

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE AND Co CONTENT EFFECT OF LaNi₅-BASED INGOT ELECTRODES

© 2009 Do Tra Huong¹, Le Xuan Que², Nguyen Anh Tien³

¹ Thai Nguyen Pedagogical Institute, Thai Nguyen, Vietnam

² Institute for Tropical Technology, Hanoi, Vietnam

³ Voronezh State University, Universitetskaya sq. 1, 394006 Voronezh, Russia

Received to editors: 08.07.2009

Abstract. AB₅ type alloys of composition LaNi_{4.3-x}Co_xMn_{0.4}Al_{0.3} ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) are prepared and carefully annealed to make ingot electrodes which allow to measure the impedance on its well defined flat surface. The impedance data were analysed according to an equivalent circuit to find kinetic parameter as charges transfer resistance R_{ct} . Variation of real part Z_r has been examined. All these analyses have been carried out considering the influence of Co ratios x . It is found that the suitable Co ratio is statistically $x = 0.75$.

Keywords: Ni-MH, LaNi₅ materials, ingot electrode, impedance, EIS, Co substitution.

INTRODUCTION

In the recent years, metal hydride batteries have become increasingly popular as an alternative to Ni-Cd. In addition to the environmental benefits, they also have high discharge rates, long cycling stability and high energy-storage capacity (30—50% higher than Ni-Cd batteries) [1, 2]. The electrochemically active materials used in these batteries are LaNi₅ based. In order to obtain the optimum performance, partial substitutions of the alloy composition with transition metals and rare earth metals have been investigated. Sakai et al [3] have studied AB₅ alloys with different elements substitution, as Mn, Cr, Al, Co and Cu. It was found that the cycle-life improves upon the substitution of Ni with the ternary solute in order Mn < Ni < Cu < Cr < Al < Co.

Co is a thermodynamically and kinetically important substituting element [4, 5]. However, the mechanism and the kinetics of the electrochemical behaviours of Co substitute have been still not clear [6]. That makes a subject of many recent researches [4—10]. Fundamental knowledge of positive action of Co additive in batteries negative electrodes materials is necessary to find other substituting elements, which are lower cost and more effective.

Beside that, many experimental techniques have been developed to study the behaviour of these materials [11—14], especially the electrochemical impedance measurement [5, 7, 12—20].

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is an essential tool to study a mechanisms of electro-

chemical process, in particular the electrochemical charge-discharge process of Ni-MH batteries. EIS technique allows studying the electrochemical reaction kinetics and particularly some reaction steps.

Impedance analyse of metal hydride electrodes is an established characterisation technique, considered as a non-destructive [12]. Following an impedance measurement, it is usually to research an equivalent circuit or to do a mathematic simulation.

In this paper, ingot electrodes of the LaNi_{4.3-x}Co_xMn_{0.4}Al_{0.3} alloys, where x is largely varied in range of 0 to 1, have been prepared and utilised to study kinetic and mechanistic phenomena using EIS technique. The Co content effect on the electrodes behaviours has been also examined throughout impedance analysis.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Negative electrode materials of composition LaNi_{4.3-x}Co_xMn_{0.4}Al_{0.3}, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0, has been chosen. The preparation of the materials comprise of many steps (figure 1). The raw metallic materials are of high purify. The most significant step is annealing at 1100° C during 7 days. All preparation were carried out at ITIMS and ITT (VAST).

Figure 2 presents the XRD patterns of the prepared materials with different Co ratios x . The crystalline structure of the materials are hexagonal as that of CuCa₅, and all samples of different Co ratios possess this structure.

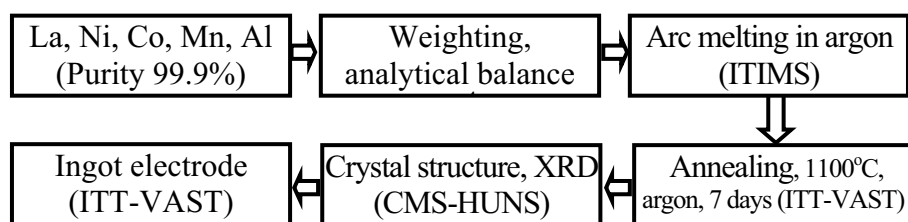


Fig. 1. Block diagram of samples preparation steps.

The sample ingot electrodes were formed, with diameters 0.2—1 cm, thickness 0.1—0.5 cm. The electrodes are contacted and covered securely by epoxy resin. The ingot electrodes surface was subsequently polished using abrasive paper grade 600, 800 and 1000. It was then several times cleaned, washed, dried, and examined using SEM Jeol 5410LV system.

Electrochemical cell is a three electrodes system: working electrode (WE), referent electrode (RE, saturated calomel electrode (SCE)), and counter platinum mesh electrode (CE). The referent electrode is connected with electrolyte by KCl-bridge and intermediate vessel containing KOH 6M solution, and second KOH-bridge. All of electrochemical impedance measurements are carried out using AUTOLAB PGSTAT 30 system with FRA (Frequency Response Analyzer) 4.7 software, at 100 kHz to 10 mHz and amplitude 5 mV. To control measurement process, a PC with special software is used, also for collecting and analysing experimental data.

RESULT AND DISCUSSION

The typical Nyquist plots of the electrochemical impedances of the ingot electrodes are presented in figure 3. As can be seen, the impedances have only one semicircle, exception of the first one with $x = 0$ at $E = -0.9V$, where two final points are typical of a diffusion impedance. However, the diffusion impedance

is not significant at the applied frequencies range [12, 13] with ingot electrodes.

The simplified equivalent circuit of those impedances composes two principal components in parallel: capacitance of double layer C_{dl} and charge transfer resistance R_{ct} . The diffusion impedance can be represented by a component W in series with R_{ct} , as shown in figure 4. It is possible to fit the experimental data finding R_{ct} and C_{dl} , two parameters related to kinetics of electrochemical reaction. Variation of these parameters with polarisation potentials at different Co ratio x is presented in figure 5.

In general, R_{ct} increases with increasing applied potentials, however, C_{dl} decreases, with exception C_{dl} of sample M4 at Co ratio $x = 0.75$. R_{ct} is an important kinetic parameter [12]. In the studied electrochemical system, there is only hydrogenation / des-hydrogenation charge transfer reaction which is significant, so that from R_{ct} data one can estimate the charge transfer current using simplified equation $J_{ct} = RT/FR_{ct}$ [21]. It is evident that the smaller is R_{ct} , the more important is J_{ct} . For sample M2 $x = 0.25$, at $E = -0.9V$ the R_{ct} value attains a maximum, that means the rate of charge transfer J_{ct} is minimal.

For the other applied potentials, the values of R_{ct} are nearly the same. In order to find the Co ratio x suitable for the reaction, R_{ct} variation according to x was examined (figure 6).

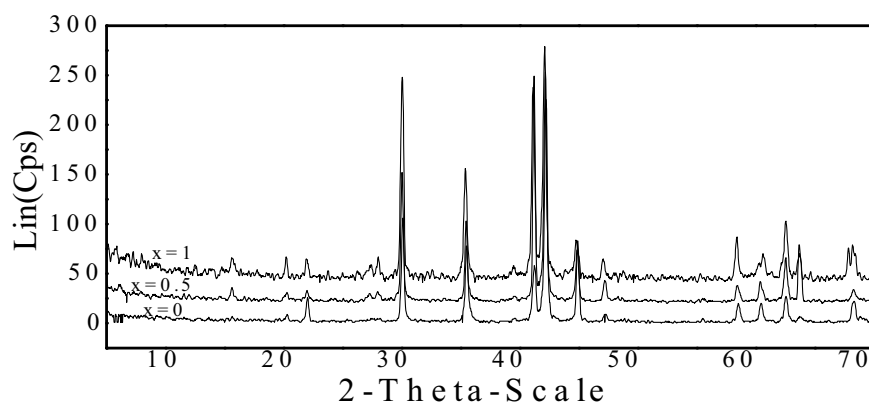


Fig. 2. XRD patterns of $\text{LaNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$, $x = 0$, $x = 0.5$ and $x = 1$.

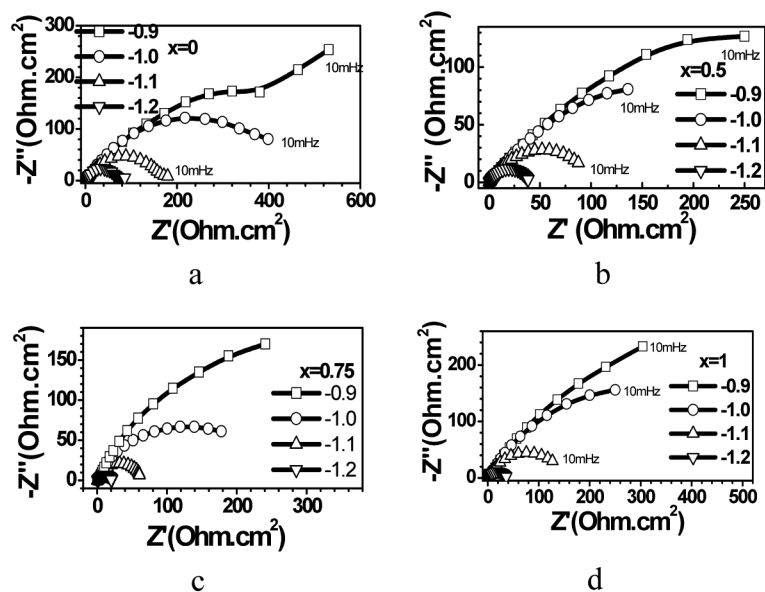


Fig. 3. Typical Nyquist plots of impedance of ingot electrodes, Co ratio $x = 0$ (a), 0.5 (b), 0.75 (c) and 1.0 (d), at different polarization potentials.

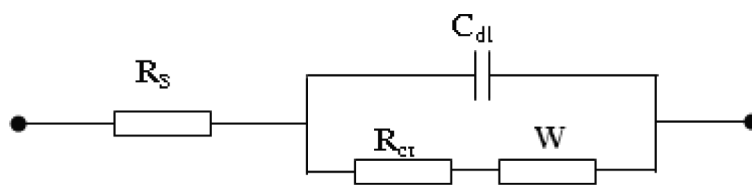


Fig. 4. Equivalent circuit for the impedance of the ingot electrodes, R_s : solution resistance, R_{ct} : charges transfer resistance, C_{dl} : double layer capacitance, W : diffusion impedance.

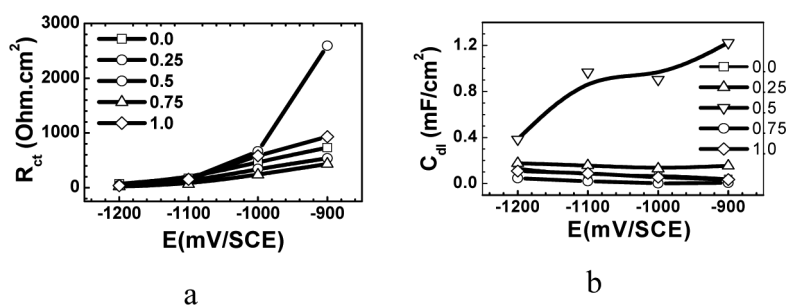


Fig. 5. Variation of R_{ct} (a) and C_{dl} (b) as a function of polarisation potential E , the inserted numbers are Co ratio x .

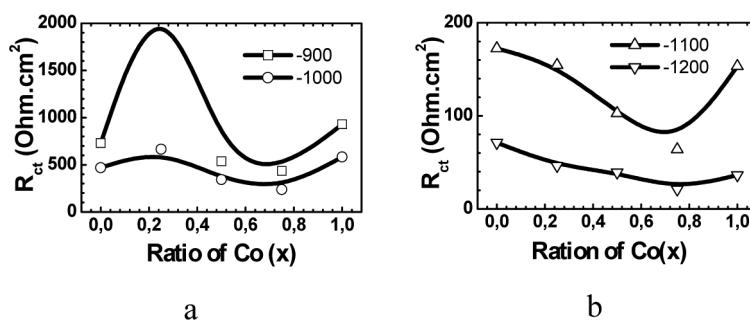


Fig. 6. Dependency of R_{ct} on the Co ratio x at -0.9 V, -1.0 V (a) and at -1.1 V, -1.2 V (b).

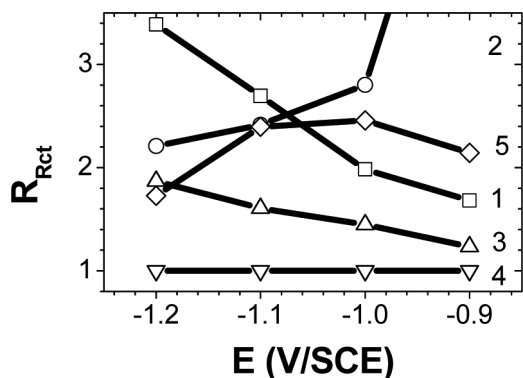


Fig. 7. Variation of R_{ct} ratio $R_{Rct} = R_{ctM1}/R_{ctM4}$, on polarisation potential E . 1 — R_{ctM1}/R_{ctM4} ; 2 — R_{ctM2}/R_{ctM4} ; 3 — R_{ctM3}/R_{ctM4} ; 4 — $R_{ctM4}/R_{ctM4} = 1$; 5 — R_{ctM5}/R_{ctM4} .

It is evident that for $x = 0.75$, R_{ct} are minimal at the all applied potentials, corresponding to the maximum rate of the hydrogen charge transfer reaction. This suitable Co ratio $x = 0.75$ has been also reported previously [22—26]. However, the value $x = 0.5$ gives R_{ct} very close to that at $x = 0.75$. The ratio $R_{Rct} = R_{ctM3}/R_{ctM4}$ is nearly 1, especially at $E = -0.9$ (figure 7). That means that at range $x = 0.5—0.75$ there is approximately the same kinetics of charge-discharge process.

Impedance divides usually to real part Z_r and imaginary part Z_i . Z_r characterises the real resistance proportion contributing to the total impedance at given frequency. For the LaNi_5 based ingot electrodes, Z_r represents the possibility to transfer the charges of hydrogen redox throughout the interface at given frequency. For the lowest frequencies, Z_r approaches the intrinsically kinetic parameter R_p or R_{ct} . Figure 8 presents a variation of Z_r as a function of frequencies in log scale.

It is evident that at high frequencies, Z_r values are small and closing each other. For the rest, Z_r evidently depends on Co ratios. For $x = 0.5$ and 0.75 , Z_r are very approximate and together achieve minima for all frequencies range. However, at $E = -1.2\text{V}$, both Z_r are always the smallest in comparison with those at the other Co ratios. Between Z_r at $x = 0.5$ and 0.75 , there is an alternative exchange of minimal values according to frequencies range. There is a compromising of two Co ratios effect at 0.5 and 0.75 .

It is reasonable to consider an existence of fast and slow 'charges', transfer of which can be considered as fast (capable response to high frequencies), and slow (the response only manifests at low frequencies), respectively. At the lowest frequencies, the all fast and slow charges are similarly affected by the impedance signals and their responses to these lowest frequencies

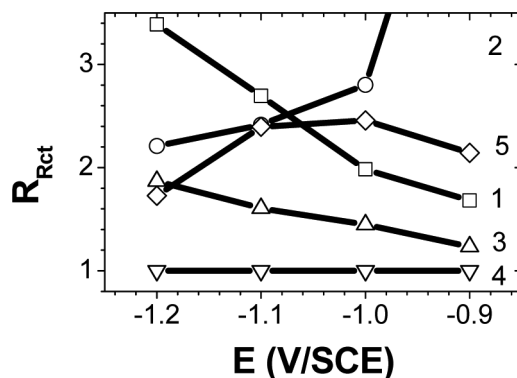


Fig. 8. Variation of real part of the electrodes impedance Z_r at $E = -0.9\text{ V}$ (a), and at $E = -1.2\text{ V}$ (b), inserted numbers are Co ratios x .

signals are together joined and undistinguishable. This is interesting to correlate the high rate discharge possibility of the Ni-MH batteries with fast responses of hydrogen redox, with considering frequencies range.

For the all Co ratios studied in this paper, the value $x = 0.75$ nevertheless is statistically the most suitable for the electrochemical hydrogenation / deshydrogenation on the ingot electrode, corresponding to the previous results of space charges studies [22, 23], and others [24—26]. At $x = 0.75$ the space charges quantity at interne side of the interface solid/liquid achieves minimal values, in comparison to the other Co ratios [22, 23], corresponding to the highest rate of hydrogen redox, and here equivalent to the lowest R_{ct} .

CONCLUSION

Electrochemical behaviours of $\text{LaNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ alloys in KOH 6M have been studied on ingot electrodes which possesses an indisputable advantage in elimination of the surface geometry effect.

Electrochemical impedance spectroscopy is helpfully practical tool enable to evaluate kinetic and mechanistic parameters, of which the charges transfer resistance R_{ct} is one of the most important kinetic representant. At Co ratio $x = 0.75$, the obtained resistance R_{ct} attains minimum meaning the maximum of hydrogen redox rate.

According to the variation of Z_r , one can correlate frequencies effects on Z_r with a response rate of the ingot electrodes reaction to the impedance signals. There are fast responses corresponding to high frequencies, and a slow response appeared only at low frequencies. At the lowest frequencies, both the fast and the slow responses join together becoming undistinguishable. The frequencies effect seemly concerns

also the effects of applied polarisation and Co contents, which do not seem too simple as it has been considered.

This work has been realised under the support of the State Program on Fundamental Research of Vietnam, coding No. 1953 1804.

REFERENCES

1. Notten D.H.L. Report techn // Phillips Research Labors. 1994. P. 151—153.
2. Uchida H., Sato M. JAC 253-254. 1997. P. 235—237.
3. Sakai T., Oguru K., Miyamura H. [et all] // J. Less-Common Metals. 1990. V. 161. P. 193—202.
4. Adzic G.D., Johnson J.R., Mukerjee S., McBreen J. // J. All. Comps. 1997. V. 253—254. P. 579—582.
5. Pan H., Ma J., Wang C. [et all] // J. All. Comps. 1999. V. 293—295. P. 648—652
6. Ma J., Pan H., Zhu Y. [et all] // Electrochimica Acta. 2001. V. 46. P. 2427—2434.
7. Yuan A., Xu N. // J. All. Comps. 2001. V. 322. № 1—2. P. 269—275.
8. Mani N., Ramaprabhu S. // J. All. Comps. 2003. V. 359. № 1—2. P. 300—306.
9. Tai L., Nu N., Hang B. [et all] // 5th National Physics Conference, Hanoi, 4—5/3/2001.
10. Mani N., Ramaprabhu S. // J. All. Comps. 2003. V. 359. № 1—2. P. 300—306.
11. Yukai Y. The Metal-Hydrogen System. Springer, Berlin, 1993.
12. Valøen L.O., Tunold R. // J. All. Comps. 2002. V. 330—332. P. 810—815.
13. Zhang W.L., Kumar M.P.S., Srinivasan S., Ploehn H.J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 2935—2943.
14. Wang C. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 6. P. 1801—1812.
15. Rodigue S., Munichandraiah N., Shukla A.K. // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Soc.). 2001. V. 113. № 5—6. P. 527—537.
16. Chartouni D., Kuriyama N., Otto A. [et all] // J. All. Comps. 1999. V. 285. № 1—2. P. 292—297.
17. Li S., Pan G.L., Gao X.P. [et all] // J. All. Comps. 2004. V. 364. P. 250—256.
18. Guenne L., Bernard P. // J. Power Sources. 2002. V. 105. P. 134—138.
19. Xu Y., He G., Wang X. // International J. Hydrogen Energy. 2003. V. 28. № 9. P. 961—965.
20. Valøen L., Lasia A., Jensen J., Tunold R. // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. № 18. P. 2871—2884.
21. Notten P.H.L., Hokkeling P. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 238. P. 1877.
22. Que L. // 15e forum Imp. Electrochim. Paris, 2003. 9 Dec. 2002. P. 176—183.
23. Que L., Thuy N. Solid State Ionics Trend in New Millennium / Ed. B.V.R. Chowdari [et all], Word Sci. Publ., 2003. P. 73—83.
24. Licai M., Junyu T., Zhongqiang Sh. [et all] // J. All. Comps. 1999. V. 293—295. P. 829—832.
25. Latroche M., Chabre Y., Percheron-Guegan A. [et all] // J. All. Comps. V. 330—332. 2002. P. 787—791.
26. Mao L., Shan Z., Yin S. [et all] // J. All. Comps. 1999. V. 293—295. P. 825—828.

Do Tra Huong — the candidate of Chemical sciences, Thai Nguyen Pedagogical Institute, Thai Nguyen, Vietnam; e-mail: dntiendhtn@yahoo.com

Le Xuan Que — the candidate of Chemical sciences, Correspondence, associate professor, Institute for Tropical Technology, Hanoi, Vietnam; e-mail: lexuanque@yahoo.com, itt_vast@gawab.com

Nguyen Anh Tien — the post-graduated student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russia; e-mail: anhtien0601@rambler.ru

До Ча Хьонг — к.х.н., преподаватель химического факультета Тхайнгуенского педагогического института, Тхайнгуен, Вьетнам; e-mail: dntiendhtn@yahoo.com

Ле Суан Кве — к.х.н., член-корр., доцент Института тропической технологии, Ханой, Вьетнам; тел.: (00844) 7564333, 8363663; e-mail: lexuanque@yahoo.com, itt_vast@gawab.com

Нгуен Ань Тьен — аспирант 3 года обучения химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия; e-mail: anhtien0601@rambler.ru

МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

© 2009 Т. Г. Аминов¹, Г. Г. Шабунина¹, Д. И. Кирдянкин¹, А. С. Богомяков²

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

² Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию: 02.07.2009 г.

Аннотация. Настоящая работа посвящена изучению магнитной фазовой диаграммы системы $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, в которой крайними составами твердого раствора являются полупроводниковые шпинели — ферримагнетик $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и антиферромагнетик ZnCr_2S_4 . Магнитные свойства синтезированных твердых растворов изучали с помощью сквид-магнитометра в температурном интервале 5—300 К в слабом (50 Э) и сильном (40 кЭ) магнитных полях. На основе результатов проведенных измерений построена магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Ключевые слова: халькогенидная шпинель, спиновое стекло.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена изучению магнитной фазовой диаграммы системы $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, в которой крайними составами твердого раствора являются полупроводниковые шпинели — ферримагнетик $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и антиферромагнетик ZnCr_2S_4 с температурами упорядочивания $T_C \approx 347$ К ($x = 0$) и $T_N = 18$ К ($x = 1$), соответственно.

При $x = 0$ валентное и катионное распределение в сплаве отвечают формуле $\text{Cu}_{0,5}^+\text{Fe}_{0,5}^{3+}[\text{Cr}_2]\text{S}_4$ с упорядочением ионов меди и железа в тетраэдрических позициях шпинельной решетки по типу 1:1 [1—3]. Симметрия кристалла при этом понижается с $Fd\bar{3}m$ до $F\bar{4}3m$, тетраэдрическая и анионная подрешетки разбиваются по отдельности на две неэквивалентные подрешетки [4], в которых тетраэдрические ионы Fe^{3+} координированы с серой S1, а ионы Cu^+ — с серой S2. Длины связей Fe—S1 короче длин связей Cu—S2 в соответствии со значениями ионных радиусов $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,63$ Å и $R_{\text{Cu}^+} = 0,74$ Å. Структура $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ образуется из бесконечных цепей CrS_6 -октаэдров, вершины которых соединены с вершинами тетраэдров FeS_4 и CuS_4 , чередующихся в правильном порядке [5]. В сверхструктурном $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ центр симметрии отсутствует, но сохраняется ГЦК-решетка и число формульных единиц $Z = 8$ в кубической элементарной ячейке. Вместо одного позиционного параметра шпинели структура имеет три кристал-

лографические внутренние степени свободы с тремя параметрами.

Согласно данным нейтронографии для $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ свойственен коллинеарный ферримагнетизм как при комнатной, так и при гелиевой температурах [6]. Другой компонент твердого раствора — антиферромагнитная шпинель ZnCr_2S_4 с $T_N = 18$ К — имеет сложную магнитную структуру, характеризующуюся сосуществованием ниже температуры упорядочения трех магнитных фаз, одна из которых является геликоидом, а две другие — модулированными антиферромагнетиками. В геликоиде, как известно, преимущественная ориентация моментов систематически меняется при переходе от одной атомной плоскости кристалла к другой. В ZnCr_2S_4 магнитные моменты Cr взаимно параллельны в каждой плоскости, нормальной к оси c , но их направление изменяется на угол порядка 71° при движении от плоскости к плоскости вдоль оси C [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемых образцов $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в интервале составов $0 < x < 1$ осуществляли методом твердофазных реакций из элементов высокой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах. Первый отжиг проводили при температуре 900°C в течение 10 дней. Повторные отжики проводили при температурах 900, 700 и 500°C . По данным рентгенофазового анализа в си-

стеме при комнатной температуре не существует непрерывного ряда твердых растворов. Однофазными в этих условиях являются лишь образцы в интервале составов $0 < x < 0,05$ и $0,12 < x < 1$. В последнем случае с концентрацией цинка в твердом растворе параметр элементарной ячейки возрастал от 9,908 до 9,986 Å. Ферромагнетизм с температурами Кюри выше или в районе 300 К в исследуемых образцах сохранялся вплоть до $x = 0,7$.

Магнитные свойства синтезированных твердых растворов изучали с помощью сквид-магнитометра в температурном интервале 5—300 К в слабом (50 Э) и сильном (40 кЭ) магнитных полях. Температурную зависимость намагниченности определяли двумя способами, различающимися друг от друга тем, что исследуемый образец охлаждается в нулевом и ненулевом магнитных полях. В первом случае охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле порядка 50 Э и медленно поднимали температуру, регистрируя значения намагниченности. Во втором случае методика измерений отличалась тем, что образец сразу начинали охлаждать в ненулевом измерительном магнитном поле при одновременном снятии показаний. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля $H = 40$ кЭ. Температуру замораживания спинов находили по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле.

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$ одного из образцов системы $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, где $x = 0,5$, начиная от комнатной до гелиевой температуры, в слабом ($H = 50$ Э) (а) и сильном ($H = 40$ кЭ) магнитных полях (б), а также полевая зависимость намагниченности при $T = 5$ К. Зависимость $\sigma(T)$ для данного образца характеризуется двумя максимумами производной намагниченности по температуре, первый из которых соответствует переходу твердого раствора из парамагнитного состояния в ферромагнитное с температурой Кюри $T_c = 305$ —325 К. Вторым максимумом — переходу из ферромагнитного состояния в состояние возвратного спинового стекла с температурой замораживания спинов $T_f = 14$ К.

На рис. 2 для этого же образца представлена зависимость намагниченности от приложенного поля при различных температурах от $T = 5$ К до 300 К. Здесь на себя обращает внимание то, что касательная к кривой (1), соответствующей $T = 5$ К, образует с осью абсцисс угол ($\text{tg } \alpha = 0,02207$), который за-

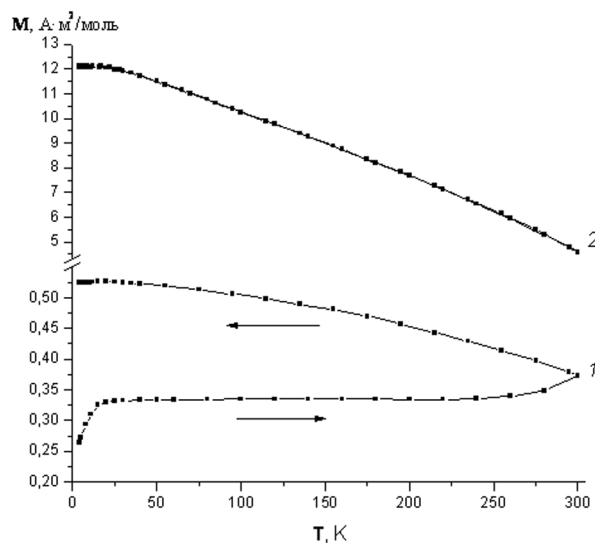


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образца $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, где $x = 0,5$, в слабом и сильном магнитном поле: 1 — $3,98 \cdot 10^3$ А/м, 2 — $3,2 \cdot 10^6$ А/м.

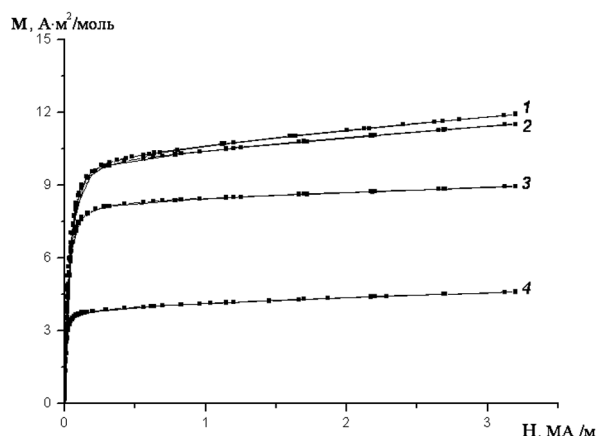


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образца $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, где $x = 0,5$, для температур: 1 — 5 К, 2 — 50 К, 3 — 150 К, 4 — 300 К.

метно превышает аналогичные углы в случае кривых 2—5 для температур 50—300 К. Данный факт однозначно свидетельствует о магнитной неоднородности исследованного образца. Согласно расчету, основанному на теоретическом значении спонтанной намагниченности образца, равного $13822 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ для $x = 0,5$, содержание ферромагнитной фазы в сплаве при $T = 5$ К составляет 92,8 %. Подобные расчеты были выполнены для всех составов исследуемой системы твердых растворов. Они показаны на рис. 3 наряду с концентрационными зависимостями для парамагнитной и спинстекольной фаз в образцах $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $T = 5$ К.

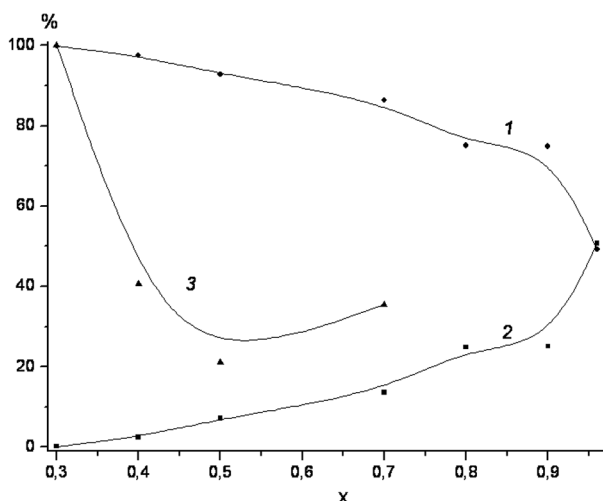


Рис. 3. Относительное содержание ферримагнитной (1) и супер-парамагнитной (2) фазы в образцах $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ рассчитанные для $T = 5$ К при теоретических значениях магнитного момента. Кривая (3) относится к спин-стекольной фазе при $H = 50$ Э (ZFC).

На основе суммы результатов проведенных измерений построена магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, показанная на рис. 4. На диаграмме можно выделить четыре области: ферримагнитную, парамагнитную, антиферромагнитную и область, в которой реализуется состояние спинового стекла. Наибольшая площадь (до $x \approx 0,8$) принадлежит ферримагнитным составам на основе $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, в которых с понижением температуры наблюдается возвратный переход в спин-стекольное состояние при температурах замораживания спинов от 12 до 16 К. Далее, с ростом содержания Zn вплоть до $x \approx 0,95$ переход в спин-стекольное состояние происходит из парамагнитной области. Помимо указанных переходов, которые зависят от температуры, в системе $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с возрастанием x , как видно из диаграммы, имеют место концентрационные переходы ферримагнетик — парамагнетик и парамагнетик — антиферромагнетик.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спин-стекольное поведение исследуемых образцов обычно объясняют наличием конкурирующих ферро- и антиферромагнитного взаимодействий и фрустрацией связей. Указанные свойства в случае системы $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ полезно обсуждать с учетом кристаллохимических и магнитных особенностей компонентов, образующих систему. Так, магнитные свойства образцов в райо-

не $x = 1$ по мере уменьшения концентрации цинка объясняются распадом геликоидальной магнитной структуры на области с разным периодом спирали (спираль становится неоднородной), что отражается на уширении пиков нейтронограмм. Размер и количество возникающих неоднородностей определяются параметром x твердого раствора как мерой пространственных флуктуаций в $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Причиной возникновения неоднородностей является неэквивалентное окружение ионов Cr^{3+} .

Та же самая причина — магнитное разбавление A -подрешетки — является основной причиной, обуславливающей возникновение в районе $x = 0$ состояния спинового стекла. Здесь в A -подрешетке, благодаря разбавлению, создается дефицит ионов Fe^{3+} , которые с ростом x в данной подрешетке располагаются случайно, и, хотя между ионами Fe^{3+} и Cr^{3+} существуют сильные антиферромагнитные сверхобменные A - S - B -взаимодействия, эти связи не имеют периодического характера. Потому состояние с дальним антиферромагнитным порядком

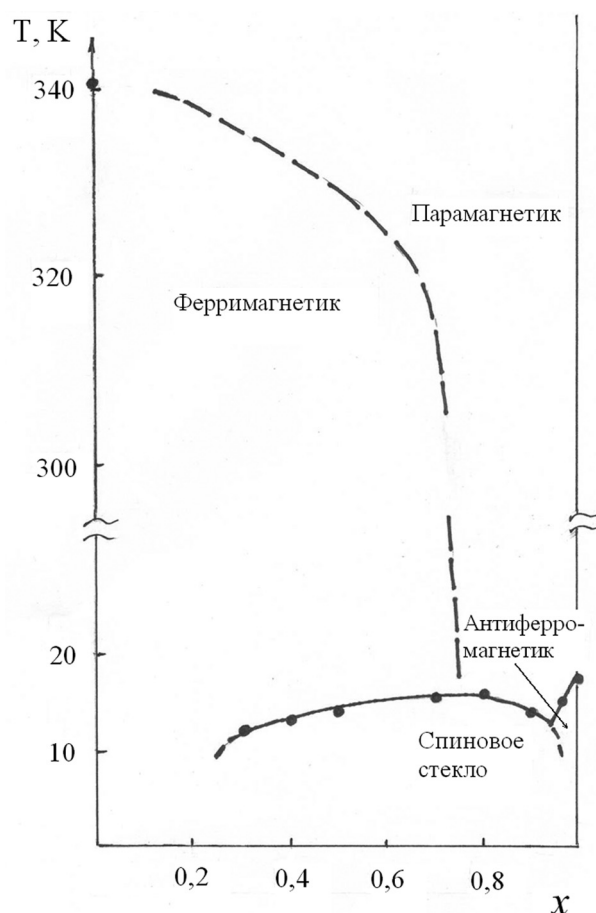


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

между моментами в *A*- и *B*-подрешетках сплавов на основе $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ не может осуществиться, и при понижении температуры устанавливается состояние спинового стекла.

Еще одним фактором, который оказывает влияние на магнитные свойства образцов и возникновение спин-стеклового состояния, является тенденция к упорядочению ионов меди и железа в тетраэдрических позициях $(\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Эта тенденция, обусловленная энергетической неэквивалентностью позиций Cu и Fe, наиболее свойственна крайнему составу $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, который отличает наличие полного кристаллографического порядка. Как показал эксперимент, последнее обстоятельство затрудняет образование непрерывного ряда твердых растворов в случае, когда вторым компонентом системы служит соединение типа ZnCr_2S_4 , не изоструктурное первому. Отсюда следует, что некоторая степень сверхструктурного разупорядочения ферримагнетика, по-видимому, является необходимым условием для получения полной системы твердых растворов, а также реализации спин-стеклового состояния.

Работа выполнена при содействии Российской Федерации Фонда Фундаментальных исследований (проект № 09-03-00645). Авторы благодарны академику В.М. Новоторцеву за предоставленные возможности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lotgering F.K., Van Stapele R.P., Van Der Steen G.H.A.M., Van Wieringen J.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 799—804.
2. Ковтун Н.М., Шемяков А.А., Прокопенко В.К. и др. // Физ. твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 2954—2959.
3. Зарицкий В.Н., Садыков Р.А., Костюк Я.И. и др. // Физ. твердого тела. 1986. Т. 28. № 11. С. 3292—3298.
4. Таланов В.М. // Журн.структ.химии. 1986. Т. 31. № 2. С. 172—176.
5. Palmer H.M., Creaves C. // J. Mater.Chem. 1999. V. 9. P. 637—640.
6. Fritsch V., Deisenhofer J., Fichtl R., [et al]. // Phys. Rev. B 67. 2003. P. 144419.
7. Садыков Р.А., Шабунина Г.Г., Аминов Т.Г., Келлер Л. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 8. С. 916—919.

Аминов Тельман Газизович — ведущий научный сотрудник, доцент Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; e-mail: aminov@igic.ras.ru; тел.: (495) 954-3841

Aminov Telman G. — associate professor of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; e-mail: aminov@igic.ras.ru; tel.: (495) 954-3841

Шабунина Галина Георгиевна — ведущий научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; e-mail: info@igic.ras.ru; тел.: (495) 954-3841

Shabunina Galina G. — associate professor of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; e-mail: info@igic.ras.ru; tel.: (495) 954-3841

Кирдянкин Денис Иванович — аспирант Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; e-mail: info@igic.ras.ru; тел.: (495) 954-3841

Kirdyankin D.I. — the post graduate student of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; e-mail: info@igic.ras.ru; tel.: (495) 954-3841

Богомяков Артем Степанович — научный сотрудник Международного Томографического центра Сибирское Отделение РАН, Новосибирск, Россия

Bogomyakov A.S. — the researcher of International Tomographic Centre, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК В НЕЛЕГИРОВАННЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

© 2009 О. Я. Березина, Д. В. Артюхин, А. А. Величко, А. Л. Пергамент,
Н. А. Кулдин, Н. П. Хомлюк, О. В. Сергеева

*Петрозаводский государственный университет,
ул. Университетская 1, 185000 Петрозаводск, Республика Карелия*

Поступила в редакцию: 08.06.2009 г.

Аннотация. Исследованы электрофизические свойства пленок диоксида ванадия, в том числе, легированных вольфрамом и водородом. Пленки получены расплавным золь-гель методом с последующим восстановлением образовавшегося пентаоксида ванадия в вакууме. Показана возможность варьирования свойств путем легирования. Установлено, что при легировании вольфрамом пленок оксида ванадия, полученных расплавным методом, максимальная концентрация W составляет ~12 at.%.

Ключевые слова: фазовый переход металл-полупроводник, переключение, диоксид ванадия, золь-гель метод.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид ванадия — перспективный материал для использования в функциональных элементах электроники [1—6].

Его необычные свойства обусловлены сильными корреляциями *d*-электронов. Одним из таких свойств является фазовый переход металл-полупроводник (ФПМП), который происходит при температуре $T_i = 340$ К [1] и сопровождается изменением электропроводности σ до 5 порядков величины. При этом параметры перехода (величина T_i , ширина петли гистерезиса, скачок σ при переходе и др.) зависят от различных факторов, в частности от стехиометрии, наличия примесей и дефектов. Кроме того, в диоксиде ванадия, как и в некоторых других оксидах переходных металлов, наблюдается связанное с ФПМП явление электрического переключения — резкое, значительное и обратимое изменение величины проводимости системы под действием приложенного электрического поля. ФПМП и электрическое переключение обуславливают возможность использования диоксида ванадия в температурных сенсорах, оптических переключателях, элементах памяти, энергосберегающих покрытиях для стекол, носителях оптической информации и термохромных индикаторах [1—4].

Поэтому совершенствование методов получения пленок диоксида ванадия представляет значи-

тельный практический интерес. Особенную актуальность эта тематика приобретает в последнее время в связи с тем, что оксидные материалы в нанометровом масштабе проявляют новые по сравнению с объемными образцами свойства. Однако, для того, чтобы интегрировать диоксид ванадия в такую бурно развивающуюся область, как нанoeлектроника, необходимо исследовать ФПМП в тонкопленочных наноструктурах на основе VO_2 . В этом направлении в последнее время достигнуты значительные успехи [3—5].

Несомненный интерес представляет легирование пленок диоксида ванадия, что позволяет менять параметры ФПМП в широких пределах. Введение большого количества примеси должно приводить к металлизации, а сильно коррелированные металлические системы, близкие к ФПМП, представляют интерес с точки зрения поиска новых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [7]. Все это ставит перед исследователями задачу получения легированных тонких пленок оксидов ванадия разнообразными способами с тем, чтобы иметь возможность сравнить достоинства и недостатки тех или иных методов получения (в том числе и наноструктур на основе VO_2) применительно к различным конкретным условиям.

В данной работе представлены результаты исследования электрофизических свойств пленок ди-

оксида ванадия (в том числе легированных вольфрамом и водородом) полученных расплавленным золь-гель методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ получены расплавленным золь-гель методом с последующим восстановлением $V_2O_5 \cdot nH_2O$ до VO_2 в вакууме при $T = 500^\circ C$ [6]. Важно подчеркнуть, что золь-гель технология получения пленок VO_2 отличается от других способов синтеза тонких пленок своей простотой, так как она не требует применения сложного технологического оборудования. Это является чрезвычайно важным в случае массового производства. Однако получать легированные пленки с точно контролируемой высокой концентрацией примеси (в частности, вольфрама) расплавленным методом не удается, из-за низкой растворимости WO_3 в расплаве V_2O_5 , а также за счет потерь, возникающих при взаимодействии WO_3 с материалом тигля (алунд). Детали получения образцов описаны в работах [6—9].

Измерение температурных зависимостей удельного сопротивления ρ проводилось по стандартной четырехзондовой методике с помощью автоматизированной установки на базе персонального компьютера и платы PCI-1800H, предназначенной для ввода/вывода аналоговых и цифровых сигналов. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись двухзондовым методом на приборе Keithley 2410. Скорость развертки напряжения была 10—25 В/с, а ток ограничения варьировался в пределах от 10 до 150 мкА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления пленок, изготовленных расплавленным золь-гель методом. Видно, что при кратковременном восстановлении пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в вакууме формирование фазы VO_2 полностью произойти не успевают. С ростом продолжительности отжига в вакууме уменьшается удельное сопротивление пленок в полупроводниковой фазе, растет величина отношения удельных сопротивлений при $50^\circ C$ и $80^\circ C$ $\rho(50^\circ C)/\rho(80^\circ C)$, соответственно, в полупроводниковой и металлической фазах, уменьшается ширина и протяженность по температуре петли гистерезиса. Качественный фазовый анализ показал, что в результате нагревания в вакууме в течение часа пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ образуется нестехиометрический VO_2 , близкий по составу к V_6O_{13} .

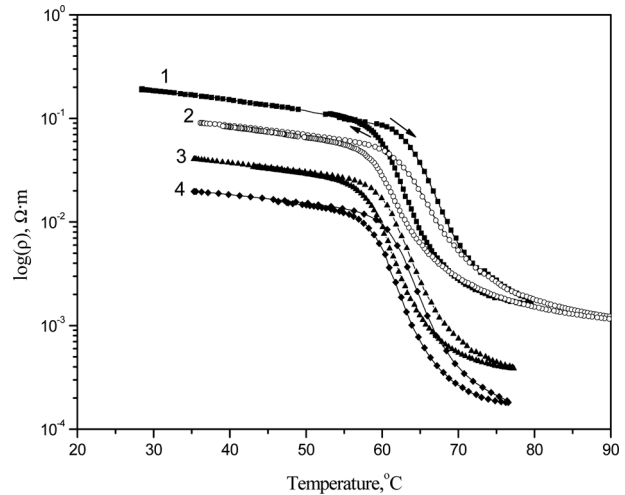


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок на ситалле, изготовленных расплавленным золь-гель методом при различной продолжительности отжига в вакууме (1 — 15 мин, 2 — 30 мин, 3 — 45 мин, 4 — 60 мин).

Далее были проведены эксперименты по легированию пленок диоксида ванадия водородом и вольфрамом. Актуальность этой задачи обусловлена тем, что пленки $VO_2:(W, H)$ проявляют металлические свойства вплоть до самых низких температур [2, 7]. Легирование водородом при обработке в СВЧ H^+ -плазме приводит к кардинальным изменениям свойств пленок V_2O_5 -геля. В частности, при определенных режимах обработки могут быть получены образцы, обнаруживающие температурную зависимость сопротивления с максимумом при $T \approx 100 K$ [7, 9].

Для наблюдения явления переключения в структурах металл — $V_2O_5 \cdot nH_2O$ — металл сначала проводилась электрическая формовка, в результате которой в пленке ксерогеля V_2O_5 образуется канал, полностью или частично состоящий из VO_2 .

Для пленок, легированных вольфрамом, было показано, что легирование на уровне ~ 3 at.% стабилизирует параметры переключения [7, 8]. На рис. 2 показана зависимость статистической погрешности порогового напряжения, обнаруживающая явный минимум вблизи концентрации вольфрама 3 at.%. Объясняется это тем, что для нелегированных пленок разброс чрезвычайно велик (из-за статистического характера процесса электрической формовки) [10], тогда как при максимальной концентрации вводимой примеси ФПМП вырождается и переключение исчезает [11, 12]. Между этими двумя крайними ситуациями должен быть оптимальный (с точки зрения стабильности

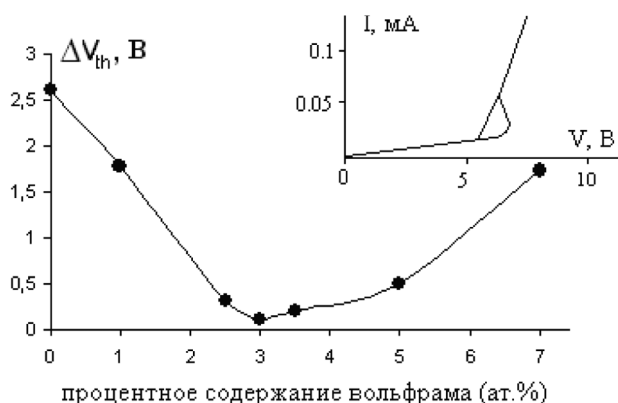


Рис. 2. Зависимость статистической погрешности порогового напряжения переключения от концентрации вольфрама и типичная ВАХ (на вставке) структуры металл — $V_2O_5 \cdot nH_2O$ — металл.

параметров переключения) уровень легирования, который и был зафиксирован.

Между тем, при легировании вольфрамом пленок V_2O_5 -геля, полученных расплавным методом, выяснилось, что максимальная концентрация W, которую удается получить данным методом, составляет ~12 at.% [6, 11, 12], тогда как для металлизации необходимо 14 at.% [1]. По-видимому, повысить концентрацию вольфрама в диоксиде ванадия можно с помощью алкоксидного химического синтеза [8, 13]. Предварительные результаты (рис. 3) показали перспективность такого подхода; данная работа продолжается, и ее результаты будут представлены позже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что расплавным золь-гель методом можно получать тонкие пленки пентаоксида и диоксида ванадия, в том числе с примесями, обладающие свойствами, полезными с точки зрения различных вариантов их практического применения.

Отметим, что в литературе есть данные о жидкофазной методике получения пленок геля $WO_3 \cdot V_2O_5$ [14], так что данная задача в принципе может быть успешно решена.

Решение же указанной задачи позволит получать пленки VO_2 с варьируемыми параметрами ФПМП (что важно с точки зрения получения наноструктур на основе оксидов ванадия, в частности, для микроболометров [3, 15]), а также $V_{0,86}W_{0,14}O_2$ — сильно коррелированного металла [1], близкого к ФПМП, который может служить прекурсором для поиска новых ВТСП соединений [7].

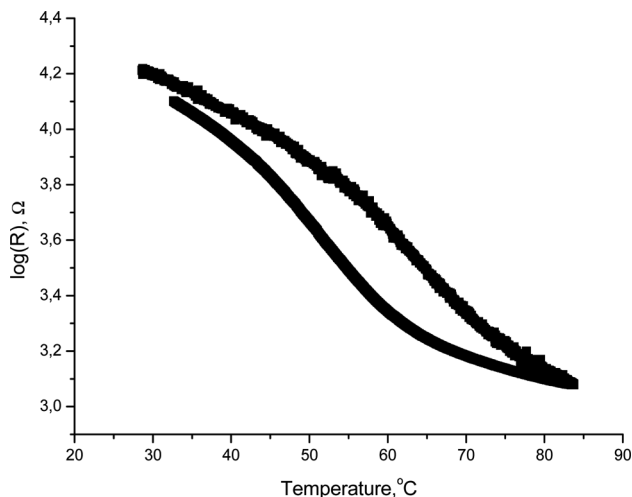


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления пленки VO_2 (нестехиометричного), изготовленной методом алкоксидного химического синтеза [13].

Работа была поддержана аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы 2009—2010» (проекты № 4978, 8051) Министерства Образования и Науки Р.Ф., а также грантом CRDF, U.S.A. (award No. RUX0-013-PZ-06).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
2. Rini M., Hao Z., Schoenlein R.W. [et all]. Optical switching in VO_2 films by below-gap excitation // Applied Phys. Letters. 2008. V. 92. P.181904.
3. Subrahmanyam A., Reddy Y.Bharat Kumar, Nagerdra C.L. Nano-vanadium oxide thin films in mixed phase for microbolometer applications // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 195108.
4. Nag Joyeeta, Haglund Jr R.F. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles // J. Phys.: Condens. Mater. 2008. V. 20. P. 264016.
5. Schoiswohl J., Surney S., Nedzer F.P., [et all]. Vanadium Oxide Nanostructures: From Zero- to Three-Dimensional // J. Phys. Condens. Matter. 2006. V. 18. P. R1.
6. Березина О.Я., Величко А.А., Луговская Л.А. и др. Управление параметрами фазового перехода металл-полупроводник в пленках нестехиометричного диоксида ванадия // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. С. 577.
7. Pergament A. L., Velichko A. A., Berezina O. Ya., [et all]. Influence of Doping on the Properties of Vanadium Oxide Gel Films // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 422204.
8. Артюхин Д.Н. Электронное переключение в легированном диоксиде ванадия: Дисс. на соискание квалификации магистра техники и технологии. Петрозаводск. 2008. 71 с.

9. Березина О.Я., Величко А.А., Казакова Е.Л. и др. Модификация свойств пленок гидратированного пентаоксида ванадия методами плазменной и ионно-лучевой обработки // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 2. С. 123.

10. Пергамент А.Л., Ханин С.Д. Электронное переключение в тонких слоях оксидов переходных металлов // Изв. РГПУ им. А. И. Герцена. Естественные и точные науки. 2007. № 7(26). С. 69.

11. Березина О.Я. Влияние условий синтеза и легирования на физические свойства оксидов ванадия // Дисс...к.ф.-м.н. 2007. Петрозаводск. 145 с.

12. Березина О.Я., Величко А.А., Пергамент А.Л. и др. Изменение физических свойств пленок оксидов ванадия в результате легирования // Материалы III Все-

российской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2006). Воронеж. 2006. Т. 2. С. 499.

13. Виниченко Д. А., Артюхин Д. Н., Васильев В. А. и др. Новый метод синтеза и свойства нестехиометрического диоксида ванадия // Материалы IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2008). Воронеж. 2008. Т. 1. С. 329.

14. Ozer N., Lampert C. M. Electrochromic performance of sol-gel deposited $WO_3-V_2O_5$ films // Thin Solid Films. 1999. V. 349. P. 205.

15. Chen S., Ma H., Xiang S. [et all]. Fabrication and performance of microbolometer arrays based on nanostructured vanadium oxide thin films // Smart Mater. Struct. 2007. V. 16. P. 696.

Березина Ольга Яковлевна — доцент кафедры общей физики физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 711056; e-mail: berezina@petsu.ru

Артюхин Дмитрий Владимирович — аспирант кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142)711025; e-mail: massay@bk.ru

Величко Андрей Александрович — доцент физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 719681; e-mail: velichko@psu.karelia.ru

Пергамент Александр Лионович — доцент кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 711025; e-mail: aperc@psu.karelia.ru

Кулдин Николай Александрович — доцент кафедры энергообеспечения предприятий и энергосбережения Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142)731721; e-mail: kuldin@psu.karelia.ru

Хомлюк Надежда Павловна — преподаватель кафедры общей физики Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 719661; e-mail: khomlyk@mail.ru

Сергеева Ольга Владимировна — доцент кафедры общей физики Петрозаводского государственного университета; тел.: (8142) 711056; e-mail: osergeeva@petsu.ru

Berezina Olga Y. — the candidate of physical and mathematical sciences, senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 711056; e-mail: berezina@petsu.ru

Artyukhin Dmitry V. — the post graduate student, Petrozavodsk State University; tel.: (8142)711025; e-mail: massay@bk.ru

Velichko Andrey A. — the candidate of physical and mathematical sciences, the senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 719681; e-mail: velichko@psu.karelia.ru

Pergament Alexander L. — the doctor of physical and mathematical sciences, the senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 711025; e-mail: aperc@psu.karelia.ru

Kuldin Nikolay A. — the candidate of physical and mathematical sciences, the senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142)731721 e-mail: kuldin@psu.karelia.ru

Khomlyuk Nadezhda P. — the teacher of chair of the general physics of physicotchnical faculty, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 719661; e-mail: khomlyk@mail.ru

Sergeeva Olga V. — the candidate of physical and mathematical sciences, the senior lecturer, Petrozavodsk State University; tel.: (8142) 711056; e-mail: osergeeva@petsu.ru

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЛЬДА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ

© 2009 Г. С. Бордонский, А. С. Истомин, С. Д. Крылов

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, ул. Бутина 26, а/я 147, 672090 Чита, Россия

Поступила в редакцию: 26.06.2009 г.

Аннотация. В работе выполнены одновременные измерения диэлектрической проницаемости льда с примесями на частоте 1000 Гц с использованием емкостной ячейки и ЭДС на электродах, внедренных в образцы. Установлена связь ЭДС с аномально высокими значениями емкости ячейки. Аномалии определяются как существованием сквозной проводимости, так и наличием двойных электрических слоев на границе измерительный электрод-среда.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, жидкие пленки, сквозная проводимость.

ВВЕДЕНИЕ

При измерениях электрических параметров льда, мерзлых дисперсных сред, твердых электролитов и других сред часто обнаруживаются их аномалии, которые заключаются в гигантских значениях диэлектрической проницаемости и иных особенностях электрических параметров [1—4].

Эти аномалии в некоторых случаях объясняют электродными эффектами. Однако часто физический смысл этих эффектов остается полностью не выясненным. Например, в [5] говорится о том, что химическая природа электродов не влияет на величину гигантской диэлектрической проницаемости и, поэтому, ставится вопрос о природе электродного эффекта.

В работе [1] для исключения электродных эффектов предлагается накладывать на них тонкую прокладку из диэлектрика, однако это, в принципе, не приводит к исчезновению двойного слоя, т.к. он вновь возникает на границах такой пленки с электродом и средой. Уменьшение измеряемой емкости, в этом случае, связано с дополнительным конденсатором, с более толстым диэлектриком, включенным последовательно с данной ячейкой.

В работах [6, 7] дается объяснение гигантского значения диэлектрической проницаемости на низких частотах с точки зрения эквивалентной схемы, представленной на рис. 1, для измерительных ячеек.

Существование приэлектродного двойного электрического слоя толщиной в десятые доли нанометра приводит к высокому значению емкости цепи, если имеются невысокие значения R_{cp} . Если

$R_{cp} \rightarrow 0$, то емкость цепи равна $C_1/2$. Это приводит к высоким значениям действительной части относительной диэлектрической проницаемости среды (ϵ') в ячейке, если использовать не адекватную систему эквивалентную схему (рис. 1а), а результаты прямых измерений по схеме рис. 1б.

В практике экспериментов с замерзшими дисперсными средами и со льдом далеко не всегда ясно, при каких температурах можно использовать эквивалентную схему, где $R_{cp} \rightarrow \infty$, т.е. наблюдается слабое влияние двойного электрического слоя

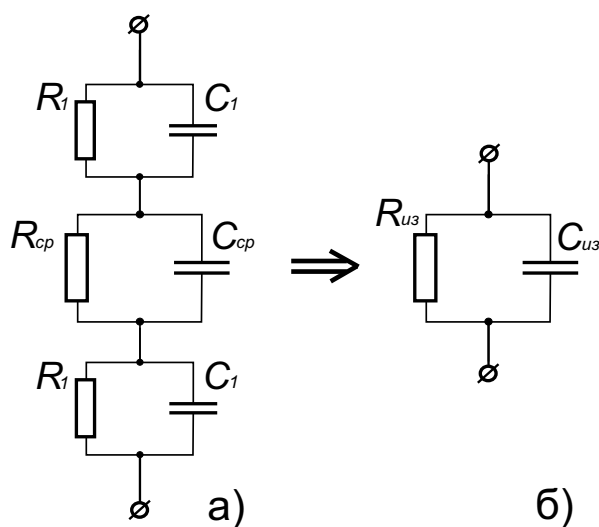


Рис. 1. а, б — эквивалентная схема типичных ячеек для измерения параметров сред на низких частотах; $C_{из}$, $R_{из}$ — измеряемые LCR-метром значения емкости и сопротивления цепи в параллельной схеме; C_1 , R_1 — емкость и сопротивление двойного слоя на границе электрод-среда; C_{cp} , R_{cp} — емкость и сопротивление среды в ячейке.

на результаты измерений диэлектрической проницаемости.

Цель данной работы прояснить этот вопрос.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Наличие проводимости в среде (т.е. жидкого слоя, где ионы относительно подвижны) можно определить по возникновению ЭДС в системе с замороженными в лед электродами. В такой системе между электродами из разных металлов возникает значительная ЭДС электрохимической природы. Как показали наши эксперименты, ЭДС существует и при достаточно низких температурах, достигающих -70°C . Это значение согласуется с существованием до данной температуры квазижидкого слоя, по измерениям с использованием лазерных методов исследования поверхностей [8].

Поэтому, наряду с измерениями действительной и мнимой (ϵ'') частей относительной диэлектрической проницаемости (или эквивалентных R и C ячейки), одновременно измеряли ЭДС между одной из обкладок измерительной ячейки и точечным электродом, помещенным в центре боковой грани образца. Схема измерений приведена на рис. 2.

Измерения выполнены на частоте 1 кГц на измерительной ячейке в виде плоского конденсатора (3). Размер пластин конденсатора составлял $40 \times 40 \text{ мм}^2$ с расстоянием между обкладками 10 мм. Пластины конденсатора изготовлены из латуни, боковые грани из фторопласта. Исследуемые образцы имеют размеры $25 \times 25 \times 10 \text{ мм}^3$.

Для охлаждения образца в измерительной ячейке (3) его помещали в термокамеру (2), в которую от системы охлаждения (1) равномерно поступали холодные пары азота. Система охлаждения состоит из сосуда Дьюара с жидким азотом и резистора-испарителя, на который подается напряжение от стабилизированного источника постоянного тока.

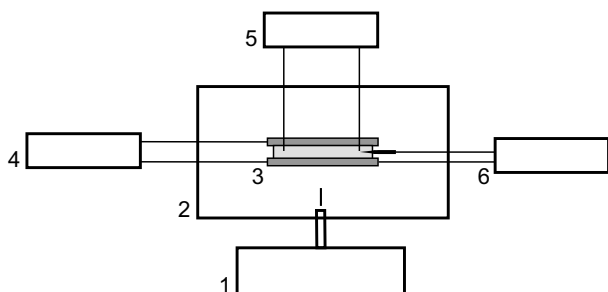


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 — система охлаждения образца; 2 — термокамера; 3 — измерительная ячейка; 4 — LCR-метр; 5 — термопарный измеритель температуры; 6 — милливольтметр.

Скорость подачи паров азота регулировалась путем увеличения или уменьшения тока, подаваемого на резистор-испаритель. Изменение температуры образца регистрировалось двумя термопарами (5). Значения сопротивления R и емкости C измерительной ячейки регистрировались LCR-метром «Актаком АМ-3001» (4). ЭДС между нижней пластиной измерительной ячейки и контактом регистрировалась милливольтметром. Для установки электрода в центр боковой грани ячейки просверлено отверстие диаметром 1 мм, в которое вставлен медный электрод. Размеры контактной области электрода $\sim 1 \text{ мм}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Были измерены ϵ' и ЭДС образцов льда с примесью HF, NH_3 и NaCl. Кислоту и соли растворяли в воде для получения льда с разной концентрацией примесей. Как известно, легирование HF создает во льду избыток L -дефектов, а NH_3 — D -дефектов [9]. Измерения выполнены в цикле охлаждение-нагревание образцов.

На рис. 3а приведены зависимости ϵ' , полученные из эквивалентной схемы рис. 1б для образцов льда с примесью HF различной концентрации. На рис. 3б приведены зависимости ЭДС (U) от температуры. Характерная особенность графиков зависимостей $\epsilon'(T)$ и $U(T)$ — достижение минимальных значений ϵ' и, одновременно, U в интервале $-60 \div -80^{\circ}\text{C}$. Те же зависимости приведены для льда с примесью в виде NH_3 на рис. 4а, б. Результаты измерений для NaCl приведены на рис 5а, б.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты указывают на существование жидких пленок в легированном льду с относительными концентрациями примеси по массе 10^{-5} — 10^{-4} до температур -80°C для исследуемых веществ HF, NH_3 , NaCl. Они образуют на измерительных электродах двойной электрический слой с особыми свойствами, а также сквозную проводимость между электродами, что затрудняет определение диэлектрической проницаемости среды на низких частотах. Основную роль в кажущемся увеличении ϵ' , по видимому, играет проводимость среды, т.к. электродные емкости двойных слоев велики и не влияют на точность измерений на переменном токе для обычно используемых емкостных ячеек. Однако нелинейность свойств двойных слоев может также влиять на изменение импеданса электрической схемы.

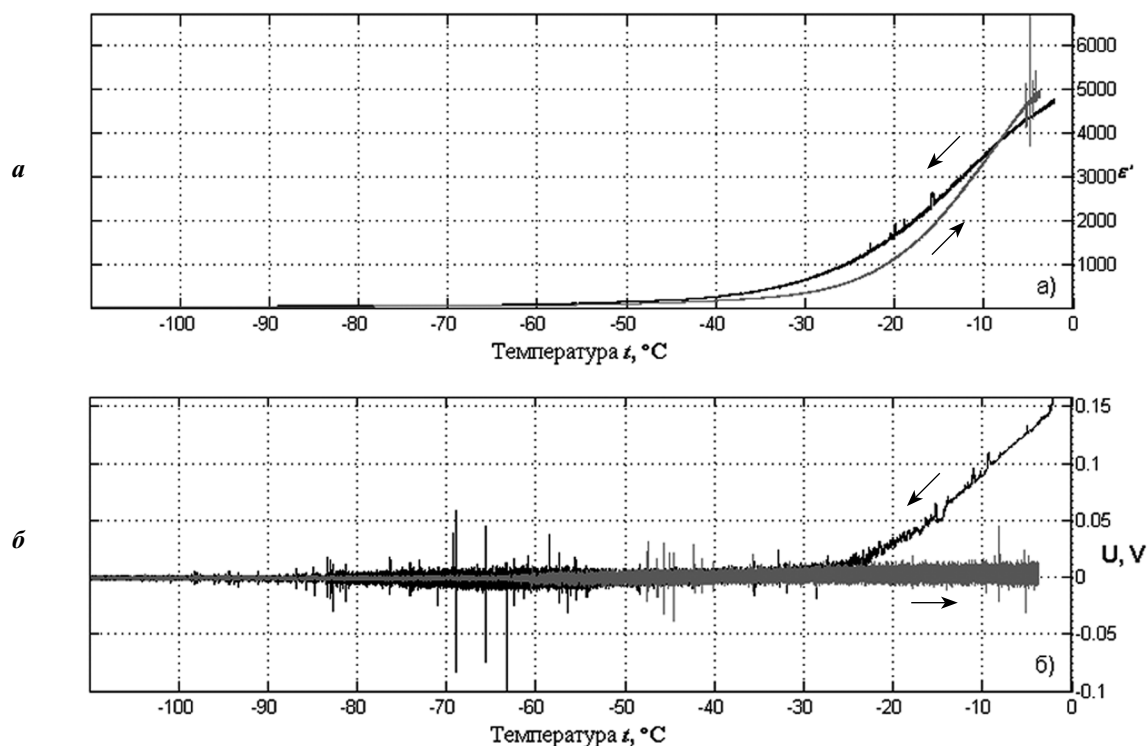


Рис. 3. Зависимость ϵ' от температуры для образца льда с примесью HF с относительной концентрацией по массе $3,5 \times 10^{-4}$ (a); зависимость ЭДС от температуры для того же образца (б). Стрелками указаны направления изменения температуры (то же для рис. 4, 5).

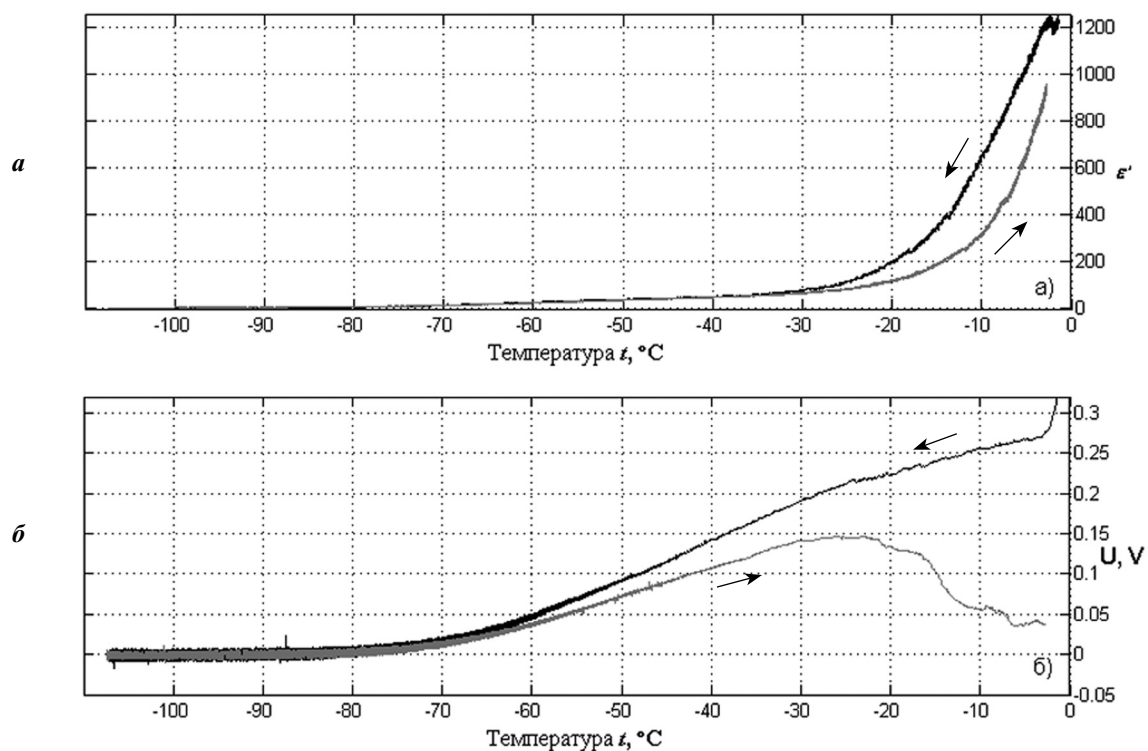


Рис. 4. Зависимость ϵ' от температуры для образца льда с примесью NH_3 с концентрацией $1,5 \times 10^{-4}$ (a); зависимость ЭДС от температуры для того же образца (б).

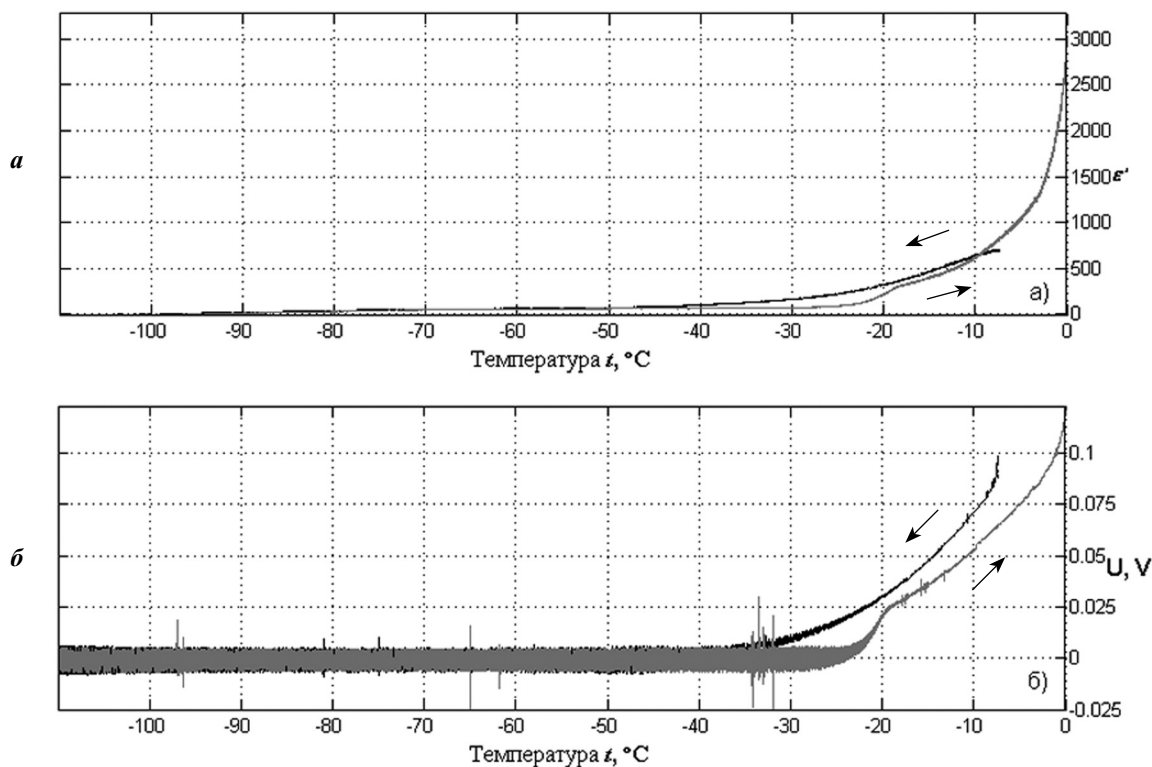


Рис. 5. Зависимость ε' от температуры для образца льда с примесью NaCl с концентрацией $2,7 \times 10^{-4}$ (а); зависимость ЭДС от температуры для того же образца (б).

Остаточные значения проводимости не связанных между собой кластеров из пленок жидкости создают некоторое повышение ε' . Можно предположить, что по изменению ε' от T в области температур ниже $-40 \div -80^\circ \text{C}$ на различных частотах можно оценить параметры вымерзающих кластеров.

Возникновение ЭДС на металлических электродах, внедренных в лед или мерзлую среду, требует осторожности при измерениях электропроводности сред, особенно на постоянном токе. В случае одинаковых электродов и относительной однородности среды ЭДС достигает значений порядка 10 мВ, а для электродов из разных проводящих материалов — до 1 В и выше. ЭДС электрохимической природы может сочетаться с «псевдопьезоэффектом» [10], возникающем при неоднородных механических напряжениях в среде. Напряжение возникает из-за градиентов температуры и при внешних механических воздействиях.

При циклическом изменении температуры (в цикле нагревание-охлаждение в интервале температур $-100 \div 0^\circ \text{C}$) обнаруживается гистерезис ЭДС. Гистерезис указывает на существование «переохлажденных» жидких слоев при охлажде-

нии среды, а также «перегретость» слоев при их нагревании выше температур эвтектики. Аналогичные явления наблюдались при измерениях на СВЧ [11] и были подтверждены в работе [12] с использованием метода ядерного магнитного резонанса.

ВЫВОДЫ

1. Легированный растворимыми в воде веществами лед при измерениях ε на низких частотах показывает «гигантские» значения ε' , что связано с особенностями эквивалентной схемы ячейки.

2. В отличие от работ [6, 7], где исследованы увлажненные дисперсные среды, во льду отсутствует эффект скачкообразного роста ε' в точке перколяции, что связано с отсутствием мелкодисперсной структуры (для образцов небольших размеров, сравнимых с размером кристаллов льда).

3. Одновременное измерение ЭДС на электродах, внедренных в образец, и диэлектрической проницаемости позволяет определить порог исчезновения проводимости и получить дополнительные данные о состоянии пленочных растворов в среде. С использованием данной методики наблюдали гистерезис проводимости в цикле охлаждения-

нагревание, что связывается с гистерезисом температур фазового перехода пленочных растворов.

4. Предполагается, что данная методика может применяться для исследования дисперсных сред с нанопорами. Необходимо лишь обеспечить прямую электрическую связь среды с электродами.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №22.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов А.Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов. Пущино, ОНТИ ПНЦ РАН. 1998. 515 с.

2. Турик А.В., Чернобабов А.И., Радченко Г.С., Турик С.А. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 12. С. 2139 — 2142.

3. Мамин Р.Ф., Игали Т., Мартон Ж и др. // Письма в ЖЭТФ. Т. 86. Вып. 10. С. 731—735.

4. Олехнович Н.М., Силак А.Н., Пушкарев А.В. и др. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 3. С. 547—553.

5. King P., Smith G. Антенны в материальных средах. В 2-х томах. М.: Мир, 1984. 822 с.

6. Бордонский Г.С., Орлов А.О., Филиппова Т.Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. С. 95—100.

7. Бордонский Г.С., Орлов А.О., Филиппова Т.Г. // Криосфера Земли. 2008. Т. XII. № 1. С. 66—71.

8. Xing W., Miranda P.B., Shen Y.R. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 8. P. 1554—1557.

9. Petrenko V., Whitworth R.W. Physics of Ice. Oxford Univ. Press, 2002. P. 347.

10. Евтушенко А.А., Петренко В.Ф. // ФТТ. Т. 33. № 5. С. 1509—1517.

11. Bordonsky G.S., Krylov S.D. // IEEE Trans. On Geosc. Rem. Sens. 1998. № 2. P. 678—680.

12. Cho H., Shepson P.B., Barrie L.A. [et al] // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 43. P. 11226—11232.

Бордонский Георгий Степанович — профессор, зав. лабораторией геофизики криогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; e-mail: lgc255@mail.ru, тел.: (3022) 354-063

Истомин Александр Сергеевич — инженер лаборатории геофизики криогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; e-mail: is_as_reg@mail.ru; тел.: (3022) 441-032

Крылов Сергей Дмитриевич — старший научный сотрудник лаборатории геофизики криогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; e-mail: lgc255@mail.ru; тел.: (3022) 354-063

Bordonskiy George S. — the doctor of physical and mathematical sciences, professor, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RUS; e-mail: lgc255@mail.ru

Istomin Aleksander S. — the engineer, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RUS; e-mail: is_as_reg@mail.ru; tel.: (3022) 441-032

Krylov Sergey D. — the candidate of physical and mathematical sciences, the senior scientific employee, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RUS; e-mail: lgc255@mail.ru

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО АППАРАТА ТРУБЧАТОГО ТИПА

© 2009 В. Л. Головашин, С. И. Лазарев, В. В. Мамонтов, Ю. А. Ворожейкин

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

Поступила в редакцию: 08.06.2009 г.

Аннотация. Предложена математическая модель, описывающая нестационарный массоперенос в обратноосмотическом аппарате трубчатого типа. Адекватность математической модели проверена с использованием обратноосмотической мембраны ESPA для минерализированной технической воды на лабораторной установке с модулем трубчатого типа. Получены расчетные формулы для определения средней производительности и среднего давления в трубчатом баромембранном аппарате. Выявлены основные закономерности нестационарного процесса обратноосмотического разделения.

Ключевые слова: обратный осмос, мембрана, математическая модель.

Массоперенос в аппаратах трубчатого типа можно описать, используя различные подходы: термодинамический, феноменологический и другие [1—4].

При проектировании баромембранных аппаратов, работающих не стационарно, необходимо знать основные параметры простейшей схемы обратноосмотической установки (рис. 1).

Основными характеристиками для данной схемы являются:

K — коэффициент задержания;

V_0, c_0 — объем и концентрация в емкости исходной жидкости;

G_f, G_k, G_p — расход исходной жидкости, концентрата и пермеата;

c_f, c_k, c_p — концентрация растворенных веществ в исходной жидкости, концентрате и пермеате;

Зная характеристики для простейшей схемы обратноосмотического разделения и производительность по одному из потоков (в зависимости от цели процесса — разделение или концентрирование) и задавшись площадью мембраны можно определить время концентрирования раствора.

Рассмотрим задачу массопереноса через мембрану при движении жидкости в кольцевидном канале, образованном цилиндрическим корпусом и трубкой (мембраной).

Основные допущения:

1. Насос обеспечивает постоянство подачи;
2. В промежуточной емкости режим идеального перемешивания;

3. Изменением плотности жидкости пренебрегаем;

4. Режим течения жидкости ламинарный $Re < 2300$;

5. Свойства мембраны учитываются коэффициентом удержания и удельной производительностью.

Математическая запись задачи:

Начальные условия:

$$V(0) = V_0; \quad (1)$$

$$c_f(0) = c_{f0}; \quad (2)$$

Материальный баланс по растворителю в промежуточной емкости:

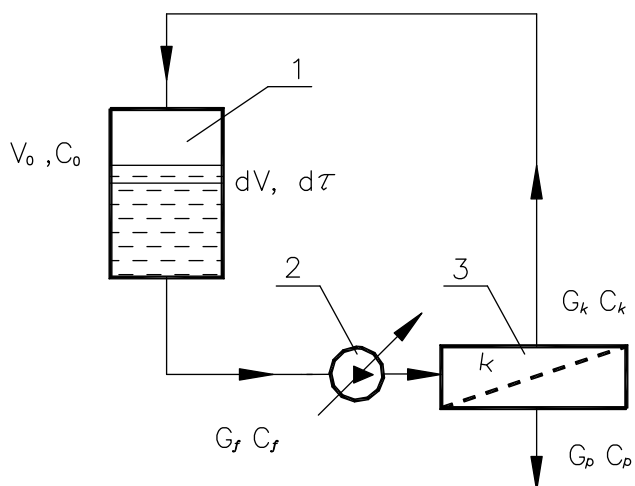


Рис. 1. Схема обратноосмотического разделения. 1 — исходная емкость; 2 — насос; 3 — трубчатый мембранный модуль.

$$dV = -G_f \cdot d\tau + G_k \cdot d\tau; \quad (3)$$

$$\frac{dV}{d\tau} = -G_f + G_k; \quad (4)$$

Материальный баланс по растворенному веществу в промежуточной емкости:

$$d(V \cdot c_f) = -G_f \cdot c_f \cdot d\tau + G_k \cdot c_k \cdot d\tau; \quad (5)$$

Материальный баланс мембранного модуля по растворителю:

$$G_f = G_k + G_p; \quad (6)$$

Материальный баланс мембранного модуля по растворенному веществу:

$$c_f \cdot dV + V \cdot dc_f = -G_f \cdot c_f \cdot d\tau + G_k \cdot c_k \cdot d\tau; \quad (7)$$

Продифференцируем (5)

$$c_f \cdot dV + V \cdot dc_f = -G_f \cdot c_f \cdot d\tau + G_k \cdot c_k \cdot d\tau; \quad (8)$$

Подставим в (8) выражение из (7)

$$c_f \cdot dV + V \cdot dc_f = -G_f \cdot c_f \cdot d\tau + (G_f \cdot c_f - G_p \cdot c_p) \cdot d\tau; \quad (9)$$

Преобразуем (4) с использованием (6)

$$\frac{dV}{d\tau} = -G_p; \quad (10)$$

$$dV = -G_p \cdot d\tau; \quad (11)$$

Подставим (11) в (9)

$$-c_f \cdot G_p \cdot d\tau + V \cdot dc_f = -G_f \cdot c_f \cdot d\tau + (G_f \cdot c_f - G_p \cdot c_p) \cdot d\tau; \quad (12)$$

После несложных преобразований получим

$$V \cdot dc_f = c_f \cdot G_p \cdot d\tau - G_p \cdot c_p \cdot d\tau; \quad (13)$$

$$V \cdot dc_f = c_f \cdot G_p \cdot d\tau - G_p \cdot c_f \cdot (1 - K) \cdot d\tau; \quad (14)$$

$$\frac{dc_f}{d\tau} = \frac{c_f \cdot G_p \cdot K}{V}; \quad (15)$$

Подставим в (15) и (10) выражение, определяющее удельную производительность модуля

$$\frac{dV}{d\tau} = -k \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \cdot F_m; \quad (16)$$

$$\frac{dc_f}{d\tau} = \frac{c_f \cdot k \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \cdot F_m \cdot K}{V}; \quad (17)$$

Систему уравнений (16)—(17) интегрируем с учетом начальных условий (1) и (2).

Поскольку в аппарате насос обеспечивает постоянство подачи, а исследованные концентрации незначительно влияют на плотность разделяемого раствора, в каждый момент времени интегрирования можно сделать допущение о квазистационарности гидродинамических процессов в модуле.

Гидродинамика в мембранных каналах различных типов описывается уравнениями Навье-Стокса и неразрывности [1, 2]. Уравнения гидродинамики можно решить при некоторых допущениях [3]. Для нахождения поля скоростей в канале (в двухмерном случае) необходимо решать систему уравнений Навье-Стокса и неразрывности, которая для ламинарного режима принимает вид:

$$\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0; \quad (18)$$

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} = \nu \cdot \left(\frac{\partial^2 U(x, y)}{\partial y^2} \right); \quad (19)$$

На рис. 2 изображена схема массопереноса. Проинтегрируем уравнение (19) с учетом условий прилипания на стенках канала

$$U(x, R_1) = U(x, R_2) = 0; \quad (20)$$

$$0 < x < L; \quad (21)$$

$$R_1 < y < R_2; \quad (22)$$

Для ламинарного стационарного потока получено следующее решение уравнений гидродинамики:

$$U(x, y) = \frac{1}{2 \cdot \mu} \cdot (y^2 - y \cdot R_1 - y \cdot R_2 + R_1 \cdot R_2) \cdot \frac{dP(x)}{dx}; \quad (23)$$

где $P(x)$ — распределение давления по длине канала; μ — вязкость раствора; $R_{1,2}$ — радиусы трубчатой мембраны и корпуса.

Определим неизвестную величину $P(x)$.

Запишем уравнение расхода через канал.

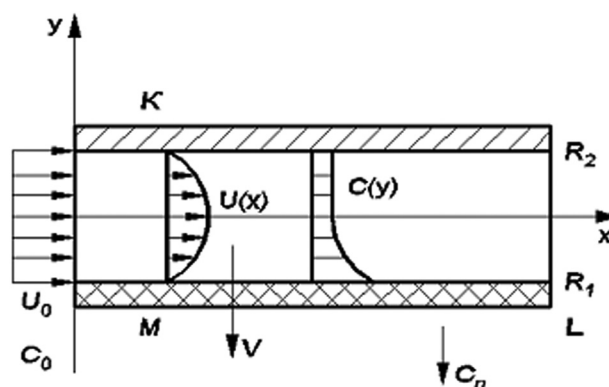


Рис. 2. Схема массопереноса. M — мембрана; K — корпус модуля; $R_{1,2}$ — радиусы трубчатой мембраны и корпуса; L — длина межтрубного канала; $C(y)$ — поле концентраций растворенного вещества в растворе; U_0 , C_0 — начальные концентрация и продольная скорость движения раствора в межтрубном канале; $U(x)$, $V(y)$ — продольная и поперечная скорости.

$$Q(x, y) = \int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{2 \cdot \mu} \cdot (y^2 - y \cdot R_1 - y \cdot R_2 + R_1 \cdot R_2) \cdot \frac{dP(x)}{dx} \cdot dy; \quad (24)$$

После интегрирования имеем

$$Q(x) = \frac{1}{12} \frac{dP(x)}{\mu} \times \quad ; \quad (25)$$

$$\times (R_1^3 - R_2^3 - 3 \cdot R_1 \cdot R_2^2 - 3 \cdot R_2 \cdot R_1^2)$$

Для нахождения давления продифференцируем уравнение расхода по x

$$dQ(x) = \frac{1}{12} \frac{d_2 P(x)}{\mu} \times \quad ; \quad (26)$$

$$\times (R_1^3 - R_2^3 - 3 \cdot R_1 \cdot R_2^2 - 3 \cdot R_2 \cdot R_1^2) \cdot dx$$

С другой стороны изменение расхода в канале записывается выражением

$$dQ(x) = Q(x + dx) - Q(x) = \quad ; \quad (27)$$

$$= V(x) \cdot dx = k \cdot P(x) \cdot dx$$

На рис. 3 показана схема изменения расхода в канале образованном цилиндрическим корпусом и мембраной. Приравняем правые части уравнений (26)÷(27) и проинтегрируем с учетом граничных условий:

$$P(0) = P_n; \quad (28)$$

$$P(L) = P_k; \quad (29)$$

Получено следующее выражение для распределения давления по длине канала:

$$P(x) = \frac{P_n \cdot \cosh(A \cdot x) \cdot \sinh(A \cdot L) - P_k \cdot \cosh(A \cdot L) \cdot \sinh(A \cdot x) + P_k \cdot \sinh(A \cdot x)}{\sinh(A \cdot L)} \quad (30)$$

где $P_{n,k}$ — давление в начале и конце канала;

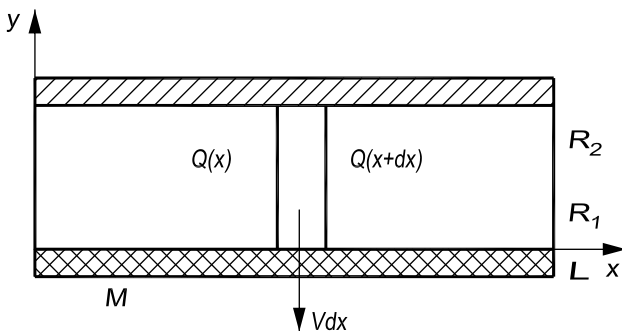


Рис. 3. Схема изменения расхода в канале.

$$A = \frac{2\sqrt{-3 \cdot k \cdot \mu \cdot (R_1 - R_2)^3}}{(R_1 - R_2)^3}; \quad (31)$$

где k — водопроницаемость мембраны.

Среднюю производительность на границе канала можно записать как:

$$G_{psr} = k \cdot P_{sr}; \quad (32)$$

Среднее давление по длине канала:

$$P_{sr} = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L P(x) \cdot dx; \quad (33)$$

Данные выражения подставляем в уравнения (16) и (17), пренебрегая перепадом осмотического давления, ввиду малых концентраций исследованных веществ, и заменяя перепад давления через мембрану средним значением давления в канале. Средний коэффициент удержания определяли по формуле:

$$K = 1 - \frac{1}{1 + (\gamma - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{G_{psr} \cdot h \cdot \gamma}{D_0}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{G_{psr} \cdot \delta}{D_0}\right)}; \quad (34)$$

Для проверки адекватности математической модели были проведены эксперименты по разделению многокомпонентных растворов минерализованной технической воды на лабораторной обратноосмотической установке с мембранным модулем трубчатого типа, представленном на рис. 4. Эксперименты проводились при постоянном давлении (4 МПа) и температуре (293 К), с использованием обратноосмотической мембраны ESPA.

Проверка адекватности математической модели заключалась в сравнении расчетных и экспериментальных значений технологических параметров процесса обратноосмотического разделения: 1. концентрации и объема раствора в исходной емкости в зависимости от времени концентрирования; 2. коэффициента задержания и производительности по пермеату для исследуемых систем раствор-мембрана в зависимости от времени ведения процесса;

Результаты представлены на рис. 5—8. Из графиков, представленных на рисунках 5—8 видно, что расхождение между экспериментальными и расчетными данными не превышает $\pm 15\%$, что свидетельствует о приемлемости разработанной математической модели реальным массообменным процессам в обратноосмотических аппаратах трубчатого типа.

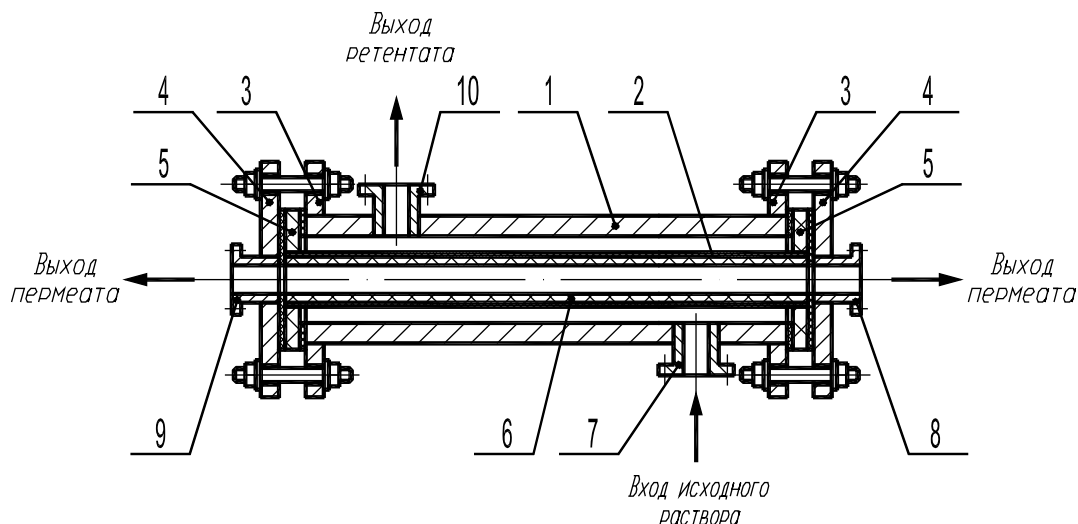


Рис. 4. Схема мембранного модуля трубчатого типа. 1 — цилиндрический корпус; 2 — мембрана; 3,4 — фланцы; 5 — трубные решетки; 6 — пористая трубка; 7,8,9,10 — штуцера.

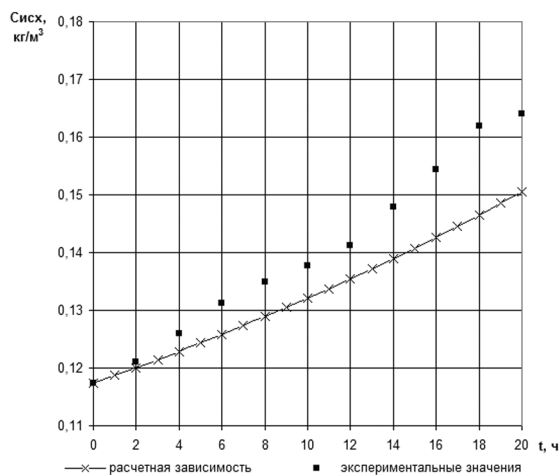


Рис. 5. Зависимость концентрации раствора в исходной емкости от времени концентрирования.

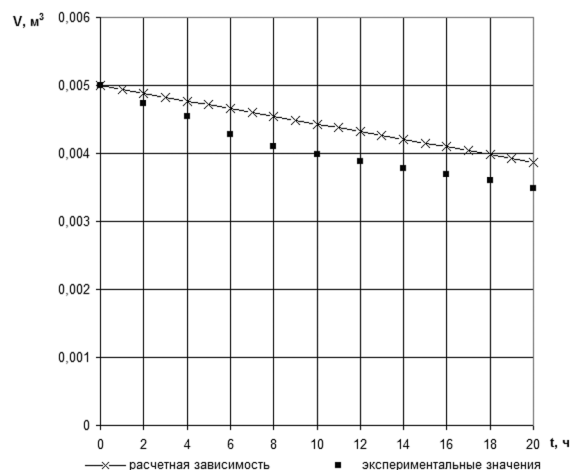


Рис. 6. Зависимость объема раствора в исходной емкости от времени концентрирования.

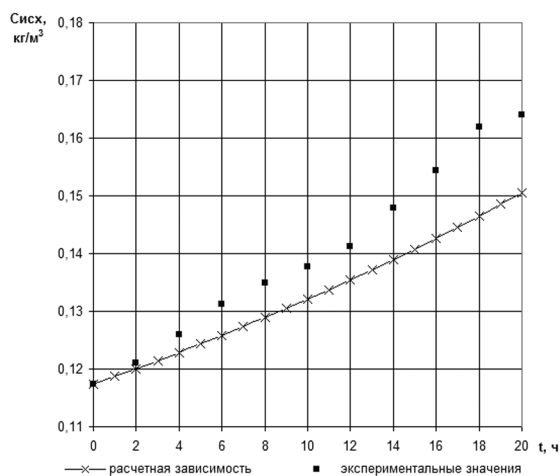


Рис. 7. Зависимость коэффициента задержания от времени концентрирования.

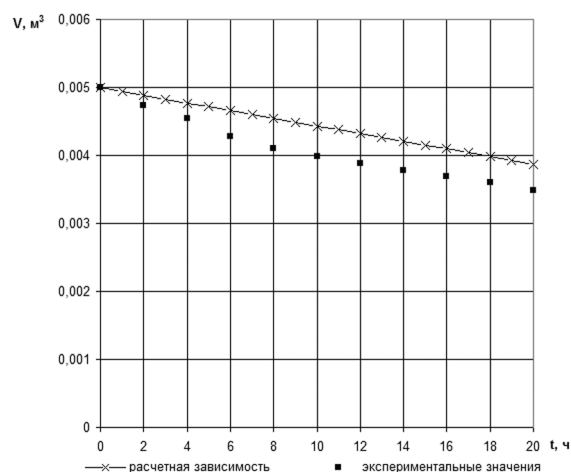


Рис. 8. Зависимость удельной производительности по пермеату от времени концентрирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дытнерский Ю.И.* Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986.

2. *Полежаев В.И., Бунэ А.В., Верезуб Н.А. и др.* Математическое моделирование конвективного тепломас-

сообмена на основе уравнений Навье-Стокса. М.: Наука, 1997.

3. Химическая гидродинамика. Справочное пособие / Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д. и др. М.: Квантум, 1996.

4. *Чураев Н.В.* Физикохимия процессов массопереноса в капиллярно-пористых телах. М.: Химия, 1990.

Головашин Владислав Львович — старший преподаватель, Тамбовский государственный технический университет; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Лазарев Сергей Иванович — д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», Тамбовский государственный технический университет; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Мамонтов Василий Васильевич — к.т.н., старший преподаватель, Тамбовский государственный технический университет; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Ворожейкин Ю. А. — студент, Тамбовский государственный технический университет

Golovashin Vladislav L. — the candidate of technical sciences, the Senior lecturer, Tambov State Technical University; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

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

Mammoth Vasily V. — the candidate of technical sciences, the senior teacher, Tambov State Technical University; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Vorozhejkin J. A. — the student, Tambov State Technical University

АСМ-МИКРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

© 2009 М. В. Гречкина, Е. В. Богатиков, В. В. Крячко,
Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

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

Поступила в редакцию: 23.07.2009 г.

Аннотация. Методом АСМ микроскопии исследованы природные наноструктуры металлов платиновой группы. Выделены основные топологические типы природных самоорганизованных наноструктур, сформированных по методу «пар-жидкость-кристалл»: упорядоченный нитевидный, упорядоченный блоковый, неупорядоченный блоковый.

Ключевые слова: природные наноструктуры, АСМ-микроскопия, нитевидные кристаллы, механизм «пар-жидкость-кристалл», сопротивление растекания.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование устойчивых объемных наноструктурированных металлов является в настоящее время актуальной задачей. Наноматериалы, полученные с использованием таких методов, как компактирование и интенсивная пластическая деформация, приводят к формированию наноструктур с границами раздела, которые находятся в неравновесном состоянии [1]. Это вызывает нестабильность параметров наноструктур, снижает электропроводность, увеличивает коэффициент термического расширения. Переход границ раздела в устойчивое состояние сопровождается ростом зерен и ухудшением прочностных характеристик. Объектом, который представляет собой пример оптимальной структуры, обеспечивающей максимальную устойчивость, являются природные наноструктуры, существующие на протяжении миллионов лет. Целью настоящей работы являлось исследование способа организации природных наноструктурированных металлов, а также возможных механизмов их формирования.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовались платиновые минералы, извлеченные из россыпных проявлений или месторождений платиновых металлов. Исследовалась изоферроплатина Pt_3Fe с содержанием Pt 80—89 %, Fe 8.5—11 % и примесями Ir, Os, Cu и Ni до первых процентов. Кроме изоферроплатины в месторождениях присутствуют и другие платиновые минералы, такие как тетроферроплатина, минералы

группы осмистого иридия, в состав которых входят Os, Ir, Ru, присутствующие в минералах этой группы в различных соотношениях, сульфиды и арсениды платины и рутения. В большинстве случаев доминирующим минералом в этих объектах является изоферроплатина.

Эти россыпи возникают вследствие разрушения коренных горных пород гипербазитов богатых магнием, железом, алюминием и нередко содержащих хромитовые руды, в которых находятся основные концентрации платиновых металлов, присутствующие преимущественно в минеральных формах.

Исследованы платиновые минералы из россыпи Кэнкэрэнвеем Майницкой структурно-формационной зоны Корякского нагорья Чукотского национального округа. Кроме этого изучалась изоферроплатина из крупнейшего промышленного объекта по добыче платины Кондер, которое находится на севере Хабаровского края на границе с Якутией. Эти гипербазиты относятся к щелочно-основному типу, возникающему в результате тектономагматической активизации древнего щита.

Фазовая однородность исследуемых образцов изоферроплатины изучалась на сканирующем электронном микроскопе JSM 5620 с энергодисперсионным зондом Link 10000, рентгеновском микроанализаторе MS-46 Cameca. Предоставленные для исследования образцы по составу имели устойчивые концентрации платины и железа при значительном изменении концентрации и состава при-

Таблица 1. Химический состав минералов платиновых металлов из россыпи Кэнкэрэнвеем (рентгеноспектральный микроанализ, MS-46 Cameca, wt.%)

	Pt	Fe	Cu	Ni	Ir	Os	Сумма
1	80,18	10,83	0,58	0,18	7,27	0,05	99,09
2	89,38	8,50	0,44	0,09	2,93	0,06	101,4
3	85,08	10,71	0,61	0,14	3,44	—	99,98
4	85,30	11,03	0,64	0,14	1,29	—	98,40
5	86,76	8,45	0,38	0,09	5,57	0,49	101,72
6	86,31	9,13	0,58	0,10	4,97	0,32	101,41

Таблица 2. Химический состав платиновых минералов массива Кондер (рентгеноспектральный микроанализ, Камебакс СВКНИИ, wt.%)

	Pt	Ir	Os	Ru	Rh	Pd	Cu	Ni	Fe	S	As	сумма
1	88,20	0,70	0,20	—	0,60	0,20	0,40	0,10	7,80	—	0,30	98,80
2	88,60	—	0,10	0,10	0,40	0,40	0,60	0,10	8,40	—	0,20	99,10
3	89,40	—	0,10	—	0,30	0,30	0,40	0,20	8,40	—	—	99,30
4	87,60	—	—	0,10	1,30	0,30	0,80	0,10	8,30	—	0,10	98,50
5	88,20	1,20	—	—	0,30	0,30	0,20	0,10	8,40	—	—	98,80
6	87,00	2,60	0,10	—	0,60	0,50	0,30	0,10	8,10	—	—	99,40
7	80,50	7,50	0,50	0,20	1,30	0,20	0,50	0,10	7,30	—	0,20	98,30
8	84,10	3,00	0,10	—	0,90	0,50	0,40	0,10	8,70	—	0,10	97,90
9	83,80	1,70	—	0,10	1,20	0,20	0,80	—	9,70	—	—	97,50
10	81,80	2,50	0,20	0,20	1,30	0,30	0,90	—	9,80	—	—	97,10
11	84,60	4,80	—	—	0,80	0,30	0,60	—	8,00	—	—	99,20
12	87,80	0,40	0,30	0,30	0,40	0,30	0,80	0,10	9,30	0,10	—	99,80
13	82,90	1,80	0,60	—	1,50	0,10	1,20	0,30	10,50	0,20	—	98,50
14	83,90	1,10	0,50	—	1,60	0,50	1,20	0,20	10,20	0,30	—	99,50
15	89,20	0,70	—	—	0,30	—	0,50	—	8,20	—	—	98,90
16	89,10	1,30	0,60	—	0,40	0,30	0,90	0,20	8,80	—	—	101,6
17	85,80	1,90	0,20	—	0,70	0,40	0,90	0,10	9,10	—	—	99,20
18	86,70	2,00	0,80	—	0,60	—	0,80	—	7,70	—	—	98,60
19	97,30	1,30	0,50	—	0,50	0,20	0,60	0,20	9,30	—	—	99,90
20	86,90	0,60	0,20	—	0,60	0,70	0,70	0,20	10,00	—	—	99,90
21	88,90	0,50	0,10	—	0,40	0,50	0,50	0,20	9,20	—	—	100,3
22	80,60	3,40	1,30	—	1,40	0,10	0,80	0,10	9,30	—	—	97,00
23	77,70	6,10	5,50	0,20	0,40	0,20	0,40	0,20	8,50	—	—	99,20

Таблица 3. Химический состав минералов платиновой группы из россыпи Кэнкэрэнвеем (wt.%)

	Pt	Ir	Os	Ru	Rh	Cu	Fe	Ag	Au	Si	Cr	S
1	—	43.62	51.67	4.71	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	47.46	40.81	11.73	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	66.67	28.15	5.18	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	39.10	34.87	20.73	1.73	—	3.56	—	—	—	—	—
5	—	44.65	33.89	21.46	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	49.36	—	—	—	—	50.64
7	—	48.72	45.89	5.39	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	17.52	79.34	3.14	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	43.13	34.49	22.39	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	52.45	42.62	3.34	—	—	1.59	—	—	—	—	—
11	—	50.47	38.42	11.11	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	24.04	73.35	2.61	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	37.96	45.82	16.22	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	44.32	49.04	6.64	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	1.69	91.68	—	—	0.69	5.94	—
16	—	—	—	—	—	—	—	2.33	95.88	1.79	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	0.79	96.04	3.17	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	1.51	95.50	2.99	—	—
19	—	41.70	34.04	24.26	—	—	—	—	—	—	—	—
20	86.86	—	—	—	1.55	—	9.48	—	—	2.11	—	—
21	29,84	—	68,72	—	—	—	1,44	—	—	—	—	—
22	30,66	—	67,90	—	—	—	1,44	—	—	—	—	—
23	—	23,93	63,30	12,76	—	—	—	—	—	—	—	—

месей Os, Ir, Rh, Cu, Ni и др. (табл. 1—3), что в значительной мере могло влиять на формирование наноструктур.

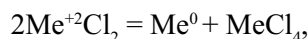
МЕХАНИЗМЫ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ХРОМИТОВЫХ РУДАХ

Проблема формирования платиновой минерализации в хромитовых рудах является одной из основных проблем минералообразования, как пример собственно магматических месторождений. Основной точкой зрения, сформированной еще в начале прошлого века, было представление о кристаллизации платиновых минералов в раннемагматическую стадию. Считалось, что платиновые

минералы кристаллизуются раньше всех рудных и породообразующих минералов и вследствие этого они обладают идиоморфизмом, так как кристаллизуются в расплаве в отсутствии внешних ограничителей.

Впоследствии это представление было подвергнуто сомнению. В работе [2] Дистлером В.В., Крячко В.В. и Юдовской М.А. было показано, что кристаллы осмистого иридия состоят из нитевидных и дендритовидных микрокристаллов. Было высказано предположение о том, что такие микрокристаллы могли образоваться из газовой фазы, находящейся в надкритическом состоянии в хромитовом расплаве, а затем в руде в виде вакуоли, содержащей кроме газовой фазы и платиновые

металлы. Хромит на ранних стадиях в виде пластичной массы, а затем в твердом состоянии удерживал газовую фазу в необходимом объеме. Таким образом, было обеспечено пространство для беспрепятственного роста сначала микро-, а затем макрокристаллов в идиоморфном виде. Авторами [2] предполагается, что температуры кристаллизации начинались не выше 900 градусов и опускались до 300, образуя эпитаксиальные сростки с серпентинами, минералами, содержащими воду в виде гидроксильной группы ОН. О составе газовой фазы можно судить по результатам работы [3]. Так же в работе [2] авторами в тонких пленках на поверхности платиновых кристаллов было обнаружено наличие цветных металлов Ni, Cu, Fe в тонких сростаниях с ионами Cl, S, As. В отдельных случаях наблюдалось присутствие фторсодержащей фазы CaF_2 флюорита, что свидетельствует о присутствии галогенов Cl и F в газовой фазе. Авторами обсуждается возможность протекания реакций диспропорционирования, не требующих высоковосстановительных условий для формирования металлических (самородных или металлических твердых растворов) состояний. Основным фактором протекания таких реакций является градиент температуры. Примером таких реакций могут быть реакции типа



где Me — платиновый металл.

Присутствие галогенидов и в частности Cl позволяет предположить, что платиновые металлы могут формироваться как нитевидные кристаллы по методу восстановления галоидов [4].

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗОФЕРРОПЛАТИНЫ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Морфология поверхности кристаллов изоферроплатины исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующих зондовых микроскопах FemtoScan Online и Solver P47 Pro. Сканирование проводилось в контактном режиме на воздухе с использованием кантилеверов CSG12, CSG11, NSG11.

Для сканирования методом АСМ потребовалась специальная подготовка образцов, так как зерна изоферроплатины имели неправильную форму. Зерна размером 1—3 мм запрессовывались в акрилоксидную матрицу без их предварительной ориентации, а затем шлифовались и полировались. При полировке образовывалась атомно-гладкая поверхность, и риск от частиц абразива не на-

блюдалось, что характерно для слоистых материалов. Площадь сканирования для каждого образца варьировалась от $500 \times 500 \text{ nm}^2$ с разрешением 1 нм до $5000 \times 5000 \text{ nm}^2$ с разрешением 10 нм. Для всех исследованных образцов изоферроплатины из россыпи Кэнкэрэнвеем характерна наноструктурированная поверхность. Из приведенных АСМ-изображений (рис. 1, рис. 2a) и профиля сечения поверхности (рис. 2b) видно, что поверхность образована кристаллами нитевидной формы длиной от сотен нм до более чем 10 мкм шириной 30, 70, 100, 180 нм. В свою очередь эти кристаллы имеют внутреннюю блоковую структуру. Особенно хорошо наноблоковую «паркетную» структуру на поверхности Pt_3Fe видно на рис. 3, где поверхность образована полигональными структурными элементами разных масштабов, связанных между собой самоподобным образом. Анализ топографии поверхности различных образцов показал, что их основные особенности не зависят от ориентации зерен и глубины шлифа. Этот факт позволяет рассматривать поверхностный и объемный характер наноструктурирования [5].

Характерные масштабы поверхности определялись с помощью спектра мощности (Фурье-анализа), построение которого предусмотрено программным обеспечением Femtoscan Online.

Для количественного описания поверхностных структур изоферроплатины использовался набор структурообразующих масштабов. При помощи одномерного интегрального вейвлет-преобразования профилей АСМ-изображений поверхности (с базисом $\text{sym}8$) было показано, что формообразую-

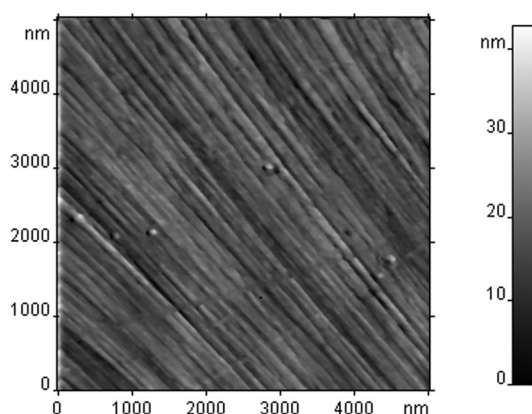


Рис. 1. Наноструктурированная поверхность изоферроплатины Pt_3Fe из россыпи Кэнкэрэнвеем. Состав образца (wt.%) Pt — 85.08, Fe — 10.71, Cu — 0.61, Ni — 0.14, Ir — 3.44.

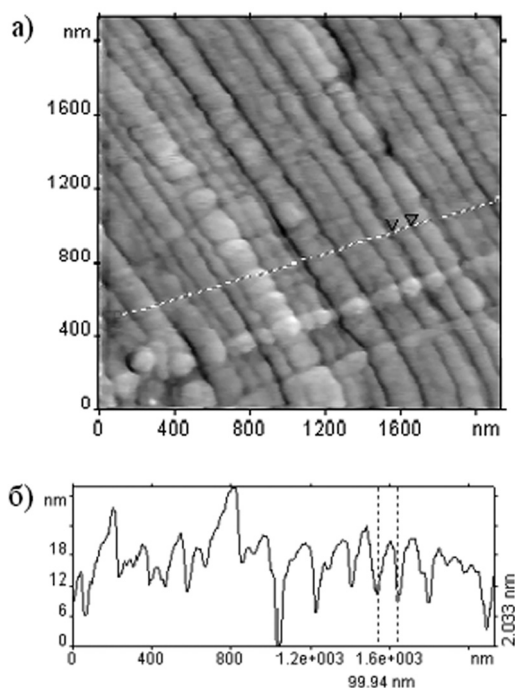


Рис. 2. Наноструктурированная поверхность изоферроплатины Pt_3Fe из россыпи Кэнкэрэнвеем. Состав образца (wt.%) Pt — 86.76, Fe — 8.45, Cu — 0.38, Ni — 0.09, Ir — 5.57, Os — 0.49. *a* — АСМ-изображение, *b* — сечение рельефа поверхности.

щими элементами поверхности изоферроплатины в основном являются 3 типа полигональных наноблоков с линейными размерами в плоскости xy ~30, 50, 100 нм [5].

Все проанализированные структуры имели в своем составе Pt, Fe в стехиометрическом соотношении Pt_3Fe и в качестве примесей Cu, Ni, Ir, Os. Концентрация Os варьировалась от 0.05 до 0.49 wt. %. Паркетная структура поверхности наблюдалась на поверхности образца с наибольшей концентрацией Os.

При исследовании изоферроплатины с примесью Si и Rh наблюдалась иная структура (рис. 4). Полигональные блоки, образующие в свою очередь кристаллы нитевидной формы, более вытянутые. Кроме этого на поверхности появляется структура в виде треугольников с углом у вершины от 41 до 71 deg.

Исследование образцов изоферроплатины из месторождения Кондер показало, что наряду с разупорядоченными структурами (рис. 5) наблюдаются и упорядоченные участки поверхности (рис. 6). Образующие такую структуру блоки имеют ромбическую форму. Отличие в структуре изоферроплатины из месторождения Кондер от Pt_3Fe из россыпи Кэнкэрэнвеем могут быть объяснены

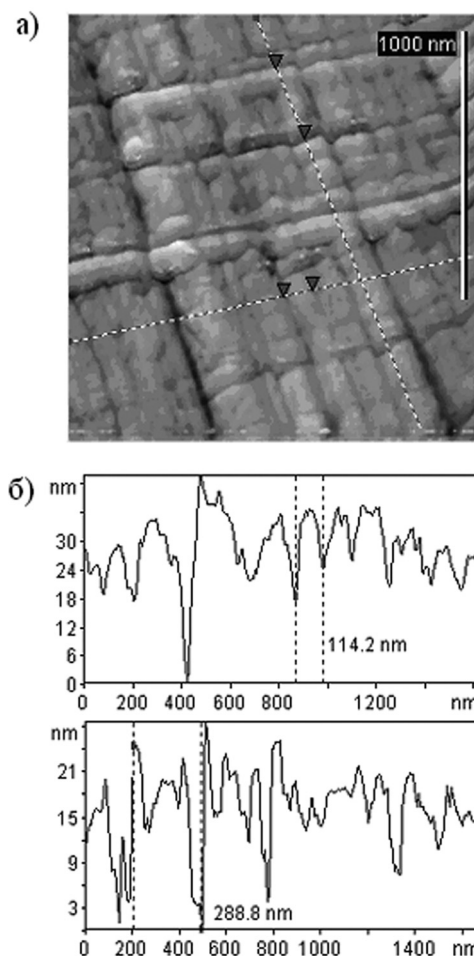


Рис. 3. Наноструктурированная поверхность изоферроплатины Pt_3Fe из россыпи Кэнкэрэнвеем. Состав образца (wt.%) Pt — 88.4, Fe — 8.3, Cu — 0.4, Ni — 0.09, Ir — 2.7, Os — 0.06. *a* - АСМ-изображение, *b* - сечения рельефа поверхности.

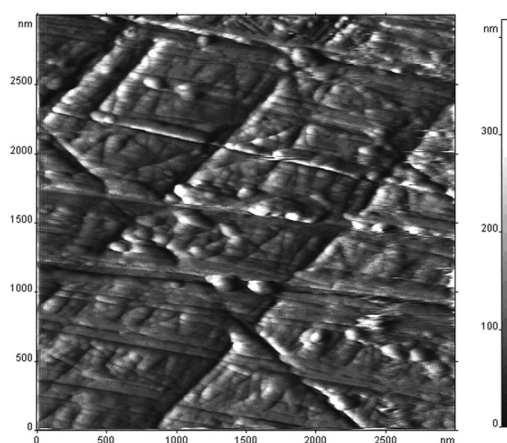


Рис. 4. Наноструктурированная поверхность изоферроплатины Pt_3Fe из россыпи Кэнкэрэнвеем. Состав матрицы образца (wt.%) Pt — 86.86, Fe — 9.48, Si — 2.11, Rh — 1.55; состав включений — Os — 68.72%, Fe — 1.44%, Pt — 29.84%.

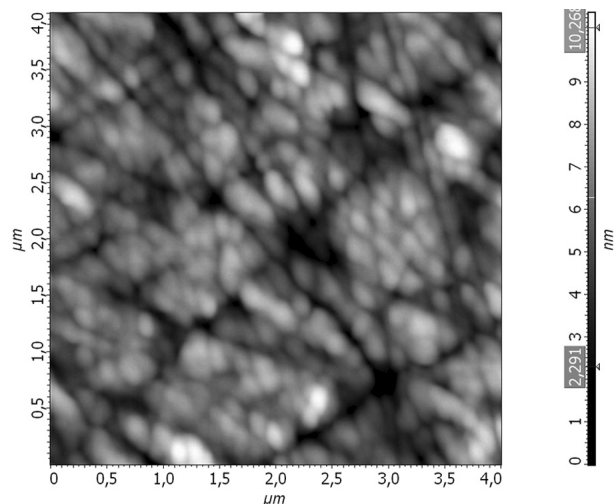


Рис. 5. Наноблоковая разупорядоченность поверхность изоферроплатины Pt_3Fe из месторождения Кондер.

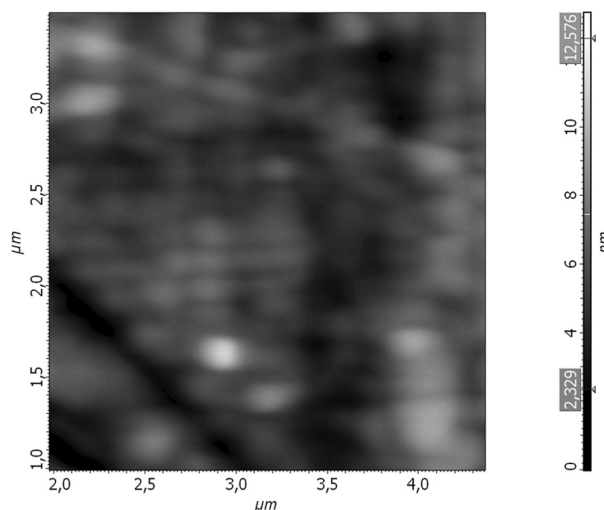


Рис. 6. Частично упорядоченная наноструктура поверхности изоферроплатины Pt_3Fe из месторождения Кондер.

Таблица 4. Характеристики кантилеверов

	Длина консоли кантилевера, $L \pm 5$ μm	Ширина консоли кантилевера, $W \pm 3$ μm	Толщина консоли кантилевера, μm	Резонансная частота, kHz	Силовая константа, N/m
CSG01/Pt	350	35	0.7—1.3	7—14	0.01—0.08

наличием в ней примеси Pd и Rh с концентрацией до первых процентов. Различие формы образующих нитевидную структуру полигональных блоков зависит от плоскости шлифа при подготовке поверхности для АСМ измерений.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ МЕТОДОМ ОТОБРАЖЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАСТЕКАНИЯ

Метод отображения сопротивления растекания позволяет обнаруживать дефекты в проводящих материалах и характеризовать материалы в терминах локального сопротивления.

Для проведения измерений этим методом необходимо использовать кантилеверы с проводящим покрытием (Au, Pt, W_2C , TiN).

Метод отображения сопротивления растекания реализуется одновременно с контактным режимом постоянной силы. При сканировании зонд находится в контакте с поверхностью образца, между ними прикладывается напряжения смещения V_{Bias} и измеряется результирующий ток через образец в зависимости от положения зонда одновременно с получением данных о рельефе.

Предполагая, что контактное сопротивление зонд — поверхность постоянно, при заданном смещении величина измеряемого тока будет пропорциональна локальному сопротивлению исследуемого образца.

Перед проведением измерений методом отображения сопротивления растекания необходимо предварительно провести исследование рельефа в режиме постоянной силы.

В работе исследование образцов изоферроплатины из месторождения Кондер методом отображения сопротивления растекания проводилось на ACM Solver P47 Pro. Для сканирования использовались кантилеверы CSG01/Pt (табл. 4). Толщина проводящего покрытия Pt зонда 30—50 нм, радиус закругления зонда соответственно 30 нм.

При сканировании для выявления участков с неоднородной проводимостью напряжение смещения, прикладываемое между зондом и поверхностью образца изменялось от +0,2 В до +7 В. Однако, существенных неоднородностей изменений в распределении токов растекания обнаружено не было. Незначительное локальное увеличение тока наблюдалось на поверхности образца в месте де-

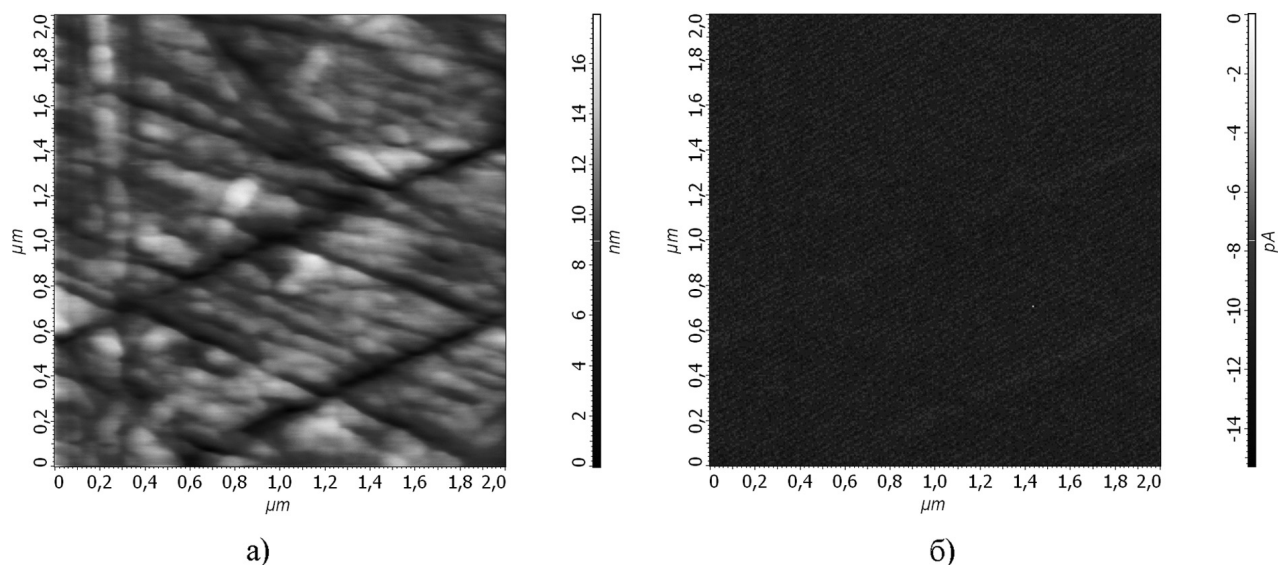


Рис. 7. Изображение наноблоковой поверхности изоферроплатины методом отображения сопротивления растекания. *а* — изображение рельефа, *б* — распределение токов растекания.

фектов структуры с перепадом рельефа порядка 10 нм (рис. 7).

Проведенные исследования сопротивления растекания упорядоченных наноструктур изоферроплатины указывают на возможность образования межблоковых когерентных границ раздела. Подобный тип наноструктур отличается от наноструктур, формируемых методом компактирования, на которых наблюдается неоднородность сопротивления растекания на границах раздела нанозерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные АСМ-исследования минералов Pt₃Fe позволили выделить основные топологические типы природных самоорганизованных наноструктур, сформированных по механизму ПЖК: упорядоченный нитевидный, частично упорядоченный нитевидный, упорядоченный блоковый, неупорядоченный блоковый.

Анализ наноструктур изоферроплатины методом отображения сопротивления растекания показал структурную однородность межблоковых границ.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы, ГК 02.513.11.3459.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55.
2. Дистлер В.В., Крячко В.В., Юдовская М.А. // ГРМ. 2003. Т.45. № 1. С. 44.
3. Дистлер В.В., Юдовская М.А., Диков Ю.П., Битюцкая Л.А., Крячко В.В. // Материалы Годичной сессии МОРМО. Посвященной 110-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина. Москва, ИГЕМ РАН, 2007. С. 144.
4. Надгорный Э.М., Осипьян Ю.А., Перкас М.Д., Розенберг В.М. // УФН. 1959. Т. 67. Вып. 4. С. 625.
5. Битюцкая Л.А., Дистлер В.В., Крячко В.В., Юдовская М.А., Гречкина М.В., Богатиков Е.В. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 7. С. 1317—1320.

Гречкина Маргарита Владимировна — ведущий инженер Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208481; e-mail: nanoscop@phys.vsu.ru

Крячко Валерий Викторович — ведущий научный сотрудник УНПЦ «Поисковая геохимия»; тел.: (4732) 208481; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Богатиков Евгений Васильевич — ассистент Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208481; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Grechkina Margarita V. — the post graduate student, engineer, Voronezh State University; tel.: (4732) 208481; e-mail: nanoscop@phys.vsu.ru

Kryachko Valeriy V. — chief research assistant ESMC «Exploration geochemistry»; tel.: (4732) 208481; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Bogatikov Evgeniy V. — assistant, Voronezh State University; tel.: (4732) 208481; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Битюцкая Лариса Александровна — доцент, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208481

Bityutskaya Larisa A. — associate professor of Voronezh State University; tel.: (4732) 208481; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Бормонтов Евгений Николаевич — профессор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208633

Bormontov Evgeniy N. — the professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208633

СИНТЕЗ ПЛЕНОК $TiSi_2$ В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ

© 2009 В. М. Иевлев¹, С. Б. Кушев², С. А. Солдатенко², Ю. В. Горожанкин²,
С. В. Канькин¹, М. И. Маркевич³, А. М. Чапланов³

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

² Воронежский государственный технический университет, Московский проспект 14, 394026 Воронеж, Россия

³ Физико-технический институт НАН р. Беларусь, ул. Академика Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию: 14.07.2009 г.

Аннотация. Методами ПЭМ и ДБЭ исследован фазовый состав, субструктура и морфология пленок силицидов титана, синтезированных двумя методами: конденсация Ti на поверхность монокристаллических пластин Si при $T = 970$ К в вакууме $P = 10^{-7}$ Па; импульсная фотонная обработка (ИФО) излучением ксеноновых ламп гетероструктур пленка Ti на (111)Si в вакууме 10^{-3} Па. Показано, что с уменьшением средней толщины пленки $TiSi_2$, синтезированной первым методом, ее морфология и фазовый состав изменяются в последовательности: сплошная (С54), лабиринтная (С54) + островки (С49), островковая (С49). При ИФО гетероструктур Ti-Si: сплошная (С54), лабиринтная (С54), лабиринтная (С49).

Ключевые слова: фазовый состав, субструктура, морфология, тонкие пленки, импульсная фотонная обработка (ИФО), термический отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие высокой электропроводности и термической стабильности пленки $TiSi_2$ структурного типа С54 применяются в СБИС в качестве омических контактов и элементов межсоединений [1]. Синтез пленок $TiSi_2$ осуществляют в процессе твердофазной реакции Ti с Si, активируемой отжигом [2]. Как показали исследования [3], фаза $TiSi_2$ (С54) формируется в результате происходящего при образовании силицида полиморфного превращения из $TiSi_2$ структурного типа С49. Согласно равновесной диаграмме состояний системы Ti-Si фаза $TiSi_2$ (С49) считается метастабильной во всем температурном диапазоне. Одной из причин ее образования является более низкое значение энергетического барьера зародышеобразования для С49, чем С54 [3]. Установлено, что с уменьшением линейных размеров тонких пленок, начиная от 0,3 мкм, температура фазового перехода С49 → С54 возрастает до величин, неприемлемых по технологии СБИС [4]. Этот факт ограничивает использование $TiSi_2$ в качестве высокопроводящего материала для систем металлизации субмикронного размера. Температура фазового превращения понижается с уменьшением уровня концентрации примесей (O, C), при увеличении дисперсности

пленки С49 [3], при легировании пленки Ti сурьмой [2]. Снижение температуры фазового перехода наблюдали при конденсации Ti в условиях СВВ на атомарно-чистые подложки, нагретые до температуры, обеспечивающей синтез $TiSi_2$ [5], быстром термическом отжиге (БТО) излучением вольфрамово-галогенных ламп [6]. В частности, при увеличении скорости нагрева от 5 до 200 К/с температура фазового перехода снижается на 20 К. Эффект связывается с увеличением дисперсности фазы С49 при БТО.

Импульсная фотонная обработка (ИФО) излучением мощных ксеноновых ламп (ИФО) позволяет достигать более высоких скоростей нагрева (около 1000 К/с), чем при БТО [7], а наличие в спектре излучения ксеноновых ламп коротковолновой области (спектр излучения от 200 нм) способствует активации твердофазных процессов [8, 9].

Поэтому в настоящей работе было проведено сравнительное исследование размерной зависимости превращения С49 → С54 на пленках силицидов разной морфологической организации, синтезированных двумя способами: методом вакуумной конденсации Ti на нагретые до 970 К подложки Si(111) и методом ИФО гетероструктур Ti/(111)Si [9].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза первым способом перед помещением в вакуумную установку поверхность пластин Si очищали химическим травлением в растворе плавиковой кислоты, а затем промывали в дистиллированной воде. Для удаления собственного оксида непосредственно перед нанесением металла Si-подложки прогревали при $T_{II} = 1270$ К в течение 10 мин. Пленку силицида переменной толщины синтезировали при сублимации иодидного Ti и конденсации на нагретые до 970 К монокристаллические пластины Si в вакууме $2 \cdot 10^{-7}$ Па в установке УСУ-4 с безмасляными средствами откачки.

Для ИФО исходные гетероструктуры Ti/Si(111) с различной толщиной пленки Ti (15, 35, 70 нм) создавали методом магнетронного распыления и конденсации Ti на (111)Si в среде Ar ($7 \cdot 10^{-1}$ Па) при температуре подложки 520 К. Поверхность пластин Si перед нанесением металла освежали в буферном травителе состава $HF:H_2O = 1:10$ в течение 20 с, а затем отмывали в перекисно-аммиачной смеси $H_2O_2 : NH_4OH = 7:1$ с последующей промывкой в деионизованной воде.

ИФО проводили в вакууме при давлении $P = 10^{-2}$ Па излучением ксеноновых ламп (спектр от 0,2 до 1,2 мкм): пакет импульсов длительностью 10^{-2} с в течение 1,8 с, что соответствовало энергии излучения, поступающей на образец, $E_{II} = 285$ Дж·см⁻².

Температурные и энергетические режимы синтеза (T_{II} и E_{II}) подбирались по пороговым значениям, достаточных для образования пленки $TiSi_2$ (C54) сплошной морфологии.

Фазовый состав, субструктуру и ориентацию островковых, лабиринтных и сплошных пленок исследовали на электронных микроскопах ЭМВ-100 БР и ПРЭМ-200. Образцы для ПЭМ готовили методом химической полировки [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ Ti НА НАГРЕТУЮ ДО 970 К ПЛАСТИНУ Si

При конденсации Ti на поверхность нагретой пластины кремния морфология, образующегося силицида на разных стадиях роста, контролируется процессами дискретного зарождения силицида, роста островков и их срастанием. На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения участков разной средней толщины пленки $TiSi_2$, сформированной первым методом. Для субструктуры сплошной пленки $TiSi_2$ (C54) характерны зерна (1—3 мкм) анизотропной формы, содержащие узкие двойниковые прослойки с осью двойникования [001] (рис. 1а). Большинство зерен силицида имеют закономерные ориентационные соотношения с кремнием из перечня соотношений, обсуждавшихся в работе [9].

При меньшей толщине сконденсированного Ti пленка $TiSi_2$ имеет лабиринтную морфологию, в сквозных порах которой расположены островки фазы C49 (рис. 1б) размером около 150 нм. Для субструктуры фазы C49 характерна высокая плотность (10^6 см⁻¹) дефектов упаковки по плоскостям (010). Их образование компенсирует в определенной мере несоответствие кристаллических решеток на межфазной границе $TiSi_2$ (C49)-Si, сопряженных

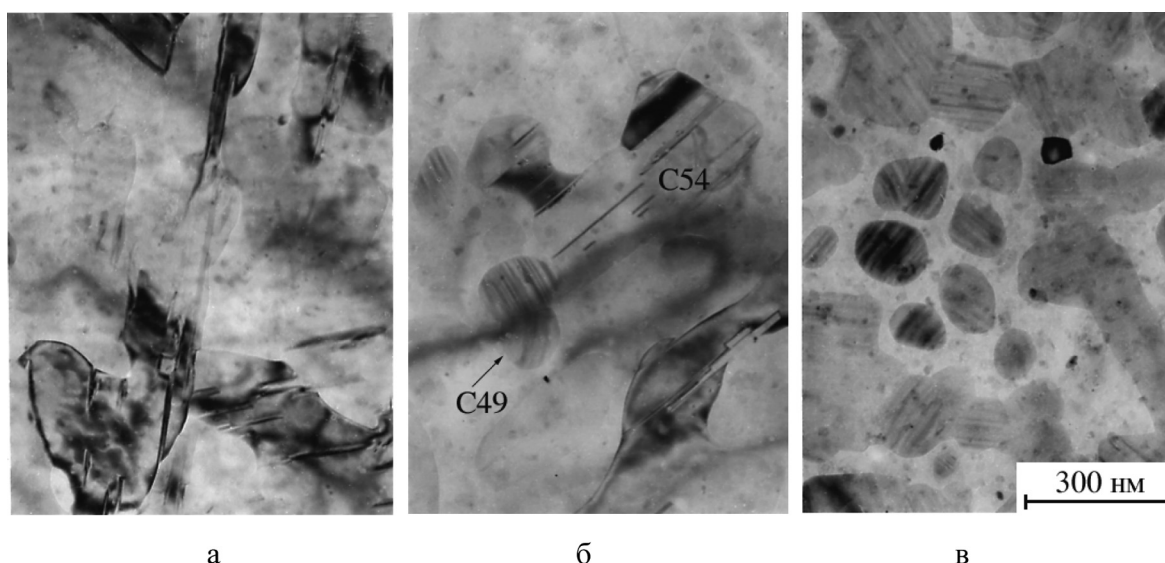


Рис. 1. ПЭМ-изображения, иллюстрирующие размерный эффект полиморфного превращения $TiSi_2$, наблюдаемый с уменьшением толщины пленки: а — сплошная пленка из кристаллов фазы C54, б — лабиринтная пленка (C54), содержащая островки фазы C49, в — островковая пленка $TiSi_2$ (C49).

по ориентационным соотношениям с хорошим согласованием плотноупакованных плоскостей [9]. Сосуществование двух фаз $TiSi_2$ в пленках с лабиринтной морфологией иллюстрирует размерный эффект полиморфного превращения.

При еще меньшей толщине пленки (рис. 1б) наблюдаются островки фазы C49, размером до 150 нм, поликристаллических агрегатов разной формы из нескольких островков.

ИФО ГЕТЕРОСТРУКТУР (111)Si-Ti

При ИФО гетероструктуры $Ti/(111)Si$ морфологическая неустойчивость исходной сплошной высокодисперсной поликристаллической пленки Ti (размер зерен от 15 до 25 нм) предопределяет лабиринтную морфологию силицида. На рис. 2 представлены электронограммы и микрофотографии, характеризующие фазовый состав, морфологию и субструктуру пленок, полученных в результате

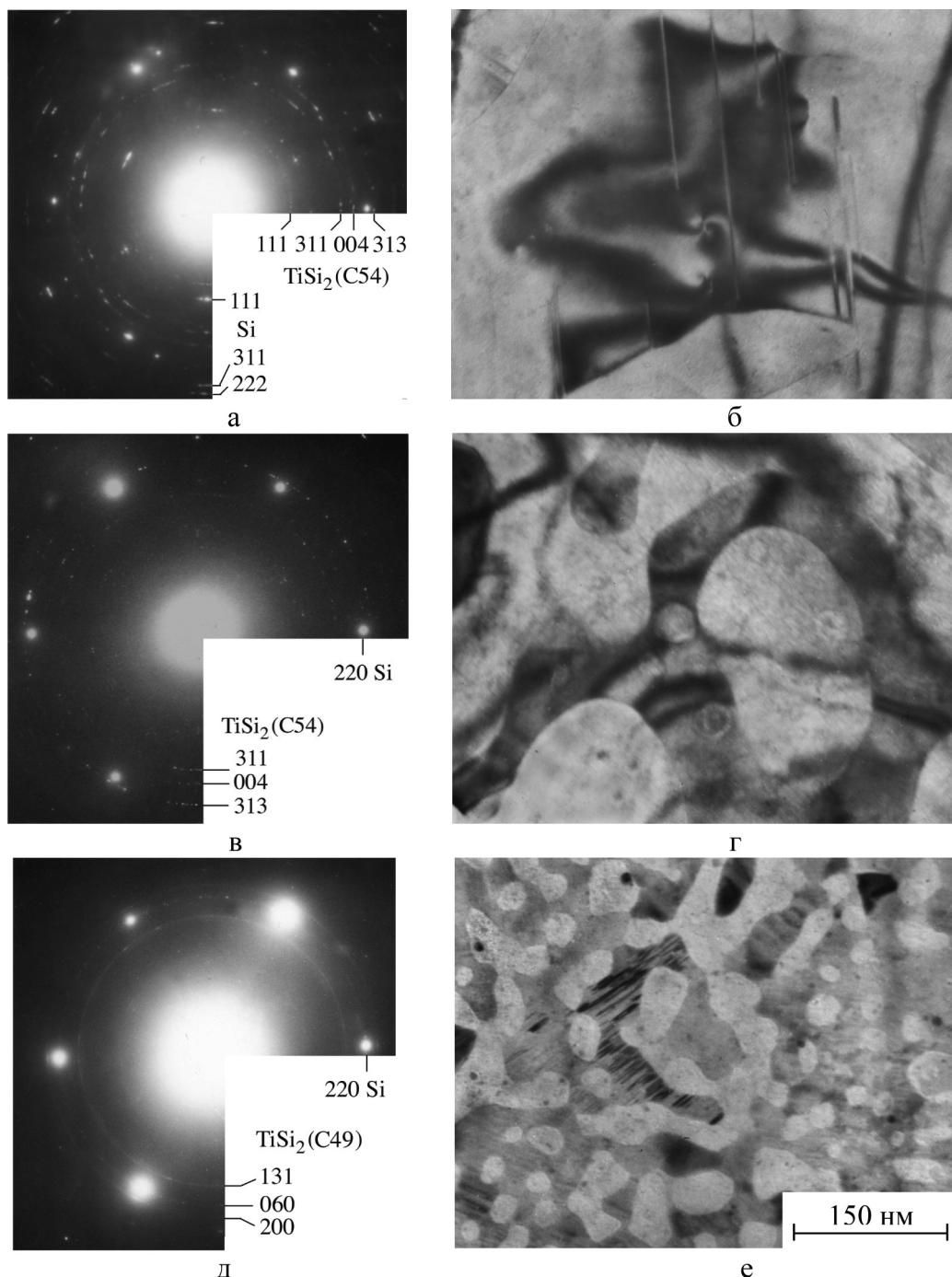


Рис. 2. Электронограммы и ПЭМ-изображения гетероструктур $(111)Si-TiSi_2$ различной морфологии для толщины исходных пленок Ti : 75 нм — а, б; 35 нм — в, г; 15 нм — д, е.

ИФО гетероструктур (111)Si-Ti с разной толщиной исходной пленки Ti. Из электронограммы рис. 2а следует, что при $E_{и} = 285 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ и толщине пленки Ti около 70 нм образуется сплошная поликристаллическая пленка $TiSi_2$ (C54) с размером зерен от 1 до 3 мкм (рис. 2б), содержащих характерные для C54 узкие микродвойники и дефекты упаковки по плоскости (001).

При уменьшении толщины пленки Ti в два раза (около 35 нм) формируется поликристаллическая пленка $TiSi_2$ (C54) с лабиринтной морфологией (рис. 2в, з). Силицид покрывает около 40% поверхности пластины Si и при ширине перешейков лабиринтной пленки до 70 нм их толщина согласно оценке составляет 200 нм. Как видно из рис. 2з, лабиринтная пленка C54 не содержит микродвойники, характерные для сплошной пленки. Такая особенность субструктуры объясняется упругой аккомодацией позиционного и размерного несоответствия кристаллических решеток Si и $TiSi_2$ для лабиринтной пленки. Кроме того, в сквозных порах отсутствуют островки C49, наблюдаемые в порах лабиринтных пленок, сформированных первым методом, что связано с иным механизмом формирования пленок.

При толщине пленок Ti 15 нм образуются пленки $TiSi_2$ (C49) с лабиринтной морфологией, которые состоят только из фазы C49. Оценочная толщина пленок составляет 80 нм.

Увеличение энергии до $E_{и} = 310 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к образованию островковых пленок $TiSi_2$ (C54) с размерами островков от 300 до 500 нм.

Из рис. 2 следует, что как и в первом случае имеет место размерный эффект полиморфного превращения C49 → C54 в котором определяющую роль играют поперечные размеры полос, образующих лабиринтную морфологию силицида.

Таким образом, несмотря на то, что образование силицида в первом способе происходит в процессе конденсации атомов Ti на поверхность пластины Si, нагретой до температур синтеза, а во втором — в результате твердофазной реакции

пленки Ti с кремнием, размерный эффект превращения C49 → C54 является общим явлением. Показано, что при ИФО можно получить фазу C54 с поперечными размерами 0,07 мкм.

Работа поддержана грантами РФФИ № 08-08-90028 Бел_а, 09-03-97558-р_центр_а, БРФФИ № Ф07МС-008 и Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-3898.2008.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Shi-Li, Ostling M. Metal silicides in CMOS technology: Past, Present, and Future Trends // Critical reviews in solid state and material science. 2004. V. 28. № 1. P. 1—129.
2. Mann R. W., Clevenger L. A., Agnello P. D., White F. R. Silicides and local interconnections for high performance VLSI applications // IBM J. Res. Develop. 1995. V. 39. № 4. P. 408—417.
3. Ma Z., Allen L.H. Kinetic mechanisms of the C49 to C54 polymorphic transformation in titanium disilicide thin films: A microstructure-scaled nucleation-mode transition // Phys.Review B. 1994. V. 49. № 19. P. 13501—13511.
4. La Via F., Mammoliti F., Grimaldi M.G. Influence of defects on the kinetic of C49-C54 $TiSi_2$ transformation // Applied Physics Letters. 2004. V.85. № 23. P. 5577—5579.
5. Ezo. K., Yamamoto T., Ishii K., Matsumoto S. The effect of elevated silicon substrate temperature on $TiSi_2$ formation from a Ti film // Thin Solid Films. 2000. V. 369. № 1—2, 3. P. 244—247.
6. Hu Y.Z., Tay S.P., Yang J., Thakur R. [et al]. Influence of rapid thermal ramp rate on phase transformation of titanium silicides // Electrochemical Society Proceedings. 1999. V. 99. № 10. P. 229—236.
7. Пилипенко В.А. Быстрые термообработки в технологии СБИС // Минск: Изд. центр БГУ, 2004. 531 с.
8. Иевлев В.М., Солдатенко С.А., Куцев С.Б., Горюжанкин Ю.В. Влияние фотонной активации на твердофазное взаимодействие в гетероструктуре (111)Si-Ni-Pt // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 808—815.
9. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Солдатенко С.А. и др. Структура и закономерности сопряжения на межфазной границе пленок $TiSi_2$ на (111)Si // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 12. С. 1471—1479.
10. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.

Иевлев Валентин Михайлович — академик РАН, профессор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208735, e-mail: rnilme@mail.ru

Куцев Сергей Борисович — профессор Воронежского государственного технического университета; тел.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

Ievlev Valentin M. — Academician of RAS, professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208735; e-mail: rnilme@mail.ru

Kushev Sergey B. — professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич — сотрудник Воронежского государственного технического университета; тел.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

Горожанкин Юрий Васильевич — инженер Воронежского государственного технического университета; тел.: (4732) 467633

Канныкин Сергей Владимирович — сотрудник Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 467633

Маркевич Мария Ивановна — доцент Физико-технического института НАН р. Беларусь; тел.: +37 (517) 2636472, e-mail: a.chaplanov@gmail.com

Чапланов Аркадий Михайлович — профессор Физико-технического института НАН р. Беларусь, e-mail: a.chaplanov@gmail.com

Soldatenko Sergey A. — researcher, Voronezh State Technical University; tel.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

Gorozhankin Yuriy V. — engineer, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467633

Kannikin Sergey V. — researcher, Voronezh State University; tel.: (4732) 467633

Markevich Mariya Iv. — professor, Physical-Technical Institute NA of Sciences of the Republic of Belarus; tel.: +37 (517) 2636472, e-mail: a.chaplanov@gmail.com

Chaplanov Arcady. M. — Full Professor, Physical-Technical Institute NA of Sciences of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: a.chaplanov@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЕКТИНОВ

© 2009 С. Н. Корчагина¹, А. А. Звягин¹, В. В. Котов¹, В. А. Юкиш²,
И. Н. Назаренко³, А. В. Шапошник¹

¹ Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина 1, 394087 Воронеж, Россия

² «Комнет», ул. Средне-Московская 6А, 394018 Воронеж, Россия

³ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 01.07.2009 г.

Аннотация. Пектины были выделены из плодов и ягод, из свекловичного жома по стандартной методике. Пектины были использованы для получения газочувствительных слоев пьезокварцевых сенсоров. Установлено, что сенсоры на основе пектинов обладают достаточно высокой чувствительностью по отношению к аммиаку (280—800 (Гц·м³)/г). Полученные сенсоры обладают высокой стабильностью и селективностью (перекрестная чувствительность к ацетону, этанолу, гексану, толуолу и хлороформу не превысила 1%).

Ключевые слова: пектин, химические сенсоры, кварцевый пьезорезонатор, газочувствительный слой, аммиак, чувствительность, селективность, стабильность.

ВВЕДЕНИЕ

Пектины — высокомолекулярные соединения, имеющие молярную массу до 200 000 г/моль. Основу пектинов составляют цепи поли-β-галактуроновой кислоты, при этом часть карбоксильных групп этерифицирована (рис. 1). Содержание поли-β-галактуроновой кислоты в пектинах обычно превышает 75%, а доля неэтерифицированных карбоксильных групп колеблется от 30 до 70% [1, 2].

Желеобразующие свойства пектиновых веществ используют в пищевой промышленности при производстве джема, мармелада, конфитюра и пастилы [3]. Также пектины применяют в косметической промышленности в качестве стабилизаторов при изготовлении кремов и гелей. В медицинской практике используют способность пектина связывать и выводить из организма вредные вещества (ионы тяжелых металлов, радионуклидов, пестицидов), а также понижать уровень холесте-

стерина в крови. В фармацевтике добавление пектина к некоторым препаратам смягчает их побочное негативное влияние на организм, а также усиливает терапевтическое действие [2]. В агрономии пектин используют в виде добавок в микробиологические среды, а также в качестве консервантов почвы [4]. В настоящей работе пектины были использованы в качестве высокомолекулярных сорбентов, содержащих большое количество карбоксильных групп, способных к кислотно-основному взаимодействию с аммиаком.

Определение аммиака в воздухе является важной практической задачей в связи с его широким использованием в производстве азотных удобрений, взрывчатых веществ, полимеров, азотной кислоты и соды. Запах аммиака ощущается при концентрации 37 мг/м³, в то время как предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственного помещения составляет всего 20 мг/м³ [5]. Оптимальным способом мониторинга

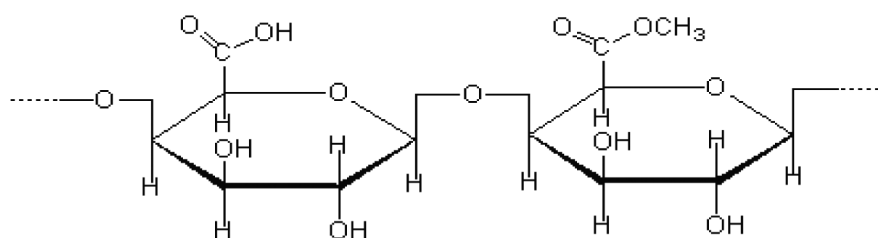


Рис. 1. Фрагмент структуры пектина

содержания аммиака в атмосфере является применение химических сенсоров. Известные монографии Каттралла [6] и Эггинса [7] рекомендуют использовать гравиметрические пьезорезонансные сенсоры с газочувствительными слоями на основе пиридоксина гидрохлорида (витамин В₆) или аскорбиновой кислоты (витамин С).

Однако важной проблемой пьезорезонансных газовых сенсоров является невысокая стабильность. Сдвиговые колебания пьезокварцевого резонатора с частотой 8—10 МГц являются причиной десорбции газочувствительного слоя с поверхности электрода, что приводит к уменьшению аналитического сигнала, а также к смещению фонового значения частоты резонатора. Особенно это относится к газочувствительным слоям на основе сорбентов с низкой молярной массой, какими являются пиридоксина гидрохлорид (205,6 г/моль) и аскорбиновая кислота (176 г/моль).

Стабильность пьезорезонансных газовых сенсоров может быть значительно повышена при замене низкомолекулярных сорбентов на высокомолекулярные. Однако синтез высокомолекулярных сорбентов, имеющих в своем составе специфические функциональные группы, является непростой задачей. Использование природных высокомолекулярных сорбентов позволяет в некоторых случаях сочетать относительно высокую чувствительность полученных пьезорезонансных сенсоров с селективностью, а также с повышенной стабильностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНОВ

Пектины выделяли из свекловичного жома, цитрусовых корок, яблочных и рябиновых выжимок экстракцией хлороводородной кислотой при рН 1,5 и температуре 75° С в течение двух часов при соотношении масс растительного сырья и раствора 1:15. Из полученного экстракта пектин осаждали 96%-ным этанолом, промывали, отжимали и высушивали на воздухе.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫХ СЕНСОРОВ

Для изготовления сенсоров были использованы стандартные кварцевые резонаторы АТ-среза частотой 8—10 МГц. На поверхность электродов кварцевых резонаторов были нанесены растворы пектинов с помощью специального пульверизатора, в результате чего были сформированы однородные слои толщиной 100—200 нм. Стабилизация показаний сенсора в результате высыхания газо-

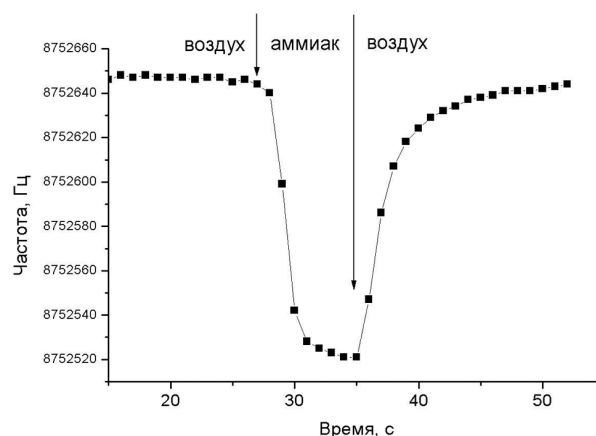


Рис. 2. Зависимость частоты колебания сенсора на основе рябинового пектина от времени при напуске 1,1 г/м³ аммиака

чувствительного слоя наблюдалась примерно через сутки после его нанесения.

Специально разработанный прибор позволял регистрировать частоту десяти сенсоров одновременно, выводить эти показания в режиме *on-line* в компьютер, фиксировать и обрабатывать. Сенсоры были установлены в проточной ячейке, через которую продувался воздух, являющийся эталонной средой, или газовые смеси, сформированные газосмесительной установкой. Аналитическим сигналом являлось изменение частоты колебаний сенсора в результате замены воздуха на газовую смесь (рис. 2).

Уравнением Зауэрбрея [8] связывает изменение частоты колебаний кварцевого резонатора (Δf) с изменением массы электродов (Δm), соответствующим сорбции аналита:

$$\Delta f = -\frac{f^2}{\omega \cdot \rho} \cdot \Delta m, \quad (1)$$

где f — исходная частота колебаний резонатора, ω — скорость звука в кварце, ρ — плотность кварца.

Чувствительность пьезогравиметрических химических сенсоров для газового анализа рассчитывалась как изменение отклика сенсора в диапазоне изменения концентрации аналита от 0,01 до 1,5 г/м³. Уравнение градуировочной зависимости, коэффициент корреляции и стандартное отклонение результатов от градуировочной зависимости (s_D) рассчитывали с использованием компьютерной программы Origin5.0. Предел обнаружения c_{\min} рассчитывали по формуле:

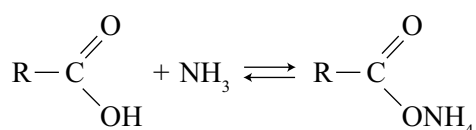
$$A_{\min} = \frac{3s_D}{S}, \quad (2)$$

где S — коэффициент чувствительности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлена чувствительность пьезокварцевых сенсоров с покрытиями на основе пектинов различного происхождения при определении аммиака, ацетона, этанола, гексана, толуола и хлороформа. Чувствительность по отношению к аммиаку можно считать достаточно высокой, особенно в случае использования газочувствительного слоя, сформированного из рябинового пектина.

Взаимодействие с аммиаком связано с наличием в составе молекул пектина свободных карбоксильных групп:



Как показано в таблице 1, сенсоры, содержащие газочувствительные покрытия на основе различных видов пектина, существенно отличаются и по своим характеристикам. Возможной причиной является различная степень этерификации карбоксильных групп, способных вступать в кислотно-основное взаимодействие с аммиаком.

В таблице 2 представлены пределы обнаружения аммиака пьезорезонансными сенсорами на основе высокомолекулярных сорбентов.

Как было указано выше, значительной проблемой, ограничивающей применение пьезорезонансных сенсоров, является их недостаточная стабильность. Низкомолекулярные сорбенты не позволяют выдерживать более 10—50 циклов сорбции аммиака с последующей десорбцией [9]. На рис. 3 представлены зависимости чувствительности сенсоров от времени их работы при определении аммиака.

Свежий газочувствительный слой на основе пиридоксина гидрохлорида показывал весьма высокую чувствительность, однако в результате работы сенсора она быстро уменьшалась (кривая 1 рис. 3). Одновременно уменьшалась толщина газочувствительного слоя (относительная потеря его массы на

Таблица 2. Пределы обнаружения аммиака кварцевыми пьезосенсорами с газочувствительными слоями на основе различных пектинов

Материал газочувствительного слоя		Предел обнаружения, мг/м ³
пектины	яблочный	35,7
	цитрусовый	22,9
	свекловичный	13,7
	рябиновый	12,5

протяжении 170 часов работы составила 0,33). Стабильность работы сенсора тем выше, чем меньше относительное стандартное отклонение s_D его откликов (или чувствительности). Для сенсора с газочувствительным слоем на основе пиридоксина гидрохлорида чувствительность определения аммиака была 1550 ± 560 (Гц·м³)/г, а относительное стандартное отклонение чувствительности s_D составило достаточно большую величину 0,36, что свидетельствует о невысокой стабильности.

Сенсоры с газочувствительными слоями на основе аскорбиновой кислоты имели меньшую

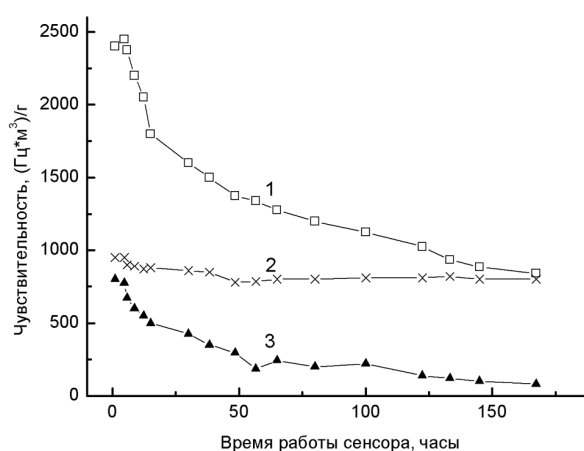


Рис. 2. Зависимость чувствительности сенсора к аммиаку от времени его работы. 1 — гидрохлорид пиридоксина, 2 — пектин рябиновый, 3 — аскорбиновая кислота.

Таблица 1. Чувствительность кварцевых пьезосенсоров с газочувствительными слоями на основе различных пектинов, (Гц·м³)/г

Препарат		ацетон	гексан	этанол	аммиак	толуол	хлороформ
пектин	яблочный	$16,2 \cdot 10^{-2}$	$11,7 \cdot 10^{-2}$	$64,3 \cdot 10^{-2}$	280	$40,8 \cdot 10^{-2}$	$21,4 \cdot 10^{-2}$
	цитрусовый	$40,1 \cdot 10^{-3}$	$12,9 \cdot 10^{-2}$	$71,1 \cdot 10^{-2}$	435	$55,4 \cdot 10^{-2}$	$30,7 \cdot 10^{-2}$
	свекловичный	$13,4 \cdot 10^{-2}$	$15,8 \cdot 10^{-2}$	1,24	727	$76,1 \cdot 10^{-2}$	$43,8 \cdot 10^{-2}$
	рябиновый	$90,5 \cdot 10^{-3}$	$19,9 \cdot 10^{-2}$	1,06	797	$61,2 \cdot 10^{-2}$	$49,7 \cdot 10^{-2}$

чувствительность — 368 ± 240 (Гц·м³)/г. Ее снижение в ходе работы сенсора (кривая 3 на рис. 3) было еще более значительным, чем в случае пиридоксина гидрохлорида. Это нетрудно объяснить меньшей величиной молекулярной массы аскорбиновой кислоты по сравнению с пиридоксина гидрохлоридом (более легкие молекулы легче десорбируются). Относительная потеря массы газочувствительного слоя на протяжении всего эксперимента составила 0,47. Большая величина относительного стандартного отклонения результатов измерения чувствительности ($s_D = 0,65$) свидетельствует о весьма невысокой стабильности.

Чувствительность сенсоров на основе рябинового пектина достаточно высока 797 ± 52 (Гц·м³)/г, она мало изменяется в ходе эксперимента (кривая 2 на рис. 3). Относительная потеря массы составила 0,07, а относительное стандартное отклонение s_D — всего 0,065, что свидетельствует о весьма высокой стабильности.

Таким образом, пьезорезонансные сенсоры на основе пектина имеют преимущества при определении аммиака по сравнению с ранее предложенными сенсорами [3, 4]. Предел обнаружения аммиака сенсоров на основе рябинового пектина составил 12,5 мг/м³, что ниже ПДК воздуха рабочей

зоны [5]. Такие сенсоры могут быть применены для создания газоаналитических приборов, позволяющих проводить контроль газовой среды при выбросах аммиака, а также на производственных участках, где его локальная концентрация высока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. М.: ДеЛи, 2000. 256 с.
2. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: химия, технология, применение М.: Издательство Академии технологических наук Р.Ф., 1995. 389 с.
3. Поморцева Т.И. Технология хранения и переработки плодоовощной продукции. Москва: ПрофОбрИздат, 2001. 269 с.
4. Славгородский С.В. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Воронеж: ВГАУ им. К.Д. Глинки, 2005. 155 с.
5. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды / Под ред. Тищенко В.П. М.: Мир, 1991. 45 с.
6. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 124 с.
7. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
8. Sauerbrey G.Z. // Phys. Chem. 1959. V. 155. P. 206.
9. Кудинов Д.С. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 2005. 150 с.

Корчагина Светлана Николаевна — аспирант Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки; e-mail: S.N.Korchagina@gmail.com; тел.: (4732) 537678

Звягин Алексей Алексеевич — аспирант Воронежского государственного аграрного университета им. К. Д. Глинки; e-mail: A.A.Zviagin@gmail.com; тел.: (4732) 537678

Котов Владимир Васильевич — профессор Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки; e-mail: chem@agrochem.vsau.ru

Юкиш Виктор Алексеевич — ведущий инженер «Комнет»; e-mail: nano@comnet.vrn.ru

Назаренко Игорь Николаевич — доцент кафедры неорганической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 537678

Шапошник Алексей Владимирович — зав. кафедрой химии Воронежского государственного аграрного университета им. К. Д. Глинки; e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com; тел.: (4732) 537678

Korchagina Svetlana N. — post graduate student, Voronezh State Agrarian University; e-mail: S.N.Korchagina@gmail.com; tel.: (4732) 537678

Zviagin Alexey A. — post graduate student, Voronezh State Agrarian University; e-mail: A.A.Zviagin@gmail.com; tel.: (4732) 537678

Kotov Vladimir V. — professor, Voronezh State Agrarian University; e-mail: chem@agrochem.vsau.ru

Yukish Viktor A. — leading engineer, «Comnet», Voronezh; e-mail: nano@comnet.vrn.ru

Nazarenko Igor N. — assistant professor of the Department inorganic chemistry, Voronezh State Technological Academe; tel.: (4732) 537678

Shaposhnik Alexey V. — chief of Chemistry Department, Voronezh State Agrarian University; e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com; tel.: (4732) 537678

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ПЛЕНОК SnS И SnS₂

© 2009 Н. М. Овечкина¹, В. Н. Семенов², А. Н. Лукин²

¹ Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая 10, 394000 Воронеж, Россия

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

Поступила в редакцию: 22.06.2009 г.

Аннотация. Рассмотрено влияние процесса комплексообразования в водных растворах SnCl₂ — N₂H₄CS и SnCl₄ — N₂H₄CS на состав осаждаемых из этих растворов полупроводниковых пленок SnS и SnS₂. Показано, что присутствие ацидо- и гидроксокомплексов сказывается на включении оксидных фаз в осаждаемые тонкопленочные структуры.

Ключевые слова: тиомочевина, комплексообразование, осаждение, пленки, хлорид олова.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых тонкопленочных полупроводниковых структур с различной шириной запрещенной зоны позволяет расширить круг функциональных материалов для видимого и ближнего ИК диапазона спектра. Особое место занимают тонкие слои SnS и SnS₂. Они находят широкое применение в оптоэлектронике. Поиск и разработка новых методов синтеза тонких пленок сульфидов металлов — одна из актуальных задач современного материаловедения. Вследствие этого важной является разработка условий получения этих тонкопленочных слоев методом распыления растворов тиомочевинных комплексов на нагретую подложку.

Целью данной работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах солей олова и тиомочевины и влияние различных комплексных форм на процесс осаждения и фазовый состав пленок сульфидов олова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения процессов комплексообразования в водных растворах SnCl₂-N₂H₄CS и SnCl₄-N₂H₄CS применяли методы масс-спектропии, ИК спектроскопии, элементного анализа и измерялись оптические свойства.

Масс-спектропия основана на разрушении комплекса под действием электронного удара и регистрации массы образующихся осколков. В нашей работе масс-спектры снимались на приборе LKB 9000 с вводом вещества в ионный источник, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

Для снятия ИК спектров использовали метод осаждения из растворов. Комплекс выделялся путем испарения растворителя. Спектроскопическое исследование проводилось методом нарушенного полного внутреннего отражения. ИК спектры регистрировались на ИК спектрометре VERTEX-70.

Элементный состав образцов изучали с помощью локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА). Анализ количественного состава основан на измерении соотношения интенсивностей рентгеновских линий, испускаемых образцом, и эталоном известного состава. В качестве эталонного образца использовался кобальт.

Спектры пропускания слоев были сняты на спектрофотометре СФ-2000-02 в области 400—1100 нм. Напыление сульфидов для съемки спектров поглощения проводилось на кварцевых подложках. В качестве эталона использовали чистую кварцевую подложку. Образец закреплялся так, чтобы исключить не только пропускание подложки, но и отражение границы «кварц-воздух».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все соли олова, как правило, склонны к процессу гидролиза. Негидролизованые соли можно получить только в неводных растворах или сильнокислых средах [1]. Дихлорид олова подвергается гидролизу в меньшей степени, чем тетрагидрид олова, так как основные свойства у олова (II) выражены сильнее, чем у олова (IV). Олово, будучи элементом — металлом, образует координационные соединения различной устойчивости со всеми моно- и полидентантными лигандами, содержащи-

ми донорные атомы кислорода, азота, серы, фосфора и др. [1].

Комплексные соединения олова (IV) более устойчивы, чем комплексные соединения олова (II), благодаря сильному электростатическому взаимодействию с лигандами и эффекту дополнительной поляризации. Следует отметить, что в комплексных соединениях олова (IV) возможна реализация высоких значений координационных чисел, равных 6 и 7 [1]. Поэтому были исследованы процессы комплексообразования в водных растворах SnCl₂ и SnCl₄ при добавлении тиомочевины и хлороводородной кислоты. Избыток этих компонентов, с одной стороны, приводит к подавлению гидролиза исходных солей, с другой стороны, обуславливает формирование тиомочевинных координационных соединений, являющихся промежуточным звеном в процессе осаждения пленок SnS и SnS₂.

Данные масс-спектрологии показывают, что в водных растворах SnCl₂-N₂H₄CS при двукратном избытке тиомочевины (ТМ) доминируют следующие комплексные формы: Cl⁻ (35), N₂H₄C²⁺ (44), N₂H₄CS (76), Sn²⁺ (119), SnH₂O²⁺ (137), Sn(OH)₂ (153), Sn(H₂O)₂²⁺ (155), SnTM²⁺ (195), Sn(H₂O)₂Cl₂ (226), SnOHTMCl (247), Sn(H₂O)TM₂²⁺ (289), Sn(OH)₂TMCl₂²⁻ (300), SnTM₂ClOH (321). Наибольшей интенсивностью обладают пики при 35, 44 и 76. Также сравнительно большая интенсивность при 137, 155, 226, 247 и 321.

Процесс фрагментации связан с разрывом связей в частице, в результате чего образуются фрагменты меньшей массы (Sn ... Cl, N₂H₄ ... C ... S ... Sn). Разрыв связи в последнем фрагменте связан с ослаблением взаимодействия углерода с серой за счет координации тиомочевины через атом серы с Sn⁺².

В системе SnCl₂-N₂H₄CS при четырехкратном избытке ТМ в растворе присутствуют следующие комплексы: Cl⁻ (35), N₂H₄C²⁺ (44), N₂H₄CS (76), Sn(H₂O)₂²⁺ (155), SnTM²⁺ (195), Sn(OH)₂Cl₂²⁻ (224), Sn(H₂O)₂Cl₂ (226), SnTMCl⁺ (231), SnH₂OTMCl⁺ (248), Sn(OH)₂TMCl₂²⁻ (300), SnOHTMCl (321), SnTM₂Cl₂ (342), SnTM₃²⁺ (347). Наиболее интенсивны пики при 35, 44, 76, а также для комплексных форм Sn(H₂O)₂Cl₂, SnTM₂Cl₂ и SnOHTM₂Cl. Как видно из этих приведенных данных, при четырехкратном избытке ТМ образуется больше комплексных ионов, в состав которых входят молекулы тиомочевины. Причем, начинают формироваться однородные тиомочевинные комплексы, а также смешанные координационные соединения SnTMCl⁺ и SnTM₂Cl₂.

Рассматривая процессы комплексообразования в водных растворах SnCl₄-N₂H₄CS при четырехкратном избытке тиомочевины, были обнаружены следующие фрагменты: Cl⁻ (35), N₂H₄C²⁺ (44), N₂H₄CS (76), Sn⁴⁺ (119), Sn(OH)₂²⁺ (153), Sn(H₂O)₂⁴⁺ (155), SnOHCl²⁺ (171), SnTM⁴⁺ (195), Sn(OH)₅⁻ (204), Sn(OH)₂Cl₂ (224), Sn(H₂O)₂Cl₂²⁺ (226), Sn(OH)₃Cl₂⁻ (241), Sn(OH)₂Cl₃⁻ (258), Sn(OH)TM₂³⁺ (286), Sn(OH)₄TMCl (298), SnTM₂Cl³⁺ (307), SnOHTMCl₃ (319). Самый интенсивный пик для Cl⁻, на втором месте по интенсивности комплексы: N₂H₄CS, Sn⁴⁺, Sn(H₂O)₂⁴⁺, Sn(OH)₂Cl₂, Sn(H₂O)₂Cl₂²⁺, на третьем — Sn(OH)₂²⁺, SnTM₂Cl³⁺.

В этом случае образуются однородные гидроксокомплексы, а также смешанные комплексные соединения, во внутреннюю сферу которых входят гидроксид-ионы. Только две комплексные формы не содержат группы H₂O и OH⁻: SnTM⁴⁺ и SnTM₂Cl³⁺. Это показывает, что процесс гидролиза полностью не подавляется.

При шестикратном избытке тиомочевины в водном растворе SnCl₄-N₂H₄CS фиксируются комплексы: Cl⁻ (35), N₂H₄C²⁺ (44), Sn⁴⁺ (119), Sn(OH)₂²⁺ (153), Sn(H₂O)₂⁴⁺ (155), SnOHCl²⁺ (171), SnCl₂²⁺ (190), Sn(OH)₂Cl₂ (224), Sn(H₂O)₂Cl₂²⁺ (226), Sn(OH)₂TM²⁺ (229), SnTMCl³⁺ (231), Sn(OH)₂Cl₃⁻ (260), Sn(OH)₃Cl₃²⁻ (276), Sn(OH)₂TMCl₂ (300), SnOHTMCl₃ (319), SnTM₂Cl₂²⁺ (342), SnTM₃Cl₃⁺ (354). Наибольшей интенсивностью обладают линии фрагментов: Cl⁻, Sn⁴⁺, Sn(H₂O)₂⁴⁺, Sn(OH)₂Cl₂, Sn(H₂O)₂Cl₂²⁺, Sn(OH)₂TM²⁺. Также довольно интенсивны линии комплексов: Sn(OH)₂²⁺, SnCl₂²⁺, SnTMCl³⁺.

Как видно из этих данных, количество молекул тиомочевины, входящих во внутреннюю сферу координационных соединений, возрастает с увеличением концентрации тиомочевины. Следует отметить, что свободная (некоординированная) молекула тиомочевины практически не фиксируется на масс-спектрограммах. Даже при четырехкратном избытке тиомочевины свободная N₂H₄CS находится в небольшом количестве. Это указывает на то, что Sn⁺⁴ образует более прочные тиомочевинные координационные соединения, чем Sn⁺². В то же время, для комплексообразователя Sn⁺⁴ на масс-спектрограммах фиксируются линии Cl⁻ большей интенсивности, чем у Sn⁺². Это говорит о том, что связь Sn⁺² — Cl более прочная, чем Sn⁺⁴ — Cl.

Сопоставление данных масс-спектрологии и элементного анализа (табл. 1) позволило интерпретировать состав координационных соединений, осаждаемых из водных растворов SnCl₂-N₂H₄CS

Таблица 1. Элементный анализ образцов, полученных из водных растворов

C(SnCl ₂):C(TM) = 1:2			C(SnCl ₂):C(TM) = 1:4			C(SnCl ₄):C(TM) = 1:6		
Эл-т	Вес.%	Ат.%	Эл-т	Вес.%	Ат.%	Эл-т	Вес.%	Ат.%
N K	19,29	38,84	N K	12,79	29,69	O K	18,63	44,73
O K	8,82	15,56	O K	9,19	18,67	Cl K	38,07	41,25
S K	32,78	28,84	S K	23,76	24,09	Sn Cl	43,30	14,02
Cl K	13,39	10,65	Cl K	19,75	18,11			
Sn Cl	25,72	6,11	Sn Cl	34,50	9,45			
Итоги	100,0		Итоги	100,0		Итоги	100,0	

при двух- и четырехкратном избытке тиомочевины в виде твердой фазы. При соотношении C(SnCl₂) : C(TM) = 1:2 в виде твердой фазы преимущественно осаждаются нейтральные и биокомплексы, такие как [SnTM₂OHCl], [Sn(H₂O)Cl₂], [SnTMH₂O] [Sn(OH)₂Cl₂], а также присутствует избыток свободной тиомочевины.

При соотношении C(SnCl₂):C(TM) = 1:4 можно заметить, что возрастают атомные % S и N и уменьшаются атомные % Sn²⁺, O и Cl. Это связано с тем, что тиомочевина во внутренней сфере комплекса замещает молекулы H₂O и ионы OH⁻ и Cl⁻. В то же время, по данным масс-спектропии, при этом

соотношении компонентов содержится свободная тиомочевина, а также образуются в твердой фазе следующие комплексы: [SnTM₂Cl₂], [Sn(H₂O)₂Cl₂], [SnTM₃][Sn(OH)₂Cl₂TM].

Элементный анализ компонентов, осажденных в виде твердой фазы при шестикратном избытке тиомочевины (табл. 1), показал, что в составе этих соединений доминируют хлор и кислород. Это подтверждает данные масс-спектропии об образовании ацидо- и гидроксокомплексов.

ИК спектроскопия твердых координационных соединений (рис. 1), осажденных из солей двух- и четырехвалентного олова и тиомочевины, показы-

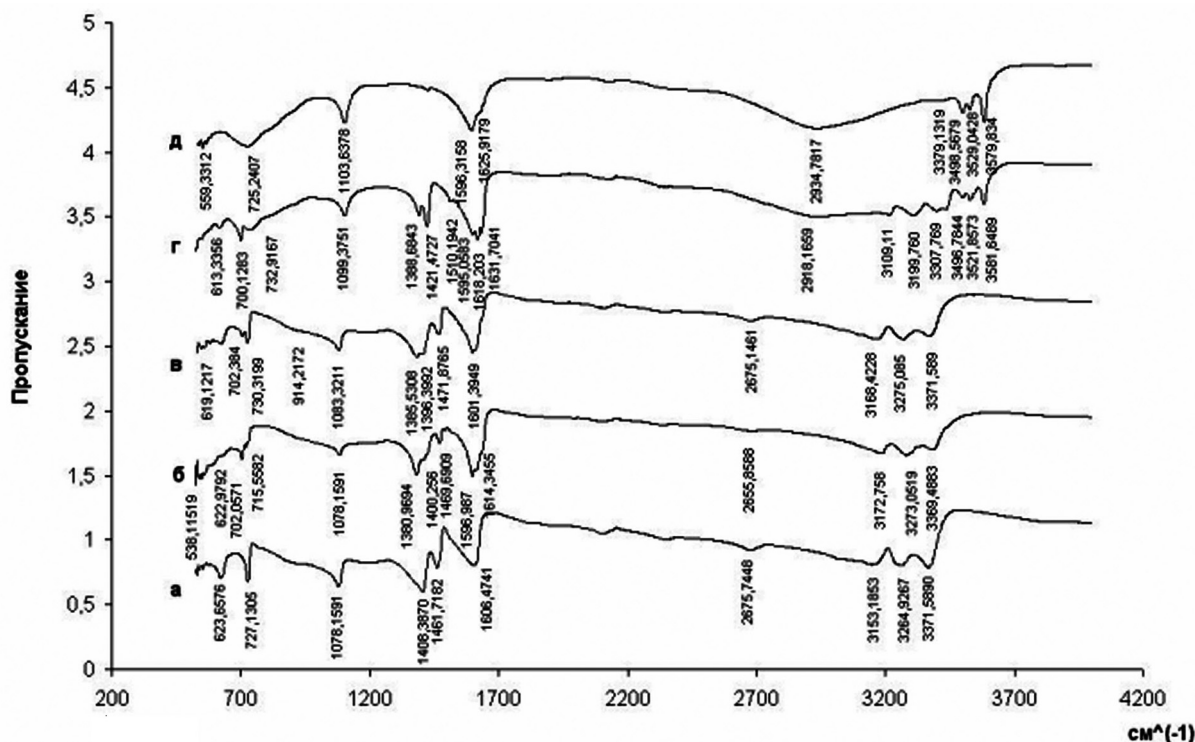


Рис. 1. ИК спектры слоев, полученных из водных растворов N₂H₄CS (а), SnCl₂:TM = 1:2 (б), 1:4 (в), SnCl₄:TM = 1:4 (д), 1:6 (е).

вает, что во всех случаях образуются тиомочевинные комплексы. На это указывает смещение полос валентных колебаний связей C–N и N–H в высокочастотную область, а связи C–S — в низкочастотную. Прочность связи C–S уменьшается за счет связывания олова с серой, а вследствие перераспределения электронной плотности прочность связей C–N и N–H усиливается. Это подтверждает координацию (NH₂)₂CS через атом серы [2].

Особое внимание следует обратить на присутствие молекул H₂O и гидроксид-ионов в осаждаемых твердых остатках [3, 4]. Об этом говорят колебательные частоты в области ИК спектров: симметричные валентные колебания связи O–H (~3650 см⁻¹), антисимметричные — 3750 см⁻¹ и деформационные колебания угла H–O–H (~1590 см⁻¹).

Сопоставляя данные масс-спектропии, элементного анализа и ИК спектроскопии, можно предположить состав формируемых катионных координационных соединений [SnTMC1](OH)₃ и [Sn(OH)₂TM](OH)₂.

Осаждение SnS и SnS₂ методом распыления растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку протекает через стадию образования активных комплексов, в которых старая связь C–S еще не полностью разрушена, а новая Sn–S еще не полностью сформировалась. Причем, процессы термодеструкции, протекающие на нагретой подложке, формируются уже в исходном растворе. Осаждению сульфидов олова (II) и (IV) мешает присутствие в большей степени гидроксокомплексов, являющихся, в конечном счете, поставщиком оксидных фаз в сульфиде.

Результаты рентгенофазового анализа пленок SnS и SnS₂, осажженных из водных растворов SnCl₂

— TM и SnCl₄ — TM, полностью подтверждают проведенные ранее исследования [5].

Приведенные данные показывают, что пленки, осажженные из водных растворов SnCl₂ — TM, состоят в основном из SnS, а в качестве примесей в небольшом количестве входят SnO₂ и Sn₂S₃. Тонкие слои, полученные из SnCl₄ — TM, представляют собой гетерогенную систему, включающие соединения: SnS₂, SnS, Sn₂S₃, SnO₂.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают оптические исследования (рис. 2—3). Оптическая ширина запрещенной зоны пленок SnS составляет 1,1 эВ (рис. 2), что согласуется с литературными данными [6]. Для пленок SnS₂ наблюдается два края фундаментального поглощения (рис. 3): $\Delta E_{\text{опт}} = 2,2$ эВ (характерно по литературным данным для SnS₂) и $\Delta E_{\text{опт}} = 3,1$ эВ (согласуется с шириной запрещенной зоны SnO₂).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании экспериментального исследования процессов комплексообразования хлоридов олова с тиомочевинной в водных растворах показано, что образованию тиомочевинных комплексов, являющихся промежуточным звеном в процессе осаждения сульфидов олова (II) и (IV), мешают хлоридные, аква- и гидроксокомплексы. Доля этих комплексов зависит от степени окисления олова и соотношения концентраций хлоридов олова и тиомочевины в исходном растворе.

2. Процессы, протекающие на нагретой подложке, формируются уже в исходном растворе, и присутствие ацидо- и гидроксокомплексов сказывается на включении оксидных фаз в осаждаемых тонкопленочных структурах. Избыток тиомочевины и добавление хлороводородной кислоты в рас-

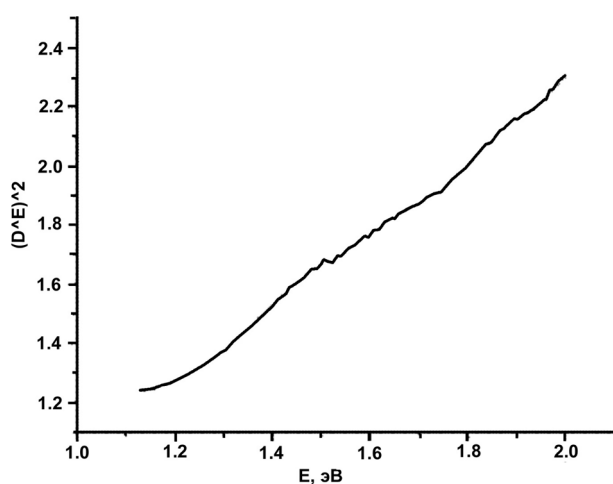


Рис. 2. Спектры пропускания пленок SnS.

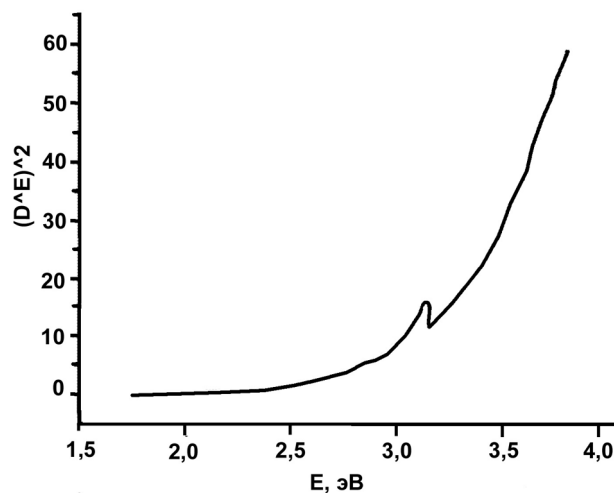


Рис. 3. Спектры пропускания пленок SnS₂.

пыляемый раствор, с одной стороны, подавляет процесс гидролиза, с другой, обуславливает увеличение доли тиомочевинных координационных соединений, что, в конечном итоге, приводит к уменьшению оксидных фаз в синтезируемых сульфидных слоях.

3. Элементный анализ, масс- и ИК-спектроскопические исследования образующихся координационных соединений указывают на присутствие в водных растворах SnCl_2 — ТМ, нейтральных координационных соединений и бикомплексов. Из водного раствора SnCl_4 — ТМ формируются также катионные комплексные соединения, в которых гидроксид-ион может входить как во внутреннюю сферу, так и во внешнюю. Четырехвалентное олово образует более прочные связи Sn^{+4} —S и менее прочные связи Sn^{+4} —Cl, чем двухвалентное олово.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Гиргорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: МГУ, 2007. Т. 2. 670 с.
2. Харитонов Ю.А., Брега В.Д., Аблов А.В., Прошкина К.И. // Неорганическая химия. 1971. Т. 16. № 2. С. 572—573.
3. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М.: МГУ, 1977. 85 с.
4. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
5. Семенов В.Н., Овечкина Н.М., Колтаков Д.В., Ширунов А.О. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 2. С. 142—145.
6. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979. С. 340.

Овечкина Надежда Митрофановна — ассистент Воронежской государственной медицинской академии имени Н. Н. Бурденко; e-mail: natalja.ovechkina@rambler.ru

Ovechkina Nadezhda M. — assistant, Voronezh State Medical Academy after N.N. Burdenko; e-mail: natalja.ovechkina@rambler.ru

Семенов Виктор Николаевич — профессор Воронежского государственного университета; e-mail: office@chem.vsu.ru; тел.: (4732) 208-40; факс: (4732) 208-797

Semenov Viktor N. — professor, Voronezh State University; e-mail: office@chem.vsu.ru; tel.: (4732) 208-404, fax.: (4732)208-797

Лукин Анатолий Николаевич — доцент Воронежского государственного университета; e-mail: alukin@phys.vsu.ru; тел.: (4732) 461-986

Lukin Anatoliy N. — assistant professor, Voronezh State University; e-mail: alukin@phys.vsu.ru; tel.: (4732) 461-986

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТА С БИОПОЛИМЕРАМИ

© 2009 Н. И. Пономарева¹, Т. Д. Попрыгина¹, С. И. Карпов²,
М. В. Лесовой², Б. Л. Агапов²

¹ Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко,
ул. Студенческая 10, 394000 Воронеж, Россия

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

Поступила в редакцию: 06.07.2009 г.

Аннотация. Осуществлен синтез композитов гидроксиапатита в системах «нитрат кальция-гидрофосфат аммония-гидроксид аммония-органический компонент», где в качестве органического компонента присутствовали желатин и/или хондроитинсульфат, а также проведен сравнительный анализ ИК-спектров, снятых при температуре 40° С и 250° С. Методами РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа подтверждено предположение об участии функциональных групп органических соединений в формировании кристаллов гидроксиапатита.

Ключевые слова: гидроксиапатит, хондроитинсульфат, желатин, композиты.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно ведутся исследования, связанные с возможностью синтеза искусственного гидроксиапатита (ГА), входящего в состав костной ткани. Среди основных направлений — улучшение механических характеристик полученных материалов и попытки связывания ГА органическими молекулами, что должно, по-видимому, улучшить его биологические свойства. Таким образом, биологическая активность и механические характеристики материала оказываются в прямой зависимости от механизма соответствующих реакций [1,2].

Согласно литературным данным, формирование неорганических кристаллов в живом организме существенно отличается от проведенного в лабораторных условиях. Прежде всего, процесс *in vivo* контролируется органическими веществами (как правило, белковой природы или полисахаридами) [3, 4]. При этом белки не только индуцируют рост кристаллов, но и изменяют их морфологию. Кроме того, в состав костной ткани входят карбонат-ионы, а также натрий, магний, хлор, другие неорганические ионы, замещающие различные позиции в кристаллической решетке ГА. Природный баланс этих веществ настолько сложен, что не может быть воссоздан искусственно.

При проведении исследований мы не ставили своей целью полное подражание природным про-

цессам, однако обратили внимание на то, что в формировании костной ткани принимают участие гетерополисахарид хондроитинсульфат и белок коллаген, причем активные функциональные группы коллагена включаются в этот процесс, по-видимому, только на позднем этапе формирования костного матрикса, так как многочисленные исследования подтверждают полное отсутствие этого белка на ранней стадии формирования правильно организованных ядер кристаллизации (см., например, [5]). Роль мукополисахаридов в этом процессе мало изучена. В 70-е годы было обнаружено, что высокопористый сополимер коллагена типа I и хондроитин-6-сульфата влияет на кинетику и механизм затягивания ран грызунов. С тех пор было исследовано множество сополимеров-трансплантатов, но заметной биологической активностью обладали только образцы, удовлетворяющие следующим условиям: по нанoshкале — средняя молекулярная масса каждого участка полимера между поперечными сшивками сетки составляет 12500 ± 5000 ; по микрошкале — средний диаметр пор в пределах 20—120 μm . Относительно малые отклонения от этих структурных особенностей приводили к потере биологической активности. За регенерацией дермиса была проведена регенерация периферического нерва. Был сделан вывод о специфичности каждой из форм сополимера для восстановления определенных органов. Таким об-

разом, соосаждение коллагена и хондроитинсульфата вызывает образование биологически активного материала, который используется в медицине для пересадки тканей [4].

Целью настоящей работы было изучение влияния органических макромолекул на осаждение гидроксиапатита в водных растворах, а также обнаружение возможных изменений в спектрах, происходящих при повышении температуры. Учитывая вышеизложенное, в качестве органических полимеров мы выбрали хондроитинсульфат натрия и желатин, продукт гидролиза коллагена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве кальциевого прекурсора при проведении синтеза гидроксиапатита использовали 0,1М раствор нитрата кальция (Schering-Kahbaum, Germany), в качестве фосфорного прекурсора — 0,06М гидрофосфат аммония (Merck, Germany). Для достижения нужного значения pH добавляли раствор аммиака. Для синтеза композитов готовили 0.5 % раствор желатина, хондроитин-6-сульфат натрия добавляли в количестве 0.2 г на 100 мл раствора. Перемешивание раствора осуществляли с помощью магнитной мешалки. Добавление фосфорного прекурсора к кальциевому производили по каплям в течение 9 часов, pH = 10 поддерживали постоянным, при снижении значения pH до 9,5 в систему добавляли гидроксид аммония. Температуру поддерживали постоянной (55° С). Затем осадок оставляли без перемешивания и нагревания на 10 часов, после осуществляли дополнительное перемешивание 5 часов. Осадок фильтровали с помощью вакуумного насоса и фильтра Шотта Ø40, Ø16, промывали кипяченой дистиллированной водой, сушили на воздухе. Исследуемые образцы не подвергали предварительному обжигу для сохранения органической составляющей композитов.

Электронная микроскопия проводилась на приборе JSM-6380 LV (Япония), элементный анализ выполняли с помощью приставки «Energy-250». Дифрактограммы получены на приборах ДРОН-3М, ДРОН-7, излучение CuK_α , скорость сканирования 2°/мин. ИК-анализ был проведен с использованием спектрометра Bruker Equinox 55 с Фурье преобразованием в режиме диффузного отражения (DRIFT). Для удаления адсорбированной воды, а также установления структурных изменений материала использовали приставку диффузного отражения PURGED PRAYING MANTIS DRP-XXX фирмы HARRICK для *in situ* нагревания, что по-

зволило получать ИК-спектры при различных температурах.

Перед проведением анализа образец растирали до состояния «пудры», с размером частиц меньше 5 мкм и смешивали с предварительно подготовленным бромидом калия Merck (for IR spectroscopy). Продувочный газ (азот) подавался в приставку через газовый штуцер со скоростью около 60 мл/мин, что позволяло нивелировать изменения в виде спектра при повышенных температурах и позволяло отводить из приставки продукты десорбции и разложения. Для изучения изменения структуры адсорбента при нагревании проводили ступенчатое изменение температуры с нагреванием при температурах 313, 523К, выдерживая образец при каждой температуре в течение 90 минут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы полученных образцов имеют все характерные для ГА рефлексы от плоскостей с $d = 3.44, 2.817, 2.779, 2.723, 2.265, 1.945, 1.841 \text{ \AA}$ (ASTM card 9—432), однако количество аморфной составляющей было различным и достигало максимума в образцах, содержащих желатин, добавленный в конце синтеза. На рис. 1 приведена типичная дифрактограмма ГА, на рис. 2 — дифрактограмма композита ГА с хондроитинсульфатом.

Обнаружено, что образование дополнительной фазы, идентифицированной методом РФА как $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [6, 7], происходит лишь при заметном снижении pH (ниже 8) или при введении в систему аммиака с опозданием. На дифрактограммах таких образцов обычно появляются пики высокой интенсивности при $d = 3.21, 2.80, 1.93, 1.74 \text{ \AA}$. Возможно также присутствие фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (основные рефлексы при $d = 3.23, 3.08, 3.04, 2.76 \text{ \AA}$ частично накладываются на линии самого ГА или $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). По литературным данным [5], образование трикальцийфосфата при выбранных условиях может происходить только в присутствии примесей магния. Полученные образцы не подвергались обжигу, однако имеют достаточно четкие дифрактограммы ГА. Варьирование условий синтеза приводило к образованию как кристаллических, так и гелеобразных осадков, которые, однако, не являются аморфными по результатам РФА. Этот факт объясняется изменением степени гидратации частиц и проявлением размерного эффекта [8].

По данным элементного анализа, осадки содержат небольшое количество (0,2—0,3 вес.%) натрия.

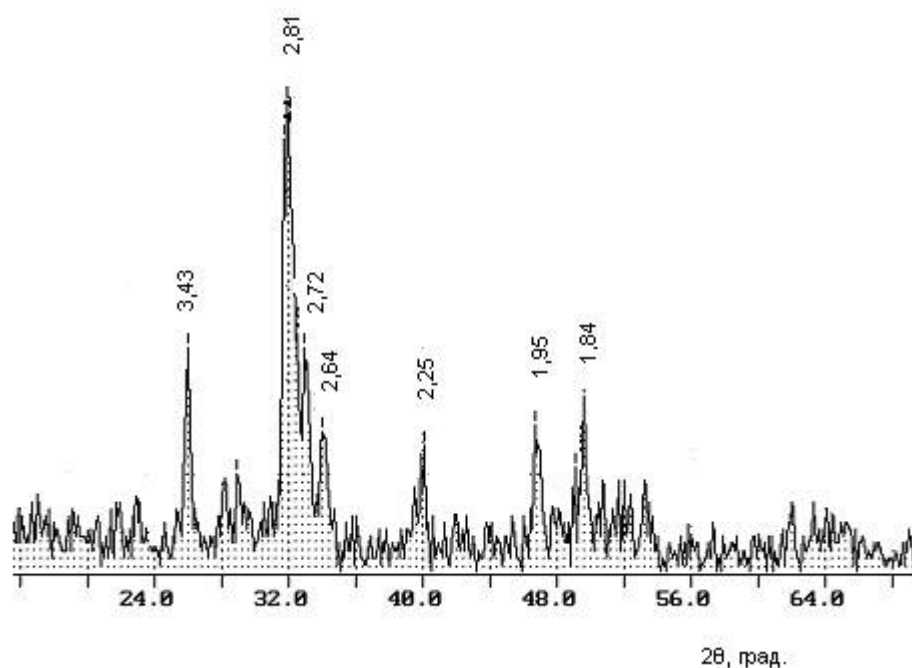


Рис. 1. Дифрактограмма ГА.

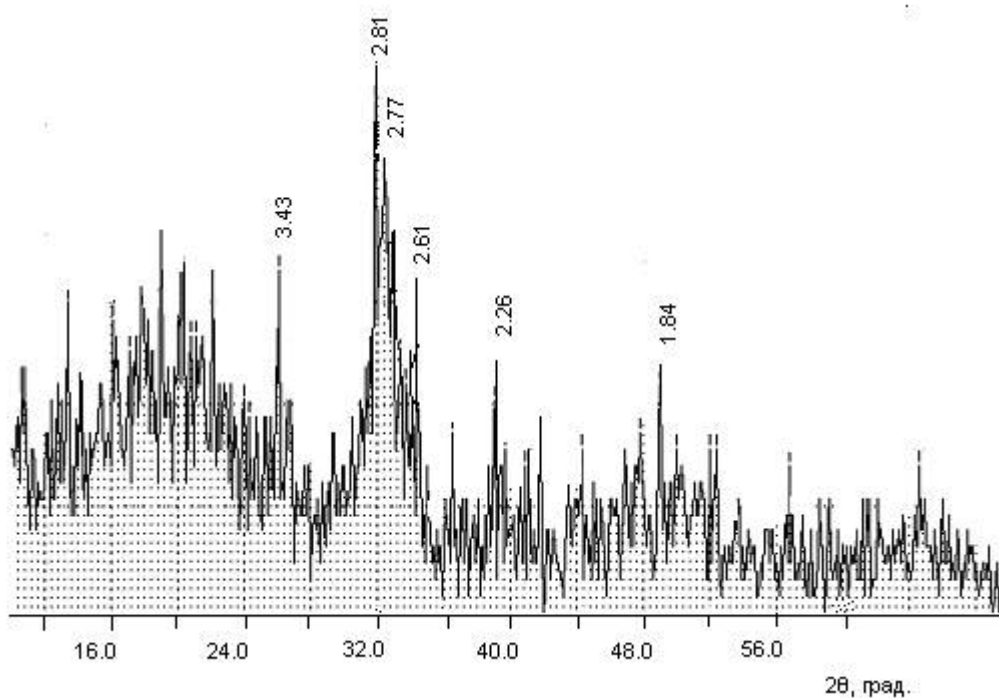


Рис. 2. Дифрактограмма композита ГА с хондроитинсульфатом.

При добавлении в систему желатина получались образцы с повышенной твердостью. На рис. 3, 4 показаны микрофотографии поверхности композита ГА с хондроитинсульфатом (образец I) и композита ГА с желатином (образец II), полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

Типичный ИК-спектр карбонатзамещенного ГА характеризуется наличием полос колебаний ОН-групп ($\nu = 3606\text{—}3617\text{ см}^{-1}$), полосами валентных и деформационных колебаний фосфатных групп ($1047, 604, 569\text{ см}^{-1}$) и карбонатной группы ($1420, 1385\text{ см}^{-1}$). Таким образом, все исследованные ГА содержали некоторое количество CO_3^{2-} групп. Со-

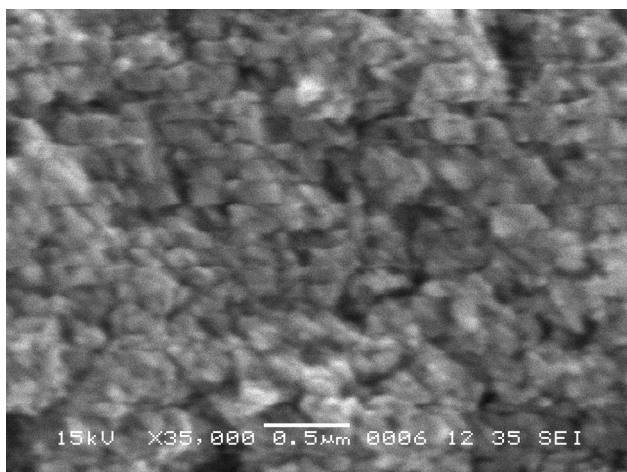


Рис. 3. Микрофотография поверхности образца I. Метка — 0.5мкм.

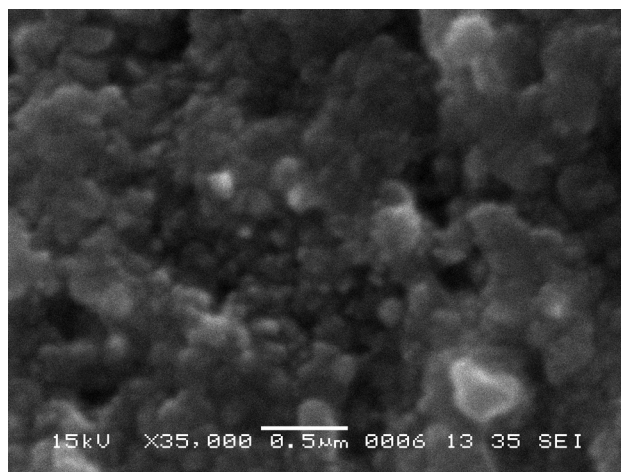


Рис. 4. Микрофотография поверхности образца II. Метка — 0.5мкм.

гласно литературным данным, карбонат-ионы частично замещают гидроксильные, расположенные в Са-каналах гидроксиапатита, т.е. образуются карбонатгидроксиапатиты типа А [2, 9].

При введении биополимеров наряду с появлением новых полос поглощения органических функциональных групп в композитах увеличивается содержание связанной воды, особенно этот эффект выражен в присутствии желатина (рис. 5).

Увеличение температуры до 250° С приводит к разрыву водородных связей между СО и NH группами, а также увеличению числа недиссоциированных карбоксильных групп [10].

Структура сульфогруппы хондроитинсульфата изменяется при повышении температуры, а также интересным является тот факт, что разрывается га-

лактозаминная связь. Этот эффект наблюдается уже при сравнительно невысоких температурах (до 80° С), в результате чего промытые образцы по данным элементного анализа вообще не содержат азота.

Обнаружено, что полимеры не образуют связей с ОН группами ГА.

Во всех композитах присутствуют полосы при частотах 1424 и 873 см⁻¹, отвечающие колебаниям карбонатных групп, а также полосы валентных колебаний воды. Пик 1039 см⁻¹, не образующий ярко выраженного триплета, подтверждает образование карбонатгидроксиапатита.

На основании данных ИК и РФА спектров можно сделать заключение об образовании в этих системах композитов, содержащих карбонатгидроксиапатит переменного состава.

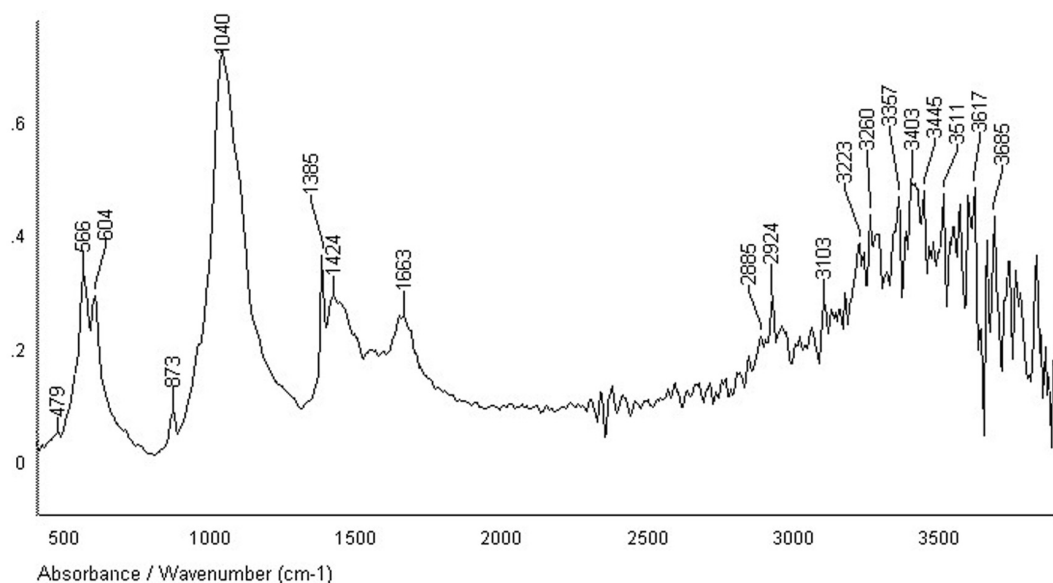


Рис. 5. ИК-спектр композита ГА с желатином ($t = 40^\circ \text{C}$).

Таким образом, все полученные образцы характеризуются наличием только слабых адсорбционных взаимодействий между органической и неорганической составляющей, большую роль играют водородные связи, причем гидроксильная группа ГА не принимает участия в образовании настоящих химических связей с биополимерами и служит, по-видимому, для увеличения степени гидратации. Все функциональные группы органических соединений, наоборот, задействованы в образовании слабых связей с ГА, причем частота колебаний соответствующих групп изменяется не только при образовании композита, но и при изменении температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Путляев В.И.* // Соровский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 1. С.44.

2. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.

3. *Quyен Q.Hoang, Frank Sicheri, Andrew J.Howard, Daniel S.C.Yang.* // Nature. 2003. V. 425. P. 977.

4. Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine / edited by B.D.Ratner. USA: Academic Press, 1996. P. 82.

5. *Hans Ed., Sheel J., Tsuguo Fukuda.* Crystal Growth Technology. 2003. P. 525.

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

7. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазный анализ. М.: МГУ, 1976. 232 с.

8. *Суворова Е.И., Буффа Ф.А.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 796.

9. *Родичева Г.В., Орловский В.П., Баринов С.М.* // ЖНХ. 2001. Т. 46. № 11. С. 1798.

10. *Наканиси К.* ИК-спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216с.

Пономарева Наталия Ивановна — зав.кафедрой неорганической и физической химии Воронежской государственной медицинской академии им. Н. Н. Бурденко; тел.: (4732) 437-688; e-mail: n_ponomareva@vsma.ac.ru

Ponomareva N.I. — head of chair of inorganic and physical chemistry, Voronezh State Medical Academy after N. N. Burdenko; tel.: (4732) 437-688; e-mail: n_ponomareva@vsma.ac.ru

Попрыгина Татьяна Дмитриевна — ассистент кафедры неорганической и физической химии Воронежской государственной медицинской академии им. Н. Н. Бурденко; тел.: (4732) 437-688; e-mail: tanechkavma@rambler.ru

Poprygina T.D. — the assistant of chair of inorganic and physical chemistry, Voronezh State Medical Academy after N. N. Burdenko; tel.: (4732) 437-688; e-mail: tanechkavma@rambler.ru

Карпов Сергей Иванович — доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-828; e-mail: sergk@chem.vsu.ru

Karpov S.I. — assistant professor of chair of analytical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-828; e-mail: sergk@chem.vsu.ru

Лесовой Михаил Васильевич — директор ЦКПНО Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-244

Lesovoy M.V. — director of scientific center, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-244

Агапов Борис Львович — доцент кафедры физики Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-244

Agapov B.L. — assistant professor of chair of physics, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-244

ОБ АНАЛОГИИ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИКОЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ЭЛЕКТРОСТАТИКОЙ

© 2009 С. Ш. Рехвиашвили

Кабардино-Балкарский государственный университет, ул. Чернышевского 173, 360004 Нальчик

Поступила в редакцию: 01.07.2009 г.

Аннотация. Найдена аналогия между уравнениями термодинамики поверхностей раздела фаз и классической электростатики. Вводится понятие вектора натяжения, который направлен от поверхности раздела фаз в более плотную фазу и применяется теорема Остроградского-Гаусса. Показано, что ряд важных задач термодинамики поверхностей соответствует задачам электростатики, если принять следующую аналогию между физическими величинами: избыточное давление — объемная плотность заряда; вектор натяжения — напряженность электрического поля; сила поверхностного натяжения — электрический потенциал. В рамках подхода проанализированы случаи плоской, сферической и цилиндрической поверхностей раздела фаз.

Ключевые слова: физическая аналогия, термодинамика, электростатика, поверхностное натяжение, межфазные границы, теорема Остроградского-Гаусса.

ВВЕДЕНИЕ

Аналогия — один из способов научного познания, который широко применяется в различных областях физики. В основе аналогии лежит сравнение. Если обнаруживается, что два или более объектов имеют сходные признаки, то делается вывод и о сходстве некоторых других признаков. Хорошо известны электроакустические и электро-механические аналогии в законах движения механических колебательных систем и электрических контуров. Они, в частности, дают возможность применения методов расчета и анализа электрических колебательных систем при рассмотрении свойств механических и акустических систем, что базируется на сходстве дифференциальных уравнений, описывающих эти системы. Из сопоставления сходных уравнений составляется таблица соответствия электрических, механических и акустических величин. Аналогии, кроме того, имеют большое фундаментальное значение, так как подчеркивают единство физических законов. На практике аналогии особенно полезны при исследовании свойств сложных физических систем методами моделирования и макетирования.

В настоящей статье предлагается новый метод расчета термодинамических свойств поверхностей, основанный на найденной аналогии между термодинамикой поверхностей и классической электростатикой. При этом на центральном месте оказы-

вается понятие вектора натяжения, направленного в сторону более плотной фазы. Следует подчеркнуть, что данное понятие в представленном виде применимо только по отношению к разделяющей поверхности нулевой толщины и не учитывает возможный трехмерный аспект поверхностного натяжения. Вместе с тем, предлагаемый метод позволяет естественным путем свести расчет термодинамических свойств поверхностей к различным задачам электростатики, которые в настоящее время очень хорошо проработаны [1, 2].

ТЕОРИЯ

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух объемных фаз (α) и (β), а также поверхности раздела между ними. Для определенности будем считать, что фаза (α) является более плотной, чем фаза (β). При постоянной температуре и постоянном числе частиц изменение свободной энергии системы будет

$$dF = -p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} - p^{(\beta)} dV^{(\beta)} + \sigma d\omega, \quad (1)$$

где $V^{(\alpha, \beta)}$ — объемы фаз, $p^{(\alpha, \beta)}$ — давления в фазах, σ — поверхностное натяжение, ω — площадь поверхности раздела фаз. В равновесии $dF = 0$, поэтому из (1) получаем

$$p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + p^{(\beta)} dV^{(\beta)} = \sigma d\omega. \quad (2)$$

Так как $V^{(\alpha)} + V^{(\beta)} = V = \text{const}$ (V — полный объем системы), то из (2) находим

$$(p^{(\alpha)} - p^{(\beta)})dV^{(\alpha)} = \sigma d\omega. \quad (3)$$

Выражение (3) представляет собой условие механического равновесия: избыточная энергия, обусловленная разницей давлений в сосуществующих фазах, целиком компенсируется наличием поверхности раздела между этими фазами.

Асимметрия сил взаимодействия атомов или молекул вблизи поверхности раздела фаз приводит к появлению тангенциальных и нормальных составляющих этих сил. Под действием нормально направленной к поверхности раздела силы частицы втягиваются в объем более плотной фазы (α). В результате возрастает тангенциальная составляющая силы между оставшимися на поверхности частицами, которая стремится уменьшить площадь поверхности раздела фаз и обуславливает поверхностное натяжение σ . В состоянии механического равновесия все силы уравнивают друг друга. Исходя из сказанного, введем произвольный вектор натяжения \mathbf{s} (рис. 1), который направлен от точки А, расположенной на поверхности раздела фаз, внутрь фазы (α) и удовлетворяет соотношению:

$$\sigma = -(\mathbf{n}, \mathbf{s}), \quad (4)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор нормали поверхности в точке А. В силу того, что σ всегда является положительной величиной, знак «минус» в (4) означает, что векторы \mathbf{s} и \mathbf{n} направлены в разные стороны от поверхности раздела. Если угол между векторами \mathbf{s} и \mathbf{n} равен π , то из (4) имеем $\sigma = |\mathbf{s}|$.

Дальнейшая задача заключается в нахождении неизвестного вспомогательного вектора \mathbf{s} . Из геометрических соображений ясно, что существует бесконечное число векторов \mathbf{s} , которые бы могли удовлетворять соотношению (4). Из всех этих векторов, однако, нами должен быть выбран именно тот, который бы удовлетворял уравнению (3). При

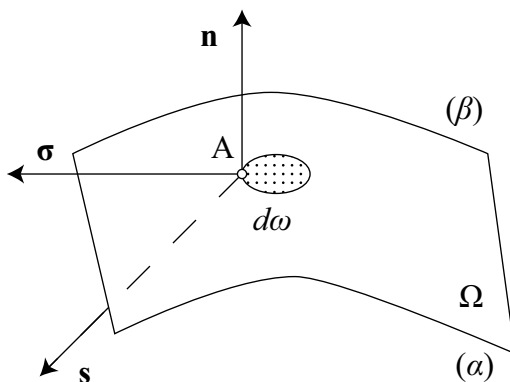


Рис. 1. Направления векторов натяжения и нормали относительно поверхности раздела фаз.

таком выборе \mathbf{s} выражение (4), очевидно, никак не меняет определение поверхностного натяжения, как силы, приходящейся на единицу длины. Уравнение (3) с учетом (4) переписывается в следующем виде

$$p dV^{(\alpha)} = -(\mathbf{n}, \mathbf{s}) d\omega, \quad (5)$$

где $p = p^{(\alpha)} - p^{(\beta)}$ — избыточное давление. Из (5) имеем

$$\iiint_{V^{(\alpha)}} p dV^{(\alpha)} = -\iint_{\Omega} (\mathbf{n}, \mathbf{s}) d\omega, \quad (6)$$

где Ω — полная площадь поверхности раздела фаз. Применяя к (6) теорему Остроградского-Гаусса, получим

$$\text{div } \mathbf{s} = -p. \quad (7)$$

Пусть найдется скалярная функция f (ниже эту функцию мы будем называть просто силой), удовлетворяющая условию

$$\mathbf{s} = -\text{grad } f. \quad (8)$$

Тогда после подстановки (8) в (7) приходим к уравнению Пуассона:

$$\Delta f = p. \quad (9)$$

Частное решение уравнения (9) в декартовом пространстве, как хорошо известно, представимо в виде

$$f = -\frac{1}{4\pi} \iiint_{V^{(\alpha)}} \frac{p(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (10)$$

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2},$$

где $d^3\mathbf{r}'$ — элемент объема внутри фазы (α), x и y — горизонтальные координаты, z — вертикальная координата. Решение (10) определяет скалярную силу f в точке с координатами x, y, z в упругом поле фазы (α), создаваемом избыточным давлением p . Знак перед интегралом в (10) определяется соотношением давлений $p^{(\alpha)}$ и $p^{(\beta)}$. В частности, для капли в паре имеем знак «минус», а для пузырька в жидкости имеем знак «плюс».

Расчет поверхностного натяжения в рамках рассмотренного выше метода заключается в следующем. По заранее известному пространственному распределению избыточного давления $p(\mathbf{r})$ в фазах с помощью формулы (10) находится сила f . Далее с помощью формулы (8) определяется вектор \mathbf{s} . Затем в нужной точке, лежащей на поверхности раздела фаз, строится единичная нормаль \mathbf{n} , которая направлена в сторону фазы (β). После этого в данной точке по формуле скалярного произведения (4) вычисляется поверхностное натяжение.

Выражения, похожие на (7) — (10), возникают в электростатике. По аналогии с теоремой Остроградского-Гаусса в электростатике, в нашем случае можно заключить, что поток вектора \mathbf{s} через замкнутую поверхность обусловлен избыточной энергией, связанной с разницей давлений в фазах (α) и (β). Поле вектора \mathbf{s} является потенциальным, что легко понять из мысленного опыта об обратимом изменении площади поверхности раздела фаз при постоянной свободной энергии и неизменном объеме всей системы. В данном случае силы (например, механические силы), требуемые для малого смещения и возврата системы в исходное термодинамическое состояние, будут равны по модулю и противоположны по знаку. Из этого следует более общее утверждение — сила поверхностного натяжения вдоль любого замкнутого контура L равна нулю

$$\oint_L \sigma dl = -\oint_L (\mathbf{n}, \mathbf{s}) dl = 0 \text{ или } \text{rot } \mathbf{s} = 0, \quad (11)$$

то есть поле вектора \mathbf{s} является безвихревым. Условия (11) можно также рассматривать как условия механического равновесия двухфазной системы.

Весьма интересным оказывается аналог теоремы Ирншоу. В нашем случае эту теорему можно сформулировать как невозможность существования механического равновесия в золях, эмульсиях и пенах только лишь за счет действия сил поверхностного натяжения. На практике временная устойчивость в таких системах обеспечивается добавлением поверхностно-активных веществ, уменьшающих поверхностное натяжение и предотвращающих процесс коалесценции [3]. Действительно, система находится в положении устойчивого равновесия, если при любом малом изменении ее состояния появляется сила, направленная к положению равновесия. Пусть Ω' — замкнутая поверхность, охватывающей столь малую область изменения избыточного давления, что все остальные части системы остаются вне этой области. Тогда в случае устойчивого равновесия возвращающая сила образовала бы тупой угол с внешней нормалью к поверхности

Ω' , так что $\iiint_{V'} p dV > 0$, где V' — объем внутренней части области. Это в свою очередь противоречит теореме Остроградского-Гаусса. Замкнутая поверхность Ω' не охватывает области, в которых действуют силы поверхностного натяжения и поток вектора \mathbf{s} через такую поверхность должен быть равен нулю, то есть $\iint_{\Omega'} (\mathbf{n}, \mathbf{s}) d\omega = 0$.

Распределение сил f обладает следующим примечательным свойством: функция может f достигать максимального или минимального значения только на границах области поля вектора \mathbf{s} . В свою очередь это означает, что механическая устойчивость системы будет сразу нарушена, если по какой-либо причине изменится равновесное избыточное давление. Если сила f вдоль некоторого направления остается неизменной, то поле вектора \mathbf{s} не имеет составляющей вдоль этого направления. По этой причине эквисиловая поверхность, определяемая уравнением $f = \text{const}$, будет всегда ортогональна к направлению действия поверхностного натяжения. Так, например, для капли, находящейся в равновесии с паром, эквисиловой поверхностью является сфера, а поверхностное натяжение действует в тангенциальном направлении поперек единицы длины каждой линии, расположенной на этой сфере.

Ниже в таблице приводится соответствие между электрическими и использованными нами термодинамическими величинами.

Термодинамическая переменная	Электрическая переменная
Избыточное давление, Дж/м ³	Объемная плотность заряда, Кл/м ³
Вектор натяжения, Н/м	Напряженность электрического поля, В/м
Сила, Н	Электрический потенциал, В

Для демонстрации аналитических возможностей предлагаемого метода мы проанализируем в его рамках некоторые практически важные для термодинамики поверхностей случаи.

1. Плоская поверхность. В данном случае избыточное давление равно нулю и условие механического равновесия совпадает с таковым без учета поверхностных явлений: $p^{(\alpha)} = p^{(\beta)}$. Сила f вдоль плоской поверхности раздела фаз остается постоянной, поэтому вектор \mathbf{s} имеет только одну вертикальную компоненту. Уравнение (9) принимает вид

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 0. \quad (12)$$

Интегрируя (12), получаем

$$s_z = \frac{\partial f}{\partial z} = \text{const}. \quad (13)$$

Физический смысл (13) очень прост. Если граница раздела между фазами является плоской, то механическое равновесие достигается, лишь при постоянном значении поверхностного натяжения $\sigma = s_z$.

2. Сферическая поверхность. Вследствие сферической симметрии, сила f будет постоянна при любых значениях угловых переменных, а вектор \mathbf{s} имеет только радиальную составляющую. Уравнение (9) в сферической системе координат без угловых переменных записывается в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) = p, \quad (14)$$

где r — радиус сферы. Решение уравнения (14) имеет вид

$$f = \frac{1}{r} \int_0^r (r - r') p(r') r' dr'. \quad (15)$$

Из (15) с учетом (8) находим

$$s_r = \frac{\partial f}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \int_0^r p(r') r'^2 dr'. \quad (16)$$

Дифференцируя (16) по r , получаем выражение

$$p = \frac{2s_r}{r} + \frac{\partial s_r}{\partial r}. \quad (17)$$

Поскольку компоненты вектора \mathbf{s} , соответствующие угловым переменным, равны нулю, то из (4) получаем $\sigma = s_r$. Выражение (17) известно из литературы [4, 5] и учитывает размерную зависимость поверхностного натяжения идеальной сферы.

3. Цилиндрическая поверхность. Для бесконечного цилиндра сила f будет постоянной на всей его поверхности, а вектор \mathbf{s} , как и в предыдущем случае, имеет только радиальную составляющую. Уравнение (9) в цилиндрической системе координат без угловой и осевой переменных записывается в виде

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) = p. \quad (18)$$

где r — радиус цилиндра. Решение уравнения (18) имеет вид

$$f = \int_0^r \ln \left(\frac{r}{r'} \right) p(r') r' dr'. \quad (19)$$

Из (19) с учетом (8) находим

$$s_r = \frac{\partial f}{\partial r} = \frac{1}{r} \int_0^r p(r') r' dr'. \quad (20)$$

Дифференцируя (20) по r , получаем выражение

$$p = \frac{s_r}{r} + \frac{\partial s_r}{\partial r}. \quad (21)$$

Поскольку компоненты вектора \mathbf{s} , соответствующие угловой и осевой переменным, равны нулю, то из (4) получаем $\sigma = s_r$. Выражение (21) учитывает размерную зависимость поверхностного натяжения идеального длинного цилиндра.

Выражения (17) и (21) можно отнести к эквивалентной разделяющей поверхности. В термодинамике слагаемые $\partial s_r / \partial r$ обращаются в нуль посредством специального выбора положения разделяющей поверхности. Такая разделяющая поверхность называется поверхностью натяжения [4, 5]. В целом, проведенные расчеты носят достаточно универсальный характер, так как справедливы для произвольной разделяющей поверхности. Это и вполне естественно, так как условие механического равновесия (3) изначально не накладывает ограничений на выбор разделяющей поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка новых теоретических методов анализа поверхностных свойств термодинамических систем является актуальной задачей. В настоящее время уже существует значительное число таких методов: метод Гиббса; метод слоя конечной толщины; квазитермодинамика; теория неоднородной среды Ван-дер-Ваальса и Кана-Хиллиарда; различные статистические методы; приближение среднего поля; методы молекулярной динамики и Монте-Карло; решеточные модели. Рассмотренный в настоящей статье круг вопросов полностью согласуется со сложившимися представлениями физики поверхностей раздела фаз, хотя понятие вектора натяжения \mathbf{s} и не является таким общим, как, например, понятие тензора избыточных поверхностных напряжений. Правомерно утверждать, что внешнее поле (например, поле сил тяжести) может быть включено в избыточное давление p , а затем с учетом геометрии системы на основе уравнений (4), (8) и (9) может быть найдено и поверхностное натяжение. Уравнения (4), (8) и (9) остаются справедливыми и при наличии размерной зависимости поверхностного натяжения, что важно для многочисленных теоретических приложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
2. Батыгин В.В., Топтыгин И.Н. Сборник задач по электродинамике. М.: Наука, 1970.

3. *Adamson A.W., Gast A.P.* Physical chemistry of surface. Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 1997.

4. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Издательство иностранной литературы, 1963.

5. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.

Рехвиашвили Серго Шотович — доцент кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники Кабардино-Балкарского государственного университета; тел.: (866) 2427104; e-mail: rsergo@mail.ru

Rekhviashvili Sergo Sh. — senior lecturer of Faculty of Microelectronics and Computer Technologies of Kabardino-Balkarian State University; tel.: (866) 2427104; e-mail: rsergo@mail.ru

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПРЕССОВАННОМ МИКРОГРАФИТЕ В ВОДНЫХ КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2009 Л. Е. Цыганкова¹, Е. В. Алексашина², И. Е. Гладышева¹, В. И. Вигдорович²

¹ Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392000 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 15.05.2005 г.

Аннотация. Исследована кинетика катодного процесса на прессованных микрографитовых электродах в водных кислых хлоридных растворах с постоянной ионной силой. При циклировании внешней поляризации от бестокового потенциала ($E_{\text{бест}}$) в катодную область и назад к положительным E , в интервале 0,4 ÷ -0,3 В наблюдается петля гистерезиса (ПГ), величина которой определяется номером цикла и продолжительностью выдержки при $E_{\text{бест}}$ между циклами. Положение тафелевского участка, обусловленного протеканием реакции выделения водорода на микрографите, не определяется наличием и величиной ПГ. Определены кинетические параметры РВВ на микрографите в водных средах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М NaCl: $dE/d\lg i_k$, $d\lg i_k/d\lg C_{\text{H}^+}$, $dE/d\lg C_{\text{H}^+}$.

Ключевые слова: прессованный микрографит, кислый раствор, вода, хлориды, поляризация, катодная, анодная, выделение водорода, кинетические параметры.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами рассмотрено электрохимическое поведение пирографита в водных кислых хлоридных растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М NaCl. Постоянство ионной силы растворов с различной кислотностью позволило пренебречь, в первом приближении, изменением активности ионов хлора (по-видимому, поверхностно-активных по отношению к графиту) и считать активность сольватированных протонов H_3O^+ пропорциональной концентрации HCl, как сильной кислоты. Проведение эксперимента и интерпретация результатов были усложнены существенно положительной величиной исходного потенциала пирографита после погружения его в рабочий раствор в связи с наличием на его поверхности функциональных групп, содержащих гетероатомы водорода и кислорода (-COOH, -CHO, -OH и др.), которые предварительно необходимо восстановить. Это приводит к большой петле гистерезиса при катодной и последующей анодной поляризации в первом цикле поляризации (без извлечения электрода из раствора). Предположение наличия функциональных поверхностных групп базируется на следующем. При интерпретации посредством поверхностно-функционального подхода [2], на поверхности агрегатов технического углерода (ТУ) находятся

функциональные группы (ФГ) классических классов органических соединений, в составе которых присутствуют гетероатомы, прежде всего, кислорода и водорода. По [9], наиболее вероятны фенольная, ангидридная, карбоксильная и хинонная ФГ. В меньшей мере ими могут быть гидропероксидная и гетероциклическая. Вместе с тем, наблюдается несоответствие химических свойств ФГ на поверхности ТУ и в соответствующих индивидуальных органических соединениях.

В связи с этим сформулирован иной объемно-химический подход к описанию природы ТУ [2], предполагающий, что свойства ТУ определяются распределением гетероатомов (O, H, S) по объему его агрегатов. Обычно ТУ содержит следующие массовые % гетероатомов: Н — 0,2...0,5; О — 0,2...1,3 [3]. Кислород находится преимущественно в поверхностном слое. С ростом дисперсности растет содержание кислорода, включенного в состав карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп. Водород связан преимущественно непосредственно с краевыми углеродными атомами. Дополнительно отмечается наличие на частицах ТУ большого количества поверхностных дефектов с различной энергетической активностью.

В порядке проведения перспективных исследований авторами настоящей работы предпринято

изучение электрохимического поведения прессованного микрографита, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Это стимулируется важностью выяснения эффективного использования таких композиций как аккумуляторов водорода, т.к. МУНТ идеально подходят для этой цели. Дело в том, что электрохимический водород может адсорбироваться на внешних и внутренних поверхностях и абсорбироваться во внутритрубном пространстве. Но МУНТ без связующего не поддаются прессованию, видимо, в силу очень высокого модуля упругости. Композиты же микрографита с МУНТ хорошо прессуются, а электрохимический водород в силу развиваемого в процессе разряда сольватированных протонов высокого давления должен самопроизвольно их насыщать. На первом этапе работы исследуется кинетика реакции разряда ионов водорода (РВВ) на прессованных немодифицированных микрографитовых электродах. Целью настоящей работы является изложение результатов первого этапа исследований.

По отношению к РВВ углеродные материалы характеризуются относительно низкой каталитической активностью [4]. Вместе с тем, с переходом от базисной плоскости пирографита к боковой грани ток обмена возрастает на порядок (до $2,5 \cdot 10^{-4}$ А/м²). Тафелевский наклон в водных растворах кислых и щелочных электролитов близок к $2 \cdot 2,3 RT/F$, заполнение поверхности водородом мало, замедленной в РВВ является разряд ионов H_3O^+ . Однако, можно было ожидать существенных изменений кинетики процесса в силу высокоразвитой поверхности прессованных электродов. Недавно опубликован очень обстоятельный обзор по электрохимии наноуглеродных материалов [5], но в нем рассматриваемые в настоящей статье вопросы практически не затрагиваются.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Прессованные микрографитовые электроды (диаметром 1 см) изготавливались прессованием в специально изготовленной пресс-форме при давлении $6 \cdot 10^3$ кг/см². Их вставляли в оправку из эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином. Использован микрографит следующего фракционного состава: > 0,088 мм — 0,9 масс. %; 0,080—0,070 мм — 7 масс. %; 0,070—0,056 мм — 70,9 масс. %; 0,056—0,4 — 15,7 масс.%; < 0,04 — 5,5 масс. %.

Исследования проводились при комнатной температуре. Использовалась трехэлектродная

ячейка из стекла «Пирекс» с разделенными шлифом анодным и катодным пространствами. Водный раствор с составом электролита $xM HCl + (1 - x) M NaCl$ получали насыщением дистиллированной воды сухим хлористым водородом с последующей оценкой концентрации ионов H^+ титрованием щелочью, корректировкой до заданной C_{H^+} и последующим введением сухого хлористого лития до постоянной ионной силы, равной 1. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода, потенциостат П5827М (потенциостатическая поляризация на прямом (катодная) и обратном ходе с шагом 0,02В) и приведены по стандартной водородной шкале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как и следовало ожидать, бестоковый потенциал прессованного графитового электрода после выдержки его в течение одного часа при потенциале $-0,7$ В сравнительно быстро сдвигается в положительную сторону (рис. 1). На кривых в координатах потенциал, время можно выделить два участка: АБ, на котором изменение потенциала во времени протекает со значительной скоростью и продолжительность которого, практически, не связана с концентрацией ионов водорода при ее изменении почти в 20 раз. И участок БВ, на котором величина dE/dt существенно понижена и на котором достигается ее значение близкое или равное нулю. Со снижением кислотности среды устанавливаемый стационарный потенциал прессованного микрографита проявляет общую тенденцию сдвигаться в отрицательную сторону. Однако $E_{стак}$ не-

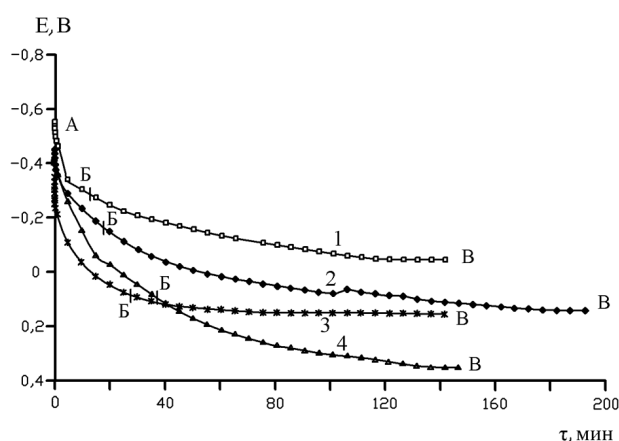


Рис. 1. Изменение бестокового потенциала на микрографите после прекращения его катодной поляризации в течение 1 ч при $E = -0,7$ В при комнатной температуре в водородной атмосфере. C_{HCl} , моль/л: 1 — 0,05; 2 — 0,10; 3 — 0,50; 4 — 0,99.

постоянно. В ряде случаев его величина весьма положительна (рис. 2).

При катодной поляризации погруженного в рабочий раствор прессованного микрографитового электрода при сравнительно небольших катодных токах достигается $i_{\text{пред}}$, который переходит в тафелевский участок, связанный с протеканием реакции выделения водорода (участок АБ, рис. 2). При обратном ходе предельный ток в большинстве случаев не наблюдается (кривая 1, рис. 2), что приводит к широкой петле гистерезиса. Если выдерживать электрод не извлекая из раствора небольшой промежуток времени (10—15 минут), то начальная катодная поляризация начинается от более отрицательного потенциала (кривая 2, рис. 2), но вновь наблюдается предельный катодный ток, как правило, меньшей величины, чем в 1-ом цикле поляри-

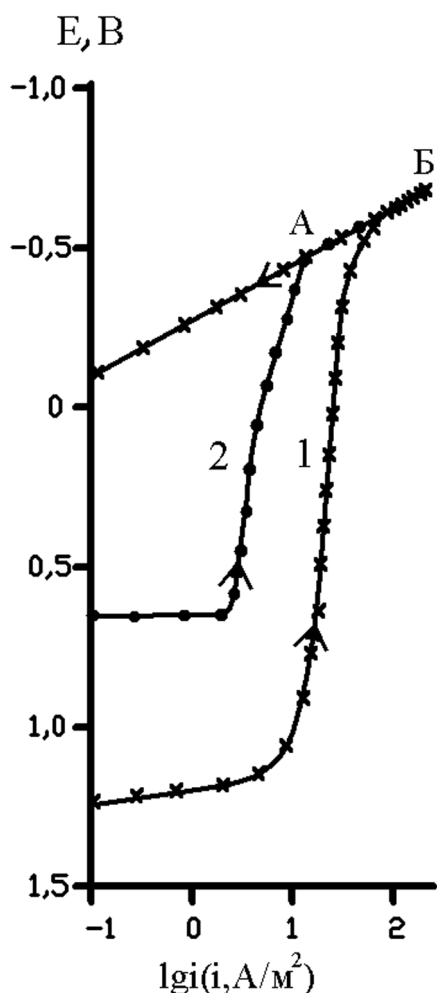


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые прессованного микрографита в растворе с составом электролита 0,99 М HCl + 0,01 М NaCl. Комнатная температура, водородная атмосфера. 1 — первый цикл поляризации; 2 — второй цикл поляризации. Стрелкой показано направление поляризации.

зации, который переходит в тот же или близкий по потенциалу тафелевский участок (кривые 1 и 2, рис. 2). Уменьшается и размер петли гистерезиса. Если уменьшать время выдержки электрода при бестоковом потенциале, достигаемом при обратном ходе в анодную область ($\tau_{\text{выд}}$), то сокращается и петля гистерезиса, которая в пределе при $\tau_{\text{выд}} \rightarrow 0$ практически исчезает. Это позволяет предполагать, что в процессе катодной поляризации происходит восстановление поверхностных функциональных групп, содержащих гетероатомы. Причем скорость их катодного восстановления существенно превышает таковую их диффузии к поверхности, что и обуславливает отрицательное значение потенциала первое время после выключения внешнего катодного тока. Но в этом случае скорость катодного восстановления фрагментов, содержащих гетероатомы, становится равной нулю, а диффузии их к поверхности, выраженной в электрических единицах $i_{\text{диф}} > 0$ и бестоковый потенциал возрастает. Этот процесс продолжается до тех пор пока не будут заняты такими фрагментами все активные центры. Если следовать подобной интерпретации, то нужно принять, что указанные фрагментарные образования или функциональные группы не прочно связаны с отдельными углеродными атомами, как это имеет место в классических органических соединениях. Они способны к поверхностной диффузии и выходят на рабочую поверхность электродов из объема твердой фазы в силу наличия градиента концентрации. Не исключено, что они могут самопроизвольно образовывать полислоистое покрытие, наноразмерное по толщине. Тогда, рост толщины слоя ведет к сдвигу потенциала прессованного микрографита в положительную сторону, что и обуславливает разброс величины стационарного потенциала. Очевидно, природа такого процесса связана с предьсторией электрода, кислотностью среды и рядом других факторов, действие которых еще предстоит выяснить. Пока же можно утверждать, что независимо от моно- или полислоистости наноразмерной по толщине поверхностной пленки фрагментов, содержащих гетероатомы, они достаточно быстро катодно восстанавливаются в кислых хлоридных средах и практически не влияют на расположение (по области потенциалов) тафелевского участка, однако, определяют его протяженность.

Интересно было сопоставить поведение товарного пирографита и прессованного в исследуемых условиях. Наблюдаемая картина в том и в другом случае качественно остается практически тождественной (рис. 3). Это позволяет утверждать, что

фрагменты содержащие гетероатомы кислорода и водорода находятся в углеродных твердофазных образованиях независимо от их предыстории. Если это так, то не исключено, что и кинетика РВВ на таких катодах будет различаться незначительно. Но согласно полученным нами экспериментальным данным после прохождения тафелевского участка (по мере сдвига потенциала в катодную область) поведение электродов из пиро- и прессованного микрографита несколько различается. Это, вероятно, обусловлено различием в предельных токах второй катодной волны и потенциалами начала протекания новой катодной реакции (скорее всего разряда воды).

Скорость катодного выделения водорода, протекающего на тафелевском участке подчиняется закономерностям электрохимической кинетики, согласно требованиям которой $d \lg i_k / d \lg C_{H^+} > 0$ (рис. 4). В данном случае на прессованном микрографите эта величина равна $0,70 \pm 0,05$ В (рис. 5).

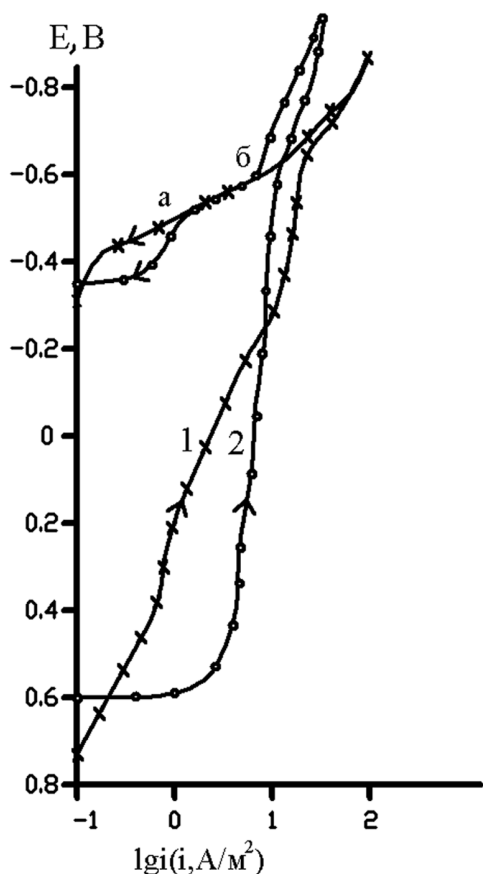


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые товарного пирографита (1) прессованного микрографита (2) в растворе с составом электролита 0,05M HCl + 0,95 M NaCl (первый цикл поляризации). Комнатная температура, водородная атмосфера. Стрелкой показано направление поляризации.

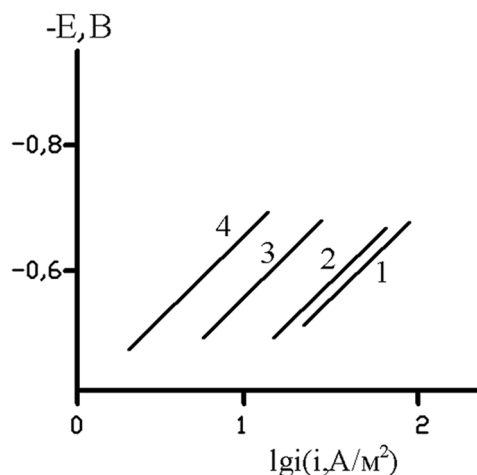


Рис. 4. Влияние концентрации ионов водорода на скорость реакции выделения водорода на тафелевском участке на прессованном микрографитовом электроде в растворах с составом электролита x M HCl + $(1-x)$ M NaCl. C_{HCl} , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,50; 3 — 0,10; 4 — 0,05. Комнатная температура, водородная атмосфера.

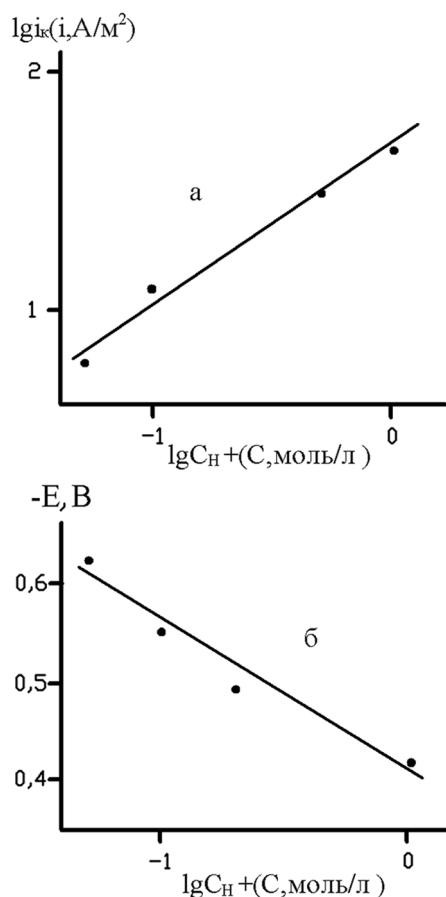
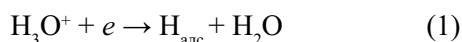


Рис. 5. Влияние концентрации ионов водорода на скорость катодной реакции при $E = -0,6$ В (а) и потенциале микрографита при $i_{кат} = 1$ A/m² (б) в растворах с составом электролита x M HCl + $(1-x)$ M NaCl. Комнатная температура, водородная атмосфера.

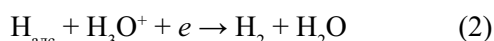
Но существенно повышено значение тафелевского наклона, составляющее 0,260 В, т.е. существенно превышая $2 \cdot 2,3 RT/F$. Причем зависимость в координатах $\lg i_k$, $\lg C_{H^+}$ удовлетворительно передается линейной зависимостью (рис. 5). Существенно повышена и величина $dE/d\lg C_{H^+}$, которая составляет 0,15 В. Известно, что реакция выделения водорода представляет собой, по крайней мере, двухстадийный процесс:

реакция разряда



и далее

реакция Гейровского



или Тафеля



Но процессы (1), (2) или (1), (3) требуют значительно более низких величин $dE/d\lg i_k$ и $dE/d\lg C_{H^+}$ [6]. Однако их рост может быть связан с высокой развитостью истинной поверхности, которая в десятки раз превышает видимую. В этих условиях порядок реакции по ионам водорода, вероятно, значительно слабее зависит от этого фактора, так как степень развития поверхности остается постоянной с изменением концентрации ионов водорода. То есть коэффициент пропорциональности зависимости

$$S_{ист} = kS_{видимая}$$

является константой. Если это так, то величина $d\lg i_k/d\lg C_{H^+}$ оказывается промежуточной между требованиями замедленного разряда (реакция 1) и замедленной рекомбинации (реакция 3). Можно полагать, что на поверхности прессованного микрографита имеются центры с различной энергетической активностью. На одних из них реализуется механизм РВВ в виде последовательных стадий (1) и (3) с замедленной реакцией (1), на других замедлена рекомбинация $H_{алс}$. Тогда величина $d\lg i_k/d\lg C_{H^+}$ принимает при постоянном потенциале значения

$$0,5 < d\lg i_k/d\lg C_{H^+} < 1,0,$$

что и наблюдается экспериментально.

ВЫВОДЫ

1. На поверхности пиро- и микропрессованного графита имеются фрагменты, содержащие гетероатомы водорода и кислорода, которые сравнительно быстро восстанавливаются в процессе катодной поляризации. Можно постулировать, что процесс сопровождается диффузионным подводом таких частиц к поверхности из объема твердой фазы, скорость которого в области достаточно высоких катодных потенциалов существенно ниже их восстановления.

2. Следует полагать, что РВВ протекает на изученных углеродных материалах параллельно с замедленным разрядом и замедленной рекомбинацией, что обусловлено наличием поверхностных центров с различной энергетической активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цыганкова Л.Е., Алексашина Е.В., Гладышева И.Е., Вигдорович В.И. Некоторые аспекты электрохимического поведения пирографита // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 3. С. 152—156.
2. Шварцман А.С., Фиалков А.С. О химической природе технического углерода. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. LX. № 7. С. 1559—1563.
3. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль. Изд-во «Александр Рутман», 2002. 512 с.
4. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.
5. Кривенко А.Г., Комарова Н.С. Электрохимия наноструктурированного углерода. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 11. С. 995—1012.
6. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л., Цыганкова Л.Е. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437—1445.

Цыганкова Л.Е. — профессор, заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина; e-mail: vits21@mail.ru

Алексашина Е.В. — аспирант кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova L.E. — 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. — post graduate student of the “Chemistry” department, Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Гладышева И.Е. — студентка химического отделения Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина; e-mail: vits21@mail.ru

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

Gladysheva I.E. — the student of the chemical Department, Tambov State University named after G. R. Derzhavin; e-mail: vits21@mail.ru

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