandex.ru

Shatalov Gennady V. — grand PhD (chemistry), managing chair of high-molecular compounds and colloid, Voronezh State University; tel.: (4732) 20856

Korenman Jacov I. — grand PhD (chemistry), the professor of chair of analytical chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 550762, e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Sukhanov Pavel T. — grand PhD (chemistry), the dean of faculty of ecology and chemical technology, the professor of chair of analytical chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 553558, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

ВЛИЯНИЕ СОЧЕТАНИЙ ИНГРЕДИЕНТОВ НА ХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛИИЗОПРЕНОВ

© 2010 Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова, А. С. Казакова, А. А. Глухова

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

Поступила в редакцию: 18.10.2010 г.

Аннотация. Проведен анализ изменения структуры и свойств пленок полиизопренов, содержащих химически активные добавки (противостарители, антискорчинги) при прогреве образцов и в нормальных условиях. Проведены исследования по влиянию сочетаний ингредиентов на скорость и время вулканизации. Определены оптимальные условия протекания этих реакций.

Ключевые слова: полиизопрен, структура и свойства, стабилизация, термофлуктуация, вулканизация, характеристическая вязкость

ВВЕДЕНИЕ

В технологии резины широко используются [1] органические соединения, содержащие как углеродные, так и не углеродные атомы. При этом применение смесей ингредиентов с разными видами атомов в составе материалов приводит к синергическим эффектам в различных химических реакциях, в частности, при окислении и вулканизации. Обоснование подобных эффектов в литературе приведено не достаточно полно и в основном эвристически [2]. Из литературы также [3] известно, что при комбинации ускорителей класса тиазолов (каптакс, альтакс) и тиурамов (тиурам Д) с ускорителями аминного типа (ДФГ) обеспечивается сокращение времени вулканизации, т. е. повышение скорости вулканизации. Данный эффект описан не в полном объеме и в основном эмпирически [2]. Актуальным для уяснения природы таких процессов является проведение исследований с использованием различных вариантов присоединения гетероатомов ингредиентов друг к другу, а впоследствии и к полимерам.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучено влияние на окисление каучуков следующих низкомолекулярных добавок (НМД): фталевого ангидрида — антискорчинга резин, а также противостарителей — N-Изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамин (Диафен ФП) и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (Агидол 1). Перечисленные ингредиенты вводили в полиизопрены, различающиеся степенью регулярности цепей: каучук СКИ-3 (содержание *цис*-1,4 звеньев 97%,

транс-1,4 звеньев 2,5%, 3,4-звеньев 0,5%), каучук СКИ-литиевый (СКИ-Л содержание *цис*-1,4 звеньев 89%, *транс*-1,4 звеньев 5%, 3,4-звеньев 6%).

Окисление в полиизопренах изучали на переосажденных (очищенных) образцах в виде пленок, толщиной 20 мкм. В раствор очищенного каучука вводили НМД, выдерживали пленки в термостате при температуре 100 °С в режиме непрерывной термообработки в течение 0.1—45 ч и при 20 °С 1—40 суток с периодическим отбором проб на испытание.

Изменение молекулярной массы пленок каучуков оценивали по характеристической вязкости /ГОСТ 18249-72/ его толуольных растворов при 30 °С. Микроструктуру цепей полиизопренов изучали методом ИК-спектроскопии на приборе «ФСМ 1201» в диапазоне частот 4000—400 см⁻¹. Количество С=О групп рассчитывали по спектрам с помощью программного пакета OMNIS v7.3.

Изучалась кинетика вулканизации [4] при 60—140 °С каучука СКИ-3 серой (2.5 мас. ч.) в присутствии 2 мас. ч. каждого из ускорителей вулканизации: тиурамдисульфид (ТМТД), дифенилгуанидин (ДФГ), 1,2-меркаптобензтиазол (каптакс). Кроме того, использовались двойные (1 мас. ч. + 1 мас. ч.) и тройные (по 0.7 мас. ч.) комбинации этих же ускорителей. Вулканизацию образцов толщиной 2 мм проводили в прессе при давлении 150 МПа и без воздействия давления — в термошкафу (ГОСТ 30263). Степень вулканизации оценивали по изменению твердости с помощью прибора твердомер Шор А.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 1, показал, что для всех образцов характерно наличие при нормальных условиях (20 °С) индукционного периода, а затем спада характеристической вязкости с последующим выходом на плато. Использование Диафена ФП и смеси Диафена ФП с фталевым ангидридом обеспечивает здесь, согласно приведенным данным, лучшую стабилизацию молекулярной массы, поскольку абсолютное значение показателя $[\eta]$ у образцов-пленок каучуков СКИ-3 и СКИ-Л с данными ингредиентами выше, чем у полиизопренов с фталевым ангидридом и Агидолом 1.

При 100 °С наблюдается (рис. 2) два резких спада характеристической вязкости: первый связан с разрывом макромолекул по межмономерным (ослабленным) связям [5], второй обусловлен присоединением кислорода к каучукам, так как совпадает с увеличением доли кислородсодержащих групп согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 3).

При этом темпы второго спада характеристической вязкости совпадают с темпами увеличения доли кислородсодержащих групп (рис. 3).

При анализе полученных результатов учитывали, что для пространственно-затрудненных фенолов характерно ингибирование цепных ради-

кальных процессов, инициируемых радикалами ROO^{\cdot} , RO^{\cdot} , R^{\cdot} и подобными. Такого рода взаимодействия возможны только на этапе деструкции, инициируемой кислородом, поэтому метилфенол участвует в процессе стабилизации полимерного радикала. Производные *n*-фенилендиамина обладают способностью восстанавливать длину макромолекулярной цепи в процессах окислительной деструкции каучуков [6]. Образующиеся хиноидные структуры диамина [7] способствуют соединению гетероатомов, образующихся уже на этапе межмономерной деструкции полимеров. Этим объясняется лучшая стабилизация молекулярной массы полиизопренов Диафеном ФП по сравнению с Агидолом 1. Совместное применение фталевого ангидрида и Диафена ФП усиливает ингибирующую активность последнего как компонента системы, соединяющего радикалы возможно вследствие образования сложного, включающего гетероатомы вида C–N–O комплекса из Диафена ФП и фталевого ангидрида.

Анализ экспериментальных данных при вулканизации показал, что у всех образцов, содержащих один, а также два и три ускорителя, наблюдалась примерно одинаковая кинетика вулканизации, фиксируемая по изменению твердости при температуре 60 °С. Ожидаемый синергизм от использования

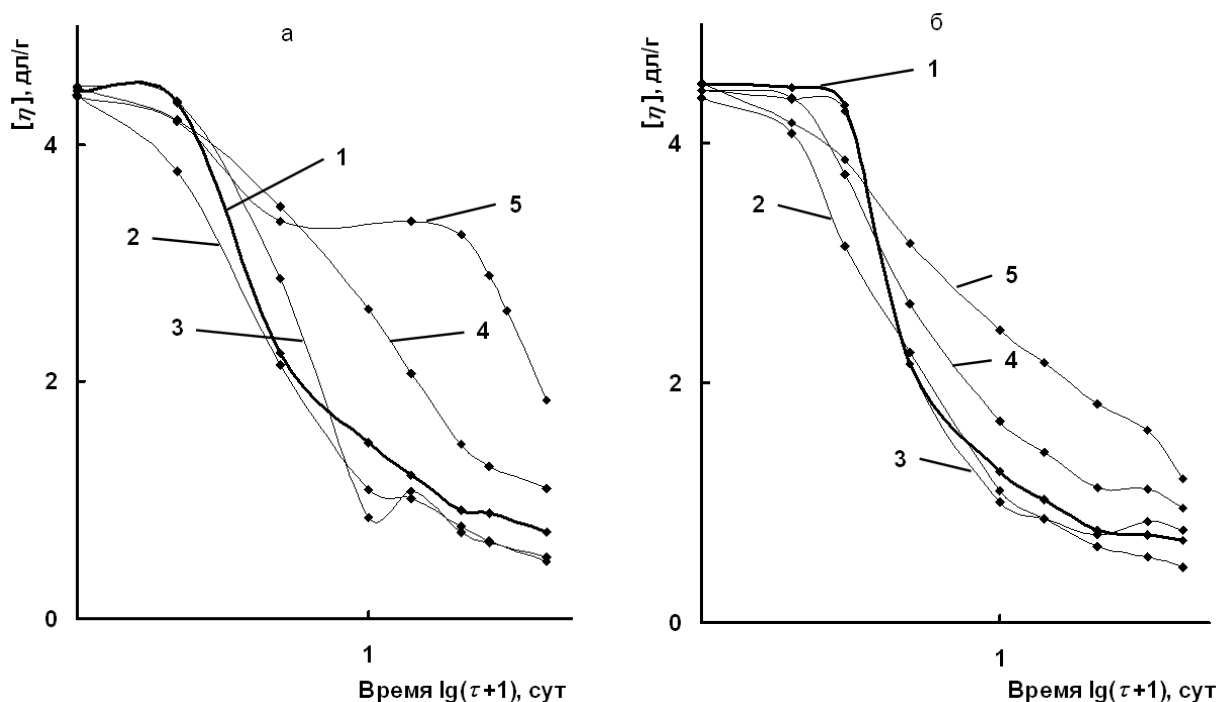


Рис. 1. Зависимости изменения характеристической вязкости образцов при 20 °С СКИ-3 (а) и СКИ-Л (б): 1 — без добавок; 2 — фталевый ангидрид — 0.25 мас. ч.; 3 — Агидол1 — 0.25 мас. ч.; 4 — Диафен ФП — 0.25 мас. ч.; 5 — фталевый ангидрид+Диафен ФП 1:1 — 0.25 мас. ч.

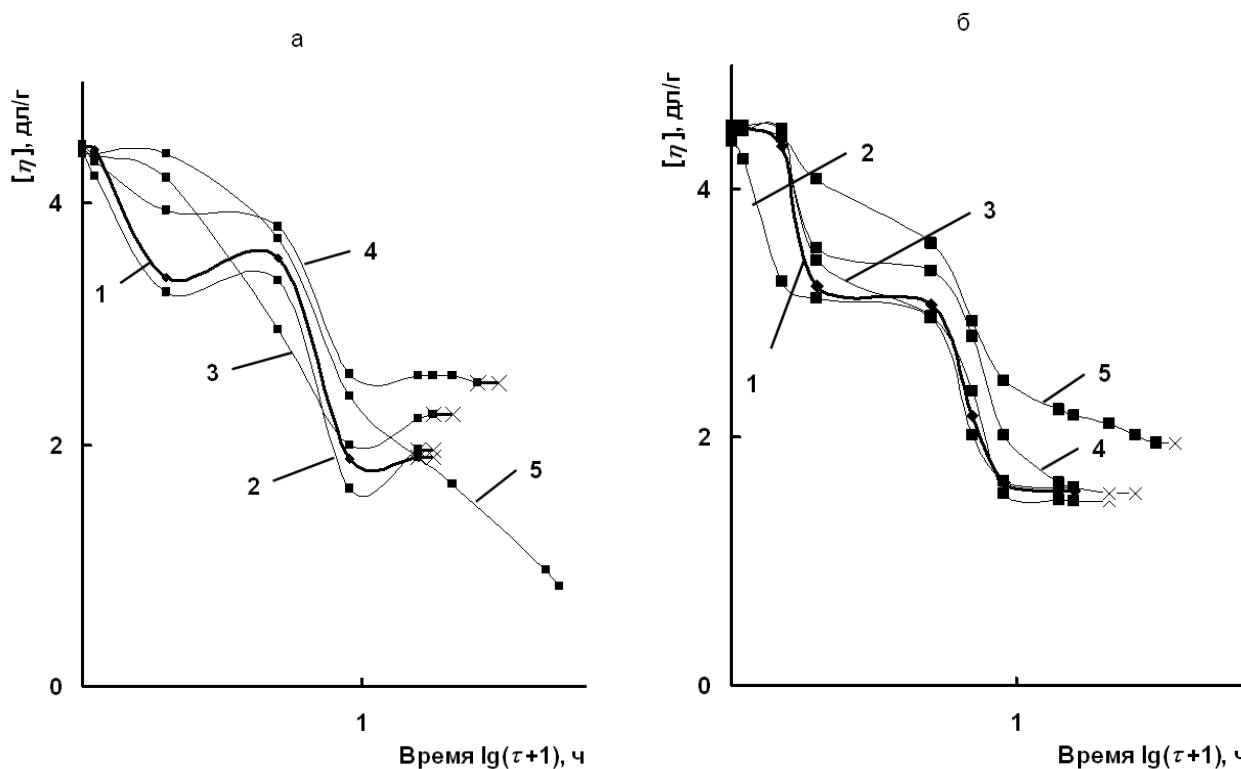


Рис. 2. Зависимости изменения характеристической вязкости образцов при 100 °С СКИ-3 (а) и СКИ-Л (б): 1 — без добавок; 2 — фталевый ангидрид — 0.25 мас. ч.; 3 — Агидол1 — 0.25 мас. ч.; 4 — Диафен ФП — 0.25 мас. ч.; 5 — фталевый ангидрид+Диафен ФП 1:1 — 0.25 мас. ч.

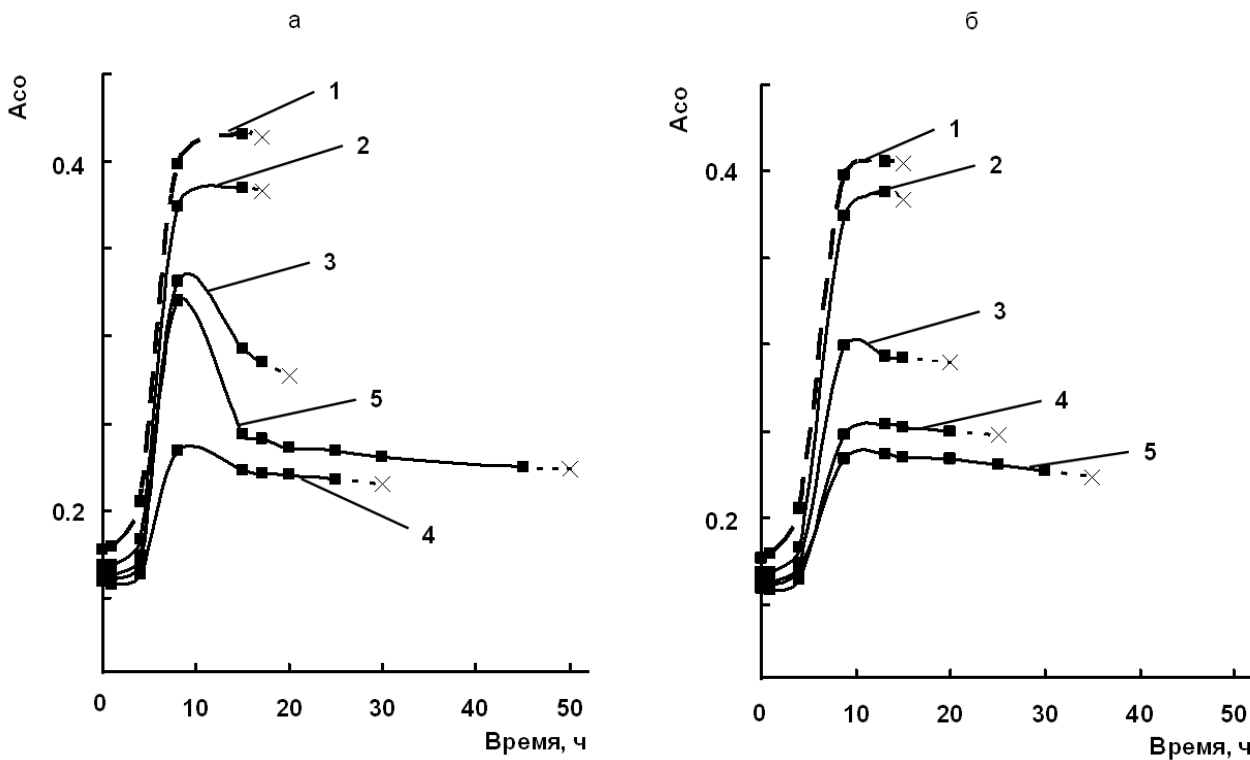


Рис. 3. Зависимости оптической плотности А по группам С=О каучука СКИ-3 (а) и СКИ-Л (б) от продолжительности прогрева при 100 °С: 1 — без добавок; 2 — фталевый ангидрид — 0.25 мас. ч.; 3 — Агидол1 — 0.25 мас. ч.; 4 — Диафен ФП — 0.25 мас. ч.; 5 — фталевый ангидрид+Диафен ФП 1:1 — 0.25 мас. ч.

ускорителей не проявился, так как предполагается, что образующиеся при смешении ускорителей комплексы не активны при данной температуре.

При 90 °С наблюдается резкий рост твердости для смесей с тройной комбинацией ускорителей. Это объясняется образованием комплексов соединений высокой активности, с температурой активации 90 °С (предположительно образуются комплексы соединений с характерными гетеросвязями C–S, S–N, C–N, C–S–N).

При 120 °С видно, что с ростом температуры появляются отличия в поведении образцов. Так, для монообразцов кривые объединяются в одну группу, а комбинации отличаются.

При 140 °С изменение твердости образцов моно и комбинации 2-х ускорителей близки, в то время как тройные комбинации обеспечили более высокую степень вулканизации, то есть рост твердости, хотя после часа прогрева показали реверсию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сопоставлении кинетики окисления при 100 °С двух типов полимеров установлено, что для каучука с меньшей регулярностью цепи (СКИ-Л) комплекс диамина и фталевого ангидрида способен вступать в большее количество реакций радикального взаимодействия. Это обеспечивает лучший стабилизирующий эффект при окислении каучука СКИ-Л в присутствии комплекса фталевого ангидрида и Диафена ФП в качестве стабилизатора. Кроме того, фталевый ангидрид в данном комплексе способствует снижению активности Диафена ФП в нежелательных процессах подвулканизации резиновых смесей.

Таким образом, при изучении процессов окисления в полиизопренах в присутствии НМД разных классов установлено, что наилучший стабилизирующий эффект проявляется при условии протекания гетеролитических реакций. При последующей вулканизации также наблюдается улучшение технических показателей резин и интенсификация процесса вулканизации при сочетании компонентов вулканизирующей группы, что также объясняется протеканием гетеролитической реакции.

Работа выполнена в рамках мероприятий по Государственному контракту № П2072 на тему «Получение качественных и количественных закономерностей об окислении эластомеров. Анализ и прогнозирование образования действительных агентов вулканизации в ходе сшивания эластомеров».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж, 2003. 871 с.
2. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. Издание 4-е, переработанное и дополненное. Москва: Химия, 1978. 528 с.
3. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. Москва: Химия, 1978. 378 с.
4. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Москва: Химия, 1981. 246 с.
5. Шутилин Ю. Ф., Корнеева О. С. и др. // Журнал «Каучук и резина». № 4. 2007. С. 42.
6. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. Москва: 1972.
7. Щербань, А. И. Органическая химия. Воронеж: ВГТА, 1998. — 360 с.

Шутилин Ю. Ф. — профессор, заведующий кафедрой технологии переработки полимеров Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499237, e-mail: karolga@mail.ru

Карманова О. В. — доцент кафедры технологии переработки полимеров Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499237; e-mail: karolga@mail.ru

Казакова А. С. — аспирант Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499237, e-mail: kastpp@inbox.ru;

Глухова А. А. — аспирант Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499237; e-mail: kastpp@inbox.ru

Shutilin Y. F. — professor, managing chair of polymers processing technology, the Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 49923, e-mail: karolga@mail.ru

Karmanova O. V. — senior lecturer, chair of polymers processing technology, the Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499237, e-mail: karolga@mail.ru

Kazakova A. S. — post-graduate student, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499237, e-mail: kastpp@inbox.ru

Glukhova A. A. — post-graduate student, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499237, e-mail: kastpp@inbox.ru

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНОГО Ba — Tl — Cu — O-ЭЛЕКТРОДА ПО МЕТОДУ КАТОДНОГО ВНЕДРЕНИЯ

© 2010 О. Н. Щербинина, С. С. Попова, С. П. Апостолов

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета,
пл. Свободы 17, 413100 Энгельс, Саратовская обл., Россия*

Поступила в редакцию: 04.10.2010 г.

Аннотация. Методом электрохимического катодного внедрения исследовалась возможность получения кислородсодержащих соединений системы Tl — Cu в качестве основы Ba — Tl — Cu керамики путем электровыделения таллия из водного раствора его соли и последующего внедрения бария из растворов соли бария в ДМФ на Cu электроде. Показано, что структура формирующейся фазы Tl — Cu — O, включающая наряду с твердым раствором α -Tl оксиды Tl₂O₃ и Cu₂O обеспечивает высокую скорость внедрения бария.

Ключевые слова: электрохимическое катодное внедрение, синтез, таллийсодержащие соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Таллийсодержащие соединения на основе оксида меди — одни из наиболее перспективных в семействе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), используемых в полупроводниковой технике [1]. Особенностью Tl-ВТСП является высокая чувствительность их проводимости к изменению их структуры [2] и стехиометрии [3]. Предлагаемые в настоящее время методы синтеза ВТСП покрытий, в том числе электрохимические [4], включают в качестве обязательной стадии высокотемпературную обработку, которая может приводить к серьезным осложнениям из-за различия коэффициентов теплового расширения подложки и покрытия, поэтому предпочтительны низкотемпературные методы электросинтеза. Благодаря возможности управления процессом формирования зародышей кристаллов по проводящей подложке путем изменения электрохимического режима можно не только варьировать размеры и число кристаллов, скорость и направление их роста, но и получать соединения с метастабильной кристаллической структурой [5]. Например, путем электровыделения из водных растворов соответствующих солей [6] при комнатной температуре на поверхности медного анода получены покрытия из соединений состава таллий — барий — медь. Для свежизготовленных покрытий указанного типа резкое снижение сопротивления наблюдается

при $T_c = 35\text{—}40$ К, но после высушивания на воздухе при температуре $100\text{—}150$ °С критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние достигает ~ 80 К. В этой связи исследование взаимосвязи между структурой, свойствами и условиями синтеза и поиски новых эффективных методов синтеза Tl — ВТСП являются актуальными. Нами исследовалась возможность получения кислородсодержащих соединений системы Tl — Cu в качестве основы Ba — Tl — Cu керамики путем электровыделения таллия из водного раствора его соли и последующего внедрения бария из растворов соли бария в ДМФ на Cu электроде по методу электрохимического внедрения [7].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

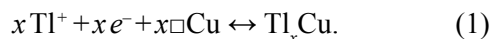
Эксперимент выполнен на потенциостате П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4. Катодную обработку меди проводили в потенциостатическом режиме. Область рабочих потенциалов $-0,1 \dots -0,5$ В. Концентрацию водных растворов TlNO₃ варьировали от 0,1 до 1,0 моль/л. Растворы готовили из перекристаллизованного реактива на основе бидистиллата. Площадь рабочей поверхности Cu электрода (99,99 мас. %) составляла 1,5 см². Перед опытом медь подвергалась механической обработке с последующим электрохимическим полированием в растворе состава: H₃PO₄ — 120 г/л, CrO₃ — 120 г/л при 20—30 °С в

течение 2 мин, $i_a = 30 \div 50$ А/дм² [8]. Измерение потенциала осуществляли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Все опыты проводили при температуре 20 °С. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на установке ДРОН-3М с использованием $Co-K_\alpha$ излучения. Для эмиссионного лазерного микроспектрального анализа использовали установку «Спектр-2000».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, плотность тока на электроде резко снижается в первые 5—10 с. Через 20—40 мин., когда процесс переходит в стационарный режим, плотность тока снижается более чем на порядок. Возможной причиной такого эффекта может быть преобладающее влияние диффузии внедрившихся атомов Тl по вакансиям в кристал-

лической решетке металла электрода и насыщение ее продуктами реакции. Бестоковые хронопотенциограммы (рис. 2) фиксируют две задержки потенциала: в области ${}_1E_{\delta/Tl} = -(0,30 \pm 0,15)$ В и ${}_2E_{\delta/Tl} = +(0,2 \dots 0,4)$ В. Это позволяет предположить протекание на электроде двух процессов. Первый — это собственно акт электрохимического внедрения таллия в медь:



Через 1—2 мин. на электроде достигается стабильный потенциал образования второй фазы — оксидов таллия и меди вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций:

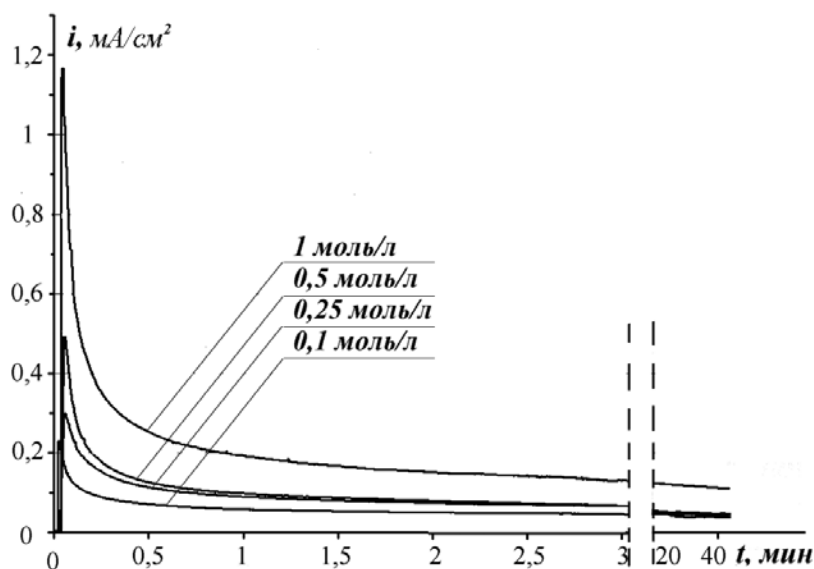
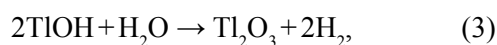
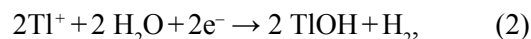


Рис. 1. Потенциостатические кривые катодной обработки меди в водном растворе $TlNO_3$ различной концентрации при $E_k = -0,40$ В

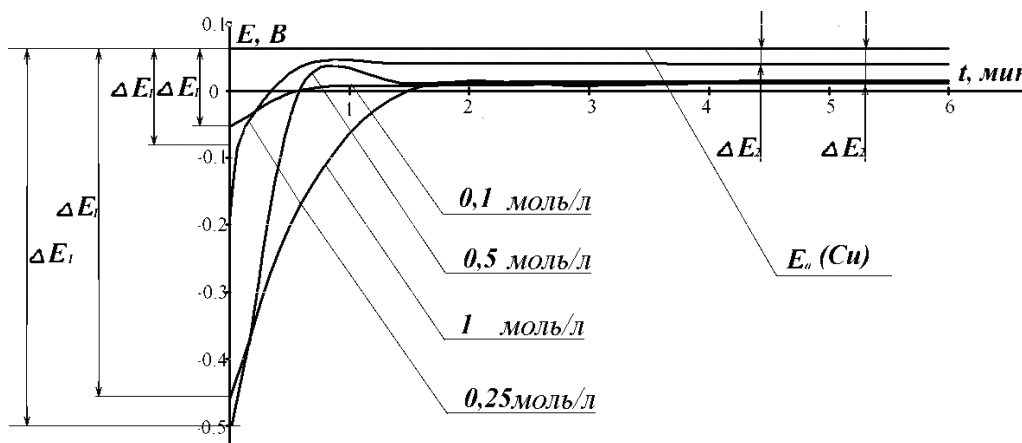
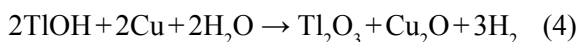
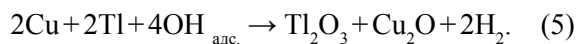


Рис. 2. Бестоковые хронопотенциограммы $TlCu$ электрода после катодной обработки меди в водном растворе $TlNO_3$ различной концентрации при $E_k = -0,40$ В



через стадию адсорбции гидроксорадикалов $\text{OH}_{\text{адс}}$ и их участие в электронных переходах в твердой фазе:



Согласно данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 3) в составе электрода, помимо фазы α -Tl, действительно, присутствуют оксиды Tl_2O_3 и Cu_2O .

Сравнительный анализ бестоковых хронопотенциограмм (рис. 2) показал, что с увеличением концентрации раствора TlNO_3 на меди формируется фаза с более высоким отрицательным потенциалом. Значение потенциала фазы, образовавшейся в 0,25 М TlNO_3 составило $-0,45$ В, а в случае 0,5 М $-0,56$ В. При катодном внедрении таллия в медь из 0,1 и 1 М растворов потенциал составил $-0,08$ В и $-0,65$ В соответственно.

Анализ $i-t$ кривых в координатах $i-\sqrt{t}$ (рис. 4а) и $i-1/\sqrt{t}$ (рис. 4б) показал, что константа внедрения $k_{\text{в}} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ и плотность тока $i(0)$, характеризующая собственно скорость стадии электрохимического внедрения таллия в медь(1) при смещении потенциала в отрицательную сторону и увеличении концентрации TlNO_3 в растворе, возрастают почти на порядок (табл. 1). Зависимость $i-1/\sqrt{t}$ имеет вид прямых с изломом (рис. 4б), что может быть связано с протеканием параллельно процесса разряда молекул воды и образованием оксидов Tl_2O_3 и Cu_2O в соответствии с уравнениями (2)—(4). Это согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии (рис. 3) и лазерного микроанализа (табл. 2). При этом таллий достаточно глубоко проникает в глубь электрода.

С целью исследования кинетики последующего внедрения бария в Tl — Cu пленочный электрод

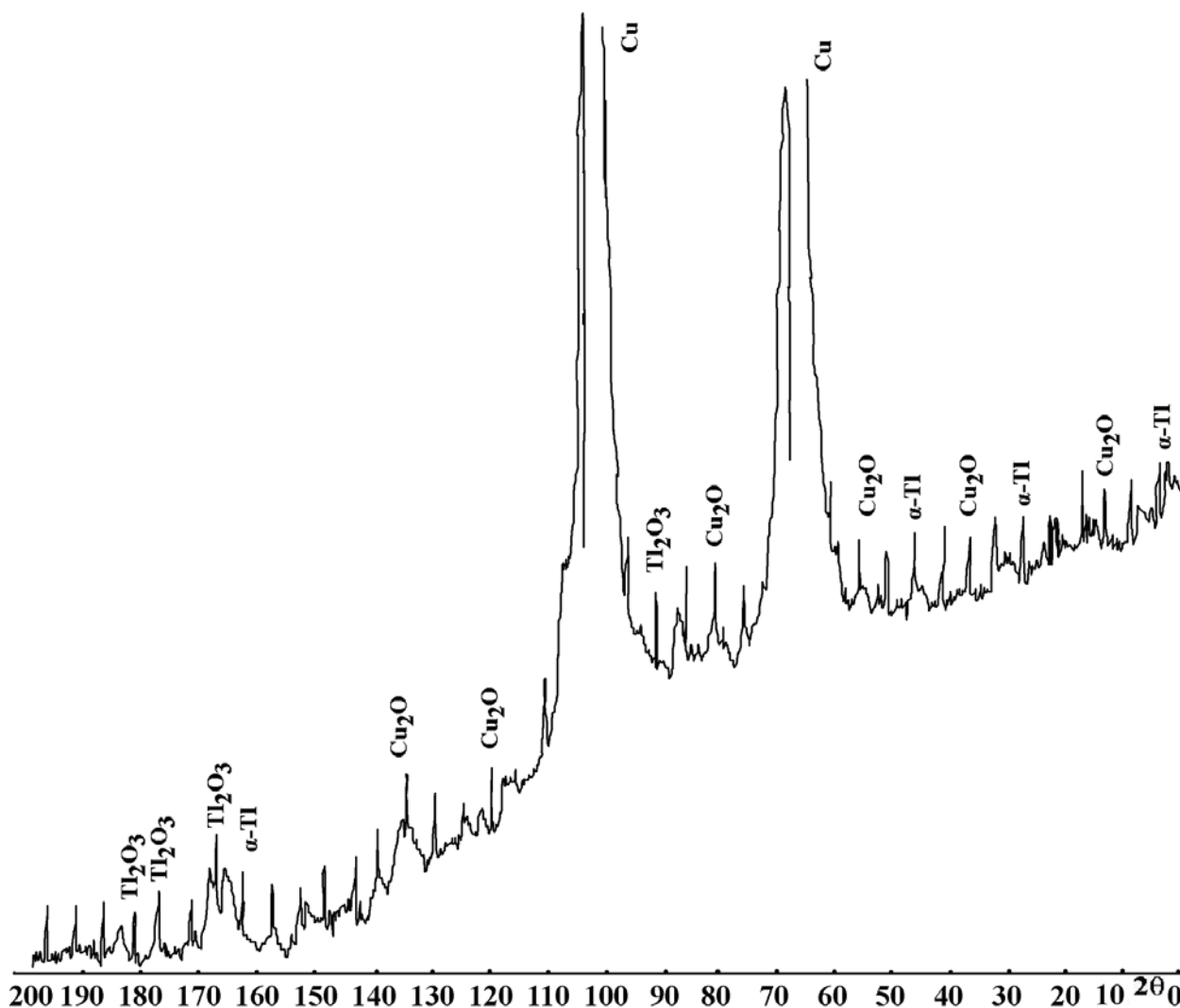


Рис. 3. Рентгенограмма CuTl тонкопленочного электрода, полученного путем катодной обработки меди в водном 0,5М растворе TlNO_3 при потенциале $-0,4$ В в течение 40 мин

Таблица 1. Диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения таллия в Си электрод из водных растворов TlNO_3

Концентрация TlNO_3 , моль/л	k_{bp} , $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$			$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}$, моль $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$			$i(0)$, $\text{мА}/\text{см}^2$			k_{bp} , $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$			$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}$, моль $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$			$i(0)$, $\text{мА}/\text{см}^2$		
	$E = -0,1 \text{ В}$			$E = -0,2 \text{ В}$			$E = -0,3 \text{ В}$			$E = -0,4 \text{ В}$			$E = -0,5 \text{ В}$					
0,1	0,01	0,31	0,12	0,02	0,47	0,15	0,05	0,72	0,23	0,08	1,40	0,44	0,10	1,80	0,58			
0,25	0,02	0,40	0,13	0,027	0,50	0,25	0,06	1,09	0,31	0,10	1,79	0,62	0,20	3,56	1,25			
0,5	0,06	1,21	0,25	0,079	1,46	0,45	0,08	1,46	0,50	0,16	2,94	0,95	0,26	4,72	1,70			
1,0	0,03	0,53	0,27	0,080	1,63	0,64	0,10	2,93	0,72	0,29	5,31	1,12	0,25	4,55	1,80			

Таблица 2. Процентное содержание таллия в меди после ее катодной обработки в водных растворах TlNO_3 различной концентрации при различных потенциалах

Глубина, мкм	TlNO_3 , моль/л											
	1,0			0,50			0,25			0,10		
	Потенциал, В.			Потенциал, В.			Потенциал, В.			Потенциал, В.		
	-0,3	-0,4	-0,5	-0,3	-0,4	-0,5	-0,3	-0,4	-0,5	-0,3	-0,4	0,5
145	3,2	2,2	2,1	3,0	2,6	2,1	2,8	2,7	1,7	2,4	1,7	1,3
185	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,9	0,7	0,7
210	0,6	0,6	0,4	0,6	0,6	0,4	0,7	0,7	0,5	0,6	0,6	0,5

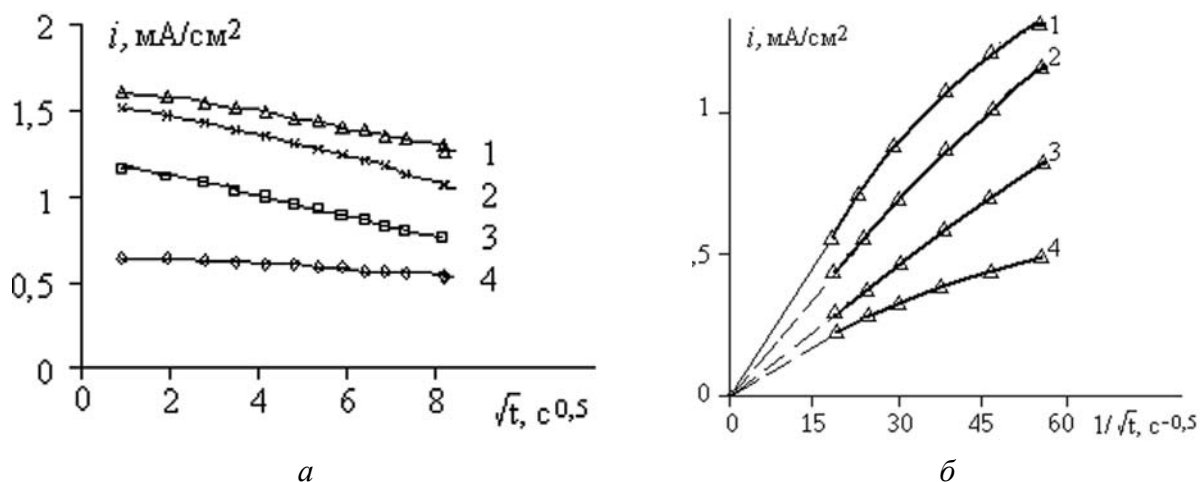


Рис. 4. Зависимости $i - \sqrt{t}$ (а) и $i - 1/\sqrt{t}$ (б) для меди при $E_k = -0,40 \text{ В}$ в водных растворах TlNO_3 различной концентрации, моль /л: 1 — 1; 2 — 0,5; 3 — 0,25; 4 — 0,1

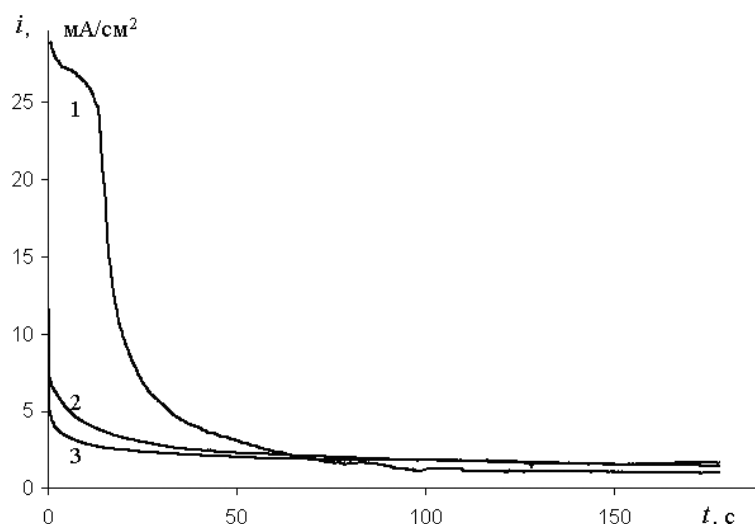


Рис. 5. Потенциостатические кривые катодной обработки Тl — Cu электрода в растворе Ва(NO₃)₂ в ДМФ различной концентрации, моль /л: 1 — 0,1; 2 — 0,05; 3 — 0,025; при E_к = -2,8 В в течение 40 мин

Таблица 3. Диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения бария в Тl — Cu электрод из растворов Ва (NO₃)₂

Концентрация Ва(NO ₃) ₂ , моль/л	E = -2,0 В			E = -2,2 В			E = -2,4 В			E = -2,6 В			E = -2,8 В		
	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOLE} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOLE} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOLE} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOLE} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOLE} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$
0,1	2,15	2,22	15,0	2,25	^{2,45}	22,5	2,31	^{3,15}	24,6	2,42	3,75	25,3	2,50	4,65	27,0
0,05	2,00	2,17	1,63	2,10	2,27	2,57	2,13	2,75	2,87	2,18	3,02	3,40	2,20	3,77	4,40
0,025	0,93	1,07	1,15	1,02	^{1,15}	3,20	1,05	1,55	4,18	1,08	2,20	5,50	1,10	2,55	6,50

последний готовили путем обработки меди в течение 40 мин. в растворе ТlNO₃ (1 моль/л) при потенциале E = -0,4 В. Интервал рабочих концентраций раствора Ва(NO₃)₂ составлял: 0,1; 0,05; 0,025 моль/л. Внедрение бария в Тl — Cu — O — электроды проводили при потенциалах -2,0...-2,8 В (рис. 5). Анализ i-t кривых в координатах i-√t и i-1/√t позволил рассчитать константу внедрения $k_b = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ и i(0), которые приведены в таблице 3. Из сопоставления данных таблиц 1 и 3 видно, что в сформировавшейся структуре фазы Тl — Cu — O внедрение бария происходит со скоростью, на 2 порядка превышающей скорость внедрения таллия, и возрастает по мере увеличения потенциала и концентрации Ва(NO₃)₂ в растворе.

Таким образом, при катодной обработке медного электрода в водных растворах соли таллия

методом электрохимического внедрения, структура формирующейся фазы Тl — Cu — O, включающая наряду с твердым раствором α-Tl оксиды Тl₂O₃ и Cu₂O, обеспечивает высокую скорость внедрения бария даже из апротонных органических растворов. Это подтверждает перспективность использования метода катодного внедрения для формирования в медном электроде Тl — ВТСП структуры оксидного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цирлина Г. А., Васильева С. Ю., Данилов А. И., Петрий О. А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С. 134.
2. Цирлина Г. А., Пронькин С. Б., Спиридонов Ф. М., Васильев С. Ю., Петрий О. А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С. 264.
3. Цирлина Г. А., Московский А.А., Пронькин С. Б., Петрий О. А. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 4. С. 845.

4. Кауль А. Р., Грабой И. Э., Третьяков Ю. Д. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1987. № 1. С. 8.

5. Поветкин В. В., Ковенский И. М., Устиновицков Ю. И. Структура и свойства электролитических сплавов. М.: Наука, 1992. 246 с.

6. Цирлина Г. А., Путилин С. Н., Петрий О. А. // Сверхпроводимость : физика, химия, техника. 1991. Т. 4. № 8. С. 1580.

7. Гоц И. Ю., Щербинина О. Н. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 56.

8. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника: Справочное изд. М.: Металлургия, 1987. 736 с.

9. Kriger A. E., Surmenko E. L., Tuchin V. V. // Proc. SPIE. Bellingham, SPIE. 1999. V. 4001. P. 299.

Щербинина Оксана Николаевна — к.х.н., доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета; e-mail: provodimost@mail.ru

Попова Светлана Степановна — д.х.н., профессор кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета; e-mail: provodimost@mail.ru

Апостолов Сергей Петрович — к.т.н., доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета

Scherbinina Oksana N. — PhD (chemistry), senior lecturer, chair “Machines and apparatus of chemical production”, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: provodimost@mail.ru

Popova Svetlana S. — PhD (chemistry), professor, chair “Technology of electrochemical production”, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: provodimost@mail.ru

Apostolov Sergey P. — PhD (technical sciences), senior lecturer, chair “Machines and apparatus of chemical production”, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University