

RAMAN AND PHOTOLUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF LOWTEMPERATURE HETEROSTRUCTURES AlGaAs/GaAs(100)

© 2009 P. V. Seredin¹, A. V. Glotov¹, E. P. Domashevskaya¹, I. N. Arsenyev²,
D. A. Vinokurov², A. L. Stankevich², I. S. Tarasov², I. A. Zhurbina³

¹ Voronezh State University, Universitetskaya pl. 1, 394006 Voronezh, Russia

² Ioffe Physical and Technical Institute, Polytekhnicheskaya st. 26, 194021 St-Petersburg, Russia

³ Moscow State University, GSP-1, Leninskie gory, Moscow, Russia

Received to editors: 08.05.2009

Abstract. Methods of Raman backscattering and photoluminescence spectroscopy allowed to study substructure and luminescence of epitaxial low temperature MOCVD AlGaAs/GaAs (100) heterostructures. It is shown, that experimental data received during work correlate with results of the structural and optical researches accomplished in the previous work. The assumption that at high concentration of a carbon acceptor atoms concentrate on defects of a crystal lattice of AlGaAs solid solution with formation of carbon nanoclusters is confirmed.

Keywords: Raman backscattering, photoluminescence spectroscopy, low temperature heterostructures AlGaAs.

INTRODUCTION

Epitaxial films and heterostructures on the basis of A³B⁵ semi-conductor solid solutions are of a great interest in the electronic industry, including solar power [1, 2]. Throughout many years they are to be objects of intensive researches by various methods. However, the greatest attention is now given to investigations of essentially new properties revealing at growth of epitaxial films with quantum-dimensional inhomogeneity, and also at reception of compounds in these systems using new methods [3, 4].

Thus in our previous work [5] it was shown, that epitaxial films of AlGaAs solid solutions which has been grown up by MOCVD method at lowered temperature and minimum parity of 5 and 3 groups elements, as well as disordered substitutional solid solutions, had crystal sphalerite structure. However, parameters of their crystal lattices were less than GaAs substrate lattice parameter, i.e. the full mismatch with Vegrd's law from [6] was observed. To explain this fact it was necessary to admit, that atoms of gallium in metal sublattice when forming solid solution are not replaced with atoms of aluminums, and the released places remain vacant. But for this purpose vacancies should be formed only in the centres of facet of sphalerite lattices since only under such condition the parameter of a crystal lattice can be less than GaAs parameter. Hence, when concentration of atoms of alu-

minums is in range of $0 < x < 1$ at lowered temperature technologies of growth the formation of a solid solution of subtraction AlGaAs originates.

However, reduction of lattice parameters for GaAs and AlGaAs at greater concentrations of acceptor impurity (carbon) may happen as a result of carbon embedding in metal sublattice [4, 7]. Compression of a crystal lattice in this case will have though not such a big value as at formation of solid solutions of subtraction, but at a stage of film growth, undoubtedly, it will lead to creation of solid solution substructure and a possible congestion of carbon in places of defects of a lattice, that should be reflected in material power characteristic, such as width of energy band-gap. Therefore in the given investigation for studying of structural features of low temperature AlGaAs films formation with high concentration of carbon acceptor impurity the Raman spectroscopy has been used. As oscillatory spectra of a lattice of various layers are observed as combination of spectrum of each layer, using this tool we have possibility to study separate layers, not hurting structure with various laser lines of excitation with various depths of penetration. And secondly, bearing in mind that lattice fluctuations are very sensitive to the nearest atoms — we can investigate crystal structure and its quality in extremely small scale: in range of lattice parameter, and consequently use of Raman dispersion gives additional, new and

sometimes more detailed information concerning properties and qualities of thin films.

Attraction of Photoluminescence spectroscopy as a method of studying of the energy band-gap width changing, as a concentration function of carbon acceptor impurity was also used.

Thus, the main purpose of our investigations at this step was studying of lowtemperature AlGaAs epitaxial solid solution substructures, and also influence of high concentration of carbon on energy spectra.

OBJECTS AND RESEARCH METHODS

Samples of AlGaAs/GaAs (100) heterostructures have been grown up with a research objective of autodoping processes for achievement of the maximum concentration of a carbon acceptor. Experiments were carried out for this purpose at the lowered temperature and minimum (2—3) parity of 5 and 3 groups of elements depending on set structure of a solid solution.

Samples EM1540, EM1555, EM1585 have been received on installation of MOCVD «EMCORE GS 3/100» in a vertical reactor with high speed of rotation of lattice holder. The temperature of lattice holder was kept up the 550° C, 77 Torr pressure in a reactor, 1000 rpm speed of rotation of lattice holder. As initial reagents were used Ga(CH₃)₃, Al(CH₃)₃ and AsH₃. The thickness and structure of grown up layers have been defined with use of scanning electronic microscopy and the dispersive analysis. For comparison of properties of samples received by a new technique and normal technology EM1017 sample, grown up under normal conditions, was used.

Structures, crystal lattice parameters and thickness of samples are resulted in Table 1.

Raman dispersion spectra received using Raman microscope SENTERRA Bruker with lines of excitation 532 nm and capacity of laser radiation 20 mW.

Photoluminescence spectra have been received at a room temperature on spectrometer Horiba Jobin HR800 with excitation on 633 nanometers.

Table 1. Composition and film thickness for heterostructures AlGaAs/GaAs(100)

Sample	Composition	film thickness d , μm
EM1017	0.51	~1.0
EM1540	0.00	~1.2
EM1555	0.47(8)	~2.0
EM1585	0.43(8)	~1.5

RESULTS OF RESEARCHES AND THEIR DISCUSSION

RAMAN DISPERSION

Depth of penetration of laser radiation with length of a wave $\lambda = 532$ nanometers and also effective depth of the analysis at Raman dispersion can be defined from a relation $\lambda/2\pi k$, where k — extinction factor. Accordingly in case of AlAs — GaAs system analysis such depth will be approximately 400 nanometers. It grants a right to say that using the given length of a wave of the laser for Raman dispersion we will receive the information only from lowtemperature layer.

According to rules of selection, received from the Raman dispersion tensor analysis [8] for crystals with diamond structure at backscatter dispersion from (100) surfaces can be observed only LO phonons, and occurrences of TO phonons is forbidden.

On pictures 1, a — 1, d spectra of Raman dispersion in geometry $x(y,z)x$ — for analyzed samples are presented.

Apparently from picture 1, a the Raman spectrum of EM1017 sample received at standard technology contains GaAs and AlAs longitudinal optical phonon modes in a point (Γ), localized nearby ~ 267 cm^{-1} and ~ 380 cm^{-1} respectively. The mode of fluctuations with frequency of ~ 195 cm^{-1} can be correlated with occurrence in AlGaAs solid solution of longitudinal acoustic phonon LA localized in a point (L) of Brillouin zone. Experimental data concerned frequencies of longitudinal optical modes of the normal sample precisely correlate with literary experimental and calculated data [9, 10].

Spectrum of Raman dispersion of GaAs/GaAs (100) (sample EM1540) low temperature homoepitaxial structures contains only longitudinal optical phonons LO (Γ) localized ~ 293 cm^{-1} (fig. 1, b). The received experimental data including the spectrum form for low temperature homoepitaxial sample testifies about non-dislocation the mechanism of such type of growth and excellent structural quality of a film.

Raman spectra of low temperature EM1555 and EM1585 heterostructures resulted in figures 1, c — 1, d . They contain the same modes as heterostructure EM1017 which has been grown up by method MOCVD under standard conditions: longitudinal optical phonon modes AlAs LO (Γ) and GaAs LO (Γ) and longitudinal acoustic phonon LA (L). Frequencies of active phonon modes for sample EM1555 are the following: $\omega_{\text{GaAs LO}(\Gamma)} \sim 250$ cm^{-1} , $\omega_{\text{AlAs LO}(\Gamma)} \sim 351$ cm^{-1} , $\omega_{\text{LA(L)}} \sim 192$ cm^{-1} , and for sample EM1585: $\omega_{\text{GaAs LO}(\Gamma)} \sim 253.5$ cm^{-1} , $\omega_{\text{AlAs LO}(\Gamma)} \sim 348.5$ cm^{-1} , $\omega_{\text{LA(L)}} \sim 192.5$ cm^{-1} . Comparison of ex-

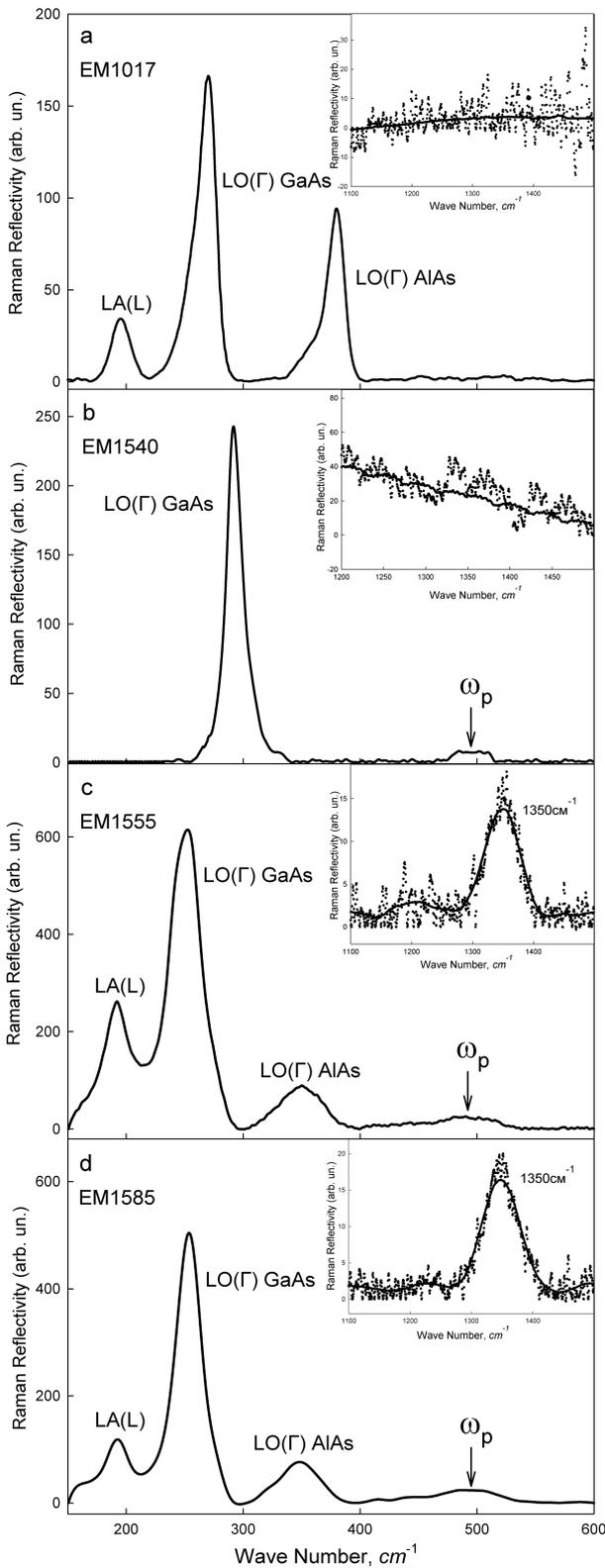


Fig. 1. Raman backscattering for epitaxial heterostructures AlGaAs/GaAs(100): *a* — sample EM1017; *b* — sample EM1540; *c* — sample EM1555; *d* — sample EM1585.

perimental results concerning frequencies of active Raman fluctuations for AlGaAs low temperature solid solutions and similar data for AlGaAs films received on standard technology [9, 10] shows an appreciable difference in sizes of frequencies for homomorphous structures of solid solutions. This consequence of crystal lattice parameter reduction at epitaxial film which has been grown up at the lowered temperature [5] follows from the results of our previous work. The received experimental results about longitudinal optical phonon LO (Γ) frequencies correlate with results of IR-spectroscopy in our previous investigation [5]. Occurrence of modes in area $\omega_p \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, presenting at spectra of low temperature EM1555 and EM1585 samples is connected with occurrence of plasma fluctuations acceptor impurity.

Besides, as it is seen from figures 1, *c* — 1, *d* for low temperature samples the dissymmetric forms of lines for AlAs LO (Γ) and GaAs LO (Γ) active optical phonons are representative, that also is comparable to the given data received by x-ray diffraction method at the previous stage of researches and testifies the deficiency of structure, i.e. about formation of vacancies in a crystal lattice.

It is important to notice, that presence of LA (X) longitudinal acoustic phonons in AlGaAs films received both by a standard technique and by low temperature technology cannot be explained from the point of view of the classical theory of Raman dispersion from a plane (100). Their emergence in the Raman spectrum can be explained by occurrence of structural disorder which appears at replacement of gallium atoms in metal sublattice by atoms of aluminum, especially in near-surface layers as a result of arsenic reverse diffusion [10].

For more information about influence of carbon acceptors on structure defects formation Raman dispersion spectra have been received in the range of 1000—1600 cm^{-1} . Results of these researches are resulted on inserts of figures 1, *a* — 1, *d*. Points designate experimental data, and a continuous line — the simulated average spectrum. As it is seen from graphs, only EM1555 and EM1585 low temperature samples in the range of 1000—1600 contain oscillatory modes. Frequencies of additional active fluctuations are resulted in Table 2. Occurrence of a mode with frequency $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, attending in low temperature samples spectra, can be explained by occurrence in AlGaAs films of nanocrystalline graphite phase [11—13] arising most likely in places of defects of a crystal lattice. Concerning homoepitaxial low temperature heterostructures, following from the experiment, additional

Table 2. Raman scattering active mode frequencies for AlGaAs/GaAs(100)

Sample	GaAs $\omega_{\text{LO(T)}}$, cm^{-1}	AlAs $\omega_{\text{LO(T)}}$, cm^{-1}	$\omega_{\text{LA(L)}}$, cm^{-1}	ω_p , cm^{-1}	Addition modes, cm^{-1}
EM1017	267	380	195	—	—
EM1540	293	—	—	480	—
EM1555	250	351	192	500	1355
EM1585	253,5	348,5	192,5	500	1355

Table 3. Photoluminescence emission energy for heterostructures AlGaAs/GaAs(100)

Sample	GaAs, eV	AlGaAs, eV	Addition emission energy, eV			
EM1017	1.44	2.03	—	—	—	—
EM1540	1.43	—	—	—	—	—
EM1555	1.45	2.08	—	1.57	1.69	—
EM1585	1.44	2.05	1.38	1.55	1.68	2.31

active modes do not arise. That confirms X-Ray data analysis about structural quality of the sample. However it is necessary to note luminescence occurrence in high-frequency area for homoepitaxial the sample.

PHOTOLUMINESCENCE

Spectra of a photoluminescence from the samples investigated in this work, presented at figures 2, *a*—*2, d*, have been received at a room temperature in 500—1000 nm area.

Figure 2, *a* shows typical for system GaAs — AlAs spectrum of a photoluminescence of EM1017 sample which has been grown up using standard technology. Here there is a narrow emission line from AlGaAs solid solution and GaAs substrate that was not absorbed by epitaxial layer. Defined energy of emission peaks are resulted in Table 3.

Spectrum of low temperature homoepitaxial GaAs/GaAs (100) structures (sample EM1540), as one would expect, contains one sharp peak with energy ~ 1.43 eV, being the sum of emissions from a substrate and epitaxial layer (fig. 2, *b*).

And spectra of lowtemperature EM1555 and EM1585 samples (fig. 2, *c* — *2, d*) have difficult structure which represents two wide emission bands with a number of prominent features in a kind of arm. Decomposition to components of experimental spectra of a photoluminescence lowtemperature EM1555 and EM1585 samples were performed with use of a program complex “New profile 34”. During decomposition it was considered that substrates GaAs (fig. 2, *c* — *2 see*,

d) has to be preliminary simulated and excluded from an overall picture of emission spectra of a photoluminescence. During the modeling process position and semiwidth of experimental peaks were considered.

As it follows from calculated data, the spectrum of $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}/\text{GaAs}$ (100) (sample EM1555) low-temperature heterostructures consists of emissions from AlGaAs solid solution and GaAs substrate, corresponding to transitions a zone-to-zone, and also two peaks shifted concerning emissions of a substrate in high-energy area. Results of modeling are presented in Table 3.

As for $\text{Al}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}/\text{GaAs}$ (100) heterostructure decomposition of a spectrum of this sample on components has shown, that besides the emission peaks which are responsible for band-to-band transitions in $\text{Al}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}$ solid solution and GaAs substrate, there are the additional bands shifted to high-energy area concerning emission of a solid solution and a substrate, and also one more peak displaced in the low-energy area concerning emission of GaAs.

It is known, that carbon acceptor recombination bands in spectra of a photoluminescence for GaAs and solid solutions AlGaAs are displaced concerning the basic emission bands in the low-energy side [11, 14, 15]. Such result is observed distinctly only in a spectrum for sample EM1585 where is present displaced rather GaAs peak which, most likely, can appear under condition of occurrence of an impurity from epitaxial layer diffusion. As for emission bands from a solid solution

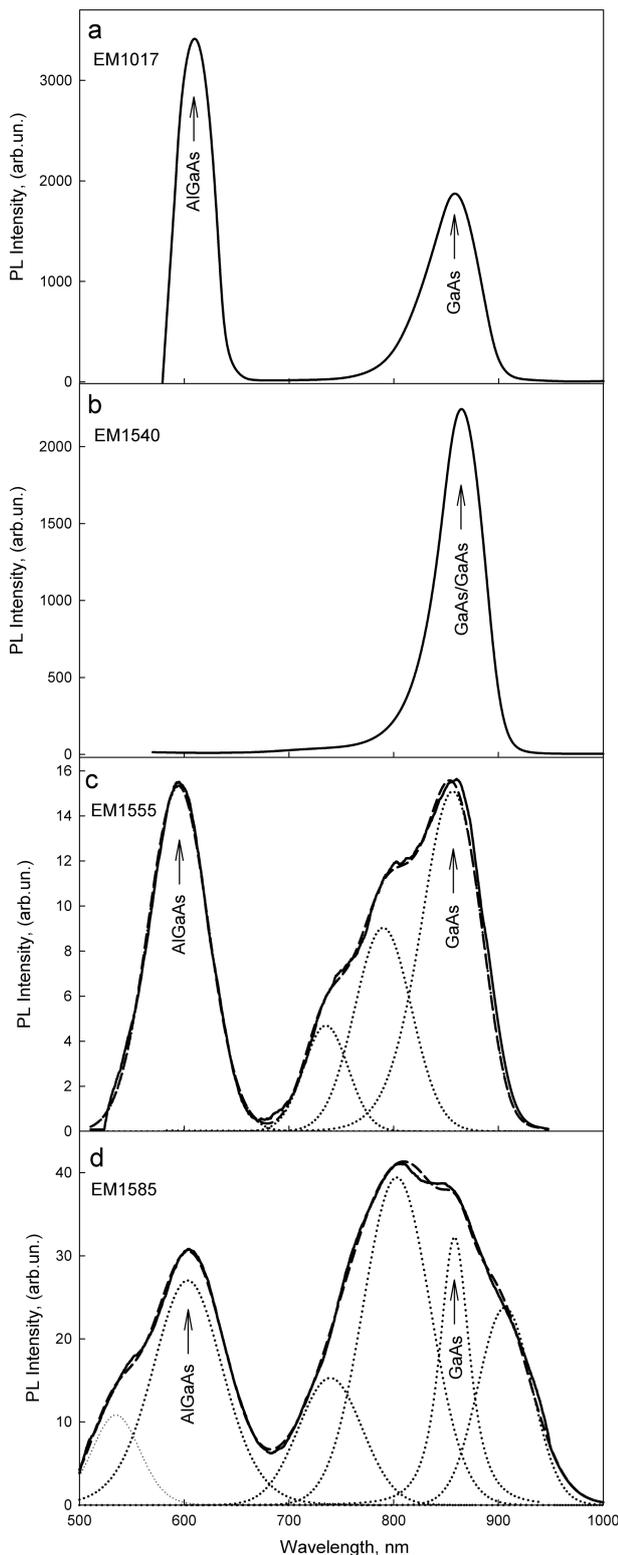


Fig. 2. Experimental and calculation photoluminescence spectra for heterostructures AlGaAs/GaAs(100): *a* — sample EM1017; *b* — sample EM1540; *c* — sample EM1555; *d* — sample EM1585.

for both lowtemperature samples these peaks have considerably greater halfwidth, in comparison with halfwidth of peak of a photoluminescence of AlGaAs solid solution from standard EM1017 heterostructure. This fact can testify the occurrence of acceptor recombination bands slightly displaced relatively a zone-to-zone emission at low concentration of acceptors.

At the same time, on the assumption of experimental and calculated results, in spectra of low temperature EM1555 and EM1585 heterostructures there are two identical emission peaks at intervals 1.55—1.57 eV and 1.68—1.69 eV (see Table 3) which energy maximum grows with rise of concentration of aluminum atoms. Besides, spectrum of a photoluminescence of EM1585 heterostructure encloses one more emission peak with energy 2.31 eV.

Occurrence of the additional emission bands displaced to high-energy area in photoluminescence spectra of low temperature heterostructures is caused in our opinion by formation of carbon nanoclusters, concentrating on defects of a crystal lattice that has been confirmed by a method of Raman spectroscopy.

However it is necessary to notice, that if occurrence of additional high-energy emission near the basic band of low temperature AlGaAs solid solution and connected with carbon nanoclusters is proved by growth of subtraction solid solution, which in itself is defective already, occurrence of similar emission bands near to a luminescence of GaAs substrate at first sight can seem to be unreasonable. More to this, nothing similar was not observed in a spectrum of homoepitaxial low temperature heterostructures. But if to consider, that the crystal lattice parameter of low temperature solid solution is much less than parameter of monocrystal GaAs, used as a substrate, as a result of the occurrence of internal stresses in GaAs near-surface layer carbon diffusion at the initial stage of growth towards a substrate enriches it with carbon which can be accumulated on defects.

CONCLUSIONS

1. By methods of Raman dispersion and Photoluminescence spectroscopy it was shown that gained during the investigation experimental and calculated data correlate with results of the structural and optical researches performed in our previous work [5].

2. Proceeding from results of Raman spectroscopy it is shown that at high concentration of a carbon acceptor atoms concentrate on defects of a crystal lattice of AlGaAs solid solution with formation of carbon nanoclusters.

3. At photoluminescence spectra low temperature epitaxial heterostructures besides band-to-band and

acceptor recombination spectra there are emissive maxima shifted in high-energy area concerning solid solution and a substrate which occurrence is presumably connected with formation of carbon nanoclusters.

ACKNOWLEDGEMENTS

The scientific research is performed with support of the Russian Fund of Basic researches.

REFERENCE

1. *Timo G., Flores C., and Campesato R.* Crystal Research and Technology. 2005. V. 40. № 10—11. P. 1039—1042.
2. *Boitsov A. V., Bert N. A., Chaldyshev V. V., Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A. and Semyagin B. R.* Semiconductors. 2009. V. 43. № 2. P. 266—268.
3. *Markowitz Paul D., Zach Michael P., Gibbons Patrick C., Penner R. M., and Buhro William E.* J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 19. P. 4502—4511.
4. *Fleischer S., Beling C. D., and Fung S.* Journal of Applied Physics. 1997. V. 81, № 1. P. 190—198.
5. *Seredin P.V. et al.* “Structures and optical properties low temperature heterostructures $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ on

the basic of subtraction solid solutions”. Accept to publication in “Semiconductors”.

6. *Goldberg Yu. A.* Handbook Series on Semiconductor Parameters, Ed. by Levinshstein M., Rumyantsev S., and Shur M. (World Sci., London, 1999). Vol. 2. P. 1.
7. *Gaber A., Zillgen H., Ehrhart P., Partyka P. and Averbach R. S.* Appl. Phys. 1997. V. 82, P. 5348.
8. *Hayes W. and Loudon R.* Scattering of Light by Crystals, John Wiley & Sons, New York. 1978.
9. *Bulbul M., Farran G.D. and Smith S.R.P.* Eur. Phys. J. B. 2006. V. 24. № 3. P. 6.
10. *Jusserand B. and Sapriel J.* Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 7194.
11. *Moonsuk Seon.* Raman studies of heavily carbon doped GaAs. Dissertation. Texas Tech University. 1999.
12. *Moll A.J., Haller E.E., Agedll J. W. and Walukiewicz W.* Appl Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 1145.
13. *Wagner J., Newman R. C., Davidson B. R., Westwater S. P., BuUough T. J., Joyce T. B., Latham C. D., Jones R., and Oberg S.* Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 74.
14. *Swaminathan V., Zilko J. L., Tsang W. T. and Wagner W. R. J.* Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 5163.
15. *Wang H., Ng Geok Ing, Zheng H. and Zhang P. J.* Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 11.

Середин Павел Владимирович — к.ф.-м.н., с.н.с. кафедры ФТТ и НС, Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Глотов Антон Валерьевич — аспирант кафедры ФТТ и НС, Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

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

Арсентьев Иван Никитич — профессор, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Винокуров Дмитрий Александрович — с.н.с., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Станкевич Алексей Леонидович — н.с., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Тарасов Илья Сергеевич — профессор, зав. лабораторией, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Журбина Ирина Александровна — аспирант, Московский государственный университет им. Ломоносова; e-mail: zhurbina@vega.phys.msu.ru

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

Glotov Anton V. — the post graduate student, Solid state physic and nanostructures Department, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — professor, chief of Solid state physic and nanostructures Department, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Arsentyev Ivan N. — the professor, Ioffe Physical and Technical Institute, Saint-Petersburg; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Vinokurov Dmitry A. — the senior staff scientist, Ioffe Physical and Technical Institute, Saint-Petersburg; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Stankevich Alexey L. — the scientist, Ioffe Physical and Technical Institute, Saint-Petersburg; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Tarasov Iliya S. — the professor, chief of laboratory, Ioffe Physical and Technical Institute, Saint-Petersburg; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Zhurbina Irina A. — the post graduate student, Moscow State University; e-mail: zhurbina@vega.phys.msu.ru

КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2009 Е. В. Алексахина¹, С. В. Мищенко¹, Н. В. Соцкая², А. Г. Ткачев¹,
В. И. Вигдорович¹, О. В. Долгих²

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

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

Поступила в редакцию: 14.04.2009 г.

Аннотация. Изучено влияние смеси концентрированных серной и азотной кислот на растворение аморфного углерода, сопутствующего многослойным углеродным нанотрубкам, полученным каталитическим пиролизом пропан-бутановой смеси. Оценено влияние объемного соотношения кислот, температуры активирующей композиции и продолжительности эксперимента.

Ключевые слова: смесь кислот, азотная кислота, серная кислота, многослойные углеродные нанотрубки, активация, аморфный углерод, температура, соотношение объемов.

ВВЕДЕНИЕ

Технические углеродные материалы широко применяются в современной технике [1, 2]. Вместе с тем, их химическая природа, особенно структура и свойства поверхности, чрезвычайно сложны и мало изучены [3]. Остановимся на них, т.к. именно они определяют многие физико-химические свойства технического углерода (ТУ) и несомненно важны для понимания процессов, протекающих на нанотрубчатых материалах и с их участием (нанотрубки, нановолокна).

Согласно поверхностно-функциональному подходу, основанному на идеях австралийских ученых Гаргена и Вейса [3], на поверхности агрегатов технического углерода существуют функциональные группы (ФГ) классических органических соединений, включающие, как правило, кислород и водород. Иной, объемно-химический, подход предполагает отказ от попыток установления природы ФГ и исходит из рассмотрения распределения гетероатомов (О, Н, S) по объему углеродных фаз. Вместе с тем, независимо от того или иного подхода наличие гетероатомов существенно влияет на свойства углеродных материалов и усложняет методы изучения процессов с их участием.

Синтез и исследование технологической применимости наноструктурированных углеродных материалов [4—6], в том числе получаемых в значительных количествах каталитическим пиролизом газообразных алканов (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) углеродных нанотрубок (УНТ), поставили целый ряд новых за-

дач помимо указанных в случае использования ТУ. Дело в том, что получаемые УНТ необходимо активировать, освобождая от крышек [5, 6], удаляя образующийся одновременно с ними, на них и в них аморфный углерод и продукты распада металлических катализаторов. Существующие методы связаны, в том числе, и с высокотемпературной обработкой УНТ в высокоокислительных средах, прежде всего в концентрированных растворах HNO_3 и ее смесей с H_2SO_4 [5]. Одновременно происходит функционализация УНТ, когда помимо их раскрытия протекает поверхностное присоединение функциональных групп. О наличии таких групп предлагается судить по данным ИК-спектроскопии, однако указанные методы раскрытия и очистки лишь обозначены в литературе [5]. Реальные методики, ведущие к преимущественному растворению крышек УНТ и аморфного углерода, отсутствуют. Недавно опубликованный метод щелочной высокотемпературной обработки МУНТ [7] направлен на повышение их удельной поверхности, но, видимо, не ведет к функционализации УНТ.

Отметим, что область исследований, связанная с получением, изучением их физико-химических свойств и использованием МУНТ, является одним из важнейших направлений наноматериаловедения и нанотехнологии. Существует целый ряд обстоятельств, стимулирующих подобные исследования. К ним, в частности, следует отнести фундаментальный аспект, определяемый особенностями и условиями проявления наноразмерных эффектов, без

наличия которых наноструктурированные материалы не представляют серьезной ценности. Это в полной мере относится и к УНТ в виде одно-, двух- и многослойных образований. Кроме того, углеродные нанотрубки представляют собой идеальные аккумуляторы водорода, способные адсорбировать его внешней, внутренней и межслоевыми поверхностями, абсорбировать его объемом, существенно превышающим таковой для фуллеренов и гидрофуллеренов.

Однако имеется достаточно много объективных трудностей, препятствующих эффективному использованию МУНТ. В их числе, например, самопроизвольное появление гетероатомов кислорода и водорода в составе поверхностных функциональных образований ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др.), существенно изменяющих их адсорбционную способность. Решение вопросов их удаления в случае негативного влияния и, напротив, практического использования, по существу, пока исследователями в должном объеме не рассматривается. Существенную сложность представляет решение задачи эффективного удаления аморфного углерода, появление которого наблюдается при каталитических процессах синтеза УНТ из углеводородов и других соединений углерода. Важной задачей является раскрытие подобных аллотропных соединений углерода, т. е. поиск условий, при которых крышки УНТ растворяются в первую очередь. Причем сложность заключается не только в организации самого процесса, но и в разработке методов оценки уровня его эффективности.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение эффективности действия смеси азотной и серной кислот на МУНТ, полученные каталитическим пиролизом пропан-бутановой смеси на Ni/Mg катализаторе, в том числе оценка влияния состава смеси кислот, температуры и продолжительности обработки наноуглеродных образований.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы наноматериалы — одномерные наномасштабные нитевидные образования [7] нанокристаллического графита в форме фронтальных структур микрометровых размеров. Они представляют собой пакетированные МУНТ с преимущественно конической формой графеновых слоев. Получены исследованные материалы каталитическим пиролизом смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ на катализаторе дисперсностью 80...500 мкм на подложке толщиной 100...500 мкм. Атмос-

фера аргона, температура 600...650° С. Подробности методики приведены в [6].

Для активации МУНТ, удаления аморфного углерода и фрагментов катализатора использована смесь концентрированных серной и азотной кислот квалификации «х.ч.» в объемном соотношении от 100:1 до 3:1. Обработку проводили при температурах 70...155° С при продолжительности от 2-х до 6-ти часов. Для активации использовали навеску МУНТ 1—2 г (с точностью до 1 мг), объем активирующей смеси кислот 20...100 мл. В процессе экспериментов оценивали массу углеродного материала, переходящую в раствор. С этой целью смесь после активации многократно (5—6 раз) промывали дистиллированной водой с последующим отстаиванием и декантацией до $\text{pH} = 3...4$. Затем нейтрализовали раствором аммиака до $\text{pH} = 7$, фильтровали (на вакуумфильтре) и сушили при температуре $110 \pm 1^\circ \text{C}$ до постоянной массы. Из разности масс МУНТ до и после опыта оценивали количество растворившегося продукта. Оставшийся продукт исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с определением массовой и атомной (%) концентраций углерода, кислорода и серы (эталон: С — CaCO_3 , О — Qtz, S — FeS_2). Дополнительно получали рентгенограммы активированных образцов на установке ДРОН-3, CuK_α -излучение (35 kV, 20 mA).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 в качестве примера представлена SEM-фотография образца, активированного при 106° С в течение 2 ч в растворе с объемным соот-

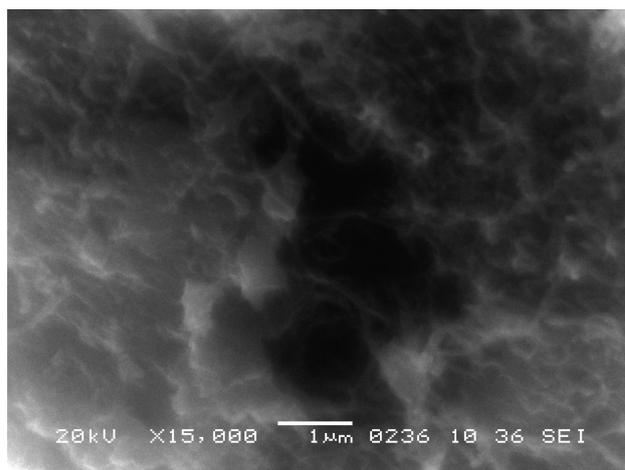


Рис. 1. Фотография активированного образца, полученная методом сканирующей электронной микроскопии. $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3$, температура активации 106° С, время активации — 2 ч.

Таблица 1. Влияние условий активации на массовую долю углерода (ω), перешедшего в раствор из исходной пробы (2 г)

№ п/п	Соотношение $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ по объему	Температура обработки, °С	Продолжительность обработки (активации), ч	Объем активирующей смеси кислот, мл	ω , масс. %
1	1 : 3	106	2	20	15,6
2	1 : 3	106	4	20	19,1
3	1 : 3	106	2	40	27,4
4	1 : 3	106	4	40	44,3
5	1 : 3	106	2	30*	38,3
6	1 : 3	106	4	40*	84,6
7	1 : 3	106	2	50*	63,7
8	1 : 3	106	2	100*	70,7
9	1 : 3	90	2	40	24,8
10	1 : 3	70	2	40	9,3
11	1 : 10	106	2	20	25,6
12	1 : 10	106	4	20	19,7
13	1 : 20	106	2	40	8,54
14	1 : 30	106	2	30*	11,4
15	1 : 50	106	2	50	11,2

* масса исходного образца 1 г

ношением $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ 1 : 3. Отчетливо видно сетчатые переплетения нанотрубок в виде белой паутины. Количество растворившегося аморфного углерода при исходной массе образца — 2 г, составило 0,31 г и 15,5 %. Элементный состав оставшейся кристаллической фазы следующий (ат. %): С — 86,37; О — 12,92; S — 0,71. Можно полагать, что сера образуется в результате восстановления серной кислоты углеродом, выступающим в каче-

стве восстановителя. Во всех параллельных экспериментах с использованием сканирующей электронной микроскопии нанотрубки представлены, как правило, в виде сетчатого переплетения. Доля растворенного аморфного углерода часто близка к 15 масс. %. Однако в оставшейся кристаллической фазе отсутствует сера. Атомная доля углерода и кислорода в образцах чаще всего составляет ~ 95 и ~ 5 % соответственно.

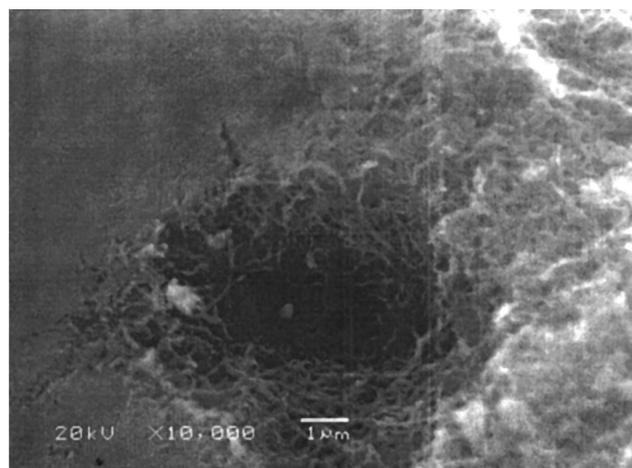


Рис. 2. Фотография активированного образца, полученная методом сканирующей электронной микроскопии. Фракция МУНТ 0,071—0,064 мм. $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3$, температура активации 106° С, продолжительность — 2 ч.

SEM-изображение МУНТ фракции 0,071—0,064 мм, полученной просеиванием исходного заводского образца через систему сит, и последующей активации показано на рис. 2. Углеродные нанотрубки диаметром 25—50 нм находятся в виде очень плотной ваты. При этом, несмотря на двухчасовую обработку составом на основе азотной и серной кислот в объемном соотношении 1:10 (106° С), массовая доля аморфного углерода составляет указанного выше порядка. При подобной двухчасовой обработке этой фракции и последующем ее повышении до 155° С (2 ч) содержание МУНТ в образце значительно уменьшилось. Очевидно, с ростом температуры кислотной обработки существенно увеличивается скорость растворения углеродных нанотрубок.

В табл. 1 приведены обобщенные данные по доле углерода, в том числе и аморфного, переходя-

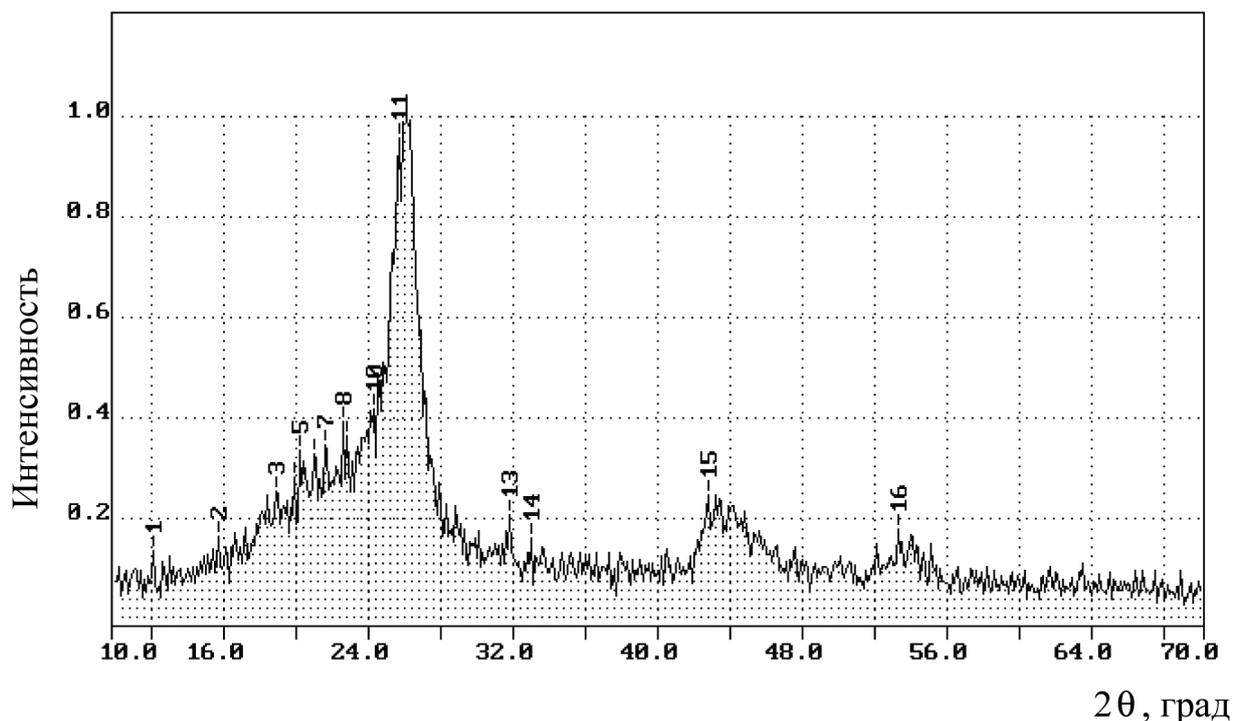


Рис. 3. Рентгенограмма активированного образца МУНТ. $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3$, температура активации 106°C , время опыта — 2 ч, исходная масса навески — 2 г, объем смеси кислот — 20 мл.

щего в раствор в результате кислотной активации. Рассмотрено влияние температуры, продолжительности процесса, объем активирующего раствора и объемного соотношения концентрированных HNO_3 (63 масс. %) и H_2SO_4 (94 масс. % кислоты). Данные таблицы совместно с результатами сканирующей электронной микроскопии показывают, что с ростом концентрации серной кислоты в активирующей смеси при прочих постоянных условиях уменьшается массовая доля перешедшего в раствор углерода. Обратный эффект оказывают продолжительность активации и рост объема взятой на активацию кислотной смеси, приходящейся на единицу суммарной массы пробы МУНТ и аморфного углерода.

Снижение температуры активации до 70°C уменьшает долю растворенного углерода. При 90°C подобный эффект незначителен. Более того, при возрастании объема активирующей смеси (АС) и постоянстве массы пробы скорость растворения МУНТ превосходит таковую для аморфного углерода (табл. 1). С этих позиций объем АС должен быть минимален, а температуру активации целесообразно снизить до 90°C . То же касается и относительного объема азотной кислоты в АС (1 : 30...1 : 50). При этом нужно иметь ввиду, что начиная с соотношения 1 : 20 и 1 : 30 из смеси уда-

ляется не весь аморфный углерод и, возможно, крышки МУНТ. Иначе говоря, раскрытие трубок происходит не полностью.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили кристаллическую природу нанотрубок, активированных в азотносерноокислотной среде. В качестве примера на рис. 3 приведена рентгенограмма образца, полученного после кислотной активации при 106°C и соотношении $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3$ (продолжительность процесса кислотной обработки — 2 ч, исходная масса навески 2 г, объем смеси кислот 20 мл). Соответствующие межплоскостные расстояния и относительные их интенсивности приведены в табл. 2. Результаты рентгенофазового анализа МУНТ, активированных при иных температурах, продолжительности эксперимента и соотношении объемов кислот приводят к тем же результатам. Следовательно, параметры их кристаллической решетки не зависят от условий активации.

Таким образом, оптимальными условиями для активации углеродных нанотрубок являются следующие: температура 90 — 106°C при объемном соотношении концентрированных азотной и серной кислот 1 : 3... 1 : 30. Активированные в этих условиях нанотрубки имеют кристаллическую природу.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового исследования продуктов активации МУНТ

№ пика	2θ	Относительная площадь пика	Межплоскостное расстояние	Относительная интенсивность, %
1	12,10	1	7,31	8,4
2	15,69	2	5,64	9,5
3	18,80	18	4,70	18,9
4	19,86	10	4,46	22,1
5	20,30	14	4,40	27,4
6	20,98	13	4,23	26,3
7	21,63	14	4,11	28,4
8	22,70	20	3,93	32,6
9	22,70	28	3,90	30,5
10	24,40	50	3,66	35,8
11	25,78	119	3,47	91,6
12	26,13	132	3,41	100
13	31,00	3	2,81	13,7
14	32,97	1	2,71	9,5
15	42,90	20	2,11	17,9
16	53,37	4	1,72	11,6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. Киев: Изд-во «Наукова думка», 1974. 159 с.
 2. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во «Александр Рутман», 2002. 512 с.
 3. Шварцман А.С., Фиалков А.С. О химической природе технического углерода // Журн. прикл. химии. 1987. Т. LX. № 7. С. 1559—1563.

4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во КДУ, 2006. 336 с.
 5. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с.
 6. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
 7. Вигдорович В.И., Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Наноструктурированные материалы и технологии. Современное состояние, проблемы и перспективы // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2007. Т. 13. № 4. Рубрика 02. Препринт 22. 40 с.

Алексашина Е.В. — аспирант Тамбовского государственного технического университета

Aleksashina E.V. — the post graduate student, Tambov State Technical University

Мищенко С.В. — д.т.н., профессор, ректор Тамбовского государственного технического университета

Mischenko S.V. — the doctor of technical sciences, professor, rector of Tambov State Technical University

Соцкая Н.В. — к.х.н., доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета

Sotskaya N.V. — docent of physical chemistry Department, Voronezh State University

Ткачев А.Г. — д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Техника и технология машиностроительных производств» Тамбовского государственного технического университета

Tkachyov A.G. — the doctor of technical sciences, professor, chief of Department “Technics and technology of machine — building industry”, Tambov State Technical University

Вигдорович В.И. — д.х.н., профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета

Vigdorovich V.I. — the doctor of chemical sciences, professor of Department “Chemistry”, Tambov State Technical University

Долгих О.В. — к. х. н., ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета

Dolgiyh O.V. — the candidate of chemical sciences, assistant of Physical Chemistry Department, Voronezh State University

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ РАЗЛИЧНОГО АНИОННОГО СОСТАВА

© 2009 Т. А. Борисенкова, С. А. Калужина

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

Поступила в редакцию: 24.02.2009 г.

Аннотация. Получены сравнительные данные об анодном поведении алюминия в серии электролитов ($\text{pH} = 5,3\text{—}6,3$) различной концентрации, отличающихся анионным составом (Na_2SO_4 , KNO_3 , NaCl). Установлена аналогия в анодном поведении алюминия в средах с добавками SO_4^{2-} и NO_3^- -ионов, где металл находится в пассивном состоянии. Доказано агрессивное действие ионов Cl^- по отношению к алюминию, которое вызывает локальную активацию металла. Полученные результаты интерпретированы на основе теорий конкурентной адсорбции и нуклеофильного замещения.

Ключевые слова: алюминий, нейтральные электролиты, локальная активация.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и его сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности, однако основные проблемы их использования возникают из-за межкристаллитного и питтинго-язвенного разрушения конструкций [1]. Вопрос о роли природы агрессивных анионов в этих процессах привлекает внимание исследователей из-за сложности его решения, обусловленного необходимостью учета влияния природы анионов раствора на состав поверхностных пленок на алюминии и механизмы разрушения последних, которые изучены недостаточно. Это и предопределило постановку настоящего исследования, целью которого явилось изучение закономерностей анодного поведения алюминия в нейтральных средах ($\text{pH} = 5,3\text{—}6,3$) с различным содержанием Na_2SO_4 , KNO_3 или NaCl .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служил стационарный электрод из алюминия (99,99 %). В качестве электролитов были использованы растворы Na_2SO_4 ($0,7 \cdot 10^{-1}\text{—}0,7 \cdot 10^{-4}$ М), KNO_3 ($1,0 \cdot 10^{-1}\text{—}1,0 \cdot 10^{-4}$ М), NaCl ($1,7 \cdot 10^{-1}\text{—}1,7 \cdot 10^{-4}$ М), которые готовили из реактивов марки «ч.д.а.» и «х.ч.» на дистиллированной воде. Контроль pH рабочей среды каждого опыта, осуществлявшийся на приборе pH -метр N 5123, показал незначительное изменение кислотности (в пределах значений $\text{pH} = 5,3\text{—}6,3$). Эк-

перименты проводили в трехэлектродной электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при свободном доступе воздуха. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ($E = +0,20$ В). Все значения потенциалов в работе пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода (НВЭ).

Перед каждым опытом поверхность алюминия подвергали механической обработке (рабочий электрод шлифовали на наждачной бумаге с уменьшающимся радиусом зерна, а затем полировали на фильтровальной бумаге) и промывке в дистиллированной воде.

Для установления закономерностей анодного поведения алюминия в изученных растворах различного анионного состава использовали потенциодинамический и хроноамперометрический методы, совмещенные с микроскопическим контролем поверхности электрода. Электрохимические эксперименты осуществляли при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$ на потенциостате П-5827 М. После погружения электрода в рабочий электролит и выдержки его в последнем до потенциала коррозии, снимали анодную поляризационную кривую (АПК) со скоростью развертки потенциала $v_p = 3$ мВ/с, последовательно смещая потенциал электрода в область положительных значений. При получении хроноамперограмм (ХАГ) первичную обработку электрода проводили по описанной выше методике, после чего образец поляризовали анодно при различных значениях по-

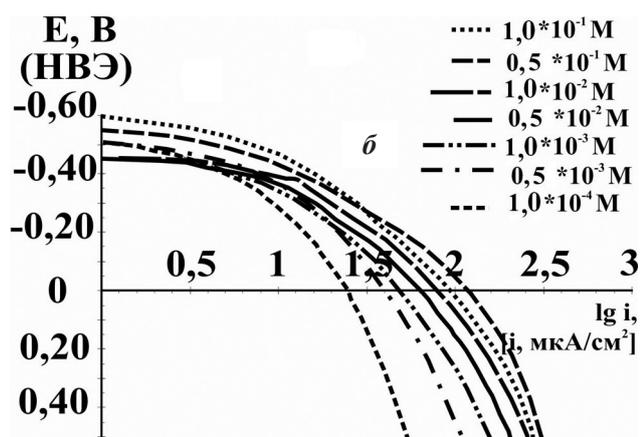
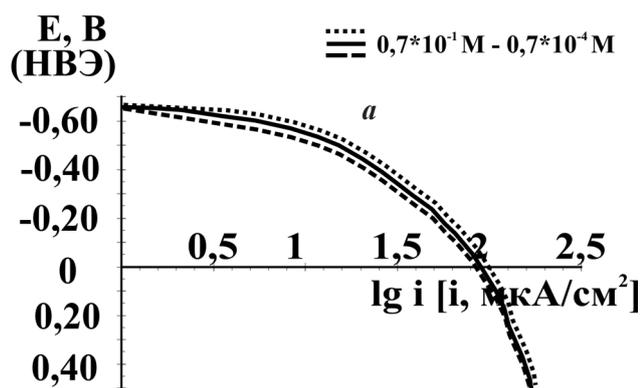


Рис. 1. АПК алюминия в растворах $0,7 \cdot 10^{-1}$ — $0,7 \cdot 10^{-4}$ М Na_2SO_4 (а) и $1,0 \cdot 10^{-1}$ — $1,0 \cdot 10^{-4}$ М KNO_3 (б) ($v_p = 3$ мВ/с, $t = 20^\circ \text{C}$).

тенциалов вблизи потенциала локальной активации ($E_{\text{ЛА}}$) (который отвечает потенциалу образования первых метастабильных питтингов) и регистрировали изменение тока (I) во времени. Вид полученных зависимостей $I = f(\tau)$ является критерием состояния поверхности электрода.

Электрохимические исследования были дополнены визуальным контролем состояния поверхности рабочего электрода до и после каждого эксперимента (анодной поляризации или хроноамперметрических измерений) на микроскопах МБС-2 (при увеличении $\times 7$) и МИМ-7 (при увеличении $\times 500$). По топографии поверхности определяли степень поражения металла в исследуемых растворах. Контроль поверхности рабочего электрода, качественный и количественный химический анализ продуктов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL 6380LV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [2], что алюминий в нейтральных водных растворах находится в пассивном состоянии.

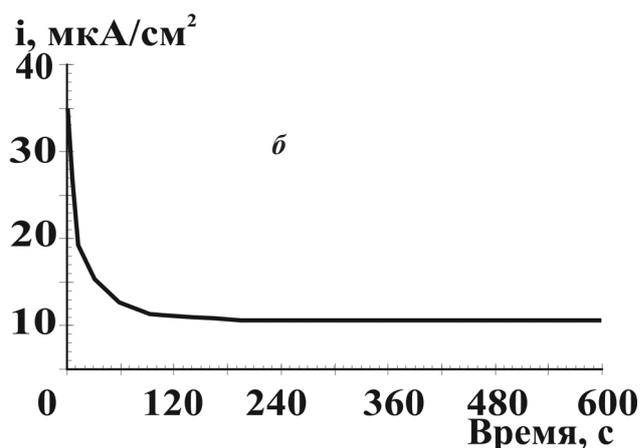
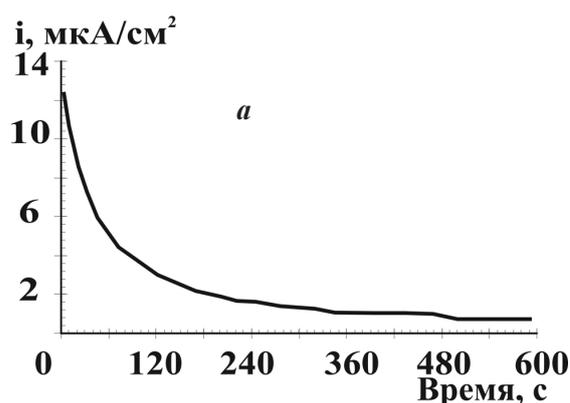


Рис. 2. Хроноамперограмма алюминия в $0,7 \cdot 10^{-1}$ М растворе Na_2SO_4 (при $E = -0,50$ В) (а) и $1,0 \cdot 10^{-1}$ М растворе KNO_3 (при $E = -0,5$ В) (б).

Экспериментальные данные в системах с добавками SO_4^{2-} и NO_3^- -ионов подтвердили справедливость этого заключения. АПК алюминия (снятые от потенциала коррозии) в сульфатных и нитратных средах имеют аналогичную форму (рис. 1). Вместе с тем в растворах Na_2SO_4 вид анодной поляризационной кривой, скорость анодного процесса при фиксированном потенциале и потенциал свободной коррозии алюминия ($E_{\text{кор}} = -0,65$ В) не зависят от концентрации сульфат-ионов. Иной эффект наблюдается в растворах KNO_3 разной концентрации, где скорость анодного процесса и форма АПК сохраняют индифферентность к содержанию нитрат-ионов, а $E_{\text{кор}}$ разблагораживается с ростом концентрации последних от $-0,46$ до $-0,57$ В.

Результаты хроноамперметрических исследований (в виде характерных кривых спада (рис. 2)) также свидетельствуют о том, что Al в нейтральных растворах, содержащих SO_4^{2-} и NO_3^- -ионы, находится в устойчивом пассивном состоянии. Этот факт подтверждается и данными СЭМ. Согласно последним (рис. 3) даже в наиболее концентрированных растворах Na_2SO_4 и KNO_3 элементы S и N

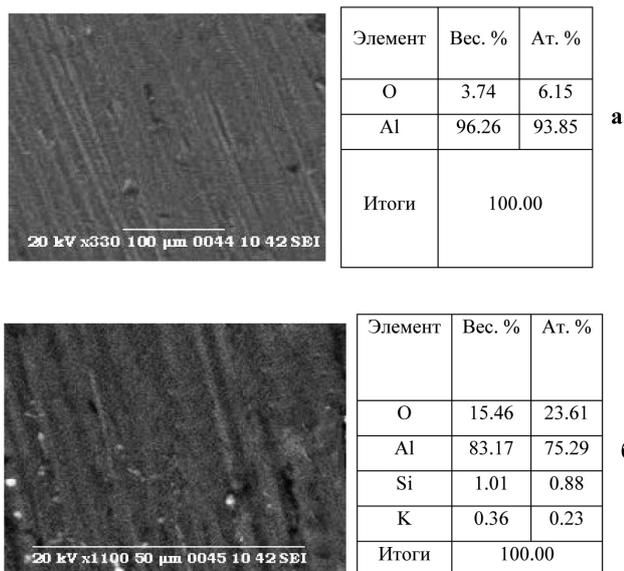
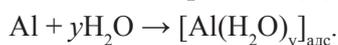


Рис. 3. Микрофотография СЭМ поверхности алюминия после АПК и количественное содержание элементов, присутствующих на поверхности алюминия в $0,7 \cdot 10^{-1}$ М растворе Na_2SO_4 (увеличение $\times 330$) (а) и в $1,0 \cdot 10^{-1}$ М растворе KNO_3 (увеличение $\times 1100$) (б).

не были обнаружены в пленке на поверхности алюминия. Отсюда следует, что пассивирующий слой, вследствие высокого химического сродства алюминия к кислороду, образуется при взаимодействии металла с водой по реакции [3]:



При этом содержание элемента О на поверхности алюминия в растворе $1,0 \cdot 10^{-1}$ М KNO_3 превосходит таковое в растворе $0,7 \cdot 10^{-1}$ М Na_2SO_4 . Последнее позволяет заключить, что в нейтральных средах, содержащих NO_3^- -ионы, на алюминии образуются более толстые пленки, чем в электролитах, содержащих SO_4^{2-} -ионы. Исходя из данных СЭМ и литературных источников [2, 4], можно предположить наличие на поверхности алюминия в растворах Na_2SO_4 и KNO_3 следующих соединений: Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Для интерпретации полученных результатов был использован принцип Пирсона «жестких и мягких кислот и оснований» (ЖМКО) с учетом специфического характера адсорбции многозарядных анионов на оксидах [5, 6]. Согласно принципу ЖМКО, «жесткие кислоты» предпочитают связываться с «жесткими основаниями», а «мягкие кислоты» — с «мягкими основаниями», в результате чего образуются устойчивые соединения. В рамках этой концепции Al^{3+} -ионы относятся к жестким кислотам [5]. Однако на поверхности алюминия в

нейтральных средах, как было показано выше, образуется защитная оксидно-гидроксидная пленка, и металл находится в пассивном состоянии. Вместе с тем в работе [6], где отмечен специфический характер взаимодействия многозарядных анионов на оксидах, приводятся данные, что адсорбция SO_4^{2-} -ионов на Al_2O_3 полностью отсутствует. Если учесть, что соединения, взаимодействующие с кислотами через атом серы, классифицируются Пирсоном как мягкие основания, очевидна корреляция между концепцией ЖМКО и фактической адсорбционной активностью оксидов. В настоящей работе эти литературные данные подтверждены результатами СЭМ: в пленке на поверхности алюминия атомы S не обнаружены (рис. 3). Элемент N, входящий в состав нитрат-иона, также не был зафиксирован в пленке указанным методом, что позволяет предположить аналогию в адсорбционной способности SO_4^{2-} и NO_3^- -ионов на Al_2O_3 .

Иные закономерности проявляет алюминий при анодной поляризации в растворах, содержащих хлорид-ионы, где металл подвергается локальной активации [2] с одновременным изменением общего вида АПК с ростом концентрации активаторов. При низких концентрациях последних — $C(\text{Cl}^-) < 8,5 \cdot 10^{-3}$ М процесс локальной активации сопровождается флуктуациями анодного тока, которые можно связать с периодическими переходами электрода из активного состояния в пассивное и обратно в результате образования и растворения пассивной пленки [7]. В диапазоне концентраций $C(\text{Cl}^-) = 8,5 \cdot 10^{-3}$ М — $1,7 \cdot 10^{-1}$ М при $E_{\text{ла}}$ анодный ток резко возрастает, и электрод становится практически неполяризуемым из-за повышения адсорбционной способности Cl^- -ионов. В отдельных активных зонах поверхности металла, где скорость

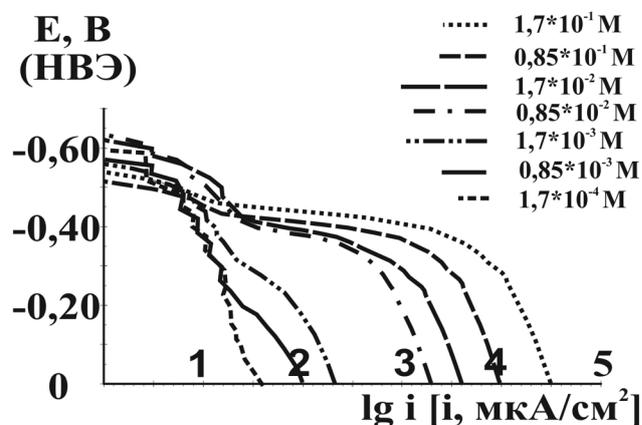


Рис. 4. АПК алюминия в растворах $1,7 \cdot 10^{-1}$ — $1,7 \cdot 10^{-4}$ М NaCl ($v_p = 3$ мВ/с, $t = 20^\circ \text{C}$).

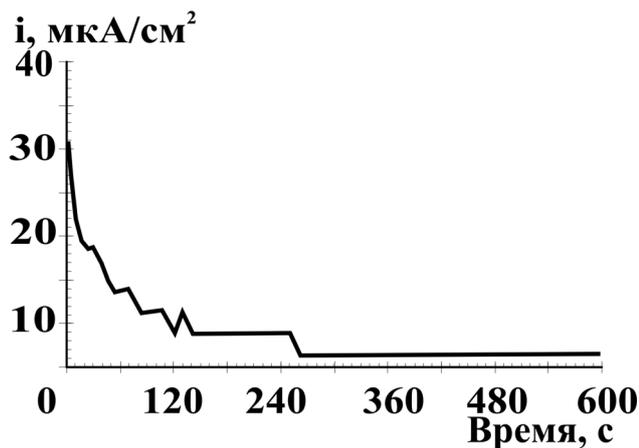


Рис. 5. Хроноамперограмма алюминия в $1,7 \cdot 10^{-1}$ М растворе NaCl (при $E = -0,50$ В).

его растворения значительно превышает среднюю скорость, рассчитанную на всю поверхность, адсорбция анионов Cl^- приводит к вытеснению молекул воды и активации металла. Перенос Cl^- -ионов к местам, где алюминий переходит в раствор, образуя катионы, должен еще больше повысить концентрацию Cl^- , а следовательно, поддерживать активное состояние в отдельных точках. Увеличение числа таких точек (язв, питтингов) приводит к росту силы тока при почти одинаковом потенциале [8]. По резкому увеличению анодного тока на АПК установлен потенциал питтингообразования ($E_{\text{по}}$), который не совпадает с $E_{\text{ЛД}}$, и обычно $E_{\text{по}} > E_{\text{ла}}$. $E_{\text{по}}$ также существенно зависит от концентрации хлорид-ионов и меняется от $-0,10$ В ($C(\text{Cl}^-) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М) до $-0,46$ В ($C(\text{Cl}^-) = 1,7 \cdot 10^{-1}$ М). При этом потенциал $E_{\text{ла}}$, определенный хроноамперометрически, зависит от концентрации хлорид-ионов и меняется от $-0,15$ В ($C(\text{Cl}^-) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М) до $-0,52$ В ($C(\text{Cl}^-) = 1,7 \cdot 10^{-1}$ М), а $E_{\text{кор}}$ меняется в пределах от $-0,52$ до $-0,64$ В в изученном интервале концентраций NaCl.

Во всем рассмотренном интервале концентраций NaCl наблюдалась питтинговая коррозия металла, зафиксированная по данным хроноамперометрических и микроскопических исследований. При этом результаты измерения СЭМ показали присутствие во всех спектрах элемента Cl, что подтверждает наличие на поверхности алюминия хлоридсодержащего соединения. Наименьшее количество элементов Cl, Na и O обнаружено на относительно гладкой поверхности алюминия (рис. 6), больше всего их в поверхностном соединении на рис. 7, состав которого с учетом содержания Cl и O, вероятно, отвечает $[\text{AlCl}_x(\text{H}_2\text{O})_y]_z$. Со-



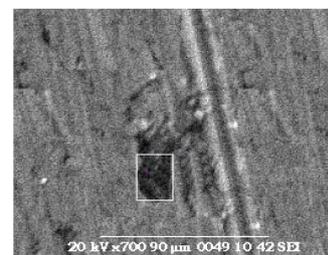
Элемент	Весовой %	Атомный %
O	10.64	16.74
Na	0.13	0.14
Al	88.41	82.45
Si	0.47	0.42
Cl	0.35	0.25
Итого	100.00	

Рис. 6. Микрофотография СЭМ поверхности алюминия после АПК и количественное содержание элементов, присутствующих на поверхности алюминия в $1,7 \cdot 10^{-1}$ М растворе NaCl (увеличение $\times 1000$) в выделенной области.



Элемент	Весовой %	Атомный %
O	47.47	61.59
Na	1.89	1.71
Al	38.06	29.28
Si	0.99	0.64
Cl	11.59	6.79
Итого	100.00	

Рис. 7. Микрофотография СЭМ поверхности алюминия после АПК и количественное содержание элементов, присутствующих на поверхности алюминия в $1,7 \cdot 10^{-1}$ М растворе NaCl (увеличение $\times 1000$) в выделенной области.



Элемент	Весовой %	Атомный %
O	25.48	36.72
Na	1.59	1.59
Al	64.19	54.86
Si	6.74	5.53
Cl	2.00	1.30
Итого	100.00	

Рис. 8. Микрофотография СЭМ поверхности алюминия после АПК и количественное содержание элементов, присутствующих на поверхности алюминия в $1,7 \cdot 10^{-1}$ М растворе NaCl (увеличение $\times 700$) в выделенной области.

держание Cl, Na и O в питтинге (рис. 8) занимает промежуточное положение.

Результаты исследования анодного поведения алюминия в растворах хлорида натрия были проанализированы на основе модели, представленной в работах Кузнецова Ю.И. [5, 6, 9], где отмечается, что адсорбция однозарядных ионов (например, F^- , Cl^-) на оксидах типа Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 и некоторых других имеет электростатический характер. Это согласуется с концепцией ЖМКО,

поскольку катионы указанных оксидов являются жесткими кислотами, а перечисленные анионы — жесткими основаниями. В соответствии с данной моделью, наблюдаемое на алюминии питтингообразование можно трактовать как реакцию нуклеофильного замещения лигандов поверхностного комплекса агрессивными анионами электролита. По данным кинетического анализа скорость анодного процесса растет при увеличении содержания раствора, причем $d \lg i / d \lg C = 1$ при $E = 0,00$ В. С учетом результатов СЭМ был предложен следующий механизм процесса:



согласно которому в ходе взаимодействия пассивного металла с агрессивными компонентами раствора образуются поверхностные адсорбированные комплексы, переходящие в дальнейшем в раствор. При рассмотренном нарушении пассивного слоя облегчается проникновение хлорид-ионов из приэлектродной зоны к поверхности металла, вызывающее питтингообразование. Таким образом, хлорид-ионы являются активаторами питтинговой коррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано анодное поведение алюминия в нейтральных средах различного анионного состава. Показано, что в водных средах с добавками SO_4^{2-} и NO_3^- -ионов алюминий находится в пассивном состоянии. Однако толщина образующихся пленок различна. При анодной поляризации алю-

миния в растворах, содержащих Cl^- -ионы, наблюдается локальная активация во всем интервале изученных концентраций, при этом $E_{\text{ла}}$ меняется от $-0,15$ до $-0,52$ В по мере увеличения $C(\text{Cl}^-)$ от $1,7 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-1}$ М. Полученные данные интерпретированы на основе теорий конкурентной адсорбции и нуклеофильного замещения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шрайер Л.Л. Коррозия. Справочник. М.: Металлургия, 1987. С. 74.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
3. Самарцев В.М., Зарцын И.Д., Караваева А.П., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 5. С. 760.
4. Герасимов В.В. Коррозия алюминия и его сплавов. М.: Металлургия, 1981. 115 с.
5. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 4. С. 341.
6. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3. С. 229.
7. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. С. 85.
8. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Поздняков А.П. Введение в теорию металлов. Тамбов: Изд-во Тамбов. ун-та, 2002. 311 с.
9. Кузнецов Ю.И. Валуев И.А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 3. С. 424.

Борисенкова Татьяна Анатольевна — магистрант первого года обучения химического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: 8-920-219-10-38; e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru

Калужина Светлана Анатольевна — д.х.н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 20-89-14; e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Borisenkova Tatyana A. — the master of the first year of training of Chemical Faculty, Voronezh State University; phone: 8-920-219-10-38; e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru

Kaluzhina Svetlana A. — the doctor of chemical sciences, the professor of physical chemistry Department, Voronezh State University; phone: (4732) 20-89-14; e-mail: kaluzhina@vmail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ТИПИЧНОГО ГЕРБИЦИДА

© 2009 М. Д. Веденяпина, Е. Д. Стрельцова, Д. В. Ф Гутьеррес, А. А. Веденяпин

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

Поступила в редакцию: 19.03.2009 г.

Аннотация. Проведено электрохимическое окисление 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D) на гладкой платине. По данным элементного анализа показано почти количественное убывание исследуемого гербицида в ходе его анодного окисления. Произведены оценки выхода по току и уровня энергозатрат для проведения глубокой деминерализации исходного субстрата. По данным УФ-спектроскопии показано, что в этих условиях минерализация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты протекает через образование промежуточных продуктов.

Ключевые слова: 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, электрохимическая деградация, гербицид.

ВВЕДЕНИЕ

Хлорпроизводные фенола используются во всем мире как дешевые гербициды в широких масштабах для подавления роста сорняков в сельском хозяйстве и в лесоводстве. Кроме того, такие соединения могут входить в состав загрязнителей сточных муниципальных и промышленных вод. Концентрация хлорфенолов в таких стоках может достигать более 20 мг/л [1—5]. Эти соединения довольно токсичны и рассматриваются как умеренные яды (II или III класс опасности по классификации ВОЗ). Из-за интенсивного использования хлорфенолов они оказываются главными загрязнителями водной окружающей среды и их концентрации могут достигать, например, в поверхностных водах 0,1—0,3 и 0,03—0,5 мг/л [4]. Для защиты качества питьевой воды и поверхностных вод, необходимо развитие эффективных средств очистки вод, загрязненных такими хлорорганическими соединениями. В литературе можно найти множество работ по исследованию деградации широкого ряда хлорорганических соединений под действием химических, физических, электрохимических методов и сочетанием их. Большое внимание уделяется применению методов непрямого электрохимического окисления хлорорганических соединений, которые при всей их эффективности требуют введения в обрабатываемую среду тех или иных химических реагентов. В настоящей работе было изучено полностью безреагентное прямое электрохимическое окисление 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D) на Pt-электроде с целью оценки

эффективности прямой электрохимической деградации этого типичного гербицида.

С этой целью было проведено окисление 2,4-D в слабокислом растворе (0.01 N H₂SO₄) на платиновом аноде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое окисление 2,4-D проводили в стеклянной двух электродной ячейке с разделением анодного и катодного пространства ионообменной мембраной. Анод и катод располагались параллельно друг другу на расстоянии 2 см. Анодом служила платиновая пластина размером 10 см². В качестве катода использовалась такая же Pt пластина. Концентрация 2,4-D составляла 370 мг·л⁻¹. Анализ растворов проводили при помощи УФ-спектроскопии. После проведения опыта раствор оттитровывали 0.1 N раствором NaOH до нейтральной реакции и подвергали лиофильной сушке. Сухой остаток анализировали химически и определяли общее содержание органического вещества в осадке и, соответственно, в обработанном растворе. Условия электролиза определяли на основании потенциодинамических кривых, снятых в трехэлектродной электрохимической ячейке с насыщенным хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения (0,245 В относительно нормального водородного электрода).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение электрохимического поведения раствора 2,4-D показало, что в области потенциалов 1,0—2,0 В анодный ток поляризации Pt электрода,

в сернокислом растворе 2,4-Д значительно выше, чем в растворе фона. Это указывает, что при этих потенциалах происходит анодное окисления органического субстрата. Величина плотности анодного тока на I, E -кривой при значении потенциала 2,0 В достигала 2 мА/см². При этой плотности тока и проводили окисление 2,4-Д в гальваностатическом режиме. Химический анализ лиофильного остатка показал, что общее содержание органических соединений (ОСО) в исследуемом растворе по мере окисления 2,4-Д непрерывно падает и через 24 часа окисления становится меньше 10 % от начального значения (рис. 1). При этом зависимость изменения концентрации во времени удовлетворительно описывается уравнением:

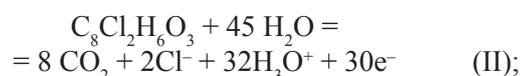
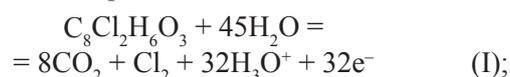
$$C_t = C_0 \exp(-kt) \quad k = 0,22 \text{ час}^{-1},$$

что характерно для реакций псевдо-первого порядка. Убывание концентрации исследуемого гербицида в ходе анодного окисления показывает, что происходит его минерализация с образованием неорганических соединений.

Процесс деградации сложных органических молекул обычно протекает в несколько стадий с образованием ароматических и алифатических промежуточных соединений. В данных условиях минерализация 2,4-Д также протекает через образование промежуточных продуктов. На рис. 2 приведены УФ-спектры исходного раствора 2,4-Д и раствора, подвергнутого анодному окислению и содержащему 50 % от начального количества гербицида. Видно, что спектр исходного раствора 2,4-Д содержит один максимум при 282 нм, а после

частичного окисления гербицида в УФ-спектре появляются дополнительные максимумы при 254 и 261 нм. При этом интенсивность поглощения при 282 нм не уменьшается, а даже несколько возрастает. Согласно литературным данным, первичными продуктами окисления гербицида могут быть различные хлорпроизводные фенола, поглощающие в изучаемом диапазоне УФ-излучения.

В зависимости от того, в каком виде при минерализации 2,4-Д выделяется хлор, входящий в его состав, можно написать два уравнения полной минерализации гербицида:



Протекание реакции по маршруту I должно приводить к образованию газообразного Cl₂ с затратой 32 F на окисление 1 моль вещества. Второй маршрут должен приводить к образованию Cl⁻ с затратой 30 F. Видно, что различия в энергозатратах для различных маршрутов реакции не столь существенны. Для дальнейших расчетов нами было принято, что маршруты (I) и (II) равновероятны, из-за чего на полную минерализацию 1 моль гербицида требуется количество электричества (Q), равное 31 F. Из данных рис. 1 и условий опыта для разного времени окисления для исследуемого процесса по формуле (1) были рассчитаны величины выхода реакции по току (P_t):

$$P_t = (m \cdot y_t \cdot n Q) / (M \cdot I \cdot t), \quad (1)$$

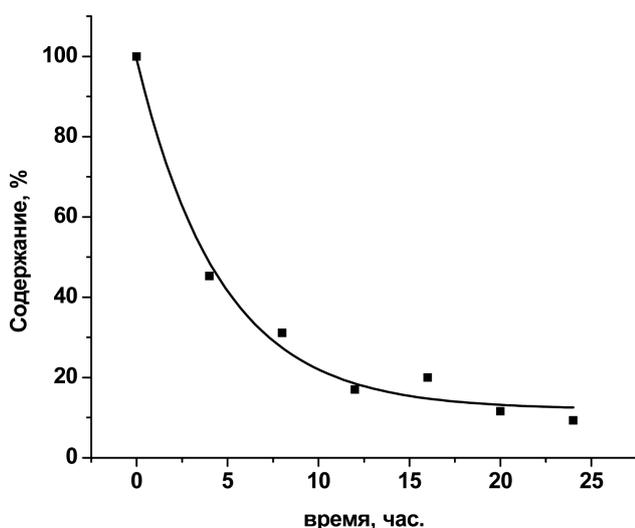


Рис. 1. Изменение относительного содержание органического вещества в лиофилизованном осадке по ходу окисления 2,4-Д.

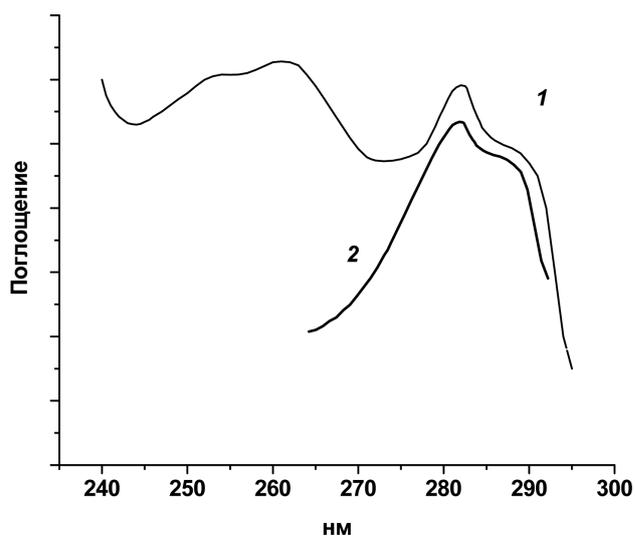


Рис. 2. УФ-спектры рабочего раствора до проведения электролиза (1) и после 4 часов электролиза (2).

Таблица. Изменение выхода по току по ходу электрокаталитической минерализации 2,4-Д

Время электролиза, час	4	8	12	16	24
Выход по току, %	100	65	48	33	25

где m — навеска 2,4-Д (г), y_t — степень конверсии вещества за время t , n — число электронов, участвующих в реакции, принимаемое нами равным 31, F — (число Фарадея), M — молекулярный вес 2,4-Д, I — ток, протекающий через ячейку (А), t — время электролиза (сек). Величина y_t рассчитывалась по данным химического анализа как отношение начального содержания органического вещества в окисляемом растворе к его содержанию на момент t . Рассчитанные таким образом значения выхода по току приведены в таблице. Видно, что выход по току вначале близок 100 %, но затем падает по ходу опыта. По формуле (2) было рассчитано количество электроэнергии, требующейся для очистки 1 м³ стоков, содержащих 370 мг 2,4-Д и очищенных на 90 % (W_{90} , кВт-час):

$$W_{90} = i_{90} \cdot i_{90} \cdot U, \quad (2)$$

где U — напряжение на ячейке, равное 9 В, i_v — объемная плотность тока и t_{90} — время достижения 90 % минерализации 2,4-Д, равное 12 часам. Расчеты по-

казали, что для 90%-ной очистки 1 м³ стоков требуется затратить 18,6 кВт-час электроэнергии. Затраты на очистку стоков можно уменьшить, снижая напряжение на ячейке пропорционально уменьшению содержанию в очищаемом стоке исходного 2,4-Д. Полученные данные по кинетике электроокисления 2,4-Д позволяют рассчитать энергозатраты на проведение реакции в аппаратах различных конструкций, в том числе и в проточных.

Таким образом, показана возможность использования электрокаталитической деградации для эффективной очистки сточных и почвенных вод от такого гербицида, как 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Julie Peller, Olaf Wiest, and Prashant V. Kamat. Hydroxyl Radical's Role in the Remediation of a Common Herbicide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D). *J. Phys. Chem. A*. 2004. Vol. 108. P. 10925—10933.
2. Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Johanna Walters Environmental Monitoring and Pest Management Department of Pesticide Regulation Sacramento, CA 95814—3510.
3. Hoar S.K., Blair A., Holmes F.F. [et all]. *Am. Med. Assoc.* 1986. Vol. 256. P. 1141.
4. Aaron J.J., Oturan M.A., *Turk. J. Chem.* 2001. Vol. 25. P. 509.
5. Pignatello J. *Environ. Sci. Technol.* 1992. Vol. 26. P. 944.

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

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

Гутьеррес Портила Джонни Вилард Фернандо — аспирант кафедры физической химии Российского Университета Дружбы Народов.

Веденяпин Альберт Александрович — д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: aav@ioc.ac.ru

Vedenyapina Marina D. — Doctor of Sciences (Chemistry), scientific worker, Institute of organic chemistry of N. D. Zelinsky of the Russian Academy of Sciences; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

Streltsova Elena D. — PhD (Chem.), scientific worker, Institute of organic chemistry of N. D. Zelinsky of the Russian Academy of Sciences

Gutierrez Portilla Johnny Vilard Fernando — the postgraduate student of Peoples Friendship University of Russian

Vedenyapin Albert A. — Doctor of Sciences (Chemistry), Professor, main scientific worker, Institute of organic chemistry of N. D. Zelinsky of the Russian Academy of Sciences; e-mail: aav@ioc.ac.ru

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА, МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МИКРОГРАФИТА И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАСЛЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

© 2009 В. И. Вигдорович, А. О. Головченко

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

Поступила в редакцию: 20.05.2009 г.

Аннотация. Изучена защитная эффективность цинкнаполненных (40—60 масс. %) масляных покрытий (отработавшее, нефтяное и рапсовое масла), содержащих 0,01—1,00 масс. % микрографита и углеродных нанотрубок при коррозии углеродистой стали Ст3 в солевом растворе (3 % NaCl) или термовлагокамере. В первом случае удается достичь величины Z порядка 86—88 %, во втором — практически полностью прекратить коррозию стали.

Ключевые слова: сталь, цинковый порошок, масло, углеродные нанотрубки, защитное действие, поляризация анодного процесса, катодный, анодный процессы, солевой раствор, термо-влагокамера.

ВВЕДЕНИЕ

Цинкнаполненные лакокрасочные материалы высокоэффективны при защите металлоизделий от коррозии в атмосферных условиях [1]. При введении в подобные составы параллельно с цинком ингибиторов коррозии удается реализовать одновременно ингибиторную защиту и протекторное действие. Однако такие покрытия не приемлемы в условиях временной противокоррозионной защиты, когда приходится наряду с консервацией периодически проводить расконсервацию или пере-консервацию.

Этого недостатка лишены масляные цинкнаполненные ингибированные составы, которые позволяют при более низком содержании протекторного материала (75 масс. % цинкового порошка), нежели в соответствующем лакокрасочном покрытии (85...95 масс. % Zn [1]), достичь защитного действия 99 % (термовлагокамера [2]), 96 % (натурные условия, 12-ти месячные испытания [3]). Учитывая высокую стоимость цинкового порошка, ранее сделана попытка снижения его концентрации до 60 % при одновременном введении в качестве наполнителя 4 масс. % микрографита [3]. Согласно проведенным исследованиям, в этом случае защитная эффективность цинкнаполненного масляного покрытия остается практически неизменной.

Использование импедансной спектроскопии [4] позволило показать, что в нейтральных хлоридных средах (0,5 М NaCl) величина сопротивления диффузии катодной реакции в присутствии комплексного $Zn + C$ — наполнителя выше, чем в присутствии цинкового порошка, вводимых как в товарное промышленное И-20 А, так и в более эффективное с позиций защитной эффективности отработавшее моторное масло. Это интерпретировано посредством затруднения доступа кислорода к корродирующей поверхности углеродистой стали, например, из-за увеличения извилистости пор масляного покрытия. Сопротивление переноса анодной реакции R_a в присутствии цинкового порошка меньше, чем в его отсутствии, что указывает на более низкую анодную поляризацию цинка, чем стали на дне пор масляного покрытия без наполнителя. Природа пор рассмотрена в [5]. Замена 75 % цинкового порошка в масле И-20А на 60 масс. % цинкового наполнителя и 4 масс. % С приводит к возрастанию R_a .

Потенциалы коррозии стали, покрытой пленками, содержащими $Zn + C$, выше соответствующих $E_{кор}$ электродов, покрытых составами лишь с Zn. Это должно было бы привести к меньшим R_a . Фактически наблюдается обратная картина. Видимо, наличие частиц микрографита частично экранирует частицы цинка и затормаживает на нем

анодный процесс. Некоторое торможение анодного процесса на цинке в присутствии графита приводит, очевидно, к некоторому снижению протекторного действия наполнителя в соответствии с данными коррозионных испытаний.

Целью настоящего исследования явились следующие вопросы:

- возможность снижения концентрации цинкового и углеродного наполнителя в защитных масляных композициях без уменьшения их защитной эффективности по отношению к коррозии углеродистой стали;
- влияние углеродного наполнителя на кинетику анодного растворения цинка, определяющего продолжительность протекторного эффекта покрытия;
- целесообразность замены микрографитового наполнителя многослойными углеродными нанотрубками для повышения защитного действия покрытия состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Масляные композиции на основе отработавшего (ММО) и рапсового масел, используемые при проведении эксперимента, содержали цинковый порошок с эффективным размером 3—7 мкм, выполняющий одновременно роль протектора и загустителя, а также графит следующего фракционного состава: 1—3 мкм — 50,5 %; 3—4 мкм — 41,5 %; 4—10 мкм — 1,3 %; 10—25 мкм — 1 %; 25—75 мкм — 0,4 %; 75—100 мкм — 0,9 %; 150—200 мкм — 0,9 %; 200—300 мкм — 0,5 %; 300—400 мкм — 0,5 %; 400—600 мкм — 0,5 %; >600 мкм — 1,9 % или многослойные нанотрубки (МУНТ), являющиеся хорошо электропроводящим пигментом. В качестве растворителя — основы использовали отработавшее моторное ММО и рапсовое масла. Коррозионные испытания проведены на образцах углеродистой стали Ст3 с химическим составом, масс. %: С — 0,2; Mn — 0,15; Si — 0,15; P — 0,04; S — 0,05; Cr — 0,30; Ni — 0,20; Cu — 0,20; Fe — остальное. МУНТ активировали в 30 %-ном растворе HNO_3 в течение двух часов при 100°C и некоторые порции дополнительно в смеси HNO_3 : $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$ при температуре 107°C в течение 2...6 часов. Нанотрубки были получены каталитическим пиролизом пропан-бутановой смеси при $600\text{—}650^\circ\text{C}$ на Ni/Mg катализаторе. Их параметры:

- наружный диаметр — 10...20 нм;
- содержание аморфного углерода — 0,3...0,5 масс. %;

- удельная гравиметрическая поверхность не ниже $144\text{ м}^2/\text{г}$;

- средний объем пор — $0,22\text{ нм}^3$;

- средний эффективный размер пор — 7 нм.

Электрохимические измерения проведены в 3 %-ном растворе NaCl с использованием потенциостата П5827М в трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс» с разделенными шлифом анодным и катодным пространствами. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода и пересчитаны по н.в.ш. Вспомогательный электрод — гладкая платина, рабочий (Ст3) находился в оправке из эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином. Внешняя поляризация проведена с шагом потенциала (E) 20 мВ (комнатная температура, воздушная атмосфера) и выдержкой в течение 30 с при каждом E в случае электродов, покрытых пленками изучаемых составов. Толщина наносимой защитной масляной пленки оценивалась гравиметрически с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г. Переход железа в раствор на начальных стадиях коррозии стали контролировали качественной реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, количественно посредством его фотокolorиметрического определения с сульфосалициловой кислотой. Концентрацию цинка в растворе оценивали трилонометрически с индикатором эриохромом черным Т.

Коррозионные испытания в солевом растворе (3 % NaCl) проводили в течение 14 суток (комнатная температура, воздушная атмосфера) с использованием образцов размером $60 \times 30 \times 3$ мм. Для оценки защитной эффективности композиций перед испытаниями их обрабатывали наждачной бумагой разной зернистости, затем обезжиривали ацетоном, сушили и взвешивали на аналитических весах. Пленки масляных составов наносили погружением образцов в ванну консервации при 20°C на 15—20 минут. После этого их выдерживали в подвешенном состоянии при комнатной температуре для стекания избытка композиции. По завершению коррозионных испытаний образцы очищали от масляных пленок и продуктов коррозии, обезжиривали, сушили и взвешивали. Величина защитного действия масляных композиций оценивалась согласно выражения.

$$Z = 100 [(K_0 - K) / K],$$

где K_0 и K — скорости коррозии стали без покрытия и с нанесенным защитным составом в 3—6 параллельных экспериментах.

Испытания в термовлагокамере Г-4 проводили в течение 30 суток циклом работы: 8 ч при 40°C и

100 %-ной относительной влажности, остальное время суток — в условиях отключения камеры и естественного снижения температуры при закрытой дверке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Потенциал коррозии ($E_{кор}$) углеродистой стали Ст3 в 3,0 % растворе NaCl близок к — 0,5 В, компактного цинка — равен почти —0,8 В. Сталь, покрытая защитным покрытием, как и следовало ожидать, характеризуется промежуточным значением $E_{кор}$. При этом следует иметь в виду, что ее более отрицательный потенциал указывает на более эффективное протекторное действие покрытия. Содержание в масляной композиции 40 масс. % Zn приводит к $E_{кор}$ стали, равному —0,63 В. (рис. 1а). Введение микрографитового (МК) наполнителя несколько его снижает. Наибольший эффект оказывает добавка 0,1 % МК (рис. 1а). Увеличение концентрации цинка до 50 масс. % в защитной композиции также оказывает позитивное действие. Потенциал коррозии защищенной углеродистой стали в этом случае снижается до —0,7 В, следовательно, возрастает протекторный эффект и радиус действия протектора (рис. 1б). Наличие 0,01 масс. % МК не изменяет величины $E_{кор}$, а рост содержания микрографита в 10 и особенно 100 раз его существенно повышает, ведя к негативному эффекту (рис. 1б). Последующее увеличение C_{Zn} в масляной композиции до 60 % уменьшает $E_{кор}$ стали на 0,025 В. Еще более позитивный эффект оказывает добавка 0,01 масс. % МК. Обратное действие оказывает повышение его концентрации в 10 и 100 раз (рис. 1в).

Замена углеродного наполнителя МК на МУНТ практически не изменяет $E_{кор}$ защищенной стали

(40 % Zn, рис. 2а), в случае 50 % Zn МУНТ оказывает более благоприятное действие, чем МК при содержании 0,1 и 1,0 масс. % (рис. 2б). Та же картина имеет и в присутствии 60 % Zn (рис. 2в), когда потенциал коррозии защищенной стали сдвигается в отрицательную сторону на 0,020—0,040 В, достигая —0,72 ÷ —0,73 В. Для сопоставления кинетики анодного растворения массивного цинка и цинкового порошка, вводимого в защитное покрытие, сняты потенциостатические поляризационные кривые.

В качестве примера рассмотрены результаты измерений, полученные на стальном электроде, защищенном композицией с 60 масс. % цинкового наполнителя в ММО. Снижение его концентрации до 50 и 40 масс. % не вносит принципиальных изменений, поэтому они не приведены. Скорость активного анодного растворения цинка из композиции протекает с существенно меньшей скоростью, чем массивного образца (рис. 3). Введение присадки МУНТ в исследуемых концентрациях не оказывает какого-либо влияния на кинетику его ионизации. Вместе с тем, экспериментально получены доказательства, что анодные поляризационные кривые, снятые на защищенном стальном электроде характеризуют именно ионизацию протектора. Дело в том, что в первые пятнадцать суток коррозии такой системы железо вообще не переходит в раствор.

Оно не обнаруживается в нем даже весьма чувствительной качественной реакцией с $K_4[Fe(CN)_6]$. С другой стороны, оно не переходит и в осадок в виде плохо растворимого $Fe(OH)_2$, так как при большей продолжительности коррозионного процесса ионы Fe^{2+} легко фиксируются. В области потенциалов порядка —0,6 В на анодных поляризационных

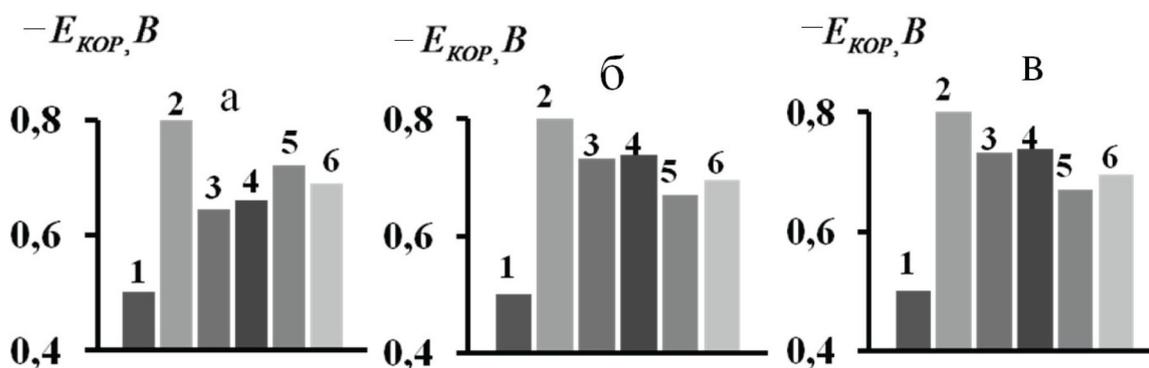


Рис. 1. Потенциалы коррозии стали Ст 3, защищенной покрытием на масляной основе ММО, содержащем микроструктурированный графит с концентрацией цинка 40 масс. % (а); 50 масс. % (б); 60 масс. % (в). 1 — чистая сталь; 2 — компактный цинк; 3 — состав с цинковым порошком без графита. $C_{графита}$, масс. %: 4 — 0,01; 5 — 0,10; 6 — 1,00. Рабочая среда — 0,5М NaCl, pH = 7. Комнатная температура. Атмосфера — воздух.

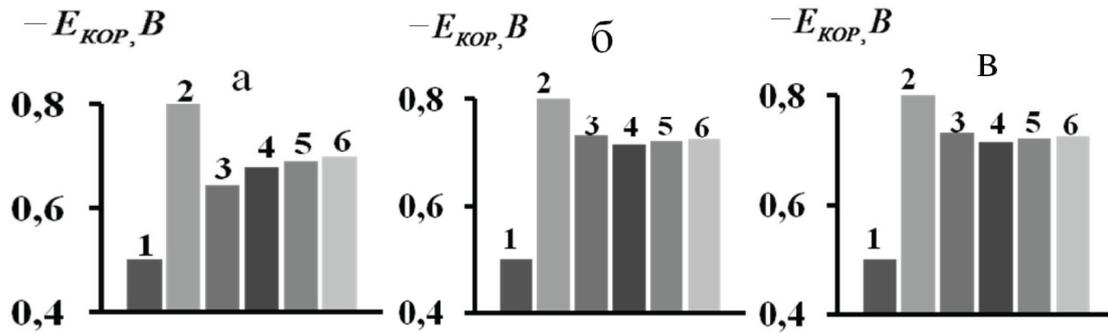


Рис. 2. Потенциалы коррозии стали Ст3, защищенной покрытием на масляной основе ММО, содержащем многослойные углеродные нанотрубки с концентрацией цинка 40 масс. % (а); 50 масс. % (б); 60 масс. % (в): 1 — чистая сталь; 2 — компактный цинк; 3 — состав с цинковым порошком без графита; $C_{\text{графита}}$, масс. %: 4 — 0,01; 5 — 0,1; 6 — 1. Рабочая среда — 0,5М NaCl, pH = 7. Комнатная температура. Атмосфера — воздух.

кривых наблюдается минимум, характеризующий переход цинка в пассивное состояние.

Величина $E_{\text{пас}}$ практически не зависит от наличия и концентрации углеродного наполнителя. Катодный процесс на защищенном стальном электроде, как и следовало ожидать, значительно облегчен по сравнению с протеканием его на компактном цинке, но он не лимитирует коррозию стали. Практически та же картина имеет место при замене МУНТ в качестве наполнителя на микрографит (рис. 4). Вместе с тем, потенциал коррозии

углеродистой стали, защищенной композицией с 60 масс. % цинка в ММО и с 1 масс. % микрографита неустойчив во времени (рис. 5).

Более того, через 75—80 ч нахождения электрода в рабочем растворе он составляет $-0,55 \div -0,56$ В, т.е. отрицательнее незащищенной стали всего на 50—60 мВ. Следовало полагать, что протекторный эффект цинка в масле к этому моменту резко ослабевает. Однако, однозначно решить вопрос относительно защитной эффективности исследуемых составов можно только посредством

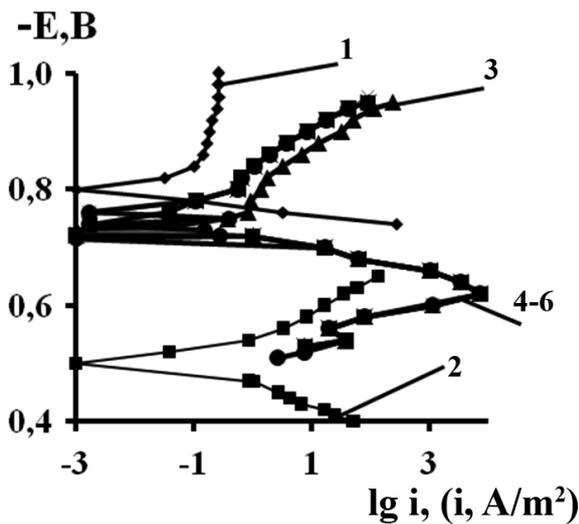


Рис. 3. Поляризационные кривые углеродистой стали Ст3 (2—7) и компактного цинка (1) в 0,5М, pH = 7 растворе NaCl при комнатной температуре. Атмосфера — воздух. Состав покрытий, связующий материал — ММО: 1 — компактный цинк; 2 — сталь без покрытия; 3 — 60 % цинка; $C_{\text{графита}}$, масс. %: 3 — графит отсутствует; 4 — 0,01 %; 5 — 0,1 %; 6 — 1 %.

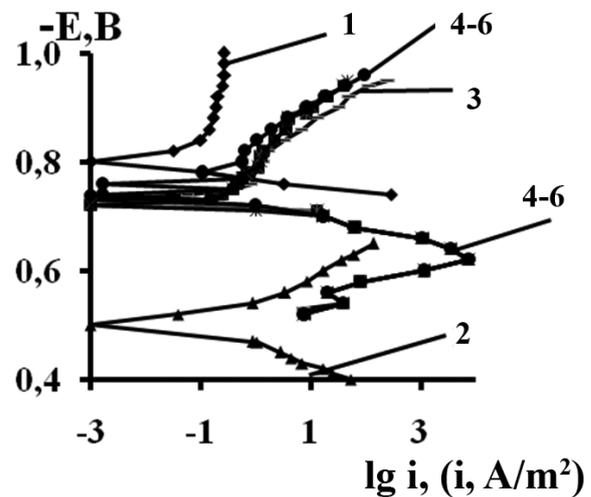


Рис. 4. Поляризационные кривые углеродистой стали Ст3 (2—6) и компактного цинка (1) в 0,5М, pH = 7 растворе NaCl при комнатной температуре. Атмосфера — воздух. Состав покрытий, связующий материал — ММО: 1 — компактный цинк; 2 — сталь без покрытия; далее сталь с покрытием, содержащим, % Zn: 3 — 60 %; 4 — 60 % + 4 % микрографита; 5 — 60 % + 4 % МУНТ; 6 — 60 % цинка + 4 % МУНТ (дополнительная кислотная обработка).

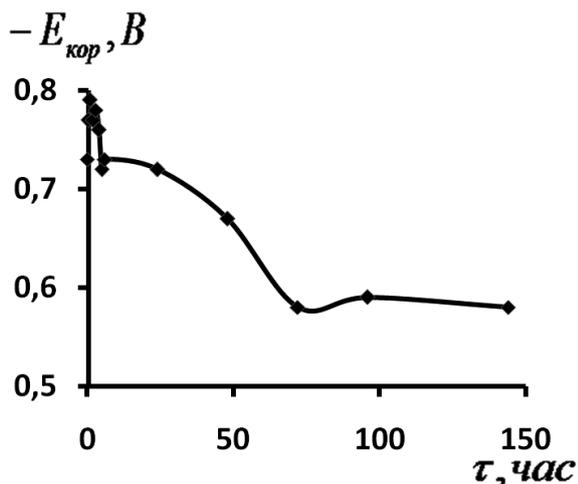


Рис. 5. Изменение во времени потенциала коррозии стального электрода Ст3 в присутствии пленки ММО + 60 % цинка + 1 % МУНТ при pH = 7. Комнатная температура. Атмосфера — воздух.

коррозионных испытаний. Соответствующие результаты коррозионных испытаний в 3 %-ном растворе NaCl приведены в табл. 1.

Несмотря на высокую коррозионную агрессивность используемого рабочего раствора, применяемого обычно для экспрессного тестирования защитных материалов, величина Z цинкнаполненных масел оказалась весьма высокой (табл. 1). Повышение C_{Zn} с 40 до 50 масс. % не оказывает существенного влияния на значение Z . Замена микрографита на МУНТ также практически не изменяет защитную эффективность композиции. Повышение содержания микроцинка до 60 масс. % позволяет достичь в ряде случаев величины Z на уровне 85—93 %.

Еще более высокую защитную эффективность оказывают составы при испытании в термовлагодержателе Г-4 (табл. 2), которые лучше моделируют условия атмосферной коррозии.

В этом случае составы на базе рапсового масла уже с 40 масс. % Zn и 0,01 масс. % МУНТ позволяют достичь защитного эффекта, равного 99 %. Но даже и без протекторного эффекта величина защитного действия остается той же. Этот же эффект стабильно достигается при содержании 50 масс. % Zn в рапсовом масле (табл. 2). В присутствии 60 % Zn в РМ коррозия за 30 суток испытаний практически вообще отсутствует. Химический анализ раствора показал, что в первые 10 суток в раствор переходит только цинк, коррозии стали в 3 % растворе практически отсутствует. Лишь на 15-е сутки обнаруживаются ионы железа. Масса железа, пере-

шедшего в раствор, далее возрастает с продолжительностью коррозионных испытаний.

В целом, изученные составы характеризуются высокой защитной эффективностью в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали. Особенно следует отметить эффективность составов рапсового масла, которое является возобновляемым экологически чистым продуктом, высокоэффективным и в отсутствие наполнителя, обладающего протекторными свойствами. Многослойные углеродные нанотрубки после активации в исследуемых условиях не проявляют наноразмерного эффекта. Это подтверждает классификацию наноматериалов, предложенную в [9, 10], согласно которой подобная картина является вполне прогнозируемой. Лишь очень сильное затруднение катодной реакции на цинке в их присутствии может сдвинуть потенциал системы сталь — Zn — МУНТ в отрицательную сторону. Экспериментально этого не наблюдается. Более того, введение МУНТ вообще не сказывается на кинетике парциальных электродных реакций (рис. 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фришберг И.В., Субботина О.Ю., Павлюкова О.Н., Лисовских В.Г. Цинкнаполненные материалы ВМП для «холодного цинкования». Разработка, производство и применение // Практика противокоррозионной защиты. 2004. №2 (32). С. 26—37.
2. Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, С.Ю. Парамонов. Исследование защитных свойств цинкнаполненных консервационных материалов // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 3. С. 30—35.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л.Е., Парамонов С.Ю., Минаева И. Ю. Цинкнаполненные масляные защитные покрытия. Влияние добавок графита // Практика противокоррозионной защиты. 2007. № 3 (45). С. 34—47.
4. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Ким Я.Р., Кичигин В.И. Оценка защитных свойств масляных покрытий с наполнителем рядом коррозионно-электрохимических методов // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 1. С. 37—47.
5. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е., Бернацкий П.Н., Заратина И.В. Особенности электрохимических и физико-химических процессов на металлах, покрытых масляными пленками // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 5. С. 40—44.
6. Бернацкий П.Н., Головченко А.О. Защитная эффективность цинкнаполненных масляных покрытий, содержащих добавки микрографита и нанотрубок // Сборник научных трудов института естествознания. Тамбов. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина. 2008. С. 31—38.
7. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир. 1977. 472 с.

Таблица 1. Влияние типа масла, концентрации цинкового порошка, природы и содержания углеродного наполнителя на защитную эффективность (Z) композиций при коррозии стали Ст 3 в 3 %-м растворе NaCl при комнатной температуре. Продолжительность испытаний — 14 суток. K_0 (без покрытия) = $2 \cdot 10^{-1}$ г/(м² · ч).

Природа масла	Толщина покрытия, мкм	Концентрация цинка, масс. %	Природа углеродного наполнителя	Концентрация углеродного наполнителя, масс. %	Z , %
ММО	5	—	—	—	34
	11	40	—	—	86
	14	40	МК	1,00	88
	11	40	МК	0,10	89
	16	40	МК	0,01	88
	11	40	МУНТ	1,00	86
	15	40	МУНТ	0,10	83
	15	40	МУНТ	0,01	83
	РМ	15	—	—	—
20		40	—	—	74
17		40	МК	1,00	76
16		40	МК	0,10	77
14		40	МК	0,01	77
17		40	МУНТ	1,00	79
16		40	МУНТ	0,10	78
15		40	МУНТ	0,01	79
ММО	12	50	—	—	85
	13	50	МК	1,00	83
	14	50	МК	0,10	84
	10	50	МК	0,01	87
	16	50	МУНТ	1,00	78
	7	50	МУНТ	0,10	89
	16	50	МУНТ	0,01	79
РМ	15	—	—	—	24
	13	50	МК	1,00	79
	16	50	МК	0,10	78
	24	50	МК	0,01	77
	15	50	МУНТ	1,00	76
	16	50	МУНТ	0,10	78
	15	50	МУНТ	0,01	79
ММО	12	—	—	—	85
	11	60	—	—	86
	13	60	МК	1,00	85
	17	60	МК	0,10	80
	12	60	МК	0,01	80
	14	60	МУНТ	1,00	81
	15	60	МУНТ	0,10	79
	17	60	МУНТ	0,01	81
РМ	15	—	—	—	24
	15	60	—	—	82
	13	60	МК	1,00	93
	9	60	МК	0,10	85
	15	60	МК	0,01	78
	13	60	МУНТ	1,00	86
	13	60	МУНТ	0,10	82
	17	60	МУНТ	0,01	78

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА, МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МИКРОГРАФИТА...

Таблица 2. Влияние типа масла, концентрации цинкового порошка, природы и содержания углеродного наполнителя на защитную эффективность (Z) композиций при коррозии стали Ст3 в термовлагокамере Г-4. Продолжительность испытаний — 30 суток. K_0 (без покрытия) = $7,6 \cdot 10^{-2}$ г/(м²·ч)

Природа масла	Толщина покрытия, мкм	Концентрация цинка, масс. %	Природа углеродного наполнителя	Концентрация углеродного наполнителя, масс. %	Z , %
ММО	5	—	—	—	63
	11	40	—	—	88
	14	40	МК	1,00	97
	11	40	МК	0,10	71
	16	40	МК	0,01	91
	11	40	МУНТ	1,00	93
	15	40	МУНТ	0,10	72
	15	40	МУНТ	0,01	78
РМ	15	—	—	—	98
	20	40	—	—	99
	17	40	МК	1,00	94
	16	40	МК	0,10	96
	14	40	МК	0,01	99
	17	40	МУНТ	1,00	~100
	16	40	МУНТ	0,10	99
	15	40	МУНТ	0,01	99
ММО	12	50	—	—	73
	13	50	МК	1,00	86
	14	50	МК	0,10	93
	10	50	МК	0,01	94
	16	50	МУНТ	1,00	96
	7	50	МУНТ	0,10	99
	16	50	МУНТ	0,01	95
РМ	20	50	—	—	~100
	13	50	МК	1,00	99
	16	50	МК	0,10	99
	24	50	МК	0,01	99
	15	50	МУНТ	1,00	99
	16	50	МУНТ	0,10	99
	15	50	МУНТ	0,01	99
ММО	12	—	—	—	63
	11	60	—	—	88
	13	60	МК	1,00	98
	17	60	МК	0,10	86
	12	60	МК	0,01	99
	14	60	МУНТ	1,00	93
	15	60	МУНТ	0,10	96
	17	60	МУНТ	0,01	94
РМ	15	—	—	—	98
	15	60	—	—	97
	13	60	МК	1,00	~100
	9	60	МК	0,10	99
	15	60	МК	0,01	100
	13	60	МУНТ	1,00	100
	13	60	МУНТ	0,10	99
	17	60	МУНТ	0,01	~100

8. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия. 1988. 400 с.

9. Вигдорович В.И., Соцкая Н.В., Шель Н.В., Алексашина Е.В., Цыганкова Л.Е., Долгих О.В. Электрохимия наноматериалов и технологии на их основе // Конден-

сированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. №2. С. 85—94.

10. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Природа и роль наноразмерных эффектов при состоянии равновесия и вдали от него // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т.10. № 3. С. 213—216.

Вигдорович В.И. — д.х.н., профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета

Головченко А.О. — аспирант кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета

Vigdorovich V.I. — Doctor of Science, Professor of the Chair of chemistry of the Tambov State Technical University

Golovchenko A.O. — post-graduate student of the Chair of chemistry of the Tambov State Technical University

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМАТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ САМАРИЕМ

© 2009 Ю. В. Герасименко, В. А. Логачёва, Н. Н. Афонин, А. Н. Лукин, Т. А. Мячина, А. М. Ховив

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

Поступила в редакцию: 11.05.2009 г.

Аннотация. Методами резерфордовского обратного рассеивания (РОР), рентгенофазового анализа (РФА) и абсорбционной спектроскопии исследован фазовый состав и оптические свойства пленок толщиной 150—200 нм на основе оксидов лантана и вольфрама, легированных самарием, полученных магнетронным осаждением с последующей термообработкой при $T = 773$ К и $T = 873$ К в вакууме и потоке кислорода. Установлено, что в процессе термооксидирования формируется пленка вольфрамата лантана состава $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, содержащая сложный оксид $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.23}$. Обнаружено, что в спектральном диапазоне от 400 до 900 нм в оксидных пленках наблюдается высокое пропускание, а от 190 до 400 нм полоса поглощения. Анализ краевого поглощения показал, что полученное из спектров значение энергии прямого перехода составляет $E_{\text{gd}} = 3.59$ эВ и соответствует фазе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$.

Ключевые слова: оксидные пленки, рентгенофазовый анализ, абсорбционная спектроскопия, магнетронное распыление.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к оксидным соединениям на основе лантана и вольфрама обусловлен их особыми оптическими, диэлектрическими и люминесцентными свойствами.

Тонкопленочный оксид лантана находит применение в микроэлектронике в качестве подзатворного диэлектрика, благодаря своим диэлектрическим свойствам, которые зависят от температуры синтеза и последующего отжига [1—10]. Кроме того, оксид лантана прозрачен в широком оптическом диапазоне, что позволяет использовать его в качестве просветляющего покрытия. Но для этого ему необходимо соответствовать определенным требованиям, которые предъявляются к таким материалам, в частности, иметь заданную ширину запрещенной зоны. Легирование оксидов лантана различными переходными металлами, такими как самарий и гадолиний, и их оксидами позволяет формировать вещества с особыми оптическими, люминесцентными, диэлектрическими свойствами [6—9], что делает его привлекательным в качестве материала для фотопреобразователей.

Фоточувствительность полупроводниковых структур на основе вольфрамата лантана представляет интерес в плане создания высокоэффективных

преобразователей, чувствительных в ультрафиолетовой области спектра. В работе [11] было показано, что для соединения $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ [$\text{Ln} = \text{Gd(III)}, \text{La(III)}$], легированного ионами Sm(III) , полученного золь-гель методом, при возбуждении ультрафиолетовым излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 240$ нм наблюдается интенсивная полоса люминесценции с $\lambda_{\text{люм}} = 641$ нм. Свечение осуществляется за счет передачи энергии от возбужденных групп WO_4^{2-} к ионам Sm^{3+} при переходе ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$.

Целью настоящей работы была разработка методики синтеза вольфрамата лантана в тонкопленочном состоянии методом магнетронного осаждения с последующей термической обработкой, легирование его самарием и исследование структуры и оптических свойств полученных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металлических пленок осуществлялся в вакуумной установке магнетронным методом [12]. Тонкие слои лантана и вольфрама последовательно осаждали на подложки монокристаллического кремния. Для оптических измерений использовались подложки из плавленного кварца, очистка которых осуществлялась в хромовой смеси с последующей отмывкой в деионизованной воде.

Перед процессом осаждения вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления $2.7 \cdot 10^{-3}$ Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении $13.3 \cdot 10^{-2}$ Па. Осаждение лантана и самария осуществлялось при напряжении 300 В и силе тока 0.2 А, а вольфрама — при напряжении 450 В и силе тока 0.7 А. Материалом катода служили мишень металлического вольфрама и составная мишень металлического лантана и самария с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. Толщина пленок задавалась временем осаждения. Скорость осаждения пленок лантана-самария составила 7 нм/с, а вольфрама — 2.3 нм/с. Была сформирована система La-Sm на Si с толщиной пленки металла ~ 80 нм и на ее основе двухслойная система W-LaSm на Si с общей толщиной пленки ~ 160 нм. Образцы подвергались изохронному (30 мин) отжигу в вакуумной установке с помощью галогенных ламп ЛГ — 220/1000 при температуре $T = 773$ К. Оксидирование пленок проводили в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода в течение 30 мин при температурах 773 К и 873 К.

Распределение концентрации компонентов по глубине определялось методом резерфордовского обратного рассеивания (РОР) [13, 14] с использованием методики, описанной в [15].

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленочных систем проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с использованием характеристического излучения кобальта с шаговым перемещением 0.1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с, сравнивая полученные значения d_{hkl} с табличными данными ASTM. Микроструктуру и толщину пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6380 LV.

Спектры пропускания пленок сложных оксидов лантана, самария и вольфрама были получены с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-2550 фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн 190—900 нм. В качестве эталона использовалась кварцевая подложка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной целью данной работы являлось получение пленок вольфраматов лантана, легированных самарием. Поэтому в качестве первой задачи было выявление условий, оптимальных для синтеза однородной по концентрационному распределению компонентов системы W-La на монокристаллическом кремнии.

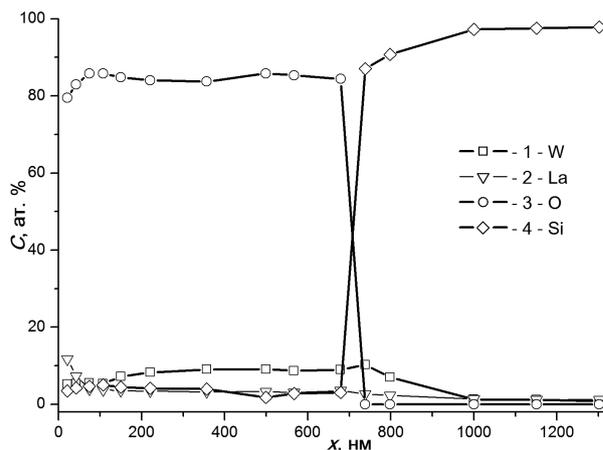


Рис. 1. Концентрационные распределения (метод РОР) вольфрама, лантана, кислорода и кремния по глубине системы W-La на Si после послойного осаждения лантана и вольфрама. Точки: 1 — W, 2 — La, 3 — O, 4 — Si.

На рис. 1 представлено концентрационное распределение компонентов по толщине двухслойной системы W-La на Si, полученной методом послойного магнетронного осаждения. Разгерметизация вакуумной камеры между стадиями осаждения La и W приводит к окислению слоя лантана и формированию на поверхности пленки оксидов и гидроксидов. Последующее осаждение вольфрама на пленку сформировавшегося в естественных условиях пористого оксида лантана (~ 700 нм) сопровождается его проникновением через весь сформированный слой в кремний на глубину ~ 300 нм. На межфазной границе (МФГ) пленка-подложка формируется переходный по концентрации слой толщиной порядка 120 нм. Как показали данные РОР, в пленке содержится большое количество кислорода $\sim 85\%$ при содержании вольфрама и лантана $\sim 4\%$ соответственно. Это свидетельствует о пористости и рыхлости полученной пленки, которая растворяет в себе кислород в количестве большем, чем требуется для формирования стехиометрического оксида La_2O_3 . Избыточный кислород приводит к формированию на МФГ пленка-подложка слоя SiO_2 толщиной ~ 25 нм. Таким образом, проникновение вольфрама в пленку естественно оксидированного лантана происходит уже в процессе магнетронного осаждения.

При формировании гетероструктуры W/ La_2O_3 /Si вольфрам осаждался на оксид лантана, полученный термическим оксидированием в течение 30 мин при $T = 773$ К, при этом проникновения вольфрама в кремний не наблюдалось (рис. 2). Припо-

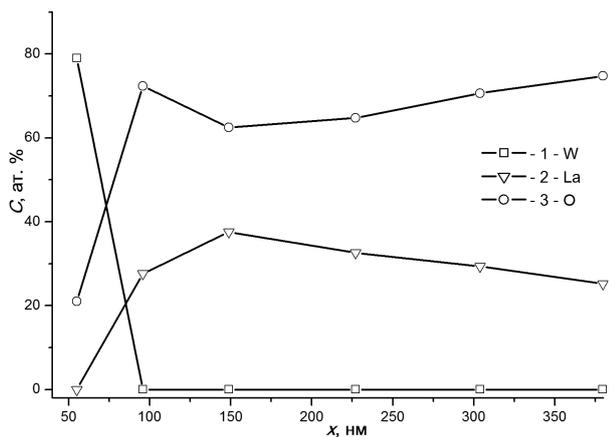


Рис. 2. Концентрационные распределения (метод POP) вольфрама, лантана и кислорода по глубине системы W-La₂O₃ на Si после осаждения вольфрама на оксид лантана, полученный термическим оксидированием. Точки: 1 — W, 2 — La, 3 — O.

верхностный слой полученной пленки толщиной ~ 95 нм состоит из вольфрама, лантана и кислорода, остальная часть пленки представляет собой оксид лантана со стехиометрией La₂O₃, которая по данным РФА имеет гексагональную и кубическую модификации.

Таким образом, для формирования однородной по распределению компонентов пленки вольфрамата лантана целесообразно последовательно осаждают вольфрам на окисленную в естественных условиях пленку лантана, исключая стадию термического оксидирования последнего.

Для получения вольфрамата лантана и легирования его самарием, производилось осаждение двух слоев. Первый слой осаждался из составной мишени лантан-самарий с соотношением La : Sm = 9:1, затем на полученную пленку осаждался вольфрам.

Исследование эволюции фазового состава пленки после магнетронного осаждения, отжига в вакууме при температуре $T = 773$ К, и последующего термического оксидирования при температурах $T = 773$ К и $T = 873$ К было проведено методом РФА (рис. 3). В пленке, полученной послойным осаждением системы лантан-самарий и вольфрама, были обнаружены оксидные фазы этих элементов в аморфном состоянии: оксид La₂O₃, оксид Sm₂O₃, W₃O. После фотонного отжига сформированной структуры и последующего термического оксидирования в потоке кислорода (30 мин) при $T = 773$ К на дифрактограмме полученной пленки обнаружены фазы: La₂(WO₄)₃ преимущественно моноклин-

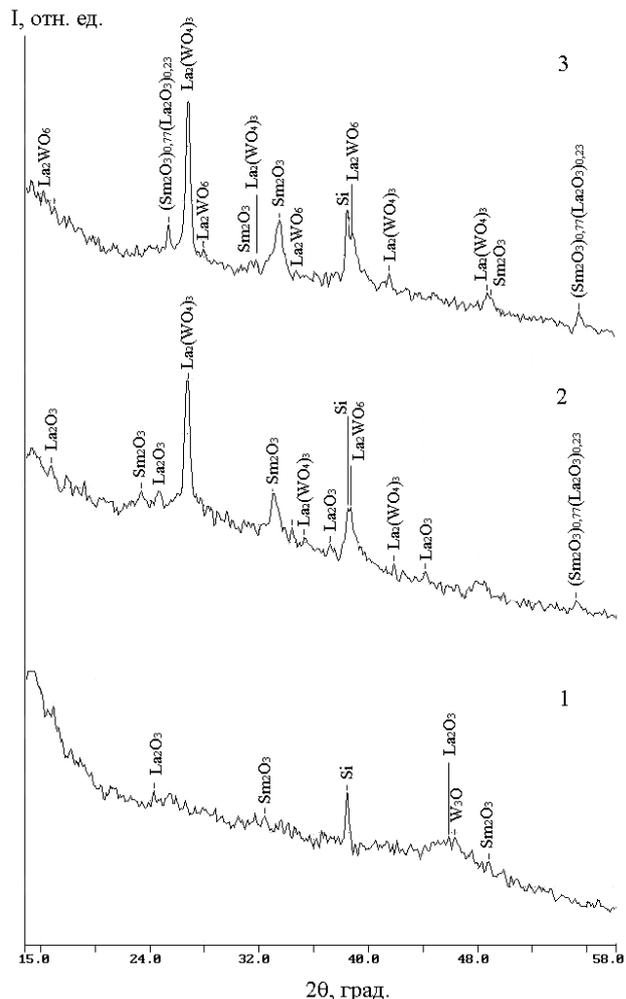


Рис. 3. Дифрактограммы пленочной системы W-LaSm на Si: 1 — после послойного осаждения лантана, самария и вольфрама, 2 — после вакуумного отжига при $T = 773$ К и термического оксидирования в потоке кислорода при $T = 773$ К, 3 — после термического оксидирования в потоке кислорода при $T = 873$ К.

ной модификации, Sm₂O₃ кубической модификации, La₂O₃ гексагональной модификации, а также рефлексы фаз La₂WO₆ и (Sm₂O₃)_{0.77}(La₂O₃)_{0.23}. После дополнительного термического оксидирования в потоке кислорода (30 мин) при $T = 873$ К в полученной пленке нет оксида лантана La₂O₃, а наблюдается преобладание фаз сложных оксидов состава La₂(WO₄)₃, La₂WO₆ и (Sm₂O₃)_{0.77}(La₂O₃)_{0.23}.

На рис. 4 представлена микрофотография скола пленочной системы W-LaSm после послойного осаждения металлов на Si, на которой граница между пленкой и кремнием размыта, что согласуется с данными POP о том, что при такой последовательности осаждения происходит проникновение лантана, а затем и вольфрама в кремний уже в про-

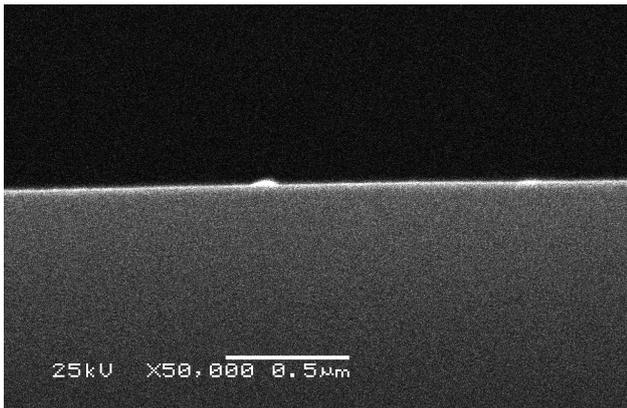


Рис. 4. Микрофотография скола пленочной системы W-LaSm на Si после послойного осаждения лантана-самария из составной мишени и вольфрама.

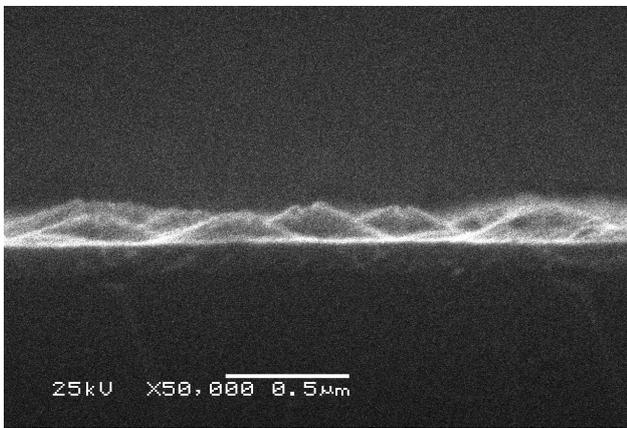


Рис. 5. Микрофотография скола пленочной системы W-LaSm на Si после вакуумного отжига при $T = 773$ К и термического окисления в потоке кислорода при $T = 873$ К.

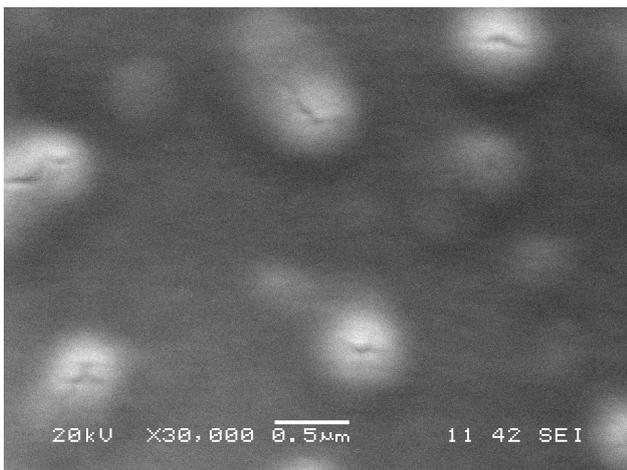


Рис. 6. Микрофотография фронтальной поверхности пленочной системы W-LaSm на Si после вакуумного отжига при $T = 773$ К и термического окисления в потоке кислорода при $T = 873$ К.

цессе осаждения. Микрофотография скола пленочной системы W-LaSm на Si после вакуумного отжига при $T = 773$ К и последующего термического окисления в потоке кислорода при $T = 773$ К и при $T = 873$ К представлена на рис. 5. Толщина оксидного слоя на поверхности кремния составляет ~ 160 нм. Поверхность пленки шероховатая со следами трещин (рис. 6).

Для изучения динамики изменения оптических свойств синтезируемых пленок в процессе термообработки спектры пропускания систем W-LaSm на кварце снимались после окисления в реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода при температурах 773 и 873 К (рис. 7). Для $T = 773$ К (кривая 1) максимум пропускания достигает лишь 40 %, а после отжига при $T = 873$ К (кривая 2) коэффициент пропускания в области 400—900 нм составляет ~ 75 % с максимумом 97 % на длине волны $\lambda_{max} = 450$ нм. Полоса поглощения расположена в ультрафиолетовой области — от 190 до 400 нм. В результате проведенных исследований оптических свойств тонкопленочных систем W-LaSm на кварце, отожженных при двух температурах, было установлено, что для этих оксидных пленок происходит увеличение прозрачности в исследуемом спектральном диапазоне (190—900 нм) с ростом температуры отжига.

С целью выявления механизмов оптического поглощения в пленках после окисления при различных температурах были построены спектры оптического поглощения с использованием формулы Ламберта-Бугера: $T = \exp[-D]$, где T — пропускание, D — оптическая плотность. Графический

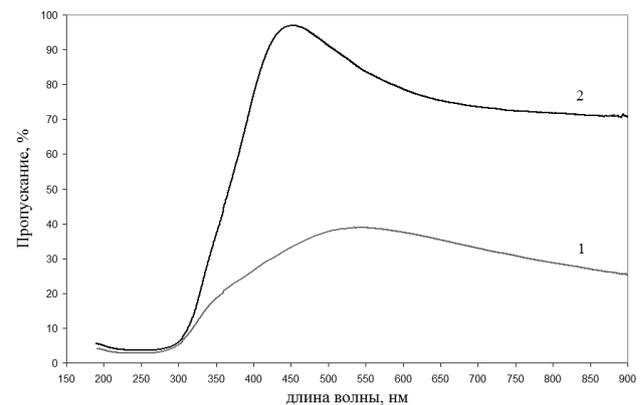


Рис. 7. Спектры пропускания пленочной системы W-LaSm на кварце: 1 — после вакуумного отжига при $T = 773$ К и последующего термического окисления в потоке кислорода при $T = 773$ К, 2 — после термического окисления в потоке кислорода при $T = 873$ К.

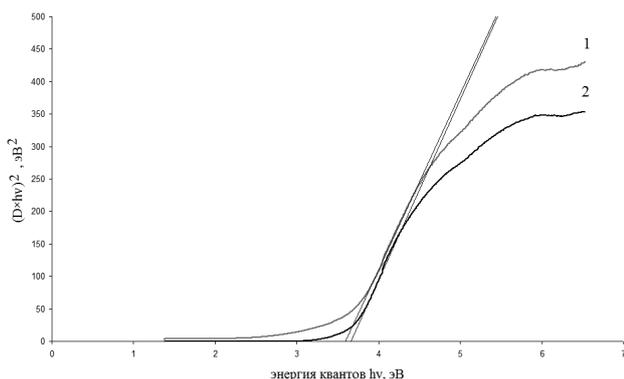


Рис. 8. Зависимость величины $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов пленочной системы W-LaSm на кварце: 1 — после вакуумного отжига при $T = 773$ К и последующего термического окисления в потоке кислорода при $T = 773$ К, 2 — после последующего термического окисления в потоке кислорода при $T = 873$ К.

анализ спектров поглощения проводился с учетом формулы: $D = A(hv - E_g)^n / hv$, где A — коэффициент пропорциональности, hv — энергия квантов, n — показатель степени зависящий от типа оптического перехода, ответственного за собственное поглощение. Для определения энергии оптических переходов были построены степенные зависимости $(D \cdot hv)^{1/n}$ от энергии квантов, и обнаруженные линейные участки экстраполированы к нулевому значению. Наилучшее совпадение с линейностью наблюдается на графиках зависимости $(D \cdot hv)^2$, рис. 8, что указывает на наличие прямых разрешенных переходов.

Проведенный анализ дает основания утверждать, что в полученных нами пленках поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов, а определенные таким образом значения энергии прямого перехода $E_{gd} = 3.59$ эВ ($T = 773$ К) и $E_{gd} = 3.66$ эВ ($T = 873$ К) соответствуют величине ширины запрещенной зоны фазы $La_2(WO_4)_3$, входящей в состав пленок. Полученные значения ширины запрещенной зоны подтверждают, что была синтезирована пленка вольфрамата лантана, в которой отсутствуют широкозонные фазы оксидов лантана ($E_{gd} = 5.6$ эВ) [16] и оксидов вольфрама с энергией не прямых и прямых разрешенных переходов: $E_{gi} = 2.41$ эВ и $E_{gd} = 4.82$ эВ [17].

ВЫВОДЫ

1. При послойном осаждении лантана и самария из составной мишени и последующем осаждении вольфрама методом магнетронного осажде-

ния, с последующей термической обработкой посредством фотонного в вакууме и термического в кислороде отжига была получена пленка вольфрамата лантана состава $La_2(WO_4)_3$, содержащая сложный оксид $(Sm_2O_3)_{0.77}(La_2O_3)_{0.23}$.

2. Синтезированные пленки в спектральном диапазоне от 400 до 900 нм проявляют высокую прозрачность, максимум пропускания достигает 97 %. Анализ краевого поглощения показал, что полученные из спектров значения энергии прямого перехода составляют $E_{gd} = 3.59$ эВ и $E_{gd} = 3.66$ эВ при температурах 773 и 873 К соответственно. Наблюдается тенденция смещения края поглощения смещения края поглощения в коротковолновую область спектра с ростом температуры отжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента Российской Федерации для молодых российских ученых-кандидатов наук МК-1254.2008.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sang J. J., Ha J. S., Park N.K. 5 nm thick lanthanum oxide thin films grown on Si(100) by atomic layer deposition: The effect of post-annealing on the electrical properties // *Thin Solid Films*. 2006. V. 513. P. 253—257.
2. Park N.K., Kang D. K., Kim B.H. Electrical properties of La_2O_3 thin films grown on TiN/Si substrates via atomic layer deposition // *Applied Surface Science*. 2006. V. 252. P. 8506—8509.
3. Shi L., Yuan Y., Liang X.F. Microstructure and dielectric properties of La_2O_3 doped amorphous SiO_2 films as gate dielectric material // *Applied Surface Science*. 2007. V. 253. P. 3731—3735.
4. Sen B., Wong H., Molina J. Trapping characteristics of lanthanum oxide gate dielectric film explored from temperature dependent current-voltage and capacitance; voltage measurements // *Solid-State Electronics*. 2007. V. 51. P. 475—480.
5. Shu Q., Liu J., Zhang J. Investigation on the thermal decomposition of aged La_2O_3 // *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*. 2006. V. 13. P. 456—460.
6. Xiao X., Yan B. Hybrid precursors synthesis and optical properties of $LnNbO_4:Bi^{3+}$ blue phosphors and Bi^{3+} sensitizing of on Dy^{3+} 's luminescence in $YNbO_4$ matrix // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. V. 421. P. 252—257.
7. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. Spectroscopic properties of Yb^{3+} ions in $La_2(WO_4)_3$ crystal // *Solid State Communications*. 2004. V. 132. P. 533—538.
8. Gong X., Xiong F., Lin Y. Crystal growth and spectral properties of $Pr^{3+}:La_2(WO_4)_3$ // *Materials Research Bulletin*. 2007. V. 42. P. 413—419.
9. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. Luminescent host lattices, $LaInO_3$ and $LaGaO_3$ —A reinvestigation

of luminescence of d^{10} metal ions // Materials Research Bulletin. 2006. V. 41. P. 724—731.

10. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Выпуск 5. Часть 4 / под редакцией Ф. Я. Галахова. Ленинград, 1988. С. 347.

11. *Grobelna B., Szabelski M., Kledzik K., Klonkowski A. M.* Luminescent properties of Sm(III) ions in Ln₂(WO₄)₃ entrapped in silica xerogel // Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, Vol. 353, Iss. 30—31, P. 2861—2866

12. *Данилин Б.С., Сырчин В.К.* Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.

13. *Комаров Ф.Ф.* Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск: Университетское, 1987. 256 с.

14. *Sandrik R., Kobzev A.P., Shirokov D.V., Kliment V.* // Nuclear Instruments Methods in Physics Research B. 1993. Vol. 75. P. 392—396.

15. *Вахтель В.М., Афонин Н.Н., Логачева В.А. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.

16. *Логачева В.А., Лукин А.Н., Тихонова Ю.А., Лынов А.А., Прибытков Д.А., Ховив А.М.* // Фазовый состав и оптические свойства тонких пленок на основе оксидов лантана и вольфрама. Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 10. С. 75—78.

17. *Логачева В.А., Лукин А.Н., Ховив А.М.* // Синтез и свойства пленок WO₃, полученных термоокислением вольфрама, осажденного магнетронным способом ЖНХ. 2007. Т. 52. № 8. С. 1284—1288 .

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

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

Афонин Николай Николаевич — д.х.н., профессор, зав. кафедрой технической механики и технологического образования ВГПУ; тел.: (4732) 638654, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Лукин Анатолий Николаевич — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур ВГУ; e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Мячина Татьяна Анатольевна — к.х.н., Технопарк Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@main.vsu.ru

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

Gerasimenko Yuliya V. — the candidate of physical and mathematical sciences, the senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Logachova Vera A. — the candidate of chemical sciences, the leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; e-mail: kcmf@main.vsu.ru

Afonin Nikolay N. — the doctor of chemistry, professor, managing Department of technical mechanics and technological education, Voronezh State Pedagogical University; e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Lukin Ayatoly N. — senior lecturer, of Solid state physic and nanostructures Department, Voronezh State University; e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Mychina Tatyana A. — the candidate of chemical sciences, Technopark, Voronezh State University; e-mail: kcmf@main.vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — the doctor of physical and mathematical sciences, the doctor of chemical sciences, the professor, the first pro-rector, Voronezh State University; e-mail: khoviv@vsu.ru

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2009 С. Н. Мустафаева¹, У. В. Юсифова¹, М. М. Асадов², Г. Г. Гусейнов¹, А. Б. Магеррамов¹

¹ Институт физики национальной академии наук, пр. Г. Джавида 33, AZ-1143 Баку, Азербайджан

² Институт химических проблем национальной академии наук, пр. Г. Джавида 29, AZ-1143 Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию: 14.05.2009 г.

Аннотация. В полученных слоистых кристаллах $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ тетрагональной структуры изучена частотная дисперсия действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и ас-проводимости (σ_{ac}) в области частот $f = 5 \times 10^4$ — 3.5×10^7 Гц. Установлено, что в изученных кристаллах имеет место релаксационная дисперсия ϵ' и ϵ'' . В диапазоне частот $f = 5 \times 10^4$ — 3.5×10^7 Гц ас-проводимость кристалла $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.85}$, характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность (N_F) и разброс (ΔE) этих состояний $N_F = 5.4 \times 10^{19}$ эВ⁻¹·см⁻³, $\Delta E = 0.018$ эВ, среднее время (τ) и расстояние (R) прыжков $\tau = 6.7 \times 10^{-8}$ с и $R = 78.4$ Å.

Ключевые слова: слоистые кристаллы, частотная дисперсия, ас-проводимость, механизм переноса заряда

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды элементов III группы периодической системы обладают широким диапазоном свойств, изменяющихся от значений, характерных для полупроводников с большой шириной запрещенной зоны, до узкозонных полупроводников и имеют практическое применение [1]. К таким веществам относятся и тройные фазы квазибинарной системы Ga_2S_3 — In_2S_3 , в которой известны образования промежуточных фаз составов GaInS_3 и $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ [2—5].

Анализ известных результатов, полученных на монокристаллических образцах системы Ga_2S_3 — In_2S_3 , позволяет выявить следующие особенности образования фаз в этой системе. При соотношении исходных элементов 1:1:3 образуются кристаллы политипа GaInS_3 с периодами гексагональной решетки $a = 3.811$, $c = 18.190$ Å, *нр.гр.* $P\bar{3}m1$, $Z = 2$. В работах [2—6] методом химических транспортных реакций в двухтемпературной печи получены монокристаллы тройных фаз системы Ga_2S_3 — In_2S_3 из газовой фазы. В качестве транспортирующего вещества в этих работах был использован йод.

В [3] представлена кристаллическая структура аналогов GaInS_3 на базе упорядоченной гексагональной фазы с периодами решетки $a = 6.65$,

$c = 17.92$ Å, которая получена при температурном режиме $T_1 = 600^\circ\text{C}$, $T_2 = 700^\circ\text{C}$.

На образование ромбоэдрической фазы GaInS_3 с периодами решетки $a = 3.810$, $c = 45.894$ Å, *нр.гр.* $R\bar{3}m$, $Z = 5$ при режиме $T_1 = 700^\circ\text{C}$, $T_2 = 800^\circ\text{C}$ указывается в [4]. Кристаллическая структура фазы $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ в системе Ga_2S_3 — In_2S_3 описана в [5]. Монокристаллы состава $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ с периодами решетки $a = 3.838$, $c = 12.23$ Å, *нр.гр.* $P\bar{3}m1$, $Z = 1.33$ были получены при режиме $T_1 = 850^\circ\text{C}$, $T_2 = 900^\circ\text{C}$.

Согласно [6] из фазы $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ при режиме $T_1 = 600^\circ\text{C}$, $T_2 = 700^\circ\text{C}$ образуются монокристаллы состава GaInS_3 ромбической симметрии с периодами решетки $a = 6.194$, $b = 3.81$, $c = 19.06$ Å, *нр.гр.* $Pb2_1m$, $Z = 4$.

Таким образом, на основе структурных данных и кристаллохимического анализа установлено образование трех слоистых структур и полиморфных форм в квазибинарной системе Ga_2S_3 — In_2S_3 на базе $c = 12$ Å; 15 Å; 18 Å гексагональной упаковки.

В настоящей работе приведены результаты изучения диэлектрических свойств и механизма переноса заряда в переменных электрических полях в полученных кристаллах $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ с тетрагональной симметрией.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Из заранее синтезированных поликристаллов $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ путем их гомогенизирующего отжига в вакууме при $T = 480^\circ\text{C}$ в течение 15 сут. были сформированы кристаллические образцы $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$. По данным рентгеновских исследований установлено, что полученные кристаллы $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ кристаллизуются в тетрагональной симметрии с периодами решетки $a = 3.838$ (3), $c = 12.226$ (2) Å, $V = 155.9$ Å³, *пр. гр.* $P\bar{3}m1$, $Z = 4$.

Диэлектрические коэффициенты кристаллов $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ измерены резонансным методом с помощью куметра TESLA BM 560. Диапазон частот переменного электрического поля составлял 5×10^4 — 3.5×10^7 Гц.

Образцы из $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов использована серебряная паста. Толщина кристаллического образца из $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ составляла 0.2 см, а площадь обкладок — 0.54 см². Удельная темновая проводимость исследуемых кристаллов, измеренная на постоянном токе, составляла $\sigma_{dc} = 2.5 \times 10^{-8}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при 300 К.

Все диэлектрические измерения проведены при 300 К. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 пФ, а по добротности ($Q = 1/\text{tg } \delta$) ± 1.0 — 1.5 деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3—4 % для ϵ и 7 % для $\text{tg } \delta$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отметим, что при высокотемпературном гомогенизирующем отжиге, возможно, происходит

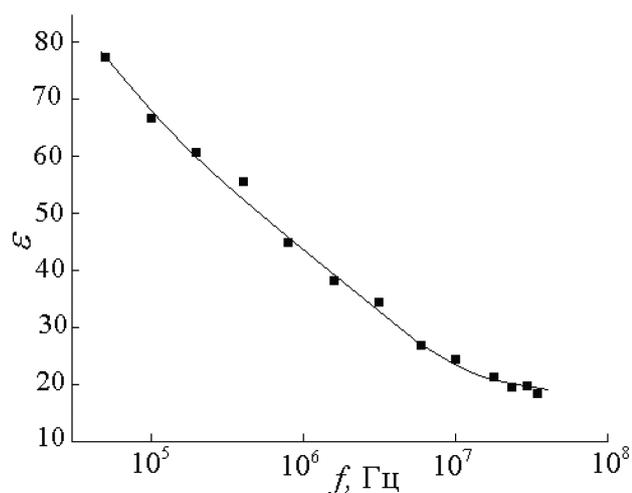


Рис. 1. Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости в кристалле $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$

фазовый переход кристаллов на базе гексагональной упаковки в тетрагональную элементарную ячейку, и за счет длительного времени отжига формируется слоистая переходная структура. Переходная структура с периодичностью вдоль оси z известна, например, в кристаллах дидейтерофосфата калия [7]; такая структура состоит из чередующихся слоев парафазы и сегнетофазы. Полученные кристаллы $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ с тетрагональной элементарной ячейкой аналогично слоистым перовскитоподобным структурам [8], можно представить состоящими из двух частей: а) пакет — элемент структуры, унаследованный от прототипа и содержащий максимальное число слоев анионных составляющих, и б) блок — промежуточный элемент структуры, расположенный между двумя пакетами. Т.е. такие слоистые кристаллы рассматриваются как системы прорастания пакетов и блоков.

На рис. 1 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) образца $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$. Как видно из рис. 1, ϵ изученного образца претерпевает существенную дисперсию. По мере увеличения частоты от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц значение ϵ изменяется от 77.3 до 18.4, т.е. уменьшается в 4 раза. Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ свидетельствует о релаксационной дисперсии [9].

На рис. 2 показана частотная дисперсия коэффициента диэлектрических потерь $\epsilon'' = \epsilon \cdot \text{tg } \delta$ в $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$. Значение ϵ'' варьируется в пределах 7.9—19.5 во всей изученной области частот. Величина ϵ'' с ростом частоты вплоть до 3.5×10^7 Гц

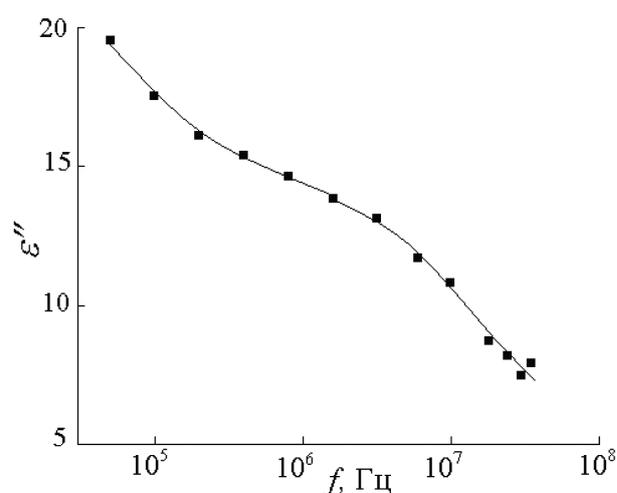


Рис. 2. Частотная зависимость мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$

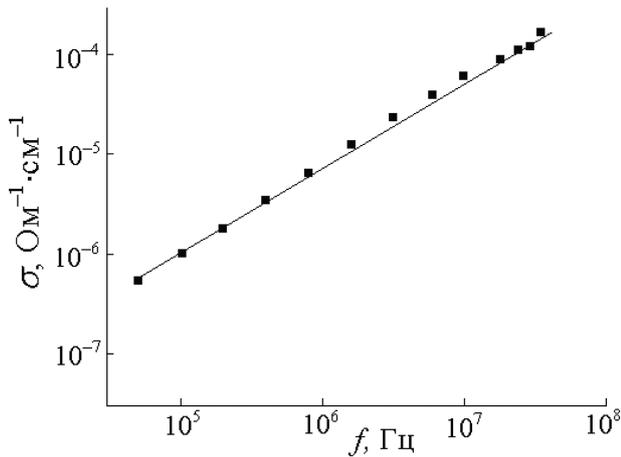


Рис. 3. Частотно-зависимая ас-проводимость кристалла $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ при $T = 300$ К.

уменьшается примерно в 2.5 раза, т.е. дисперсионная кривая $\varepsilon''(f)$ характеризовалась довольно ощутимым спадом во всем изученном диапазоне частот.

На рис. 3 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости кристалла $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ при 300 К. Как было указано выше, dc-проводимость $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ составляла $2.5 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т.е. была существенно меньше ас-проводимости. В частотной области $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ ас-проводимость кристалла $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ изменялась по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.85}$.

Как известно, ас-проводимость зонного типа является в основном частотно-независимой вплоть до $10^{10} - 10^{11}$ Гц. Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.85}$ свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния [10]. Но так как в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.85}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [11]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где e — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; N_F — плотность состояний вблизи уровня Фер-

ми; $a = 1/\alpha$ — радиус локализации; α — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$; v_{ph} — фононная частота.

Согласно формуле (1) ас-проводимость зависит от частоты как $f \left[\ln(v_{ph}/f) \right]^4$, т.е. при $f \ll v_{ph}$ величина σ_{ac} приблизительно пропорциональна $f^{0.8}$.

С помощью формулы (1) по экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленное значение N_F для кристалла $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ составляло $N_F = 5.4 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. При вычислениях N_F для радиуса локализации взято значение $a = 14 \text{ \AA}$ по аналогии с сульфидом галлия [12], а значение v_{ph} взято равным 10^{12} Гц.

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \quad (2)$$

Вычисленное по формуле (2) значение R для кристалла $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ составляло 78.4 \AA . Это значение R примерно в 5—6 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в монокристаллах $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$. Значение R позволило по формуле:

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

определить среднее время прыжков в кристалле $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$: $\tau = 6.7 \times 10^{-8} \text{ с}$.

По формуле [10]:

$$\Delta E = 3/2\pi R^3 \cdot N_F \quad (4)$$

в $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ оценен разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $\Delta E = 0.018 \text{ эВ}$. А по формуле:

$$N_t = N_F \cdot \Delta E \quad (5)$$

определена концентрация глубоких ловушек в $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$, ответственных за ас-проводимость: $N_t = 9.7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

ВЫВОДЫ

Таким образом, экспериментальные результаты по изучению частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов и проводимости кристалла $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_3$ позволили установить предполагаемый механизм переноса заряда, оценить параметры локализованных состояний, такие как плотность состояний вблизи уровня Ферми и их разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрацию глубоких ловушек, ответственных за проводимость на переменном токе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
 2. *Гусейнов Г.Г., Кязумов М.К., Кулиев А.С.* Кристаллическая структура GaInS₃// Докл. АН Аз. ССР. 1988. Т. 44. № 7. С. 26—29.
 3. *Гусейнов Г.Г., Амирасланов И.Р., Кулиев А.С., Мамедов Х.С.* Кристаллические структуры GaInS₃ и GaInSe₃// Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 5. С. 854—856.
 4. *Амирасланов И.Р., Гусейнов Г.Г., Мамедов Х.С., Кулиев А.С.* Кристаллическая структура политипа GaInS₃ (III)// Кристаллография. 1988. Т. 33. № 3. С. 767—768.
 5. *Амирасланов И.Р., Велиев Р.Б., Мусаев А.А.* О фазообразовании в системе Ga₂S₃—In₂S₃ и кристаллическая структура Ga_{0.5}In_{1.5}S₃// Докл. АН АзССР. 1990. Т. 46. № 1. С. 33—35.
 6. *Гусейнов Г.Г., Амирасланов И.Р., Кулиев А.С., Мамедов Х.С.* Кристаллическая структура ромбическо-го GaInS₃// Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 243—244.
 7. *Алешко-Ожевский О.П.* Переходная структура в кристаллах дидейтерофосфата калия в момент фазового перехода // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. Вып. 3. С. 119—121.
 8. *Безносиков Б.В., Александров К.С.* Прогноз прафаз слоистых перовскитоподобных структур с катионными вакансиями // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43. № 1. С. 184—187.
 9. *Пасынков В.В., Сорокин В.С.* Материалы электронной техники. М.: Высшая школа, 1986. 368 с.
 10. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
 11. *Pollak M.* Frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Phil. Mag. 1971. V. 23. P. 519—542.
 12. *Augelli V., Manfredotti C., Murri R. et all.* Anomalous impurity conductivity in *n*-GaSe and *n*-GaS // L Nuovo Cimento. 1977. V. B 38. № 2. P. 327—336.
-
- Мустафаева Солмаз Наримановна* — д.ф.-м.н, гл. н. сотр., Институт физики НАН Азербайджана; e-mail: solmust@gmail.com
- Асадов Мирсалим Миралам оглы* — доктор химических наук, зав. сектором, Институт химических проблем НАН Азербайджана; e-mail: mirasadov@gmail.com
-
- Mustafaeva Solmas N.* — the doctor of physical and mathematical sciences, the main scientific employee, Institute of physics NAN of Azerbaijan; e-mail: solmust@gmail.com
- Asadov Mirsalim M.* — the doctor of chemical sciences, managing sector, Institute of chemical problems NAN of Azerbaijan; e-mail: mirasadov@gmail.com

ИЗМЕРЕНИЯ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ФОТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МИКРОВОЛНОВОМ ДИАПАЗОНЕ

© 2009 Г. Ф. Новиков¹, А. А. Маринин²

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

² Институт проблем химической физики РАН, пр. Академика Н. Н. Семенова 1, Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию: 29.05.2009 г.

Аннотация. В работе представлена методика импульсных измерений СВЧ-фотопроводимости и фотодиэлектрического эффекта на диапазон 36 ГГц. Временное разрешение системы регистрации — 5 нс. Для сбора и накопления данных использован компьютер с осциллографическим блоком BORDO 220. Методика позволяет регистрировать кинетику изменения добротности резонатора и сдвига резонансной частоты, вызванных изменением под действием света комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ (ε' и ε'' — действительная и мнимая части ε^* , $j = \sqrt{-1}$). Анализ этих данных позволяет получить сведения о роли дефектов различного происхождения в процессах захвата и рекомбинации генерированных светом зарядов, о временах жизни свободных носителей тока и свойствах локализованных состояний. Для демонстрации методики представлены результаты измерения температурной зависимости СВЧ-фотопроводимости в образце *p*-типа — легированном CdTe + 0.25mole % Ag₂Te.

Ключевые слова: методика эксперимента, СВЧ-фотопроводимость, фотодиэлектрический эффект, резонаторный метод, температурная зависимость, легированный теллурид кадмия.

ВВЕДЕНИЕ

Метод электропроводности — не только важный метод для получения данных об электрических свойствах материалов, но это весьма эффективный метод для исследований процессов с участием заряженных частиц в разных веществах. При использовании импульсного света (для фоточувствительных веществ) или ионизирующего излучения¹ этот метод позволяет изучить кинетику электрон-ионных процессов и получить количественные данные по временам жизни (τ) и дрейфовым подвижностям (μ_d) носителей тока. Наряду с ценностью сведений о величинах τ и μ_d для прикладной электроники, данные о времени жизни носителя тока позволяют оценить содержание акцепторных примесей в веществе на труднодоступном для обычной абсорбционной спектроскопии уровне. Действительно, если гибель свободного «избыточного»² электрона происходит в

результате захвата акцепторной примесью или ловушкой по реакции первого порядка:



с константой скорости реакции k , то время жизни электрона определяется простой формулой:

$$\tau = (kA)^{-1}, \quad (2)$$

где A — концентрация акцепторов. Величины констант скоростей для захвата электрона, хотя и отличаются для разных сред и разных акцепторов, но не сильно — в пределах порядка величины. Например, для захвата электрона на примесь Ir³⁺ в AgCl $k = \sigma v \approx 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (здесь сечение захвата $\sigma = 26 \text{ \AA}^2$ [1], $v \sim 10^7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ — тепловая скорость электрона при $T = 300 \text{ К}$). Для времени жизни электрона $\tau_e = 10^{-6} \text{ с}$ концентрация примесей в таком образце оказывается весьма малой $A \approx 0,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Другой пример — захват электрона в жидких неполярных углеводородах. В 3-метилпентане, например, $k \approx 0,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [2]. При времени жизни $\tau_e = 10^{-6} \text{ с}$ концентрация примесей в этом веществе оказывается $A \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Однако по разным причинам для некоторых веществ устройство металлических контактов не

¹ При использовании ионизирующего излучения для исследований становятся доступными непрозрачные и сильно рассеивающие свет вещества, в т.ч., вещества с большим потенциалом ионизации.

² В англоязычной литературе — «excess electron».

всегда оказывается возможным. Для образцов достаточно большого размера в таких случаях применяют «блокирующие электроды», предотвращающие контакт металлических электродов с веществом. Но в случае образцов малого размера (микро-, нано-) такой способ осуществить трудно. Трудности возникают также при исследовании таким методом кинетики электрон-ионных процессов в веществах с высокой ионной проводимостью, приводящей к электродной поляризации. Для исследований высокодисперсных образцов — порошков, поликристаллических пленок — особое признание получил метод СВЧ-фотопроводимости³. Этот бесконтактный метод из-за контролируемого дрейфового смещения в обычно применяемых напряженностях электрических полей оказался пригодным как для порошков, для которых существенным оказывается влияние межзеренных границ, так и для больших монокристаллов.

В течение последних 50 лет метод СВЧ-фотопроводимости неоднократно модифицировался. По-видимому, впервые этим методом проводили измерения фотопроводимости в квазистационарных условиях в фотографических слоях [3]. В дальнейшем в работах [4, 5] для измерений использовали импульсное лазерное освещение, что позволило получать сведения о закономерностях гибели носителей тока в процессах захвата примесями и рекомбинации. Но в этих ранних работах относительно малое внимание уделялось изменению резонансной частоты нагруженного резонатора при воздействии света — либо использовалась автоподстройка частоты СВЧ-генератора, либо измерения ограничивались случаями, когда сдвиг резонансной частоты давал пренебрежимо малый вклад в СВЧ-фотоотклик. В то же время применение аппаратного способа решения проблемы сдвига (каким является автоподстройка) приводило к ограничению временного разрешения установок величиной 0,5 мкс [6].

Попытка использовать величину сдвига резонансной частоты для получения информации о свойствах носителей тока на более коротких временах была сделана в работах [8, 8] путем быстрой регистрации резонансной кривой. В последующем для учета сдвига резонансной частоты достаточно эффективным оказался метод регистрации частотной зависимости фотоотклика [9—11]. Обзоры по применению метода СВЧ-фотопроводимости для

³ В англоязычной литературе — “microwave photoconductivity”.

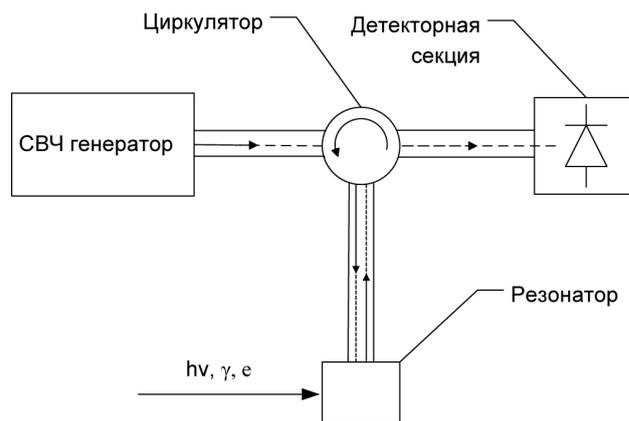


Рис. 1. Блок-схема метода (см. пояснение в тексте).

исследований кинетики электрон-ионных процессов в галогенидах серебра опубликованы в [12, 13]. В работе [14] метод СВЧ-фотопроводимости применен для получения количественных данных о процессах электрон-дырочной рекомбинации в полупроводниковых веществах с разной шириной запрещенной зоны.

В течении последних двух десятилетий мы использовали разные варианты методики СВЧ-фотопроводимости. В результате сформировалась удобная в практическом использовании резонаторная методика, которую мы представляем в данной работе. Для демонстрации методики приведены результаты измерения температурной зависимости СВЧ-фотопроводимости в образце *p*-типа CdTe + 0.25 mole % Ag₂Te.

ПРИНЦИП МЕТОДА

Резонаторная методика СВЧ-фотопроводимости основана на регистрации изменений коэффициента отражения электромагнитных волн от резонатора TE₁₀₁-типа, вызываемых воздействием на образец короткого импульса света. Принцип метода иллюстрируется рис. 1. СВЧ-волна от генератора, пройдя циркулятор, попадает в полый резонатор, в центре которого в пучности электрического поля располагается образец. Отраженная волна, вновь пройдя циркулятор, попадает на детектор и далее в регистрирующую цепь.

При воздействии на образец света (или ионизирующего излучения), из-за изменения комплексной диэлектрической проницаемости образца $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$, изменяется добротность нагруженного резонатора:

$$Q_L = \left(\frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_s} \right)^{-1} \quad (3)$$

и его резонансная частота f_0 (ε' и ε'' — действительная и мнимая части ε^* , $j = \sqrt{-1}$). В (3) Q_u соответствует потерям в стенках резонатора, Q_r — потерям на отверстиях связи, Q_s — потерям в образце (обычно пренебрежимо малым в случае неосвещенного образца из-за низкой проводимости в темноте).

Потери в образце за счет фотопроводимости определяются как отношение энергии, запасенной в резонаторе W_{cav} , к теряемой за период колебаний W_π :

$$Q_s = \frac{W_{cav}}{W_\pi}. \quad (4)$$

Если изменения добротности за счет фотопроводимости σ относительно невелики и резонансная частота f_0 не меняется, то изменение отраженной мощности, обусловленное действием света:

$$\frac{\Delta P_Q}{P_0} = \alpha \frac{1}{Q_s}, \quad (5)$$

где коэффициент пропорциональности α для образцов малого объема относительно объема резонатора, V_{cav} , определяется лишь свойствами резонатора, а изменение Q_s за счет фотопроводимости есть $\Delta(Q_s^{-1}) \sim \sigma = e n \mu_d$ (e — заряд электрона, n — концентрация носителей тока).

В общем случае из-за изменений ε^* под действием света может изменяться как добротность резонатора ΔQ , так и его резонансная частота δf_0 . Схематически это показано на рис. 2: по оси ординат отложена отраженная мощность; резонансная частота выбрана $f_0 = 10$ произвольных единиц; 1 — резонансная кривая в темноте. При освещении образца резонансная кривая изменяется (рис. 2, кривая 2). При этом может меняться ее полуширина, амплитуда, резонансная частота. Фотоотклик ΔP есть разность кривых 2 и 1 и на резонансной частоте может быть представлен как $\Delta P = \Delta P_Q + \delta P_{f_0}$ (см. рис. 2), где ΔP_Q и δP_{f_0} — вклады в фотоотклик изменений добротности и изменений резонансной частоты. Эти составляющие фотоотклика и есть «фотопроводимость» и «фотодиэлектрический эффект». Кривая $\Delta P(f)$ пересекает ось абсцисс в двух точках слева и справа от резонансной частоты: соответственно, f_1^0 и f_2^0 . В зависимости от величин ΔP_Q и δP_{f_0} частотная зависимость фотоотклика может меняться от симметричной до антисимметричной относительно $f = f_0$, что характеризуется положением точек нулей f_1^0 и f_2^0 на оси частот.

Как уже отмечалось, для разделения составляющих фотоотклика ΔP_Q и δP_{f_0} могут быть при-

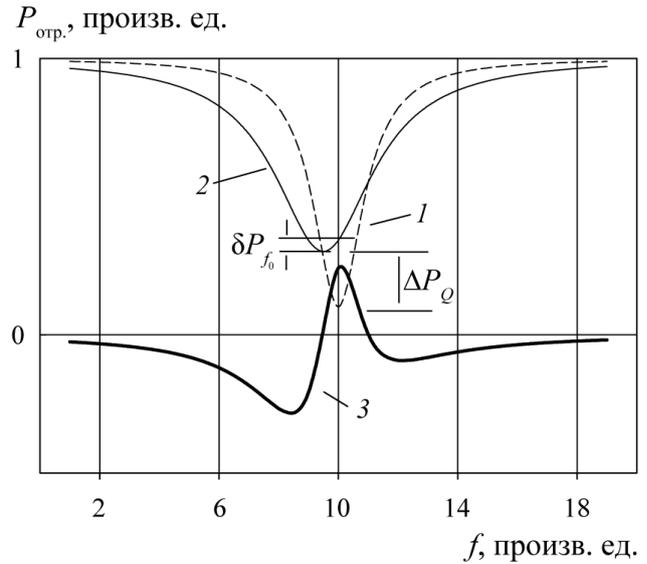


Рис. 2. Схема возникновения зависимости формы фотоотклика от соотношения вкладов фотопроводимости и фотодиэлектрического эффекта: 1 — резонансная кривая в темноте; 2 — резонансная кривая на свету; 3 — разность кривых 1 и 2.

менены аппаратные способы (например, автоподстройка). Но они существенно снижают временное разрешение установки. Другой подход — анализ формы частотной зависимости фотоотклика вблизи резонансной частоты. Этот вариант рассмотрен в приложении.

Сдвиг резонансной частоты нагруженного резонатора δf_0 под действием света [8] связан с изменениями действительной, $\delta\varepsilon'$, и мнимой, $\delta\varepsilon''$, частей диэлектрической проницаемости как:

$$-\frac{\delta f_0}{f_0} = \delta\varepsilon' + \frac{(\delta\varepsilon'')^2}{\varepsilon' + 2}. \quad (6)$$

Поскольку в основном изменения мнимой части проницаемости обусловлены потерями энергии при движении свободных носителей, а изменения действительной части обусловлены в основном вкладом в поляризацию локализованных состояний, то учет соотношения позволяет получить важные дополнительные сведения о природе и энергетическом распределении ловушек носителей тока в веществе.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ, ПАРАМЕТРЫ

На рис. 3 приведена принципиальная схема измерительной части методики для диапазона частот 36 ГГц. Приведенная схема близка к использовавшейся в [15]. В описываемой методике

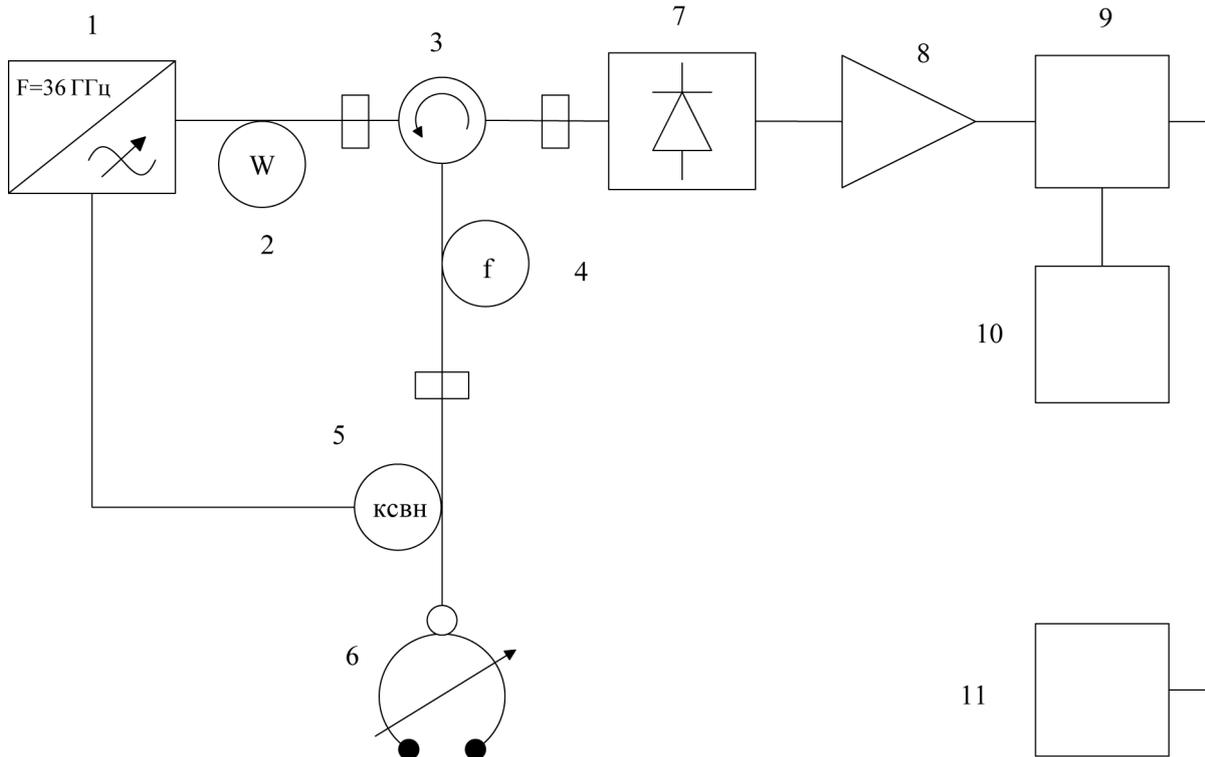


Рис. 3. Принципиальная схема установки СВЧ фотопроводимости: 1 — измеритель КСВН панорамный Р2-65, 2 — измеритель мощности термисторный М3-22А, 3 — циркулятор тип ФБЦН1-17, 4 — частотомер электронно-счетный ЧЗ-61, измеритель КСВН и ослабления Я2Р-67, 6 — полый металлический подстраиваемый резонатор с отверстием связи, 7 — детекторная секция, 8 — усилитель высокочастотный РУЗ-33 (полоса частот 0.05÷400 МГц), 9 — блок осциллографический цифровой BORDO 220, 10 — персональный компьютер Pentium III, 11 — азотный лазер ЛПИ-505 ($\lambda = 337$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 8$ нс).

предусмотрены температурные и частотные измерения СВЧ-фотоотклика. Источником СВЧ-излучения служит генератор, входящий в состав «измерителя КСВН и ослабления Р2-65» 8-мм диапазона с выходной мощностью $P_0 = 50$ мВт. В установке применен металлический прямоугольный полый резонатор, в котором через отверстие связи возбуждалось колебание электромагнитного поля типа TE_{101} , $V_{\text{cav}} = 0.5$ см³. Резонатор имел два отверстия для загрузки и освещения образца (см. рис. 4б). Добротность резонатора в нагруженном состоянии Q_L с не освещенным образцом: $Q_L \approx 300$.

Типичная величина коэффициента стоячей волны в тракте перед резонатором при отсутствии освещения:

$$\rho = \frac{1 + \sqrt{\frac{P_r}{P_0}}}{1 - \sqrt{\frac{P_r}{P_0}}} \approx 1,8. \quad (7)$$

Для режима «недосвязи» (внесение в резонатор слабо поглощающего образца вызывает уменьшение Q_L) коэффициент связи резонатора с внешним трактом:

$$\beta = \rho^{-1} = \frac{Q_u}{Q_r} = 0,56 < 1 \quad (8)$$

и величина потерь в резонаторе:

$$\eta_B = \rho \eta_1 \quad (9)$$

(η_1 — величина потерь на отверстиях связи). Учитывая (7), ширина $\Delta f_{1/2}$ резонансной кривой на половине максимальной амплитуды может быть выражена как [16]:

$$\Delta f = C^* \frac{1 + \sqrt{1-y}}{1 - \sqrt{1-y}}, \quad (10)$$

где

$$C^* = f_0 \left[1 - \left(\frac{\lambda}{2A} \right)^2 \right] \frac{\eta_1}{2\pi n} \quad (11)$$

определяется свойствами измерительной схемы: здесь n — число полувольт, укладываемых вдоль

длины резонатора, λ — длина волны, A — ширина широкой стенки резонатора:

$$y = 1 - \frac{P_r}{P_0} \quad (12)$$

— безразмерная амплитуда резонансной кривой в максимуме. Условия экспериментов выбираются так, чтобы $\Delta y/y \ll 1$. При этом изменение f_0 на величину ± 1 МГц должно изменять значение C^* меньше, чем на 5 %.

Сигнал с диода 2A1016В усиливается широкополосным усилителем РУЗ-33 и регистрируется блоком осциллографическим BORDO 220, соединенным с ПК Pentium III. Применение BORDO 220 позволяет производить вычитание «нуля» сигнала и накопление данных.

Если временные характеристики измерительной цепи определяются свойствами СВЧ-тракта (в т.ч. резонатора), то постоянная времени определяется отношением:

$$\tau_0 = \frac{Q_L}{2\pi f_0} \quad (13)$$

Для 8-мм диапазона это отношение при $Q_L \sim 300$ дает оценку $\tau_0 \approx 5$ нс. Характеристики СВЧ-тракта учитывались предварительной калибровкой.

ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ В РЕЗОНАТОРЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЕТА

При воздействии света на образец (объемом $V = 10^{-3} \text{ см}^3$), помещенный в резонатор TE_{101} типа в соответствии с (3) изменяется добротность нагруженного резонатора Q_L и в соответствии с (5) коэффициент отраженной СВЧ волны. При этом энергию, запасенную в резонаторе можно выразить как:

$$W_{cav} = \frac{1}{8} \epsilon_0 |E_0|^2 V_{cav} \quad (14)$$

Расчет W_π в общем случае может представлять собой сложную задачу, из-за необходимости учета неоднородного пространственного распределения созданных светом зарядов. Задача упрощается для образца с объемом $V \ll V_{cav}$, помещенного в центр резонатора, где поле близко к максимальному $E_0 = E_{max}$, составляющая добротности, связанная с образцом Q_s , определяемая соотношением (4), может быть выражена через проводимость образца [17].

В случае,

а) когда изменение дипольного момента мало, то есть, если заряд, образующийся под действием импульса света, q_{hv} , много меньше заряда необходимого для того, чтобы скомпенсировать внешнее

поле (для образцов имеющих форму шариков радиуса R , $q_{hv} \ll \frac{3}{4} \cdot \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 1} R^2 E$) и, кроме того,

б) если заряды за время $t \sim f_0^{-1}$ не достигают поверхности образца ($\Delta x = \mu_d E f_0^{-1} \ll R_s$, где Δx — смещение заряда, R_s — среднее расстояние до поверхности образца), для энергии, теряемой за период W_π имеем:

$$W_\pi = \int_0^{\pi/\omega} \int_V e \mu_d n E^2 dV dt = \frac{\pi}{2\omega} q_{hv} \mu_d \Delta^2 |E_0|^2 \quad (15)$$

Подставляя (15) и (14) в (4) получим:

$$Q_s = \frac{\epsilon_0 f_0}{2q_{hv} \mu_d \Delta^2} V \quad (16)$$

где Δ — коэффициент деполяризации, определяющий внутреннее поле в образце. Изменение отраженной от резонатора мощности, обусловленное действием света, можно определить как:

$$\Delta P_Q = \frac{4\beta(1-\beta)}{(1+\beta)^3} P_0 \frac{Q_u}{Q_{d\sigma}} \quad (17)$$

($Q_{d\sigma}$ — изменение Q_s за счет изменения проводимости, $d\sigma$, $Q_u = Q_L(1+\beta)$, Q_L определяется формулой (3)). После простых подстановок из соотношений — (4)—(17), например, можно получить выражение для дрейфовой подвижности носителя тока [18]:

$$\mu_d = \frac{\epsilon_0 f}{8e\Delta^2 Q_L} \frac{((1+\beta)\tilde{A})^2}{\beta(1-\beta)} \frac{V}{\phi L} \frac{\Delta P_Q}{P_r} \quad (18)$$

где ϕ — квантовый выход носителей заряда.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Для изменения температуры резонатор снабжен медным хладопроводом и размещен в сосуде Дюара (рис. 4а), внутрь которого заливается жидкий азот. Варьируя уровень жидкого азота в дюаре, можно легко изменять температуру в диапазоне $T = 140—295$ К. Для уменьшения теплоотвода от резонатора между резонатором и циркулятором был вставлен текстолитовый волновод с нанесенным слоем металла на внутренние стенки. Для измерения температуры на стенке резонатора закреплялась термопара К-типа, входящая в комплект прибора CENTER 305. Термопару теплоизолировали с внешних сторон для повышения точности измерения температуры стенок резонатора. Погрешность прибора CENTER 305 составляет 0,1К.

Для освещения образца светом в стенках сосуда Дюара были предусмотрены кварцевые окна, а для радиационного воздействия [19] — две танталовые фольги. При использовании для возбуж-

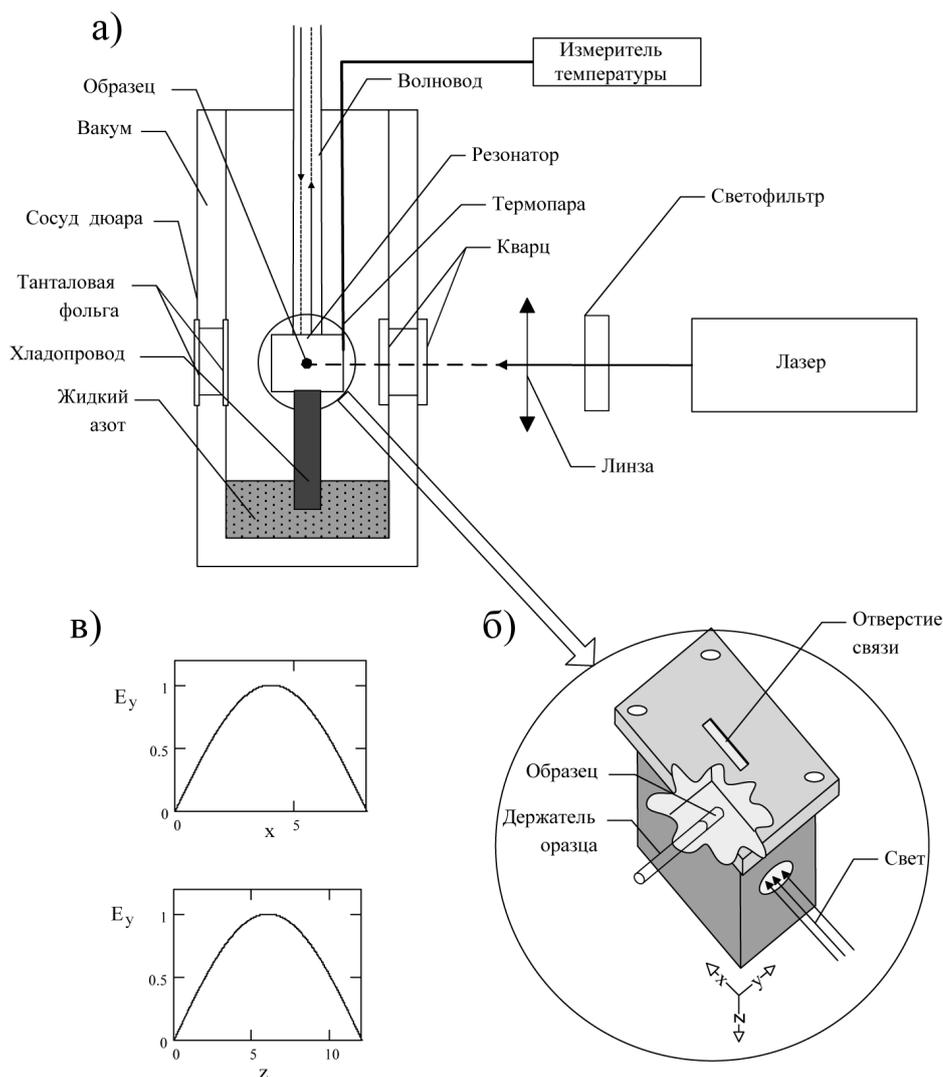


Рис. 4. Конструкция измерительной части: а — измерительный блок, б — резонатор, в — распределение электрического поля вдоль осей x и y .

дения фотопроводимости азотного лазера ЛГИ-505 (длина волны 337 нм, $\tau_{\text{имп}} = 8$ нс) типичная величина «интенсивности света» (количество падающих на поверхность фотонов за импульс) была примерно 10^{15} квант см^{-2} за импульс. Засвечиваемую площадь изменяли положением кварцевой линзы (рис. 4а). Абсолютная интенсивность света и полная энергия света в импульсе измерялись термоэлементами. Для радиационного воздействия использовали импульсный ускоритель электронов Febetron 706А ($\tau_{\text{имп}} = 3$ нс) [19]. Дозу в импульсе измеряли цилиндром Фарадея.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА CdTe + 0.25mole % Ag₂Te

Для примера на рис. 5 представлены данные, полученные для CdTe + 0.25mole % Ag₂Te. Можно

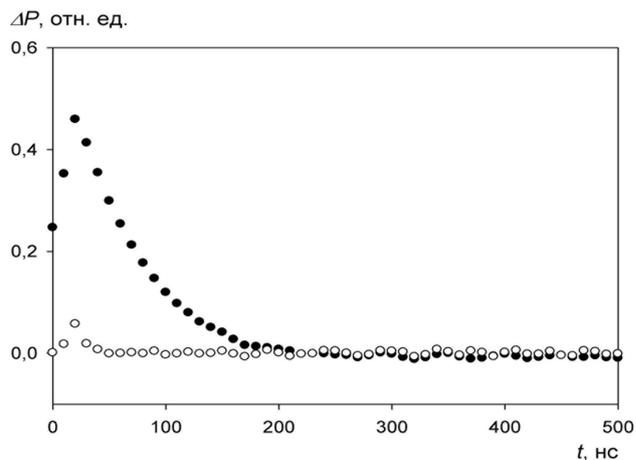


Рис. 5. Зависимость СВЧ-фотоотклика от температуры CdTe + 0.25mole % Ag₂Te. Интервал времени между точками 10 нс. Заполненные точки — температура 142 К, незаполненные — 238 К.

видеть, что при включении света фотоотклик сначала нарастает, а затем после окончания лазерного импульса, пройдя максимальное значение, падает до нуля. Экспериментальные спады фотоотклика $\Delta P(t)$ после окончания импульса света, как правило, состояли из двух компонент: «быстрой» и «медленной». Изменение температуры существенно изменяли форму, амплитуду и характеристическое время спада $\Delta P(t)$. Анализ частотной зависимости СВЧ-фотоотклика от частоты СВЧ-генератора показал, что для исследуемых образцов CdTe + 0.25mole % Ag₂Te вклад δf_0 в фотоотклик на резонансной частоте оказался пренебрежимо мал. Принимая во внимание, что наблюдаемая фотопроводимость намного превышает темновую проводимость CdTe [20], а подвижность электронов на порядок больше подвижности дырок [21], наблюдаемый фотоотклик следует относить к электронам, гибель которых отражается в быстрой компоненте спада фотоотклика после окончания импульса лазера. При этом медленную компоненту следует связывать с участием в фотопроводимости электронов, повторно освобожденных теплом из ловушек.

Если принять такую интерпретацию фотоотклика в CdTe + 0.25mole % Ag₂Te, то увеличение характеристического времени спада фотоотклика при понижении температуры следует относить к росту времени жизни электрона. Зависимость времени полуспада отклика $\tau_{1/2}(T)$ в Аррениусовских координатах представлена на рис. 6. Закрашенными точками показаны экспериментально полученные данные. Можно видеть, что при высоких температурах $T > 200$ К время полуспада фотоотклика не

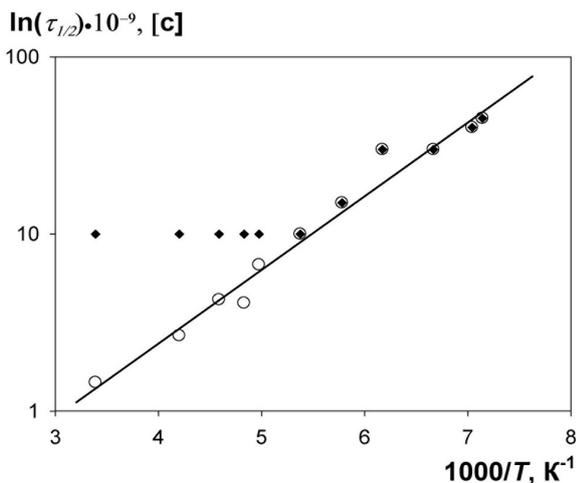


Рис. 6. Зависимость характеристического времени спада фотоотклика от обратной температуры в CdTe + 0.25mole % Ag₂Te. Заполненные точки — экспериментальные данные, незаполненные — расчет.

зависит от температуры, остается примерно равным $\tau_{1/2} \approx 10 \div 15$ нс. В той же области температур, где время полуспада не меняется, уменьшается амплитуда фотоотклика. Эти факты свидетельствуют о том, что характеристическое время наблюдаемого процесса становится меньше временного разрешения прибора: $\tau_{1/2} \ll \tau_0$. В этих условиях время спада СВЧ-фотоотклика остается равным τ_0 . Имеет место равенство:

$$Q_1 = \int_0^t \Delta P(t) dt \approx \Delta P_{\max} \tau_0 = I \cdot \tau_{1/2} \approx const, \quad (19)$$

поскольку «начальная» концентрация зарядов I определяется лишь условиями генерации и не зависит от температуры.

Соотношение позволяет «исправить» экспериментальные значения в области, где временное разрешение установки оказывается недостаточно хорошим. На рис. 6 незаполненными точками обозначены пересчитанные данные. Можно видеть, что полученная зависимость в пределах двух порядков величины времени жизни укладывается на экспоненциальную зависимость с энергией активации $\Delta E \approx 0.08$ эВ. Эта величина энергии активации согласуется с литературными данными по температурной зависимости дрейфовой подвижности дырок, полученными для поликристаллического p-CdTe в квазистационарных измерениях [22], которые показали Аррениусовскую зависимость с энергией активации $\Delta E_p \approx 0.09$ эВ. По-видимому, близость величин ΔE и ΔE_p дает основание отнести процесс гибели электронов к рекомбинации с дырками, освобождаемыми теплом из ловушек с глубиной близкой к ΔE . Естественно предположить, что рекомбинация зарядов происходит на межкристаллитных границах, содержащих большое количество электронных ловушек.

Авторы выражают свою признательность М. В. Гапановичу за предоставление образцов для измерений и к.ф.м.н. Е. В. Рабенюк за помощь в проведении экспериментов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В настроенной установке резонансные кривые в темноте и на свету имеют вид кривых Лоренца. Поэтому в простейшем случае имеем:

$$\frac{y_1}{1 + 4 \left(\frac{f_i^0 - f_0}{\Delta f_{1/2}'} \right)^2} = \frac{y_2}{1 + 4 \left(\frac{f_i^0 - f_0 - \delta f_0}{\Delta f_{1/2}''} \right)^2}, \quad i = 1, 2 \quad (20)$$

В (20) левая часть относится к неосвещенному образцу, правая — к освещенному, и использованы обозначения:

$$y_1 = 1 - \frac{P_r}{P_0};$$

$$y_2 = \left(1 - (P_r^0 + \Delta P^0) / P_0\right) \left[1 + \left(\frac{\delta f_0}{\Delta f_{1/2}''}\right)^2\right],$$

где y_1 и y_2 — безразмерные значения в максимумах резонансных кривых, $\Delta f_{1/2}'$ и $\Delta f_{1/2}''$ — их ширина на полувысоте, P_0 — падающая мощность, P_r^0 и ΔP^0 отраженная мощность и ее изменение на резонансной частоте, f_0 — нулевые частоты. Решение системы уравнений позволяет оценить величины сдвига резонансной частоты и изменения полуширины резонансной кривой для любого момента времени [9]. Точность такого анализа невелика, но сделанные по соотношению (20) оценки могут быть использованы для ускорения счета в качестве первого приближения при подгонке теоретической зависимости к экспериментальной. Такую подгонку можно осуществить, минимизируя для каждого момента времени квадрат суммы отклонений χ^2 экспериментальных значений фотоотклика от функции с пятью параметрами [10]:

$$\Delta P(f) = \Delta P(f, f_0, \Delta f_{1/2}', Z, \delta f_0, \Delta f_{1/2}''), \quad (21)$$

здесь $\Delta f_{1/2}'$ и $\Delta f_{1/2}''$ — полуширины резонансных кривых в темноте и на свету, Z — положение нулевой линии на осциллографе.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta P_i - \Delta P}{\sigma_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta f_{1/2}' - (\Delta f_{1/2}')_{\text{exp}}}{\sigma(\Delta f_{1/2}')} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P(f_0) - \Delta P(f_0)_{\text{exp}}}{\sigma(\Delta P(f_0))} \right)^2 + \left(\frac{Z - Z_{\text{exp}}}{\sigma(Z)} \right)^2 + \left(\frac{f_0 - (f_0)_{\text{exp}}}{\sigma(f_0)} \right)^2 \quad (22)$$

где $(\Delta f_{1/2}')_{\text{exp}}$, $\Delta P(f_0)_{\text{exp}}$, $(f_0)_{\text{exp}}$, Z_{exp} — экспериментальные значения $\Delta f_{1/2}'$, $\Delta P(f_0)$, f_0 , Z и $\sigma(\Delta f_{1/2}')$, $\sigma(\Delta P(f_0))$, $\sigma(f_0)$, $\sigma(Z)$ — их дисперсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deri R.J., Spoonhower J.P.* // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 43(1). P. 65—67.
2. *Baxendale J.H., Bell G., Wardman P.* Pulse radiolysis observations of solvated electrons in liquid hydrocarbons. // Chem. Phys. Letters. 1971. Vol. 12(2). P. 347—348.
3. *Баранов Э.В., Акимов И.К.* Фотопроводимость фотографических слоев на частоте 10^{10} Гц // Докл. АН СССР. 1964. 154(1). С. 184.

4. *Соколов Е.А., Брикентштейн В.Х., Бендерский В.А.* Измерение фотопроводимости полупроводников в диапазоне с.в.ч. // ПТЭ. 1967. № 4. С. 141—144.
5. *Kellog L.M.* // Photogr. Sci. Eng. 1974. Vol. 18(4). P. 378.
6. *Amato J.C.* Improved technique for measuring transient changes in microwave cavity Q and resonant frequency // Rev. Sci. Instrum. 1982. Vol. 53(6). P. 776—777.
7. *Spoonhower J.P.* Microwave Photoconductive and Photodielectric Effects in Silver Halides // Photogr. Sci. and Eng. 1980. Vol. 24(3). P. 130—132.
8. *Deri R.J., Spoonhower J.P.* Microwave Photodielectric Effects in AgCl // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 25(4). P. 2821—2827
9. *Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф., Мусеева Л.С., Любовский М.Р., Алфимов М.В.* Фотодиэлектрический эффект и фотопроводимость в порошкообразном бромиде серебра // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1990. 35(2). С. 134—140.
10. *Неманов С.Г., Новиков Г.Ф.* Методика измерения фотодиэлектрического эффекта и СВЧ-фотопроводимости в фотографических эмульсиях // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1993. 38(1). С. 69—71.
11. *Сермакашева Н.Л., Новиков Г.Ф., Шульга Ю.М., Семенов В.Н.* ФТП. 38(4). С.395 (2004). [*Sermakasheva N.L., Novikov G.F., Shul'ga Yu.M. et al.* // Semiconductors. 2004. 38(4). P. 395].
12. *Gennadii F. Novikov, Evgenia V. Rabenok.* Microwave studies of primary elementary stages of silver halides photolysis. The quantitative data // Bulgarian Chemical Communications. 2004. 36(3). P. 146—154.
13. *Новиков Г.Ф., Рабенюк Е.В., Алфимов М.В.* Хим. выс. энергий. 2005. 39(3). С.1—9. [*Novikov G.F., Rabenok E.V., Alifimov M.V.* // High Energy Chemistry. 2005. 39(3). P. 167—174.]
14. *Радычев Н.А., Новиков Г.Ф.* Константа скорости реакции рекомбинации свободных электронов и дырок в тонких пленках CdSe // Известия Академии Наук, серия химическая. 2006. № 5. С. 740.
15. *Novikov G.F., Golovanov B.I.* Rate constant of free electron-hole recombination reaction in powdered silver bromide. 295 K. // J. Imaging Sci. Technol. 1995. Vol. 39(6). С. 520—524
16. *Казанцев Ю.Н.* Расчет полых резонаторов методом суперпозиции электромагнитных волн // Радиотехника и электроника. 1959. 4(9). С.1480—1484.
17. *Deri R.J., Spoonhower J.P.* // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57(8). P. 2806—2811.
18. *Golovanov B.I., Novikov G.F.* // Sci. Appl. Photo. 1998. Vol. 40(1). P. 21.
19. *Новиков Г.Ф., Сикоренко Н.П., Алфимов М.В.* Кинетика гибели электронов, генерированных УФ-светом и электронами с энергией 0,5 МэВ в бромиде серебра // Химическая физика. 1990. 9(6). С.757—763. [*Novikov G.F., Sikorenko N.P., Alifimov M.V.* // Sov. J. Chem. Phys. 1991. 8(6). P.1272—1283.]

20. Клевков Ю.В., С.А. Колосов, С.А. Медведев, Плотников А.Ф. Электрические и фотоэлектрические свойства текстурированных поликристаллов CdTe // Физика и техника полупроводников. 2001. 35(10). С. 1192—1196.

21. Девлин С. Физика и химия соединений АПВVI (М. Мир, 1970). [Пер. с англ.: *Devlin S. Physics and*

Chemistry of II-VI compounds, ed. By M. Aven, J. Prener (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967)].

22. Колосов С.А., Клевков, Ю.В. Плотников А.Ф. Электрические свойства мелкозернистых поликристаллов CdTe // Физика и техника полупроводников. 2004. 38(4). С.473—478.

Новиков Геннадий Федорович — д. ф.-м.н., профессор, зав. лаборатории фотоэлектрофизики, Институт проблем химической физики РАН; тел.: 21842; e-mail: ngf@icp.ac.ru

Маринин Александр Алексеевич — аспирант, Институт проблем химической физики РАН; e-mail: marinin@icp.ac.ru

Novikov Gennady F. — the doctor of physical and mathematical sciences, the professor, the Institute of Problems of Chemical Physics of RAS; phone: 21842; e-mail: ngf@icp.ac.ru

Marinin Alexander A. — the post graduate student, the Institute of Problems of Chemical Physics of RAS; e-mail: marinin@icp.ac.ru

ИЗОТЕРМЫ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2009 О. Б. Рудаков¹, Г. Г. Кривнева¹, Л. В. Рудакова²

¹ Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20 лет Октября 84, 394006 Воронеж, Россия

² Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая 10, 394000 г. Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 14.05.2009 г.

Аннотация. Изучены изотермы показателя преломления бинарных подвижных фаз от объемной доли модификаторов для нормально-фазовой жидкостной хроматографии на примере систем гексан — модификатор (диоксан, диэтиловый эфир, изопропанол, хлороформ, этилацетат, этанол). Обсуждено влияние температуры на показатель преломления в диапазоне 294—314 К.

Ключевые слова: показатель преломления, бинарные растворители, жидкостная хроматография, рефрактометрия.

В работах [1, 2] обсуждены зависимости показателя преломления бинарных подвижных фаз (ПФ) для жидкостной хроматографии от их состава. Отмечено, что учет влияния состава ПФ и температуры позволяет контролировать чувствительность рефрактометрического детектирования. К сожалению, в этих работах, за исключением двух бинарных систем, не обсуждены экспериментальные данные об изотермах показателя преломления типичных ПФ, используемых в нормально-фазовой жидкостной хроматографии, как гексан — модификатор (более полярный растворитель). Не даны количественные характеристики влияния температуры на параметры изотерм показателя преломления. Вместе с тем, смеси гексана с растворителями различной полярности успешно применяют в ВЭЖХ жирорастворимых витаминов, гормональных препаратов стероидного типа, липоидных и гидрофобных соединениях, не имеющих сопряженных хромофорных групп в структуре молекул [1]. Такие вещества затруднительно регистрировать с помощью спектрофотометрических детекторов. Для этого требуется применение универсальных детекторов. Наиболее распространенным из универсальных детекторов является рефрактометрический детектор (РМД). Для сокращения времени элюирования современные системы ВЭЖХ снабжены термостатами колонок, позволяющими осуществлять ВЭЖХ при повышенных температурах.

В тоже время, как известно, показатель преломления жидкостей весьма чувствителен к температуре (увеличение на 1 К приводит к изменению n на $2—4 \cdot 10^{-4}$ единицы), из-за чего требуется стабильное термостатирование РМД. Полезно также знать, как изменится показатель преломления ПФ при заданной температуре термостатирования колонки. Однако систематизированные данные по количественным характеристикам влияния температуры на ход изотерм показателя преломления n от объемной доли модификатора φ_2 для нормальных ПФ отсутствуют.

Анализ изотерм n - φ_2 неводных двойных систем указывает на то, что в большинстве бинарных смесей наблюдается неидеальность, выраженная в неаддитивном изменении показателя преломления при изменении состава системы, то есть наблюдаются относительные отклонения экспериментальных значений n от рассчитанных по аддитивной зависимости. В отдельных случаях они достигают 1.0 % и более [2]. С точки зрения физико-химического анализа такого порядка отклонения n от аддитивности могут показаться не очень существенными. Но для рефрактометрического метода детектирования изменениями n во втором знаке после запятой пренебрегать нельзя. В общем случае отклонения от аддитивности даже на $1 \cdot 10^{-4}$ единиц n имеют аналитическое значение. Целью работы явилось изучение влияния объемной доли ряда

модификаторов и температуры на показатель преломления бинарных ПФ для нормально-фазовой жидкостной хроматографии, в которой в качестве разбавителя применяют гексан.

Важность определения эмпирических зависимостей показателя преломления от состава ПФ обусловлена тем, что чувствительность РМД определяется разностью между коэффициентами n ПФ и сорбата. В случае использования близких к эквиобъемным бинарных ПФ нижний предел обнаружения РМД (минимальное изменение показателя преломления, способное вызвать изменение выходного сигнала и достаточное для его надежного распознавания на фоне шумов нулевой линии) может быть заметно искажен, если не будет учтен эффект отклонения n от аддитивности [1, 2]. Наконец, по величине показателя преломления двухкомпонентной ПФ можно достаточно точно и аппаратно просто определять концентрацию модификатора, если известна зависимость « n — состав ПФ».

Так как автоматическая дозировка компонентов ПФ в современных хроматографических системах осуществляется подачей в смеситель заданных объемов этих компонентов, за объемную долю модификатора принимали величину, найденную по формуле:

$$\varphi_2 = V_2 / (V_1 + V_2), \quad (1)$$

где V_1 и V_2 — смешиваемые (при заданной температуре) объемы гексана и модификатора соответственно. Конечно, истинное значение $\varphi_{2,\text{ист}} = m_2 \rho_{12} / \rho_2$ (где ρ_{12} — плотность бинарной смеси, m_2 и ρ_2 — масса и плотность модификатора) будет из-за неаддитивного изменения плотности бинарной смеси несколько отличаться от значения, рассчитанного по формуле (1), отклонения для гексансодержащих систем могут составлять до 0,5 % [3,4]. Но так как для хроматографистов более привычна и легко регистрируема аддитивная величина φ_2 , поэтому в табл. 1 приведены экспериментальные изотермы $n_{12}-\varphi_2$ для шести гексансодержащих ПФ во всем интервале варьирования аддитивной объемной доли модификатора ($\varphi_2 = 0-1$) при разных температурах. Показатель преломления измеряли рефрактометром Аббе (ИРФ-454). На рис. 1 представлены трехмерные диаграммы, которые показывают, что для бинарных систем, содержащих изопропанол, этанол и этилацетат, нелинейность изотерм $n_{12}-\varphi_2$ видна невооруженным глазом, а для смесей гексана со слабополярными модификаторами (диэтиловый эфир, диоксан и хлороформ)

выражена слабо. Характер изотерм определяется в первую очередь химической природой (полярностью, диэлектрическими свойствами) более активного растворителя. С увеличением температуры показатель преломления уменьшается.

Для того чтобы использовать в химико-инженерной практике полученные результаты, необходимо получить алгебраические выражения, адекватно описывающие наблюдаемые эффекты. Ранее в работе [2] было установлено, что изотермы показателя преломления бинарных смесей, как правило, хорошо аппроксимируются биномиальными уравнениями:

$$n_{12} = n_1 + \alpha n_1 \varphi_2 + (n_2 - \alpha n_1 - n_1) \varphi_2^2, \quad (2)$$

где α — эмпирический коэффициент; n_1 и n_2 — показатели преломления неполярного разбавителя и модификатора, соответственно; φ_2 — объемная доля модификатора. Уравнение (2) ограничивает зависимость при $\varphi_2 = 0$ или 1 значениями n исходных смешиваемых растворителей. Если экспериментальные зависимости имеют более сложный вид, для их описания можно применять полиномиальное уравнение третьей степени [2]:

$$n_{12} = n_1 + \alpha n_1 \varphi_2 + (\beta n_2 - \alpha n_1 - n_1) \varphi_2^2 + (n_2 - \beta n_2) \varphi_2^3, \quad (3)$$

где α и β — эмпирические коэффициенты, граничные условия такие же, как и в (2).

В табл. 2 приведены результаты компьютерного поиска оптимальных коэффициентов для уравнений (2) и (3). Как видно из табл. 2, при описании изотерм $n_{12}-\varphi_2$ для смесей, содержащих малополярные модификаторы с низкими значениями диэлектрической проницаемости (диэтиловый эфир, диоксан и хлороформ), достаточно применения биномиального уравнения (2), тогда как для смесей со спиртами и этилацетатом расчеты по уравнению (2) приводят к систематическим отклонениям от экспериментальных данных, поэтому в расчетах n_{12} для заданных значений φ_2 в этих случаях предпочтительнее следует отдать уравнению (3), более точно аппроксимирующему экспериментальные кривые.

Температурные зависимости выразим линейными уравнениями:

$$n_i = a - bT_i \quad (4)$$

Анализ данных табл. 3 показывает, что для чистых растворителей характерны собственные значения коэффициентов a и b температурной зависимости (4), а для их смесей наблюдаются промежуточные величины. Вместе с тем следует отметить, что найденные температурные коэффици-

Таблица 1. Показатель преломления бинарных смесей гексан — модификатор при различных температурах

Гексан — этанол						Гексан — изопропанол					
φ_2	T, K					φ_2	T, K				
	294,9	299,2	305,2	311,7	313,7		295,2	301,2	306,7	311,7	316,7
0	1,3712	1,3670	1,3658	1,3620	1,3617	0	1,3698	1,3672	1,3644	1,3617	1,3582
0,1	1,3688	1,3649	1,3635	1,3594	1,3591	0,1	1,3687	1,3664	1,3636	1,3605	1,3574
0,2	1,3664	1,3628	1,3617	1,3578	1,3575	0,2	1,3683	1,3658	1,3632	1,3601	1,3572
0,3	1,3650	1,3611	1,3601	1,3564	1,3562	0,3	1,3682	1,3657	1,3632	1,3603	1,3575
0,4	1,3639	1,3599	1,3590	1,3556	1,3549	0,4	1,3684	1,3660	1,3637	1,3610	1,3581
0,5	1,3630	1,3592	1,3581	1,3547	1,3540	0,5	1,3689	1,3667	1,3643	1,3618	1,3592
0,8	1,3605	1,3573	1,3564	1,3532	1,3525	0,8	1,3708	1,3687	1,3667	1,3643	1,3624
1	1,3601	1,3570	1,3559	1,3531	1,3525	1	1,3717	1,3698	1,3681	1,3661	1,3641
Гексан — диоксан						Гексан — диэтиловый эфир					
φ_2	T, K					φ_2	T, K				
	292,2	298,2	302,7	307,7	312,7		294,2	299,7	304,7	310,2	
0	1,3731	1,3703	1,3680	1,3655	1,3643	0	1,3705	1,3681	1,3667	1,3638	
0,1	1,3770	1,3744	1,3720	1,3699	1,3678	0,1	1,3681	1,3656	1,3637	1,3608	
0,2	1,3810	1,3788	1,3765	1,3742	1,3720	0,2	1,3658	1,3633	1,3613	1,3582	
0,3	1,3853	1,3834	1,3809	1,3791	1,3767	0,3	1,3636	1,3609	1,3588	1,3558	
0,4	1,3903	1,3883	1,3862	1,3842	1,3819	0,4	1,3614	1,3586	1,3564	1,3533	
0,5	1,3953	1,3932	1,3916	1,3896	1,3871	0,5	1,3592	1,3562	1,3539	1,3509	
0,8	1,4112	1,4083	1,4068	1,4050	1,4031	0,8	1,3528	1,3498	1,3471	1,3442	
1	1,4199	1,4177	1,4160	1,4139	1,4120	1	1,3488	1,3457	1,3431	1,3401	
Гексан — этилацетат						Гексан — хлороформ					
φ_2	T, K					φ_2	T, K				
	294,2	300,2	305,2	310,2	314,2		294,9	299,2	305,2	311,7	313,7
0	1,3705	1,3681	1,3659	1,3638	1,3612	0	1,3712	1,3670	1,3658	1,3620	1,3617
0,1	1,3688	1,3663	1,3641	1,3615	1,3595	0,1	1,3771	1,3726	1,3714	1,3675	1,3669
0,2	1,3677	1,3651	1,3630	1,3603	1,3581	0,2	1,3836	1,3789	1,3773	1,3735	1,3726
0,3	1,3670	1,3643	1,3619	1,3593	1,3575	0,3	1,3907	1,3855	1,3835	1,3792	1,3780
0,4	1,3664	1,3640	1,3617	1,3590	1,3569	0,4	1,3976	1,3922	1,3905	1,3860	1,3843
0,5	1,3662	1,3639	1,3617	1,3591	1,3569	0,5	1,4045	1,3995	1,3974	1,3932	1,3913
0,8	1,3671	1,3644	1,3627	1,3602	1,3575	0,8	1,4261	1,4216	1,4192	1,4151	1,4140
1	1,3690	1,3658	1,3638	1,3619	1,3589	1	1,4412	1,4368	1,4352	1,4315	1,4314

ИЗОТЕРМЫ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ...

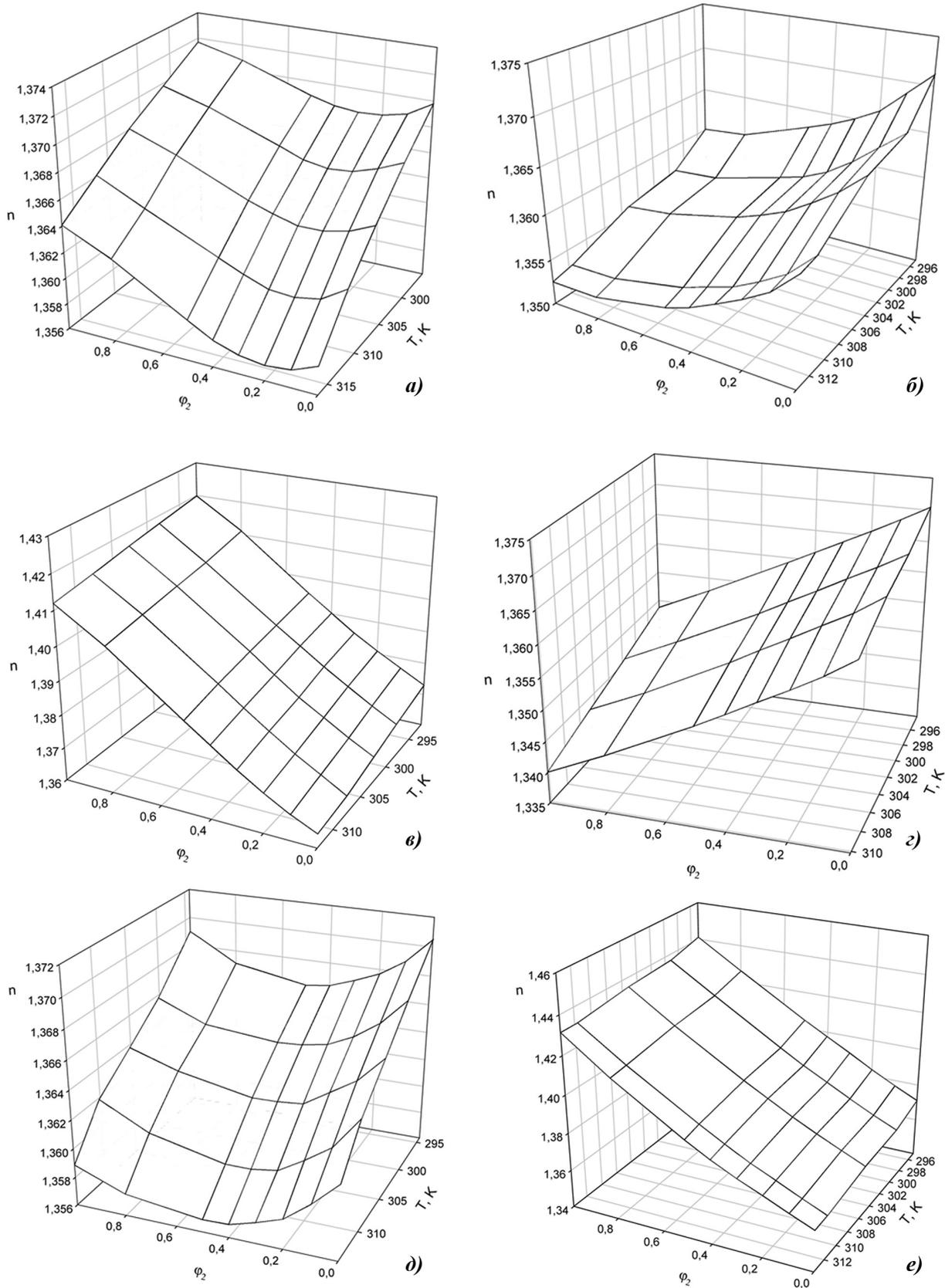


Рис. 1. Зависимость показателя преломления для бинарных систем гексан-модификатор от температуры и объемной доли модификатора: *a* — изопропанол; *б* — этанол; *в* — диоксан; *г* — диэтиловый эфир; *д* — этилацетат; *е* — хлороформ.

Таблица 2. Значения эмпирических коэффициентов α уравнения (2), α и β уравнения (3) для определения n_{12} по изотермам показателя преломления бинарных систем гексан-модификатор при разных температурах, R — коэффициент корреляции

Модификатор	Температура	Коэффициенты уравнения (2)		Коэффициенты уравнения (3)		
		$\alpha \times 10^2$	R	$\alpha \times 10^2$	$\beta \times 10$	R
Этанол	294,9	$-1,71 \pm 0,05$	0,996	$-1,94 \pm 0,09$	$10,06 \pm 0,02$	0,998
	299,2	$-1,64 \pm 0,04$	0,998	$-1,81 \pm 0,05$	$10,04 \pm 0,01$	0,999
	305,2	$-1,59 \pm 0,04$	0,998	$-1,77 \pm 0,03$	$10,05 \pm 0,01$	0,999
	311,7	$-1,58 \pm 0,05$	0,994	$-1,87 \pm 0,07$	$10,07 \pm 0,02$	0,999
	313,7	$-1,64 \pm 0,03$	0,997	$-1,83 \pm 0,06$	$10,05 \pm 0,01$	0,999
Изопропанол	295,2	$-0,49 \pm 0,07$	0,935	$-0,94 \pm 0,02$	$10,11 \pm 0,04$	0,999
	301,2	$-0,45 \pm 0,07$	0,951	$-0,90 \pm 0,04$	$10,11 \pm 0,01$	0,998
	306,7	$-0,39 \pm 0,07$	0,967	$-0,82 \pm 0,02$	$10,10 \pm 0,01$	0,999
	311,7	$-0,46 \pm 0,09$	0,964	$-1,00 \pm 0,07$	$10,13 \pm 0,02$	0,997
	316,7	$-0,28 \pm 0,09$	0,977	$-0,83 \pm 0,02$	$10,13 \pm 0,04$	0,999
Диоксан	292,2	$3,00 \pm 0,05$	0,999	$2,36 \pm 0,09$	$10,15 \pm 0,02$	0,999
	298,2	$3,19 \pm 0,09$	0,999	$2,81 \pm 0,01$	$10,08 \pm 0,01$	0,999
	302,7	$3,23 \pm 0,09$	0,999	$2,69 \pm 0,06$	$10,13 \pm 0,01$	0,999
	307,7	$3,40 \pm 0,09$	0,999	$2,86 \pm 0,05$	$10,12 \pm 0,01$	0,999
	312,7	$3,06 \pm 0,09$	0,998	$2,27 \pm 0,02$	$10,18 \pm 0,02$	0,999
Диэтиловый эфир	294,2	$-1,72 \pm 0,01$	0,999	$-1,73 \pm 0,02$	$10,00 \pm 0,01$	0,999
	299,7	$-1,81 \pm 0,01$	0,999	$-1,80 \pm 0,02$	$10,00 \pm 0,01$	0,999
	304,7	$-2,02 \pm 0,02$	0,999	$-2,04 \pm 0,05$	$10,00 \pm 0,01$	0,999
	310,2	$-2,06 \pm 0,02$	0,999	$-2,14 \pm 0,04$	$10,02 \pm 0,01$	0,999
Этилацетат	294,2	$-1,17 \pm 0,02$	0,996	$-1,27 \pm 0,03$	$10,02 \pm 0,01$	0,998
	300,2	$-1,16 \pm 0,04$	0,981	$-1,40 \pm 0,05$	$10,06 \pm 0,01$	0,996
	305,2	$-1,16 \pm 0,06$	0,966	$-1,52 \pm 0,04$	$10,09 \pm 0,01$	0,998
	310,2	$-1,38 \pm 0,06$	0,971	$-1,76 \pm 0,05$	$10,09 \pm 0,01$	0,997
	314,2	$-1,18 \pm 0,04$	0,983	$-1,43 \pm 0,04$	$10,06 \pm 0,01$	0,998
Хлороформ	294,9	$4,52 \pm 0,03$	0,999	$4,42 \pm 0,07$	$10,02 \pm 0,01$	0,999
	299,2	$4,24 \pm 0,03$	0,999	$4,03 \pm 0,04$	$10,06 \pm 0,01$	0,999
	305,2	$4,06 \pm 0,02$	0,999	$3,98 \pm 0,03$	$10,02 \pm 0,01$	0,999
	311,7	$3,92 \pm 0,02$	0,999	$3,89 \pm 0,02$	$10,01 \pm 0,01$	0,999
	313,7	$3,53 \pm 0,04$	0,999	$3,64 \pm 0,09$	$9,97 \pm 0,02$	0,999

Таблица 3. Значения эмпирических коэффициентов a и b уравнения (4) для бинарных систем гексан-модификатор. R — коэффициент корреляции

Модификатор	φ_2	Уравнение (4)		
		a	$b \times 10^4$	R
Этанол	0	1,51±0,02	-5,0±0,6	0,977
	0,1	1,51±0,02	-5,0±0,5	0,983
	0,2	1,50±0,02	-4,6±0,5	0,982
	0,3	1,50±0,02	-4,5±0,6	0,976
	0,4	1,49±0,02	-4,4±0,6	0,975
	0,5	1,49±0,02	-4,5±0,5	0,994
	0,8	1,48±0,01	-4,0±0,4	0,982
	1	1,47±0,01	-3,8±0,4	0,983
Изопропанол	0	1,53±0,01	-5,3±0,3	0,995
	0,1	1,53±0,01	-5,3±0,3	0,995
	0,2	1,52±0,01	-5,2±0,3	0,996
	0,3	1,52±0,01	-5,0±0,2	0,997
	0,4	1,51±0,01	-4,8±0,2	0,996
	0,5	1,50±0,01	-4,5±0,2	0,997
	0,8	1,49±0,01	-4,0±0,1	0,998
	1	1,48±0,01	-3,5±0,1	0,998
Диоксан	0	1,50±0,01	-4,4±0,1	0,993
	0,1	1,51±0,01	-4,5±0,1	0,998
	0,2	1,51±0,01	-4,5±0,1	0,998
	0,3	1,51±0,01	-4,2±0,1	0,998
	0,4	1,51±0,01	-4,1±0,1	0,998
	0,5	1,51±0,01	-4,0±0,1	0,998
	0,8	1,52±0,01	-3,9±0,1	0,998
	1	1,53±0,01	-3,9±0,1	0,998
Диэтиловый эфир	0	1,49±0,01	-4,1±0,1	0,995
	0,1	1,50±0,01	-4,5±0,1	0,998
	0,2	1,50±0,01	-4,7±0,2	0,998
	0,3	1,51±0,01	-4,8±0,1	0,998
	0,4	1,51±0,01	-5,0±0,2	0,997
	0,5	1,51±0,01	-5,1±0,2	0,998
	0,8	1,51±0,01	-5,4±0,1	0,999
	1	1,51±0,01	-5,4±0,1	0,999
Хлороформ	0	1,51±0,02	-4,9±0,6	0,977
	0,1	1,52±0,02	-5,1±0,5	0,977
	0,2	1,54±0,02	-5,4±0,3	0,981
	0,3	1,58±0,02	-6,3±0,3	0,984
	0,4	1,59±0,02	-6,5±0,3	0,982
	0,5	1,59±0,02	-6,2±0,3	0,982
	0,8	1,59±0,02	-6,4±0,3	0,982
	1	1,61±0,02	-6,1±0,5	0,990

енты для всех изученных систем достаточно близки и находятся в диапазонах $a = 1,47 \div 1,61$; $b = (-3,5 \div -6,1) \times 10^4$.

Рассмотренные в статье эмпирические зависимости показателя преломления от объемной доли модификатора в бинарных растворителях и от температуры расширяют базу научных данных по физико-химическим свойствам подвижных фаз, применяемых в ВЭЖХ. Они позволяют учесть неаддитивность рефракционных свойств и температурные эффекты при оптимизации качественного и количественного состава, при сопоставлении и интерпретации хроматографических свойств подвижных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков О.Б., Востров И.А., Филиппов А.А., и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
2. Рудаков О.Б., Селеменов В.Ф. // Журн. физич. Химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2233.
3. Рудаков О.Б., Соколов М.И., Рудакова Л.В. // Журн. физич. Химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1165.
4. Кривнева Г.Г., Рудакова Л.В., Ковальчук А.С., Рудаков О.Б. // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения, 2009. Вып. 2. С. 97.

Рудакова Людмила Васильевна — доцент кафедры фармацевтической химии и клинической фармации, Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко; e-mail: robi@vmail.ru

Кривнева Галина Георгиевна — доцент кафедры химии, Воронежский архитектурно-строительный университет; e-mail: robi@vmail.ru

Рудаков Олег Борисович — профессор, зав. кафедрой химии, Воронежский архитектурно-строительный университет; e-mail: robi@vmail.ru

Rudakova Lyudmila V. — assistant professor of the Department of pharmaceutical chemistry and clinical pharmacy, Voronezh State Medical Academy; e-mail: robi@vmail.ru

Krivneva Galina G. — assistant professor of the Department of chemistry, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; e-mail: robi@vmail.ru

Rudakov Oleg B. — head of the Department of chemistry, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; e-mail: robi@vmail.ru

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ И НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА

© 2009 С. Н. Салтыков, А. Н. Харин, А. М. Ховив

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

Поступила в редакцию: 08.06.2009 г.

Аннотация. Изучено формирование пленок железа на кремниевой подложке. Показано, что при напылении железо кристаллизуется в двух кристаллографически различных модификациях. В ходе фотонного отжига осуществляется трансформация решетки одной из модификаций с сохранением второй, а после отжига происходит смена преобладающей решетки. Определены кристаллографические характеристики модификаций пленок железа до и после отжига. Показано, что зерна-кристаллиты в микроструктуре пленки объединены в линейные цепочечные блоки и найдены средние диаметры зерен.

Ключевые слова: железо, пленка, структура, кристаллит, отжиг, ячейка.

ВВЕДЕНИЕ

Рост научного интереса к тонкопленочным материалам [1] обусловлен специфичностью их физико-химических свойств, связанных с малой толщиной и размерным эффектом, позволяющих использовать их в различных областях производства [2], таких как сенсорные устройства, полупроводниковая техника, магнитные носители информации, защитные покрытия и др. Однако изучение свойств тонких пленок наряду с прикладными позволяет решать и фундаментальные материаловедческие задачи, связанные с разработкой и оптимизацией химического состава и режимов термической обработки различных сплавов. Так, одной из фундаментальных проблем современной металлофизики и металловедения черных сплавов является выбор оптимальных концентраций легирующих элементов (Cu, Ni, Al, Cr) железоуглеродистых сплавов [3]. Действие таких элементов основано на расширении-сужении интервала температур аустенитно-перлитного перехода железа с соответствующим изменением параметров его кристаллической решетки [3]. Однако, четкий физико-химический механизм взаимодействия элементов с железом на уровне микро- и наноструктуры, приводящий к указанным изменениям, на настоящее время отсутствует. Изучение свойств двухкомпонентных материалов состава «Fe—легирующий элемент» в тонкопленочном состоянии [4] позволит с известным приближением ответить на вопросы

о внутреннем строении такой системы [5], полностью исключая влияние «третьих» элементов, обязательно присутствующих в составе стали, таких как углерод, сера фосфор или кислород, что обуславливает актуальность данного направления исследований. Понятно, что для изучения пленок двухкомпонентных систем на основе железа необходимо предварительное систематическое исследование микроструктуры и свойств пленок чистого железа, что и составляет цель настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки железа наносили магнетронным напылением в вакууме [6] на плоскость (111) кремниевой подложки. Перед осаждением остаточное давление в камере не превышало $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Возбуждение разряда производили при напряжении 500 В и токе 0,5 А. В качестве материала катода использовали железную мишень с содержанием примесей не более 0,01 ат. %. Часть образцов подвергали последующему фотонному отжигу при температуре 500° С в течение 1 часа для гомогенизации микроструктуры. Химическую чистоту полученных пленок контролировали по результатам рентгено-флуоресцентного анализа (прибор СУР-01 «Реном») на медном излучении. Изучение особенностей кристаллического строения осуществляли методом рентгено-фазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA (медное излучение,

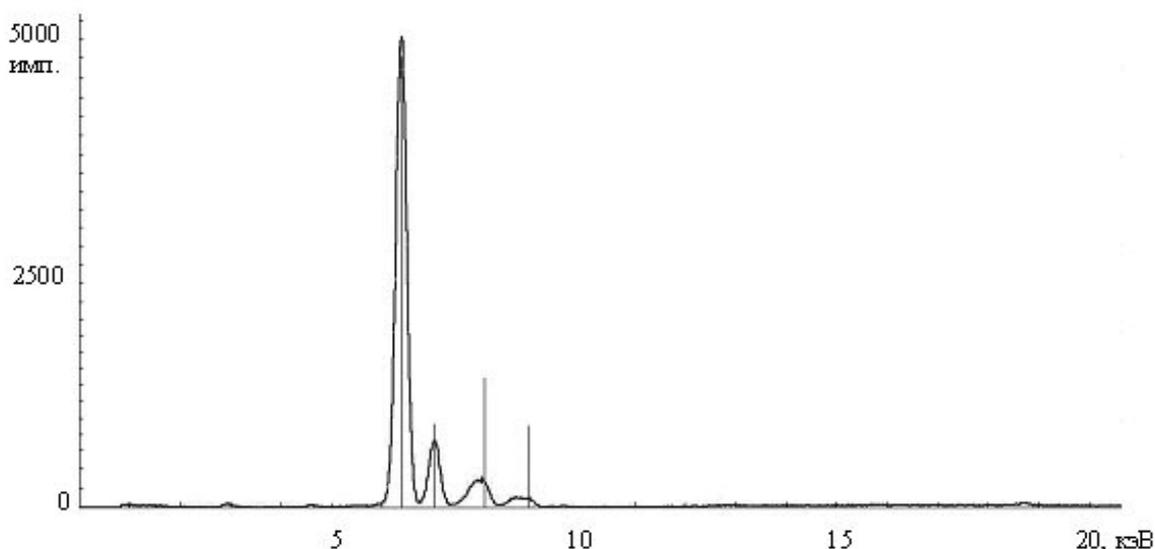


Рис. 1. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа пленки железа на кремниевой подложке Si (111).

$\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$) с анализом последних на основе стандартной базы данных ICDD [7]. Топографию поверхности пленок с определением среднего размера зерна изучали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro, толщину пленок определяли на сколах пленок методом растровой электронной микроскопии (прибор JSM-6380 LV).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгено-флуоресцентного анализа пленок железа как без, так и после фотонного отжига свидетельствуют о химической чистоте пленок и отсутствии «третьих» элементов в их составе (рис. 1). В спектре наблюдаются все характерные линии железа ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$), а присутствие линии

меди является следствием использования медного излучения с соответствующим отражением рентгеновского луча от поверхности образца.

Дифрактограммы пленок без и после фотонного отжига (рис. 2 кривая 1) содержат по два рефлекса, небольших по абсолютной величине. Анализ базы дифрактометрических данных [6] свидетельствует, что железо может существовать в нескольких кристаллографических модификациях с различающимся параметром объемноцентрированной кубической решетки, однако в диапазоне углов 2θ от 43 до 45° все они содержат только по одному рефлексу. Отсюда следует, что в нашем случае железо в тонкопленочном состоянии без отжига формируется в двух различных кристаллографических модификациях, которые в настоящей рабо-

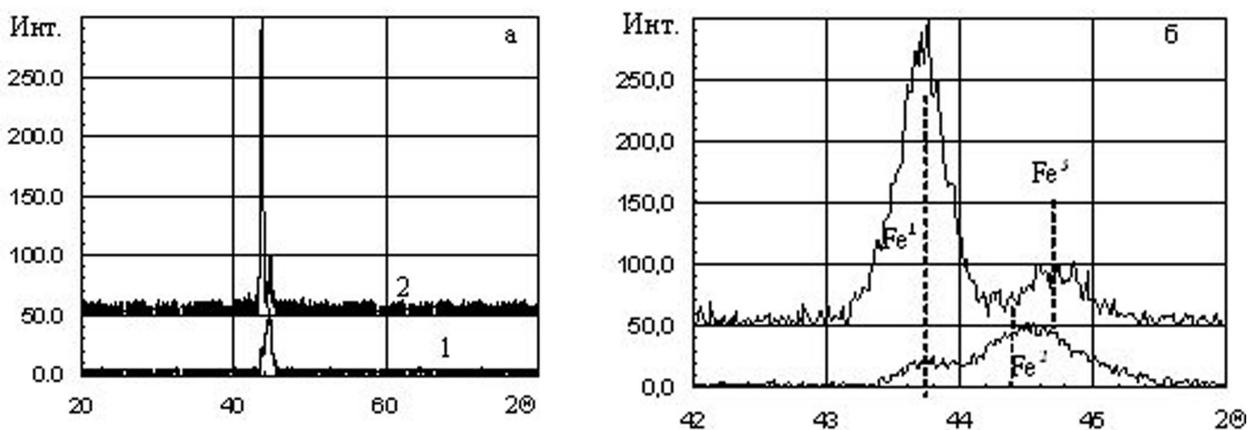


Рис. 2. Дифрактограммы (а) пленки железа без (1) и после (2) фотонного отжига (500° , 1 час) и их фрагмент (б). Пунктиром отмечены рефлексы модификаций железа.

Таблица. Кристаллографические¹ и геометрические² характеристики микроструктуры пленок железа без и после фотонного отжига

Условия обработки пленки	Основной рефлекс на дифрактограмме, 2θ , °	Межплоскостное расстояние, А	Индексы плоскости $h : k : l$	Группа симметрии, тип и параметр ячейки, А	Диаметр зерна, нм
без отжига	43,6285 Fe ¹	2,07288	110	<i>Im-3m</i> , ОЦК, $a = 2,931$	100—150
	44,3525 Fe ²	2,04071	110	<i>Im-3m</i> , ОЦК, $a = 2,886$	
фотонный отжиг	43,6285 Fe ¹	2,07288	110	<i>Im-3m</i> , ОЦК, $a = 2,931$	150—200
	44,6753 Fe ³	2,02671	110	<i>Im-3m</i> , ОЦК, $a = 2,866$	

¹ — результаты проанализированы на основе дифрактометрической базы данных ICDD;

² — диаметр зерен определен на основе результатов атомно-силовой микроскопии.

те обозначены Fe¹ и Fe² соответственно. Рефлексы, отвечающие этим модификациям, представлены в таблице вместе со значениями межплоскостного расстояния и другими кристаллографическими характеристиками. Обе модификации принадлежат одной группе симметрии и имеют объемноцентрированную кубическую решетку с параметром 2,931 и 2,886 А для Fe¹ и Fe² соответственно. На электронной микрофотографии скола пленки (рис. 3а) отчетливо видна межфазная граница Fe-Si, что подтверждает отсутствие процесса формирования силицидов железа в данных условиях напыления, а сам скол представляется вполне однородным. Что касается топографии поверхности пленки без отжига, изображения которой представлены на рис. 4а и визуализированы в 3D-виде на рис. 4в, то прослеживаются отдельные зерна-кристаллиты,

объединенные в «цепочечные» блоки линейного характера, в чем, вероятно, сказывается эффект ориентирующего наследственного влияния топографии исходной поверхности подложки кремния.

Изображения фазового контраста пленок без отжига (рис. 4д) позволяют достаточно четко рассмотреть однофазные цепочечные блоки зерен, в то время как межзеренные границы и, соответственно, сами зерна представляются размытыми. Путем построения профиля поверхности пленки вдоль произвольно выбранной секущей (рис. 4ж) определен средний диаметр зерен (таблица), который лежит в интервале от 100 до 150 нм.

Фотонный отжиг пленки железа приводит к изменению ее микроструктуры. Так, на дифрактограмме (рис. 2 кривая 2) по-прежнему остаются

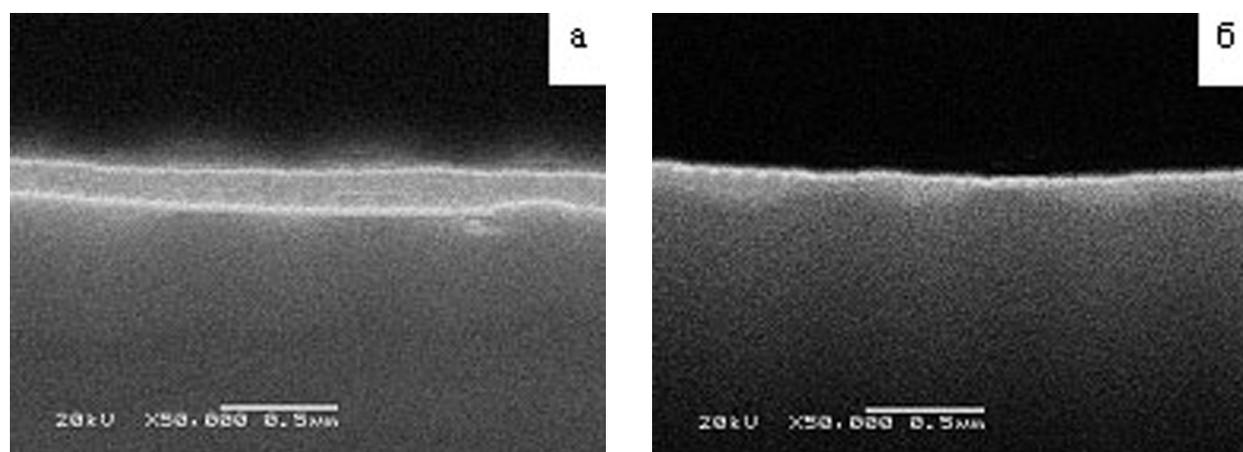


Рис. 3. Электронные микрофотографии скола пленок железа без (а) и после (б) фотонного отжига.

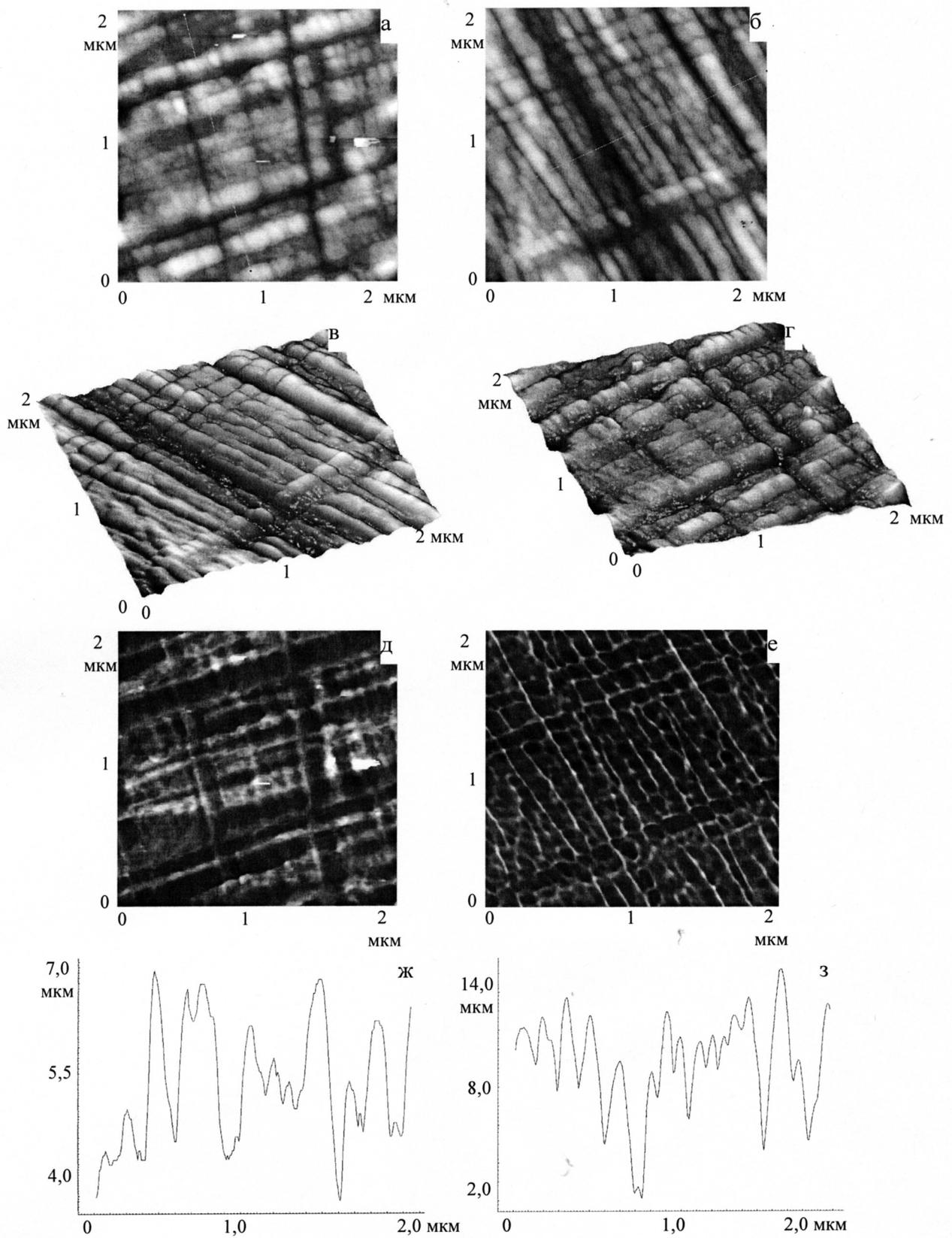


Рис. 4. Топография поверхности (а, б), 3D-изображения (в, г), фазовый контраст (д, е) и профили поверхности вдоль произвольно выбранной секущей (ж, з) пленок железа без (а, в, д, ж) и после (б, г, е, з) отжига, полученные методом АСМ. Разрешение 2×2 мкм

два рефлекса, первый из которых остается на том же значении угла, что и до отжига (кривая 1) и отвечает модификации Fe¹ (таблица). Кроме того, интенсивность этого рефлекса существенно увеличивается, что свидетельствует о хорошей кристаллизации пленки в процессе отжига. Однако рефлекс, принадлежавший до отжига модификации Fe² (кривая 1), смещается в сторону увеличения угла 2 θ , становится более четким, интенсивность его возрастает. Отличие между значениями углов 2 θ этого рефлекса пленок без и после отжига невелико и составляет около 0,05°. Тем не менее, анализ дифрактометрической базы данных [6] позволяет заключить, что в действительности существует модификация железа, дифрактограмма которой в качестве основного содержит рефлекс именно на этом значении угла. Можно полагать, что в ходе фотонного отжига осуществляется трансформация решетки модификации Fe² в новую, обозначенную в работе как Fe³, параметры которой представлены в таблице. Таким образом, фотонный отжиг оставляет без изменения Fe¹ и трансформирует решетку Fe², а после его окончания пленка состоит из двух кристаллографических модификаций железа — Fe¹ и Fe³. Соотношение интенсивностей рефлексов свидетельствует, что преобладающей составляющей становится Fe¹, в то время как до отжига основной являлась решетка модификации Fe².

Исследование топографии поверхности пленки после отжига (рис. 4б) позволяет заключить, что микроструктура по-прежнему представлена линейными цепочечными блоками зерен, что визуализировано в виде 3D-изображения на рис. 4г. Однако фазовый контраст (рис. 4е) показывает, что по сравнению с пленкой без отжига зерна становятся более четкими и равноосными. Расчет среднего диаметра зерен (рис. 4з) свидетельствует о его увеличении до значений 150—200 нм (таблица), то

есть в ходе фотонного отжига развивается укрупнение зеренных блоков с одновременной трансформацией кристаллической решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что магнетронным напылением на кремниевой подложке формируется пленка железа двух кристаллографических модификаций, принадлежащих одной группе симметрии и имеющих объемноцентрированную кубическую решетку. Фотонный отжиг пленки приводит к сохранению и кристаллизации одной и трансформации другой модификации в сторону уменьшения межплоскостного расстояния и параметра элементарной ячейки.

Топография поверхности пленки представляет собой зеренную структуру, объединенную в цепочечные блоки линейного характера. После фотонного отжига пленки блоки сохраняются, зерна становятся более равноосными, а их средний размер увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иевлев В.М.* Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. Воронеж: ИПЦ ВГУ. 2008. 496 с.
2. Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения. Т.1 / Под ред. Г. Хасса. М.: Мир, 1967. 344с.
3. *Ляхтин Ю.М.* Металловедение и термическая обработка металлов //М.: Металлургия, 1993. 448с.
4. *Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Ховив В.Н. и др.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2004. № 1. С. 11—15
5. *Zisman A., Vasilyev A. A.* Phase Stresses Induced by the γ - α -transformation in an Iron Polycrystal // Physics of the Solid State. Vol. 46. №. 11. 2004. P. 2121—2125.
6. *Данилин Б.С., Сырчин В.К.* Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
7. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.

Салтыков Сергей Николаевич — к.х.н, докторант Воронежского государственного университета, доцент кафедры химии Липецкого государственного технического университета; e-mail: saltsn@lipetsk.ru

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

Харин Алексей Николаевич — к.ф.-м.н., директор Центра Коллективного пользования научным оборудованием; e-mail: A_Kharin@mail.ru

Saltykov Sergey N. — the candidate of chemical sciences, person working for doctor's degree of Voronezh State University, associate professor of Lipetsk State Technical University; e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Khoviv Alexander M. — the doctor of physical and mathematical sciences, the first pro-rector, Voronezh State University; e-mail: khoviv@vsu.ru

Kharin Alexey N. — the candidate of physical and mathematical sciences, Chief of Multiple-Access Scientific Equipment Center of Voronezh State University; e-mail: A_Kharin@mail.ru

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПИРОГРАФИТА

© 2009 Л. Е. Цыганкова², Е. В. Алексашина¹, И. Е. Гладышева², В. И. Вигдорович¹

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 19.03.2009 г.

Аннотация. Изучено электрохимическое поведение пирографита в кислых хлоридных растворах с составом электролита $x \text{ M HCl} + (1 - x) \text{ M LiCl}$. Показали, что в области малой катодной поляризации происходит восстановление поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. При потенциалах менее $-0,35 \text{ В}$ протекает реакция выделения водорода с порядком реакции по H^+ в пределах $0,15\text{—}0,3$ и тафелевским наклоном $0,175 \text{ В}$.

Ключевые слова: пирографит, поляризация, циклирование, гистерезис, потенциал, водород, порядок реакции, тафелев наклон.

Получением, изучением физико-химических характеристик и путей технического использования наноматериалов сегодня занимается широкий круг исследователей. Причем, в ряде работ указывается, что нанобъекты широко представлены и в электрохимических процессах [1]. В их числе двойной электрический слой (ДЭС) как наноразмерный объект, а также частицы, принимающие участие в электрокатализе. Первый определяет наиболее общие закономерности электрохимической науки в целом (ДЭС), вторые — процессы в одной из наиболее важных ее областей.

В других исследованиях изучаются электрохимические эффекты, обусловленные наноструктурированными частицами, в частности, в процессах гальванотехники [2, 3] и кинетики реакции выделения водорода [4]. Однако, оценивая влияние наноструктурированных частиц [2, 4, 5], авторы не рассматривают параллельно действия микродисперсных образований той же или близкой природы, хотя их эффективность может быть практически тождественной. В таком случае можно только весьма предположительно говорить о наноразмерном эффекте. Это в частности, было показано в [3], когда влияние фуллерена [2] и коллоидного графита [3] на формирование никелевых сплавов и их свойства оказалось практически тождественным. То же наблюдалось при оценке протекторного эффекта порошка цинка, вводимого в защитные масляные покрытия, включающие дополнительно в качестве наполнителя присадки

микрографита или многослойных углеродных нанотрубок [5]. Влияние микродисперсных фаз на упрочнение поверхностных свойств металлической поверхности указывается авторами [6].

В обстоятельном обзоре по электрохимии наноструктурированного углерода [7] отмечается влияние структуры многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на их реакционную способность (РС). Так, РС прямых УНТ отличается от таковой изогнутых с топологическими дефектами. Не исключено, что подобные образования формально можно рассматривать как кластеры, реакционная способность фрагментов которых определяется их структурой. Высокая эмиссия тока из углеродных наноструктур в вакуум обусловлена, по мнению большинства исследователей, особенностями морфологии их поверхности [7], в частности, наличием острия и дефектов, приводящих к появлению участков с радиусами кривизны атомарных размеров. Это близко к интерпретации, предположенной в [8].

Резкое возрастание константы скорости восстановления гексацианоферрата калия на МУНТ с внутренним диаметром $\sim 30 \text{ нм}$ интерпретировано как результат наличия вакантных электронных состояний в УНТ, ведущих к ускорению реакции окисления. В целом, отмечается, что на УНТ существенно повышены константы скоростей (k_c) электрохимических реакций. Так, при окислении ферроценилметилтриметиламмония (FcTMA^+) k_c достигает $4 \pm 2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ [7]. Отмечается существен-

ное снижение перенапряжения (на 0,9 В) на УНТ ($d \sim 20\text{—}40$ нм, $l \sim 1\text{—}5$ мкм) реакции окисления сероводорода [7]. Вместе с тем, исследования на углеродных микро- и наноматериалах затруднены в силу того, что на их поверхности возможно существование функциональных групп, аналогичных таковым на техническом углероде [9].

Известно, что на поверхности агрегатов технического углерода (ТУ) находятся функциональные группы (ФГ) классических органических соединений. Наиболее вероятны фенольная, ангидридная, карбоксильная и хинонная ФГ [9], в меньшей мере представлены гидроперекисная, ангидридная, гетероциклическая. Вместе с тем, наблюдается несоответствие химических свойств ФГ на поверхности ТУ и в соответствующих индивидуальных органических соединениях.

В связи с этим сформулирован объемно-химический подход к описанию природы ТУ, предполагающий распределение гетероатомов (О, Н, S) по объему его агрегатов. Поверхностные свойства ТУ обсуждены в [10]. Обычно ТУ содержит следующие элементы, масс. %: С — 95...99,5; Н — 0,2...0,5; О — 0,2...1,3. Кислород находится преимущественно в поверхностном слое. С ростом дисперсности ТУ возрастает содержание кислорода, включенного в состав карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп. Водород связан, главным образом, с неорганическим углеродом и краевыми углеродными атомами. Отмечается наличие на частицах ТУ большого количества поверхностных дефектов с различной энергетической активностью.

Учитывая сложность строения поверхности углеродных материалов, представляется целесообразным параллельное исследование электрохимического поведения нано- и микроуглеродных объектов. Лишь в этом случае наиболее объективно могут быть оценены наличие и особенности наноразмерных эффектов. Целью настоящей статьи явилось изучение особенностей работы с пирографитом и исследование на нем кинетики разряда ионов водорода из кислых водных хлоридных растворов с постоянной ионной силой. Ранее электрохимия углеродных материалов была обстоятельно рассмотрена в [11]. Процесс восстановления молекулярного кислорода и обратная реакция протекают на них с большим перенапряжением. Разряд воды при $E < 1,23$ В может происходить с образованием СО и СО₂. В кислых средах на пирографите наблюдается тафелевский наклон 0,13—0,16 В и первый порядок по $O_{2,алс}$ ($O_{2,алс} + e \rightarrow O_{2,алс}^-$).

По отношению к реакции выделения водорода (РВВ) углеродные материалы характеризуются относительно низкой каталитической активностью [11]. Вместе с тем, с переходом от базисной плоскости пирографита к боковой грани ток обмена увеличивается на порядок (до $2,5 \cdot 10^{-4}$ А/м²). Тафелевский наклон в кислых и щелочных электролитах близок к величине $2 \cdot 2,3RT/F$, заполнение поверхности водородом мало, замедленной является стадия разряда ионов Н₃О⁺. Сегодня интерес к РВВ существенно возрастает, так как УНТ являются перспективным аккумулятором водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились при комнатной температуре на электроде из пирографита с видимой площадью рабочей поверхности 1 см², армированном в оправу из эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином. Использована трехэлектродная ячейка из стекла «Пирекс» с разделенными шлифом анодным и катодным пространствами. Электролит x М НСl + (1 - x) М LiCl получали насыщением дистиллированной воды сухим хлористым водородом с последующей оценкой концентрации ионов Н⁺ титрованием щелочью, корректировкой до заданной C_{H^+} и последующим введением сухого хлористого лития до постоянной ионной силы. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода, потенциостат П5827М (потенциостатическая поляризация на прямом (катодная) и обратном ходе с шагом 0,02 В) и приведены по стандартной водородной шкале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Изучение электрохимического поведения графита затруднено в силу нестабильности его поляризационных характеристик. Так, его потенциал при первоначальном погружении в кислый хлоридный раствор находится в пределах 0,4 В. В первом цикле катодной поляризации (рис. 1) сдвиг потенциала электрода протекает в соответствии с кривой 1 рис. 1 (прямой ход). На поляризационной кривой в области сравнительно положительных потенциалов наблюдается участок предельного тока, который при $E < -0,35 \dots -0,40$ В переходит в характерную тафелевскую зависимость с наклоном, равным в полулогарифмических координатах $0,175 \pm 0,005$ В. При обратном ходе в анодном направлении наблюдается широкая петля гистерезиса (кривая 1, рис. 1). Причем, в тафелевской области наклон линейного участка практически не

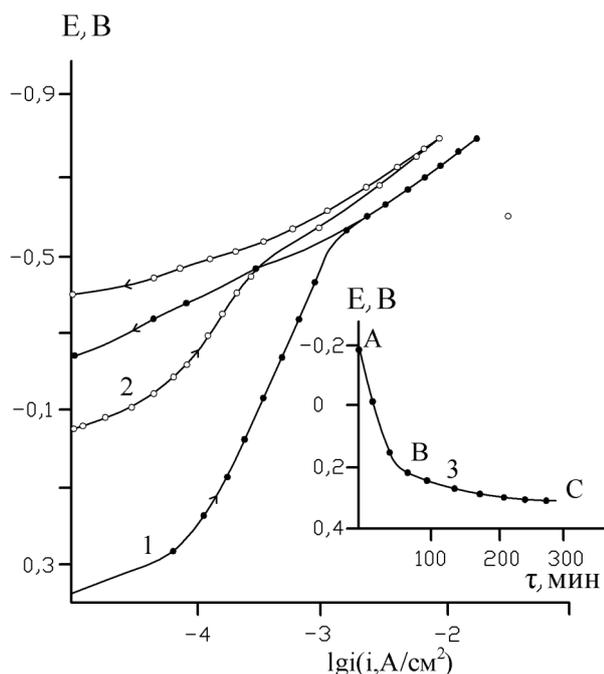


Рис. 1. Характер катодных поляризационных кривых пирогرافита в водном растворе с составом электролита 0,5 М HCl + 0,5 М LiCl и зависимость бестокового потенциала электрода во времени после завершения второго цикла: 1 — первый цикл, 2 — второй цикл катодной поляризации. Водородная атмосфера, комнатная температура.

меняется. При прекращении анодной поляризации, ее выключении и последующем повторном катодном сдвиге потенциала пирогرافита (второй цикл, после минимальной по продолжительности выдержки при нулевом внешнем токе), катодная кривая располагается в области более отрицательных потенциалов (кривая 2, рис. 1). Петля гистерезиса (ПГ) (с обратным ходом) резко сокращается в размерах. Подобная картина имеет место и в третьем цикле поляризации, когда ПГ еще дополнительно уменьшается. При этом тафелевские участки, соответствующие реакции выделения водорода (наличие пузырьков H_2 легко наблюдается визуально) практически накладываются друг на друга.

После прекращения поляризации и без ее возобновления потенциал графита во времени систематически смещается в положительную сторону.

На кривой 3 рис. 1, характеризующей зависимость $E_{i=0} = f(\tau)$, наблюдается два участка: в интервале АВ рост потенциала пирогرافита протекает достаточно быстро, а сам участок близок к линейному. Затем, повышение $E_{i=0}$ существенно замедляется (участок ВС).

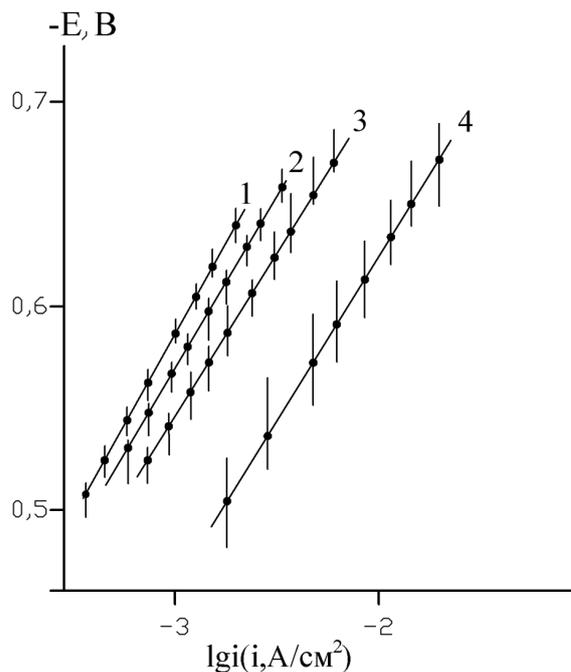


Рис. 2. Катодные тафелевские участки поляризационных кривых пирогرافита в водном растворе с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl. x , моль/л: 1 — 0,05; 2 — 0,10; 3 — 0,50; 4 — 0,99. Водородная атмосфера, комнатная температура.

Подобная картина наблюдается в кислых хлоридных растворах независимо от концентрации ионов водорода (0,05—0,99 моль/л). Область тафелевского хода катодных поляризационных кривых показана на рис. 2, характер сдвига $E_{i=0}$ во времени в положительную сторону — на рис. 3. Таким образом, для изучения кинетики реакции выделения водорода желательно проведение циклирования с оценкой кинетических параметров процесса на обратном ходе второго или третьего цикла (рис. 2). Наклон тафелевских участков в изученной области концентраций ионов водорода остается практически постоянным, порядок реакции по H^+ достаточно стабилен. Величина $d \lg i_{кат} / d \lg C_{H^+}$ колеблется в пределах 0,15—0,30 (обратный ход).

На поляризационных кривых (1)—(4) рис. 2 нижние пределы интервалов изменения потенциала соответствуют прямому ходу (в катодную область) поляризации, верхние — обратному. Таким образом, протяженность этих прямых характеризует ширину петли гистерезиса.

При дальнейшем сдвиге потенциала пирогرافита в катодную область наблюдается переход к предельному току ($i_{пред}$) и далее новый, тафелевский

Таблица. Влияние концентрации ионов водорода в хлоридном растворе (x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl) с постоянной ионной силой на величину предельного катодного тока на пирографите и потенциал его достижения

C_{H^+} , моль/л	$-\lg i_{пред}$, А/см ²	$-E$, В достижения участка $i_{пред}$
0,05	2,64	0,64
0,10	2,36	0,68
0,50	2,08	0,70
0,99	1,36	0,74

участок, обусловленный, по-видимому, разрядом молекул H₂O. Потенциалы перехода к $i_{пред}$ приведены в таблице.

Следует полагать, что начальные участки прямого хода катодных поляризационных кривых на пирографите (рис. 1) обусловлены восстановлением кислородсодержащих функциональных групп, сформированных на поверхности электрода. Лишь при достижении катодных потенциалов менее — 0,35 В этот процесс заканчивается и протекает практически единственная реакция разряда ионов водорода. Причем, при отключении внешнего катодного тока $E_{t=0}$ возвращается за 5—7 ч к исходному значению, а поверхность пирографита достигает своего стационарного состояния (рис. 3). Пока трудно сказать, происходит ли образование подобных функциональных поверхностных групп в результате взаимодействия графита с растворителем (H₂O), или имеет место диффузионный подвод кислородсодержащих фрагментов из объема твердой фазы. Достаточно однозначно можно лишь утверждать, что их катодное восстановление на пирографите в кислых хлоридных средах протекает достаточно легко, однако, после прекращения катодной поляризации состояние поверхности быстро релаксирует к исходному стационарному состоянию.

Не ясна также причина малой величины $d \lg i_{кат} / d \lg C_{H^+}$ при постоянном потенциале. Независимые эксперименты с использованием равновесного водородного электрода в качестве электрода сравнения показали, что при $\eta_n = \text{const}$ величина $d \lg i_{кат} / d \lg C_{H^+}$ близка к нулю. Не исключено, что определенный вклад в подобную аномалию катодного поведения пирографита вносит эффект очень развитой поверхности электрода, но этот вопрос требует проведения дополнительных исследований.

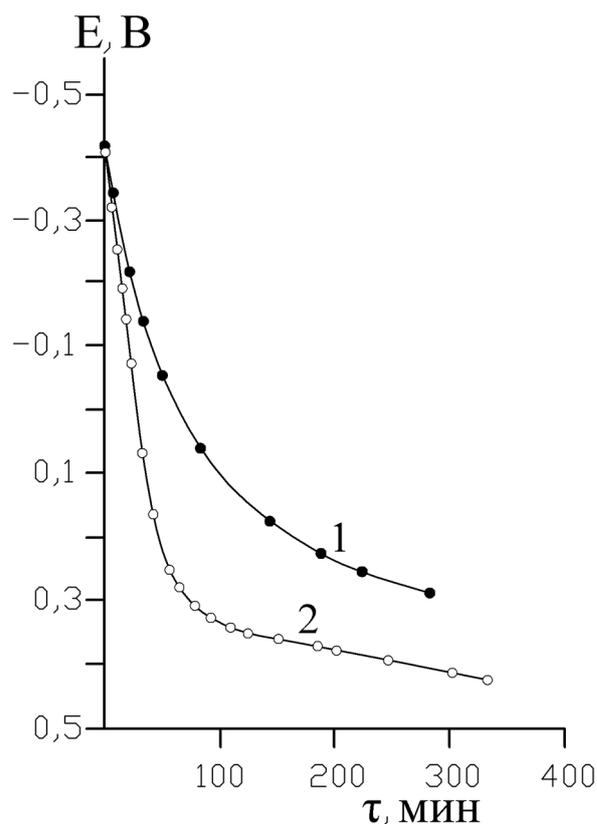


Рис. 3. Зависимость бестокового потенциала пирографита во времени после завершения обратного хода второго цикла и отключения поляризации. Состав электролита: 1 — 0,99 М HCl + 0,01 М LiCl; 2 — 0,05 М HCl + 0,95 М LiCl. Водородная атмосфера, комнатная температура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Размерные эффекты в электрохимии // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 330—344.
2. Целуйкин В.Н., Толстова И.В., Соловьева Н.Д. Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен C₆₀ // Гальванотехника и обработка поверхности. 2006. Т. XIV. № 1. С. 28—31.
3. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Яковлев А.В., Целуйкина Г.В. Композиционные электрохимические покрытия никель-графит // Материалы Всерос. Конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Воронеж. Изд-во «Научная книга», 2008. Т. 1. С. 263—266.
4. Нечаева Л.В. Применение порошков в электролитах никелирования как способ получения никелевых покрытий, по свойствам не уступающим хромовым покрытиям // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 9. С. 32—36.
5. Вигдорович В.И., Соцкая Н.В., Шель Н.В. и др. Электрохимия наноматериалов и технологии на их

основе // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 2. С. 85—94.

6. *Stappers L., Fransaer J.* AFM Study of the Incorporation of Particles during Electrodeposition // J. Electrochemical Society. 2007. V. 154. № 11. P. D598—D611.

7. *Кривенко А.Г., Комарова Н.С.* Электрохимия наноструктурированного углерода // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 11. С. 995—1012.

8. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* Коллоидно-химические аспекты нанохимии — от Фарадея до Пригожина //

Вестн. Моск. гос. ун-та. Серия 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 300—305.

9. *Шварцман А.С., Фиалков А.С.* О химической природе технического углерода // Журн. прикл. химии. 1987. Т. LX. № 7. С. 1559—1563.

10. *Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А.* Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль. Изд-во «Александр Рутман», 2002. 512 с.

11. *Тарасевич М.Р.* Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.

Цыганкова Л.Е. — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической и неорганической химии, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина; e-mail: vits21@mail.ru

Алексашина Е.В. — аспирант кафедры «Химия», Тамбовский государственный технический университет

Гладышева И.Е. — студентка 5-го курса химического отделения, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина

Вигдорovich В.И. — доктор химических наук, профессор кафедры «Химия», Тамбовский государственный технический университет; e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova L.E. — the doctor of chemical sciences, professor, chief of Analytic and Inorganic Department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: vits21@mail.ru

Aleksashina E.V. — the post graduate student, Tambov State Technical University

Gladysheva I.E. — the student of the chemical Department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin

Vigdorovich V.I. — the doctor of chemical sciences, professor of Department “Chemistry”, Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ДВОЙНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ С ОБЩИМ АНИОНОМ И СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ КАТИОНОВ 1+

© 2009 В. Н. Чиканов, Н. Д. Чиканов

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

Поступила в редакцию: 08.06.2009 г.

Аннотация. В статье проанализированы отклонения экспериментальных кривых ликвидуса галогенидов от рассчитанных по уравнению Шредера в двойных галогенидных системах с общим анионом и степенью окисления катионов 1+. С увеличением положительных отклонений кривых ликвидуса отмечается переход от идеальных эвтектических систем к эвтектическим системам, склонным к образованию твердых растворов, и далее к системам, содержащим ограниченные твердые растворы, твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса и непрерывные твердые растворы. С увеличением отрицательных отклонений кривых ликвидуса галогенидов имеет место переход от идеальных эвтектических систем к эвтектическим системам, склонным к комплексообразованию в расплаве, и далее к системам, содержащим соединения. С ростом разницы поляризующего действия катионов уменьшается количество систем, содержащих твердые растворы, и увеличивается количество систем, содержащих соединения. Усиление комплексообразования в расплаве с увеличением разницы поляризующего действия катионов подтверждено данными по энтальпии смешения расплавленных галогенидов.

Ключевые слова: физико-химический анализ, двойные диаграммы плавкости, галогениды, отклонения кривых ликвидуса, поляризующее действие катионов.

ВВЕДЕНИЕ

Геометрия диаграммы состояния в общих чертах определяется тремя факторами: а) образованием соединений, б) образованием твердых растворов и в) наличием расслаивания в жидкой фазе. Переход от одного вида диаграммы состояния к другому ставится в зависимость от поляризующего действия катионов (обобщенный момент) и электроотрицательности [1]. При переходе от диаграмм плавкости эвтектического типа к соединениям происходит ослабление влияния физических (объемно-геометрических) и усиление физико-химических и химических факторов. В большей степени проявляется влияние энергетического фактора [2].

Цель настоящей работы — анализ структурных изменений и выявление наиболее информативных факторов, определяющих тип диаграмм плавкости двойных галогенидных систем с общим анионом и степенью окисления катионов 1+.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В табл. 1 приведены характеристики галогенидов и соответствующих им катионов. Системы

расположены в порядке увеличения поляризующего действия катионов (ПДК), которое определялось, как отношение потенциала ионизации (I_+) к заряду катиона ($n = 1$) и его эффективному радиусу (r_+):

$$\varphi = (I_+ / (n \cdot r_+)) \cdot 10^{-10} \text{ (Дж/м)}.$$

Значения потенциалов ионизации и эффективных радиусов катионов, а так же температуры и теплоты плавления галогенидов взяты из [3].

В диаграммах плавкости определены абсолютные (Δc , мол. %) и относительные (α) отклонения экспериментальных кривых ликвидуса от рассчитанных по уравнению Шредера для обоих компонентов систем:

$$\Delta c_1 = (100 - c_1^{\text{эксп}}) - (100 - c_1^{\text{ид}});$$

$$\alpha_1 = c_2^{\text{эксп}} / c_2^{\text{ид}};$$

$$\Delta c_2 = (100 - c_2^{\text{эксп}}) - (100 - c_2^{\text{ид}})$$

$$\alpha_2 = c_1^{\text{эксп}} / c_1^{\text{ид}},$$

где $c^{\text{ид}}$ — концентрация галогенида, рассчитанная по уравнению Шредера (мол. %); $c^{\text{эксп}}$ — экспериментальное значение концентрации галогенида

Таблица 1. Характеристики галогенидов со степенью окисления катионов 1+

Элемент	Электронное строение	ПДК, $\varphi \cdot 10^{-10}$, Дж/м	Эффективный радиус катиона, $r \cdot 10^{-10}$ м	Фторид		Хлорид		Бромид		Иодид	
				$T_{\text{пл}}$, °С	Структур. тип кристал. решетки	$T_{\text{пл}}$, °С	Структур. тип кристал. решетки	$T_{\text{пл}}$, °С	Структур. тип кристал. решетки	$T_{\text{пл}}$, °С	Структур. тип кристал. решетки
Cs	[Xe]6s ¹	40	1,65	703	NaCl	645	NaCl*	638	CsCl	632	CsCl
Rb	[Kr]5s ¹	45	1,49	795	NaCl	723	NaCl	692	NaCl	656	NaCl
K	[Ar]4s ¹	50	1,33	857	NaCl	776	NaCl	734	NaCl	681	NaCl
Tl	[Xe]5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	70	1,36	322	TlF	431	CsCl	173	CsCl	441	CsCl
Na	[Ne]3s ¹	85	0,98	996	NaCl	801	NaCl	361	NaCl	661	NaCl
Li	[He]2s ¹	110	0,68	849	NaCl	610	NaCl	351	NaCl	469	NaCl
Ag	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	110	1,13	435	NaCl	455	NaCl	101	NaCl	554	AgI
Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	130	0,92		ZnS	430	ZnS	104	ZnS	600	ZnS

NaCl*— до 470° С структурный тип кристаллической решетки CsCl, выше 470° С — NaCl

(мол. %) [4—6]¹. Индексы «1» и «2» относятся соответственно к первому и второму компонентам системы. Так же были рассчитаны отношения эффективных радиусов катионов r_m/r_b , отношения межатомных расстояний в кристаллической решетке R_m/R_b и отношения поляризующего действия катионов φ_b/φ_m . Индексы «м» и «б» относятся к катионам с меньшим и большим значением соответствующих параметров.

Структурные типы кристаллических решеток галогенидов приводятся по данным [7—9]. Максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов по абсолютному значению $\Delta H_{\text{см}}^{\text{макс}}$ (кДж/моль) и соответствующие им концентрации $c_{\text{см}}^{\text{макс}}$ (мол. %) приводятся по данным [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены системы эвтектического типа с отклонением ликвидуса Δc в интервале 0 ± 10 мол. %. Эти системы близки к идеальным. Для

¹ В дальнейшем под «отклонением ликвидуса» следует понимать отклонение экспериментального ликвидуса галогенида от рассчитанного по уравнению Шредера в эвтектической или перитектической точках для систем эвтектического типа и систем с ограниченными твердыми растворами, а так же для систем, содержащих соединения; в точке минимума для систем, содержащих твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса.

эвтектических систем с одинаковым структурным типом кристаллической решетки отношения радиусов катионов находится в интервале 0,59—0,74, а отношения ПДК — 1,70—2,15. Для эвтектических систем с разным структурным типом кристаллической решетки отношения радиусов катионов изменяется в диапазоне от 0,50 до 0,98, а отношения ПДК — от 1,20 до 2,15. Максимальная энтальпия смешения расплавленных галогенидов изменяется в интервале от -0,084 до -1,210 кДж/моль и соответствует составу расплава 50 мол. %.

В табл. 3 приведены системы эвтектического типа с положительным отклонением ликвидуса $\Delta c > 10$ мол. % и $\alpha > 1$. Все системы с участием галогенидов таллия. Отношения радиусов катионов изменяются в интервале от 0,72 до 0,98, а отношения ПДК — от 1,20 до 1,55. В системе TlBr—NaBr максимальное отклонение ликвидуса отмечается со стороны бромида таллия, а в системе TlI—NaI — со стороны бромида натрия. Аналогичная хлоридная система — эвтектического типа близкая к идеальной (табл. 2). Система TlI—NaI не соответствует правилу изовалентного изоморфизма: более крупный катион таллия внедряется в кристаллическую решетку с катионом натрия меньшего размера.

В табл. 4 представлены системы с ограниченными твердыми растворами, содержание которых

Таблица 2. Системы эвтектического типа с отклонением ликвидуса в интервале $\Delta c = 0 \pm 10$ мол. %

Система	r_m/r_b	φ_b/φ_m	Δc_1 , мол. %	Δc_2 , мол. %	$\Delta H_{см}^{макс}$, кДж/моль	$c_{см}^{макс}$, мол. %
Галогениды с одинаковым структурным типом кристаллической решетки						
CsF—NaF	0,59	2,15	-3	6		
CsCl—NaCl	0,59	2,15	-6	-7	-1,020	50—55 CsCl
RbF—NaF	0,66	1,90	0	-1		
RbCl—NaCl	0,66	1,90	1	-4	-0,847	50
RbBr—NaBr	0,66	1,90	-8	-9	-0,919	50
RbI—NaI	0,66	1,90	1	3	-0,942	50
KF—NaF	0,74	1,70	9	6	-0,084	50
Галогениды с разным структурным типом кристаллической решетки						
CsBr—NaBr	0,59	2,15	-4	-9	-1,210	50
RbF—TlF	0,91	1,55	-5	5		
KF—TlF	0,98	1,40	2	-2		
TlCl—NaCl	0,72	1,20	2	6		
TlCl—LiCl	0,50	1,80	6	-7		
TlBr—LiBr	0,50	1,80	1	0		
AgCl—CuCl	0,87	1,25	-4	6		

Таблица 3. Системы эвтектического типа с положительным отклонением ликвидуса ($\Delta c > 10$ мол. % и $\alpha > 1$)

Система	r_m/r_b	φ_b/φ_m	Δc_1 , мол. %	Δc_2 , мол. %	α_1	α_2
RbCl—TlCl	0,91	1,55	15	14	1,20	1,15
KCl—TlCl	0,98	1,40	14	6	1,20	
KBr—TlBr	0,98	1,40	20	13	1,30	1,15
TlI—NaI	0,72	1,20	9	23		2,80
TlBr—NaBr	0,72	1,20	22	3	8,55	

Таблица 4. Системы, содержащие ограниченные твердые растворы

Система	Содержание тв. раств., мол. %	r_m/r_b	R_m/R_b	φ_b/φ_m	Δc_1 , мол. %	Δc_2 , мол. %	α_1	α_2	$\Delta H_{см}^{макс}$, кДж/моль	$c_{см}^{макс}$, мол. %
Галогениды с одинаковым структурным типом кристаллической решетки										
CsF—KF	15 KF	0,81	0,89	1,25	22	2	2,05			
NaCl—LiCl*	22—42 LiCl	0,69	0,91	1,45	12		1,20			
LiBr—AgBr*	35—80 AgBr	0,60	0,95	1,20	41		2,80		1,56	55 LiBr
LiCl—AgCl*	16—50 AgCl	0,60	0,92	1,20	33	33	1,20		1,96	55 LiCl
Галогениды с разным структурным типом кристаллической решетки										
RbI—TlI	26 TlI	0,91	1,00	1,55	25	11	1,40	1,15		
KI—TlI	35 TlI	0,98	0,97	1,40	25	8	1,40	1,10		

* — системы перитектического типа.

15 мол. % и более. Для систем с одинаковым структурным типом кристаллической решетки отношения радиусов катионов находятся в интервале 0,60—0,81 ($R_m/R_6 \geq 0,89$), а отношения ПДК — 1,20—1,45. Для систем с разным структурным типом кристаллической решетки отношения радиусов катионов и отношения межатомных расстояний в кристаллической решетке близки к единице, а отношения ПДК изменяются в диапазоне от 1,40 до 1,55. Следует заметить, что отношения радиусов катионов и отношения межатомных расстояний в кристаллической решетке галогенидов отличаются в системах с участием галогенидов лития. Измеренное межатомное расстояние в кристаллической решетке LiCl (2,57 Å) больше, чем рассчитанное (2,50 Å). У AgCl R измеренное (2,78 Å) меньше, чем R рассчитанное (2,94 Å), что связано с наличием значительной доли ковалентной связи у галогенидов серебра [9]. В системе NaCl—LiCl, наряду с твердыми растворами

перитектического типа, на кривой ликвидуса LiCl наблюдается минимум. В этой системе наличие новой фазы по данным рентгеноструктурного анализа не обнаружено [18]. В более ранних публикациях при температуре перитектического превращения отмечается существование инконгруэнтно плавящегося соединения состава 1:1 [16]. Максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов в системах LiCl—AgCl и LiBr—AgBr соответственно равны 1,96 кДж/моль и 1,56 кДж/моль, что отвечает составу 55 мол. % галогенидов лития.

В табл. 5 представлены системы с твердыми растворами, имеющие минимум на кривой ликвидуса. Системы расположены в порядке возрастания отношения радиусов катионов. Для систем, имеющих одинаковый структурный тип кристаллической решетки отношения радиусов катионов находятся в интервале от 0,69 до 0,89, отношения

Таблица 5. Системы, содержащие твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса

№	Система	r_m/r_6	φ_6/φ_m	R_m/R_6	Δc_{12} , мол. %	Δc_{22} , мол. %	α_1	α_2	$\Delta H_{см}^{макс}$, кДж/моль	$c_{см}^{макс}$, мол. %
Галогениды с одинаковым структурным типом кристаллической решетки										
1.	NaBr—LiBr	0,69	1,45	0,92	14	13	1,25	1,15		
2.	KCl—NaCl	0,74	1,70	0,90	15	8	1,40	1,15	–0,541	50
3.	KBr—NaBr	0,74	1,70	0,91	24	12	1,80	1,25	–0,557	50
4.	KI—NaI	0,74	1,70	0,92	30	15	2,00	1,25	–0,555	50
5.	CsCl—KCl	0,81	1,25	0,91	23	22	3,05	1,65	0,200	50
6.	CsCl—TlCl	0,82	1,75	0,94	6	12	1,10	1,15		
7.	CsBr—TlBr	0,82	1,75	0,92	12	14	1,20	1,20		
8.	CsI—TlI	0,82	1,75	0,92	5	10	1,05	1,15		
9.	RbBr—KBr	0,89	1,10	0,96	13	63	3,35	4,35	0	0—100
10.	RbI—KI	0,89	1,10	0,96	21	53	3,30	4,10	0,070	50
Галогениды с разным структурным типом кристаллической решетки										
11.	LiI—AgI	0,60	1,20		5	57	1,05	3,50		
12.	CsBr—KBr	0,81	1,25	0,89	40	3	3,30	1,05	0,094	50
13.	CsI—KI	0,81	1,25	0,89	4	34	1,15	2,15		
14.	AgBr—CuBr	0,87	1,25	0,85	25	12	2,55	1,30		
15.	AgI—CuI	0,87	1,25		41	9	3,85	1,15		
16.	CsBr—RbBr	0,90	1,15	0,92	10	47	1,65	2,85	0,057	50
17.	CsI—RbI	0,90	1,15	0,93	10	38	1,40	2,10	0,022	50

Таблица 6. Системы с непрерывными твердыми растворами без экстремума на кривой ликвидуса

Система	r_m/r_6	R_m/R_6	φ_6/φ_m	$\Delta H_{\text{см}}^{\text{макс}}$, кДж/моль	$c_{\text{см}}^{\text{макс}}$, мол. %
NaBr—AgBr	0,87	0,97	1,30		
NaCl—AgCl	0,87	0,99	1,30	1,16	55 NaCl
RbCl—KCl	0,89	0,96	1,10	0,02	50
RbF—KF	0,89	0,95	1,10	0,09	50
CsCl—RbCl	0,90	0,99	1,15	0,09	50
CsF—RbF	0,90	0,94	1,15		

межатомных расстояний в кристаллической решетке — от 0,90 до 0,96, а отношения ПДК — от 1,10 до 1,75. В системе NaBr—LiBr существенные различия в размерах радиусов катионов и незначительные в межатомных расстояниях в кристаллической решетке. Относительные отклонения ликвидуса в этой системе со стороны обоих компонентов небольшие. Аналогичная хлоридная система содержит ограниченные твердые растворы (табл. 4). В системах 2—4 преобладают отклонения ликвидуса со стороны первого компонента и растут при переходе от хлоридной к бромидной и иодидной системам ($r_m/r_6 = 0,74$). В системе CsCl—KCl отмечаются значительные отклонения ликвидуса со стороны обоих компонентов ($r_m/r_6 = 0,81$). В системах с участием галогенидов таллия (6—8) относительные отклонения ликвидуса в точке минимума имеют небольшие значения, хотя радиусы катионов близки. Катионы Cs⁺ и Tl⁺ имеют разное электронное строение. Максимальные отклонения ликвидуса отмечаются в системах 9—10. В этих системах катионы имеют близкие радиусы ($r_m/r_6 = 0,89$), и отношения межатомных расстояний в кристаллической решетке почти равны ($R_m/R_6 = 0,96$). Максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов находятся в интервале от –0,541 до 0,200 кДж/моль, и соответствует составу расплава 50 мол. %.

Для систем с разным структурным типом кристаллической решетки галогенидов (табл. 5) отношения радиусов катионов находятся в интервале 0,81—0,90 (исключение составляет система LiI—AgI $r_m/r_6 = 0,60$), отношения межатомных расстояний в кристаллической решетке — 0,85—0,93, а отношения ПДК — 1,15—1,25. Преобладают отклонения ликвидуса на основе одного компонента. Отмечается значительное отклонение кривой ликвидуса в системе AgI—LiI со стороны AgI. В си-

стеме CsBr—KBr значительное отклонение ликвидуса со стороны первого компонента, в системе CsI—KI — со стороны второго. В системе AgI—CuI отклонение ликвидуса со стороны первого компонента больше, чем для аналогичной бромидной системы. У AgI происходит полиморфное превращение при температуре 140° С. В системах 16, 17 преобладают отклонения ликвидуса со стороны вторых компонентов. В системе CsBr—RbBr большое содержание CsBr на основе RbBr подтверждается данными рентгенофазного анализа [11]. Максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов с разным структурным типом кристаллической решетки близки к 0.

В табл. 6 представлены системы с непрерывными твердыми растворами без экстремумов на кривой ликвидуса. Системы расположены в порядке увеличения отношения радиусов катионов. Для этих систем характерен одинаковый структурный тип кристаллической решетки (тип NaCl), отношения радиусов катионов находятся в интервале 0,87—0,90, отношения межатомных расстояний в кристаллической решетке находятся в интервале 0,94—0,99, а отношения ПДК — 1,10—1,30. Максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов близки к 0, кроме системы NaCl—AgCl, в которой $\Delta H_{\text{см}}^{\text{макс}} = 1,16$ кДж/моль, что соответствует составу расплава 55 мол. % NaCl. Твердый раствор в этой системе распадается ниже 198° С. Катионы Na⁺ и Ag⁺, в отличие от других представленных в этой таблице, различаются по электронному строению.

В табл. 7 приведены системы эвтектического типа с отрицательным отклонением ликвидуса $\Delta c < -10$ мол. % и $\alpha < 1$. Системы расположены в порядке увеличения отношения ПДК. В системе NaI—AgI наряду с отрицательным отклонением ликвидуса имеет место и положительное. Как сле-

Таблица 7. Системы эвтектического типа с отрицательным отклонением ликвидуса ($\Delta c < -10$ мол. % и $\alpha < 1$)

Система	φ_0/φ_m	Δc_1 , мол. %	Δc_2 , мол. %	α_1	α_2	$\Delta H_{см}^{макс}$, кДж/моль	$c_{см}^{макс}$, мол. %
NaI—AgI	1,30	-19	19	0,75	1,35		
CsI—NaI	2,15	-17	-7	0,75	0,85	-1,43	50
KI—LiI	2,20	-25	-21	0,70	0,65	-3,20	45—50 KI
NaBr—CuBr	1,55	-18	-21	0,80	0,70		
KBr—AgBr	2,20	-25	4	0,75	1,05		
KBr—LiBr	2,20	-24	-22	0,70	0,65	-3,65	50
NaCl—CuCl	1,55	-16	-4	0,80	0,95		
KCl—LiCl	2,20	-29	-26	0,65	0,55		
KCl—AgCl	2,20	-21	-11	0,80	0,85	-2,18	45—50 KCl
RbCl—AgCl	2,45	-32	-17	0,65	0,75	-3,77	45 RbCl
NaF—LiF	1,30	-13	-12	0,80	0,80	-2,02	50
KF—LiF	2,20	-28	-24	0,65	0,50	-5,00	45—50 KF

дует из этой таблицы, с ростом отношения ПДК величина относительного отклонения ликвидуса α уменьшается. Максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов находятся в интервале от -1,43 до -5,00 кДж/моль, что соответствует содержанию 45—50 мол. % первого компонента системы. Максимальная энтальпия смешения расплавленных галогенидов (по абсолютному значению) растет вместе с увеличением разницы ПДК и при переходе от иодидных систем к фторидным.

В табл. 8 приведены максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов и соответствующие им составы расплавов, а так же отношения ПДК. Отмечается корреляция между ПДК и энтальпией смешения расплавленных галогенидов: с увеличением разницы ПДК значения $\Delta H_{см}^{макс}$ (по абсолютному значению) растут, т. е. усиливается комплексобразование в расплаве и возрастает устойчивость соединений.

Максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов в системах TlCl—AgCl и TlBr—AgBr -2,33 и -2,98 кДж/моль соответственно, и устойчивость этих соединений в расплаве не большая. Отношения ПДК в системах Tl(Cl, Br, I)—Ag(Cl, Br, I) равны 1,55. Образованию соединений в этих системах способствует большая поляризуемость ионов. В системе CsF—TlF ($\varphi_0/\varphi_m = 1,75$) образуется двойное соединение (не содержащее комплексный ион). В других системах, содержащих соединения, максимальные энтальпии

смешения расплавленных галогенидов изменяются в интервале от -3,87 до -10,56 кДж/моль, что соответствует составу расплава 45—50 мол. % галогенида с меньшим значением ПДК.

В табл. 9 приведены типы диаграмм плавкости двойных галогенидных систем с общим анионом и степенью окисления катионов 1+ по данным [12—18]. Системы расположены в порядке увеличения ПДК. Системы с непрерывными твердыми растворами без экстремума на кривой ликвидуса расположены в верхней части таблицы. Сверху вниз отмечается переход от непрерывных твердых растворов, к твердым растворам с минимумом на кривой ликвидуса, и к ограниченными твердыми растворам. Как следует из табл. 9 количество систем, содержащих твердые растворы, растет слева направо и снизу вверх.

В большинстве систем, содержащих соединения образуются инконгруэнтно плавящиеся соединения состава A_2BNa_3 и $ABNa_2$ (табл. 9). В системе LiCl—CuCl образуется инконгруэнтно плавящееся соединение $LiCl \cdot CuCl_2$, которое с CuCl дает твердый раствор с минимумом. Системы, содержащие соединения с отношением ПДК более 2,00, расположены в нижней левой части таблицы. Их количество увеличивается сверху вниз и справа налево.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По отклонению экспериментальных кривых ликвидуса от идеальных можно судить о структурных изменениях, происходящих в диаграммах

Таблица 8. Максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов

Характеристика системы	CsCl		CsBr		CsI		RbCl		RbBr		RbI		KF		KCl		KBr		KI		TlCl		TlBr		NaF		NaCl		LiCl		LiBr				
	Тм	ΔH _{см} ^{макс} , кДж/моль																																	
Тип диаграммы плав.	Тм	1,15	Тм	1,15	Тм	1,15	Тм	1,10	Тм	1,10	Тм	1,10	Тм	1,10	Тм	1,70	Тм	1,45	Тм	1,45	Тм	1,45	Тм	1,45											
ΔH _{см} ^{макс} , кДж/моль	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,07	0,07	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02			
Состав распл., мол %	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
Тип диаграммы плав.	Тм	1,25	Тм	1,25	Тм	1,25	Тм	1,10	Тм	1,10	Тм	1,10	Тм	1,10	Тм	1,70	Тм	1,45	Тм	1,45	Тм	1,45	Тм	1,45	Тм	1,45									
ΔH _{см} ^{макс} , кДж/моль	0,10	-0,01	0,10	-0,01	0,10	-0,01	0,07	0,07	0,10	-0,01	0,10	-0,01	0,10	-0,01	0,10	-0,54	0,10	-0,54	0,10	-0,54	0,10	-0,54	0,10	-0,54	0,10	-1,80	0,10	-1,80	0,10	-1,80	0,10	-1,80	0,10	-1,80	
Состав распл., мол %	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
Тип диаграммы плав.	Е	2,15	Е	2,15	Е	2,15	Е	1,90	Е	1,90	Е	1,90	Е	1,90	Е	1,70	Е	1,45	Е	1,45	Е	1,45	Е	1,45	Е	1,45									
ΔH _{см} ^{макс} , кДж/моль	-1,02	-1,43	-1,02	-1,43	-1,02	-1,43	-0,94	-0,94	-1,02	-1,43	-1,02	-1,43	-0,94	-0,94	-1,02	-0,54	-1,02	-0,54	-1,02	-0,54	-1,02	-0,54	-1,02	-0,54	-1,02	-1,80	-1,02	-1,80	-1,02	-1,80	-1,02	-1,80	-1,02	-1,80	
Состав распл., мол %	50—55	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
Тип диаграммы плав.	Р2:1	3,15	Р1:1	3,15	Р1:1	3,15	Р1:1	2,80	Р1:1	Р2:1	Р2:1	Р2:1	Р2:1	Р2:1																					
ΔH _{см} ^{макс} , кДж/моль	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-4,40	-4,40	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-4,40	-4,40	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	-6,38	-5,74	
Состав распл., мол %	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
Тип диаграммы плав.	Д1:1	2,65	Р2:1	2,65	Ес	2,35	Р2:1	2,35	Р2:1	2,35	Р2:1	2,35	Р2:1	2,35	Ес	2,10	Ес	2,10	Ес	2,10	Ес														
ΔH _{см} ^{макс} , кДж/моль	-5,57	-5,51	-5,57	-5,51	-3,77	-3,87	-3,87	-3,87	-3,77	-3,87	-3,77	-3,87	-3,87	-3,77	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	-2,18	
Состав распл., мол %	50	50	50	50	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Тип диаграммы плав.	Д3:2	3,25	Д3:2	Д3:2	Д3:2	Д3:2	Д3:2	Д3:2																											
ΔH _{см} ^{макс} , кДж/моль	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56	45	-10,56
Состав распл., мол %	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45

Примечание. Тип диаграмм плавкости обозначен так же как в таблице 9

плавкости двойных галогенидных систем с общим анионом и степенью окисления катионов 1+. С увеличением положительных отклонений кривых ликвидуса отмечается переход от идеальных эвтектических систем к эвтектическим системам, склонным к образованию твердых растворов, и далее к системам, содержащим ограниченные твердые растворы, твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса и непрерывные твердые растворы. Необходимым условием образования непрерывных твердых растворов без экстремумов на кривой ликвидуса является одинаковый структурный тип кристаллической решетки галогенидов. Наиболее информативными факторами, влияющими на образование твердых растворов, являются сходство кристаллических структур галогенидов, размеры катионов, их поляризующее действие и электронная конфигурация.

С увеличением отрицательных отклонений кривых ликвидуса имеет место переход от идеальных эвтектических систем к эвтектическим системам, склонным к комплексообразованию в расплаве, и далее к системам, содержащим соединения. Энтальпия смещения расплавленных галогенидов не зависит от типа соединений (конгруэнтно или инконгруэнтно плавящееся) и их количества на диаграмме плавкости, а зависит от отношения поляризующего действия катионов. Таким образом, наиболее информативным фактором, влияющим на образование соединений, является поляризующее действие катионов. С ростом разницы поляризующего действия катионов уменьшается количество систем, содержащих твердые растворы, и увеличивается количество систем, содержащих соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18. Вып. 1. С. 205.
2. Угай Я.А. Общая химия. Издание 2-е. М.: Высшая школа, 1984. 440 с.
3. Свойства неорганических соединений. Справочник (под ред. Ефимова А.И.). Л.: Химия, 1983. 392 с.
4. Чиканов В.Н., Чиканов Н.Д. // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 2077.
5. Чиканов В.Н., Чиканов Н.Д. // Журнал неорганической химии. 2000. Т. 45. № 7. С. 1221.
6. Чиканов В.Н. // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. № 7. С. 1212.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. 696 с.
8. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: изд-во Московского университета, 1987. 275 с.
9. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт. Изд-во: АН Венгрии, 1969. 504 с.
10. Термодинамические свойства расплавов солевых систем. Справочное пособие. Отв. ред. Горыдынский А.В. Киев: Наукова Думка, 1985. 170 с.
11. Бокарев В.П., Парицков А.В. // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27. Вып. 11. С. 2912.
12. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. (Составители Воскресенская Н.К. и др.) Том 1—2. Москва-Ленинград: Изд-во АН СССР, 1961.
13. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Л.: Химия, 1972. 384 с.
14. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник (под ред. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.). Часть 1—2. М.: Металлургия, 1977.
15. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
16. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. М.: Металлургия, 1979. 182 с.
17. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогенидные системы. М.: Металлургия, 1984. 303 с.
18. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. М.: Металлургия, 1991. 288 с.

Чиканов Владислав Николаевич — кандидат технических наук, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 736162, e-mail: chwn@ya.ru

Чиканов Николай Дмитриевич — кандидат химических наук, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 748270

Chikanov Vladislav N. — PhD, Voronezh State University; tel.: (4732) 736162, e-mail: chwn@ya.ru

Chikanov Nikolay D. — PhD, Voronezh State University; tel.: (4732) 748270

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

© 2009 О. Б. Яценко, В. А. Шульгин, О. В. Дуванова, Ж. Б. Кравченко, Е. С. Бугаева

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

Поступила в редакцию: 29.05.2009 г.

Аннотация. Обнаружено явление формирования периодических структур гексагональной формы в жидкой среде — при охлаждении водных растворов изопропилового спирта. Изучен характер закономерностей, которым подчиняется распределение компонентов при кристаллизации льда в этих растворах.

Ключевые слова: изопропиловый спирт, кристаллизация льда, гексагональная структура.

ВВЕДЕНИЕ

В [1—3] представлены результаты исследования процессов кристаллизации и плавления льда в различных бинарных водных системах. Показано, что эти процессы, их особенности определяются составом системы, концентрацией компонентов и условиями внешнего воздействия. Основным методом в этих работах является направленная кристаллизация льда в исходном растворе заданной концентрации с последующим его фракционным плавлением. Полученные при этом результаты представляются в виде зависимостей объема расплава от времени и концентрации вещества, растворенного в расплаве, от объема расплава на соответствующей стадии плавления слитка льда, сформированного при его направленной кристаллизации.

Эти результаты позволили выявить ряд общих закономерностей, характерных для поведения самых разных бинарных водных систем, включающих в себя как неорганические, так и органические компоненты: соли, аминокислоты, сахараиды и др.

Так, например, было установлено, что если исходная бинарная водная система описывается фазовой диаграммой эвтектического типа (в первую очередь это относится к водно-солевым системам), то по ходу кривых распределения концентрации растворенного в воде вещества по фракциям расплава можно установить концентрацию эвтектики в данной системе, а по зависимостям накопления расплава от времени, т.е., фактически, по кинетике плавления — температуру, характеризующую положение точки эвтектики на фазовой диаграмме. Такая информация позволила оценить характер

фазовых диаграмм для ряда систем, например: «вода — аминокислота», для которых эти диаграммы ранее не только не были известны, но и, в известной нам литературе, не рассматривался даже сам вопрос об их исследованиях. Использование нашей методики позволило также решать ряд практических задач. Фракционное плавление слитков льда, сформированных в водных растворах исследованных веществ, позволяет осуществлять эффективное разделение компонентов раствора, их очистку и формировать в виде поли- или монокристаллических образцов при температурах вблизи 0° С и ниже. Причем, в ряде случаев, такие образцы обладают уникальными свойствами [4].

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Важнейшим фактором, определяющим распределение компонентов в системе при изменении температуры в ней во времени и пространстве, является структура льда, формируемого в растворе. Эта структура задается рядом различных параметров внешнего воздействия на систему и ее внутреннего состояния, в частности, состояния ее компонентов, их собственного состава, структуры и свойств.

Зарождение и рост кристаллов в растворе всегда происходит в результате распада исходной гомогенной среды. Этот распад может происходить по двум разным механизмам [5]. Первый из них, активационно-флуктуационный, требует создания критических зародышей, способных к росту в исходной, пересыщенной, метастабильной среде, его

можно, при соответствующих условиях, использовать для формирования крупных, совершенных, хорошо ограненных монокристаллов.

Второй — спинодальный, имеет место при абсолютной потере устойчивости гомогенной системы, например, при ее переохлаждении. Он реализуется при очень малых флуктуациях состава системы, и, как правило, ведет к формированию высокодисперсных, микро- и наногетерогенных структур, часто высокоупорядоченных. По нашему мнению такой механизм возможен не только для твердых растворов, для которых он обычно рассматривается с учетом не только чисто химических, но и упругих, деформационных взаимодействий, но и для жидких сред, например, при их превращениях эвтектического характера. Мы считаем, что эвтектическое разделение компонентов исходного «истинного» гомогенного водного раствора, находящегося на максимально высоком, атомно-молекулярном уровне дисперсности, начинается при снижении температуры соответствующего эвтектическому (или близкому к нему) по составу раствора еще до достижения температуры эвтектики. Причем, эвтектическое разделение компонентов происходит по спинодальному механизму. Эти представления хорошо коррелируют со взглядами ряда авторов, например, [6]. Развивая их [7], мы считаем, что формирование в исходном «истинном» растворе коллоидно-дисперсной фазы, на определенных стадиях этого процесса, как и для твердых растворов, требует учета вязких, упругих, деформационных свойств среды, флуктуаций ее состава, структуры, плотности, особенностей водородных связей и т.д. Такие процессы, происходящие при снижении температуры от исходной,

комнатной, например, в область температур $T \leq 0^\circ \text{C}$, могут, как и в случае твердых растворов, вести к формированию высокодисперсных, упорядоченных, симметричных структур.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим с этих позиций впервые обнаруженное нами явление формирования таких структур при охлаждении водных растворов изопропилового спирта. На рис. 1а, б представлены фотографии, на которых видно, что при кристаллизации льда в этих растворах, формирование его слитков осуществляется таким образом, что на их поверхности можно хорошо, даже невооруженным глазом, наблюдать фигуры совершенной гексагональной симметрии. Необычным при этом является тот факт, что слиток льда имеет ярко выраженную поликристаллическую, а не монокристаллическую структуру. Отдельные кристаллиты этого поликристалла, как правило, обладающие ярко выраженной анизотропией, формируют тонкие, плоские пластины, упорядоченно ориентированные по законам гексагональной симметрии. Упорядочение в расположении этих пластин, видимое невооруженным глазом, а, следовательно, имеющее макроскопическую природу, в то же время, является следствием микроскопических процессов, которые обнаруживается при наблюдении системы под микроскопом (рис. 2). Видно, что в растворе, на определенных стадиях кристаллизации льда в нем, формируются слоистые, плоскопараллельные образования микроскопического характера, также подчиняющиеся законам гексагональной симметрии. Т.е. тот рисунок, который наблюдается на поверхности

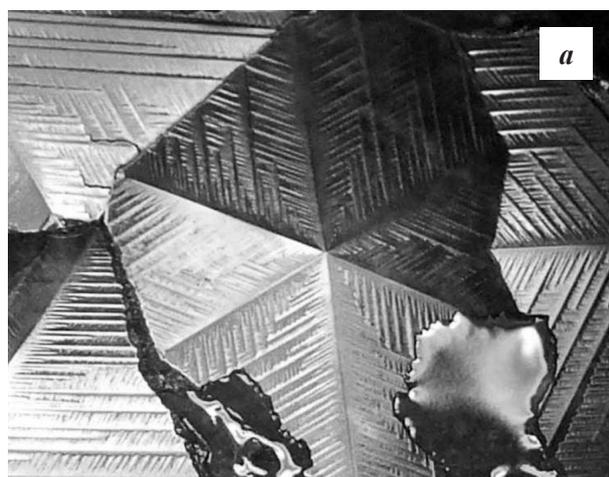


Рис. 1. Фотография слитка льда, сформированного в 20 % водном растворе изопропилового спирта: а — вид сверху; б — вид сбоку.



Рис. 2. Микроструктура слитка льда, сформированная в 20 % водном растворе изопропилового спирта $\times 100$.

слитка невооруженным глазом, является макроскопическим проявлением подобного ему упорядочения микроскопических агрегатов.

На данном этапе исследования нас в первую очередь интересовало распределение компонентов

в системе при кристаллизации и последующем плавлении льда в ней. Применяя описанный выше метод фракционного плавления льда, мы установили, что в целом, на макроскопическом уровне, это распределение имеет много общего с тем, которое мы наблюдали ранее для совершенно иных систем, например, водно-солевых [2]. На рис. 3 представлены результаты, полученные для водных растворов изопропилового спирта в интервале его концентраций от 1 до 100 объемных процентов. Ход большинства кривых распределения концентрации спирта по фракциям расплава характерен для таких областей составов водных систем, которые принято считать доэвтектическими. В данном случае, т.е. применительно к системе «вода — изопропиловый спирт», мы такое определение применяем чисто условно, т.к. у нас нет пока никаких экспериментальных результатов, которые позволили бы однозначно установить характер фазовой диаграммы, описывающей эту систему при температурах ниже 0°C . Однако, уже на данном этапе работы мы видим, что с увеличением концентрации

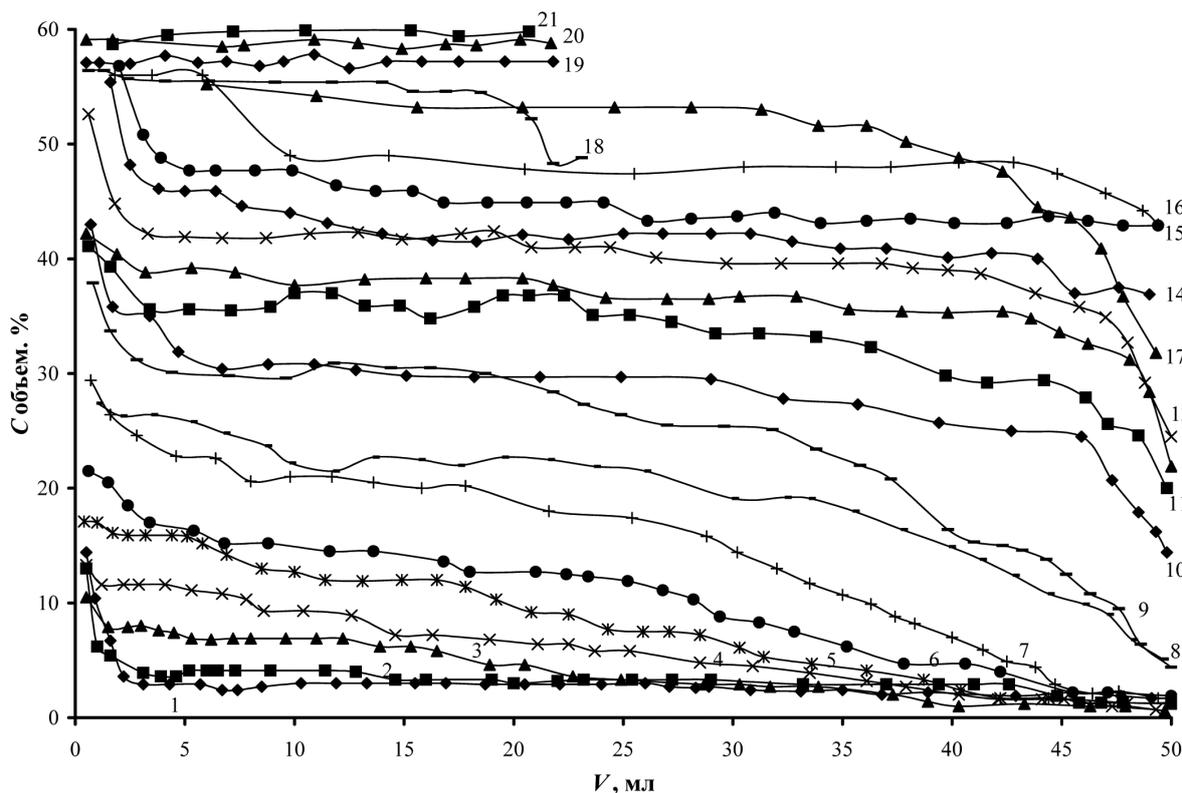


Рис. 3. Зависимость концентрации от объема расплава при фракционном плавлении слитков льда, сформированных в холодильной камере в системе «вода-изопропиловый спирт» (градуировка, полученная экстраполяцией линейного участка зависимости коэффициента преломления от концентрации). Концентрация изопропилового спирта в исходном растворе: 1 — 1 %; 2 — 2 %; 3 — 4 %; 4 — 6 %; 5 — 8 %; 6 — 10 %; 7 — 15 %; 8 — 20 %; 9 — 25 %; 10 — 30 %; 11 — 35 %; 12 — 40 %; 13 — 45 %; 14 — 50 %; 15 — 55 %; 16 — 60 %; 17 — 65 %; 18 — 70 %; 19 — 80 %; 20 — 90 %; 21 — 100 %.

спирта в исходном растворе характер кривых «концентрация — объем расплава» хорошо укладывается в те зависимости, которые мы наблюдаем при приближении этих составов к эвтектическому в других системах, где характер фазовой диаграммы можно уже считать установленным. Мы наблюдаем выравнивание концентрации спирта по разным фракциям расплава (для их большинства — кроме первых и последних). Отклонение концентрации в этих фракциях от ее среднего значения в большинстве из них, связано, в первую очередь, с особенностями методики. Мы можем считать, что, начиная примерно с 60—65 % об. спирта его растворы в воде ведут себя в условиях наших экспериментов как близкие к эвтектическим. Для изучения составов с концентрацией спирта больше 60—65 % об. необходимо принципиально менять условия эксперимента. Температура плавления чистого изопропилового спирта составляет — 89,5° С. Исследование его концентрированных растворов требует применения специальных криогенных систем. Кроме этого, принципиально изменяются условия кристаллизации льда в таких растворах.

Охлаждая концентрированные растворы изопропилового спирта жидким азотом, что приводит

к очень высоким скоростям охлаждения, мы наблюдаем явления, связанные с глубоким переохлаждением жидкости. Процессы кристаллизации в таких растворах начинаются при нагреве переохлажденного раствора, а формирующиеся при этом слитки представляют собой высокодисперсный конгломерат воды и спирта, характер фракционного плавления которых отличается от того, который имеет место для таких же концентраций, но при формировании слитка в холодильной камере, в условиях существенно меньших скоростей отвода тепла от раствора (рис. 3, 6).

Учитывая зависимость условий зарождения и роста кристаллов от кинетики теплообмена в системе, мы использовали для охлаждения растворов изопропилового спирта разных концентраций также разработанное нами ранее криогенное устройство [8], работа которого контролируется термоэлектрическими модулями, функционирующими с использованием эффектов Пельтье и Зеебека. Оно позволяет строго контролировать величину и направление потоков тепла в системе и регистрировать визуально весь ход исследуемого криогенного процесса. Полученные при этом результаты представлены на рис. 4.

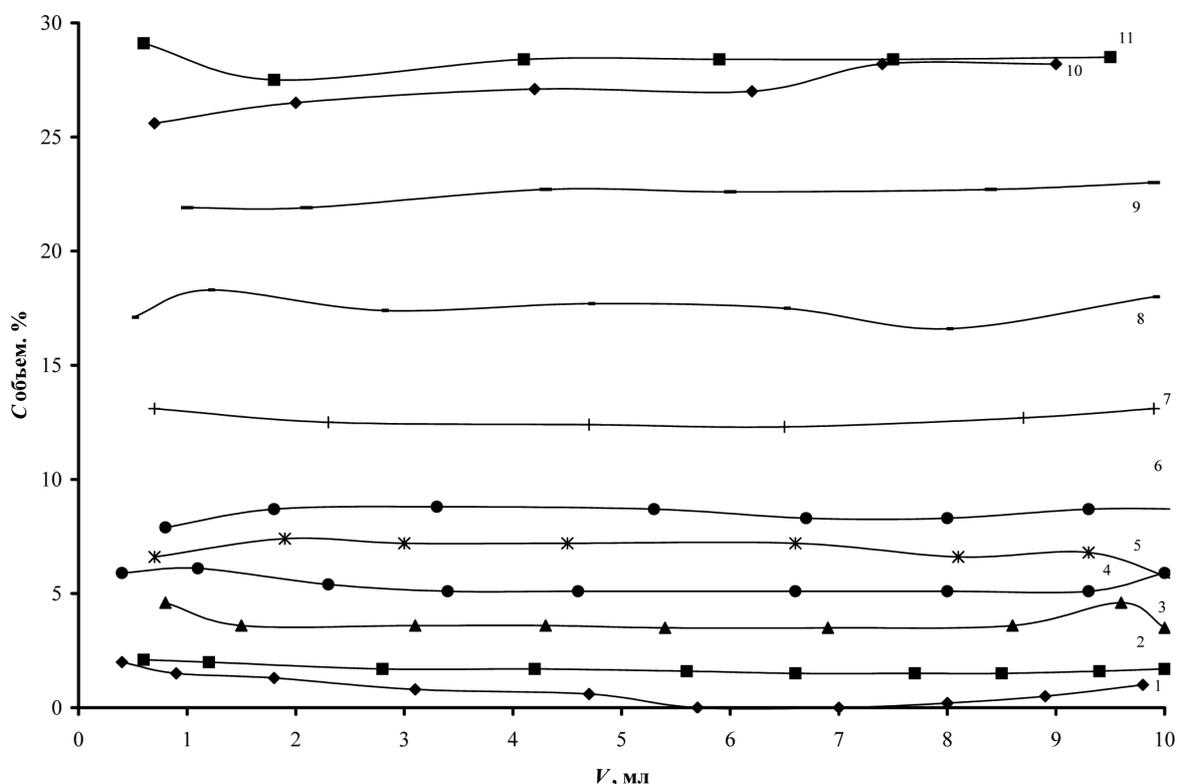


Рис. 4. Зависимость концентрации от объема расплава при фракционном плавлении слитков льда, сформированных в криогенном устройстве в системе «вода-изопропиловый спирт». Концентрация изопропилового спирта в исходном растворе: 1 — 1 %; 2 — 2 %; 3 — 4 %; 4 — 6 %; 5 — 8 %; 6 — 10 %; 7 — 15 %; 8 — 20 %; 9 — 25 %; 10 — 30 %; 11 — 35 %.

Обращает на себя внимание тот факт, что на определенной стадии охлаждения раствора, еще в жидком состоянии, в нем начинают формироваться агрегаты правильной геометрической формы с гексагональной симметрией, которые зарождаются в области раствора с наиболее низкой температурой и быстро движутся в область более высоких температур. Они имеют размеры порядка нескольких миллиметров, число их быстро увеличивается и по мере охлаждения раствора они заполняют весь его объем, превращаясь постепенно в единый слиток. Наряду с этими агрегатами наблюдается также формирование еще в жидкой фазе тонких плоскопараллельных пластин с размерами ~ 1 см и больше — в длину, которые располагаются в растворе, а затем, и в слитке строго упорядоченно. При последующем плавлении слитка они долго сохраняют свою форму в расплаве и их можно механически отделить друг от друга.

Обращают на себя внимание также еще некоторые особенности кристаллизации и плавления льда в водных растворах изопропилового спирта. Начиная с концентрации исходного раствора ~ 60 объемных процентов спирта, экспериментальные кривые распределения концентрации спирта по фракциям расплава лежат во всех точках ниже уровня концентрации исходного раствора (см. рис. 3).

Можно предположить, что во время эксперимента концентрация спирта в растворе падает. Дополнительный анализ полученных результатов показал, что, начиная именно с этой концентрации исходного раствора при той температуре в холодильной камере, где формировались слитки льда для всех более высоких концентраций исходного раствора ($T = -25^\circ \text{C}$), часть его остается в жидком состоянии. Именно поэтому потребовалось для полной кристаллизации раствора использовать жидкий азот — см. выше. Можно было бы считать, что потери изопропилового спирта при формировании слитков происходят за счет испарения его из незакристаллизованной части, которая остается в жидком состоянии в течение $t \sim 24$ часов — время формирования слитка. Можно предполагать также, что определенная часть спирта испаряется из самого слитка (для этих исходных концентраций), а также при нагреве фракций расплава до комнатной температуры перед тем, как их концентрация будет определена на рефрактометре.

Кроме указанных особенностей, было установлено также, что в некоторых экспериментах при концентрации исходного раствора ~ 65 объемных

процентов, слиток льда, формирующийся в холодильной камере, имеет в сечении правильную треугольную форму, а на его поверхности, как и для других концентраций, формируются правильные гексагональные фигуры. Возможно именно потому, что при данных условиях охлаждения раствора, слиток льда в нем не заполняет весь объем сосуда, часть раствора остается в жидком состоянии, слиток принимает внешнюю форму, не соответствующую форме сосуда, а определяемую процессами, протекающими внутри слитка. Т.е. в данном случае наблюдаются условия так называемого «свободного» роста.

Для того, чтобы оценить влияние возможных потерь спирта в экспериментах по направленной кристаллизации и фракционному плавлению слитков льда в его растворах, а также их причину, мы детально исследовали зависимость коэффициента преломления этих растворов от концентрации во всем ее диапазоне от 0 до 100 объемных процентов спирта. Эта зависимость представлена на рис. 5. Видно, что, начиная с концентрации спирта ~ 30 объемных процентов, она все более отклоняется от линейной и даже имеет небольшой максимум при концентрации ~ 95 объемных процентов спирта. Используя полученные результаты, мы пересчитали значения концентрации во фракциях расплава для экспериментов с концентрированными растворами (рис. 6). Но и в этом случае концентрация спирта по фракциям расплава распределяется ниже некоторого уровня, соответствующего его исходной концентрации в растворе до охлаждения. Наконец, был проведен эксперимент по изучению изменения

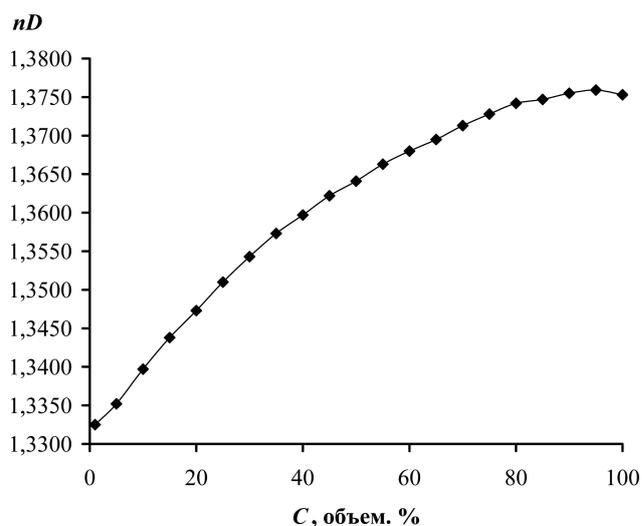


Рис. 5. Зависимость коэффициента преломления от концентрации растворов изопропилового спирта в воде.

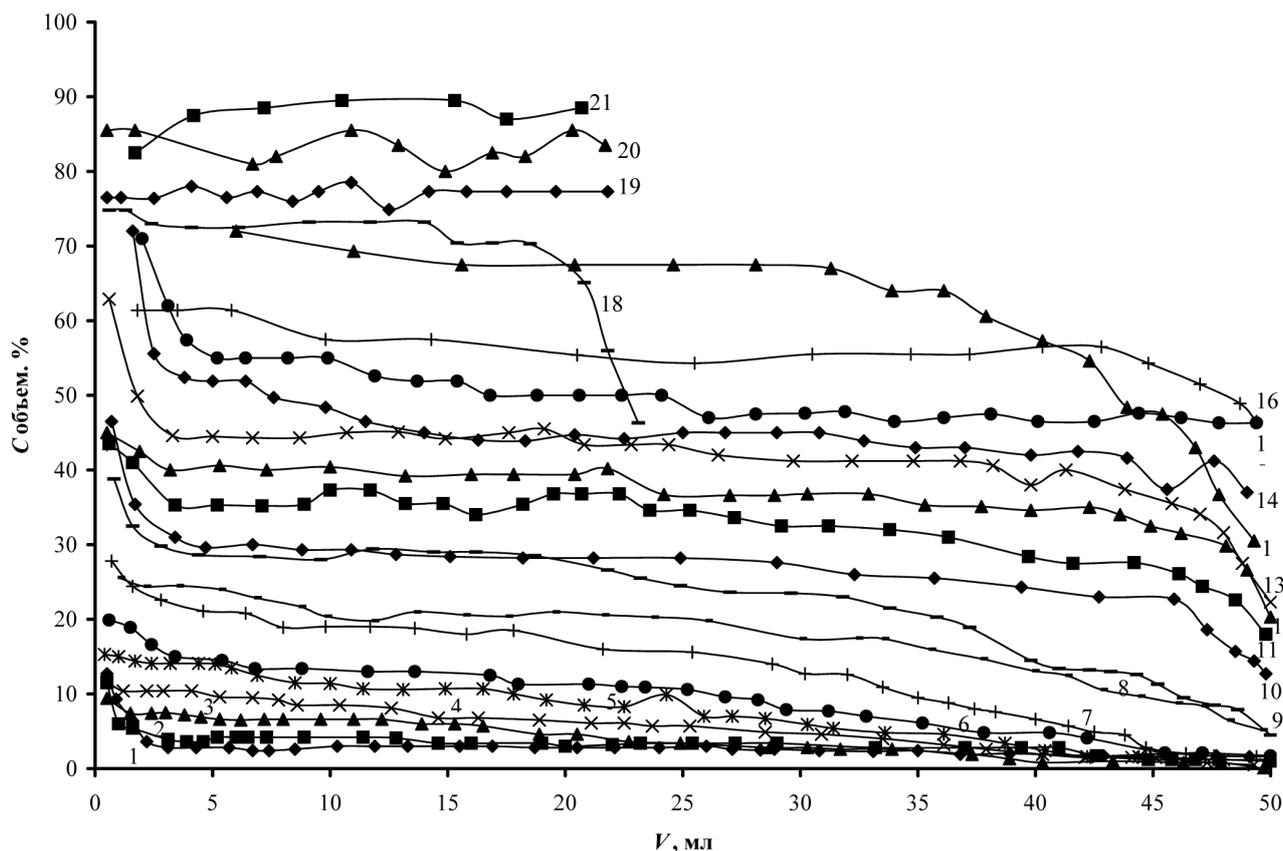


Рис. 6. Зависимость концентрации от объема расплава в системе «вода-изопропиловый спирт» (градуировка, полученная по экспериментальным данным зависимости коэффициента преломления от концентрации во всем диапазоне концентраций). Концентрация изопропилового спирта в исходном растворе: 1 — 1 %; 2 — 2 %; 3 — 4 %; 4 — 6 %; 5 — 8 %; 6 — 10 %; 7 — 15 %; 8 — 20 %; 9 — 25 %; 10 — 30 %; 11 — 35 %; 12 — 40 %; 13 — 45 %; 14 — 50 %; 15 — 55 %; 16 — 60 %; 17 — 65 %; 18 — 70 %; 19 — 80 %; 20 — 90 %; 21 — 100 %.

коэффициента преломления растворов от времени при комнатной температуре. Его результаты говорят о том, что кинетика, а, возможно, и механизм изменения концентрации спирта в водном растворе, очень сильно зависят от исходной концентрации раствора. Для исходного раствора с концентрацией 20 объемных процентов измерения коэффициента преломления через 2 суток после выдержки раствора при комнатной температуре (поверхность раствора свободна) показали падение концентрации до ~ 3 объемных процентов. Для исходной концентрации 80 объемных процентов концентрация по таким же данным уменьшается до ~ 65 объемных процентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментов, представленные выше, говорят о том, что взаимодействие изопропилового спирта с водой в их растворах при температурах от $T = 20^\circ \text{C}$ до $T < 0^\circ \text{C}$, т.е. в условиях,

когда существенным образом изменяется, прежде всего, состояние воды, носит сложный характер. Он проявляется в формировании в жидкой фазе при ее охлаждении до $T < 0^\circ \text{C}$ структур правильной геометрической формы. Гексагональная симметрия этих структур, а также характер процессов кристаллизации и плавления льда в растворах, позволяют предположить, что формирование этих структур является результатом глубоких преобразований в системе водородных связей воды. Они происходят под воздействием температуры и при взаимодействии молекул воды с молекулами изопропилового спирта. Причем, это взаимодействие может приводить и к существенным изменениям в состоянии воды при $T = 20^\circ \text{C}$, т.е. к долговременным релаксациям водных структур, проявляющимся, в частности, при определении зависимости показателя преломления от концентрации раствора. Мы считаем, что при условиях, исследованных в нашей работе, в водных растворах изопропилового спирта

происходит их спинодальный распад, ведущий к формированию в них периодических структур как микро-, так и макроскопического масштаба.

Дальнейшее изучение системы «вода — изопропиловый спирт», ее особенностей при $T < 0^\circ \text{C}$ требует разработки новых методик и устройств для их реализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Федорец А.А. и др. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 5. С. 617—621.

2. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1079—1086.

3. Чудотворцев И.Г., Яценко О.Б. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 202—205.

4. Bogaziuskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S. et al. // Ferroelectrics. 2007. V. 307. P. 251—254.

5. Хачатурян А.Т. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384с.

6. Залкин В.М. // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 379—382

7. Яценко О.Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 467—471

8. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Лебедев Ю.П. и др. // III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2006 Материалы конференции. 2006. Т. II. С. 953—954

Яценко Олег Борисович — профессор кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета

Шульгин Владимир Алексеевич — заведующий лабораторией волоконной оптики НИИФ ВГУ (кафедра информационных систем ФКН ВГУ)

Дуванова Ольга Васильевна — аспирант Воронежского государственного университета

Кравченко Жанна Борисовна — студентка Воронежского государственного университета

Бугаева Елена Сергеевна — студентка Воронежского государственного университета

Yatsenko Oleg B. — the doctor of chemical sciences, professor of Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University

Shulgin Vladimir A. — manager laboratory of fiber optics of Research institute of physics, Voronezh State University (Department of information systems faculty of computer sciences, Voronezh State University)

Duvanova Olga V. — the post graduate student, Voronezh State University

Kravchenko Jeanne B. — the student, Voronezh State University

Bugaeva Elena S. — the student, Voronezh State University