

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2008 г. В. И. Вигдорович<sup>1</sup>, Н. В. Соцкая<sup>3</sup>, Н. В. Шель<sup>1</sup>, Е. В. Алексашина<sup>1</sup>,  
Л. Е. Цыганкова<sup>2</sup>, О. В. Долгих<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

<sup>2</sup> Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392622 Тамбов, Россия

<sup>3</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 6.02.2008 г.

**Аннотация.** Рассмотрены электрохимические аспекты наноструктурированных материалов, классификация в рамках проявления наноразмерных эффектов, их возможная природа и некоторые перспективные электрохимические технологии с использованием одно- и многослойных углеродных нанотрубок.

**Ключевые слова:** наноматериалы, нанотрубки, электрохимия, двойной электрический слой

### ВВЕДЕНИЕ

Идея получения и особенно использования наноматериалов рассматривается, прежде всего, в связи с созданием новых технологических процессов, принципиально неосуществимых на макро- и микроуровнях. Она в значительной степени, хотя чаще всего и по умолчанию, связывается с приближением к природным технологиям, созданным на принципе естественного отбора за многие миллионы лет. Ни для кого не секрет, что технологические процессы, “разработанные” природой и осуществленные ею в живых организмах, несопоставимо энергетически и кинетически выгоднее, чем созданные человеком за последние несколько тысяч лет. Судите сами, одно из самых выдающихся изобретений человека — колесо, без которого практически невозможно представить нашу сегодняшнюю жизнь, в природе практически не встречается.

Вместе с тем, нужно отчетливо понимать, что в самой идее наноматериаловедения заложено, по крайней мере, два теснейшим образом связанных аспекта, нереализуемых, а потому нецелесообразных, один без другого:

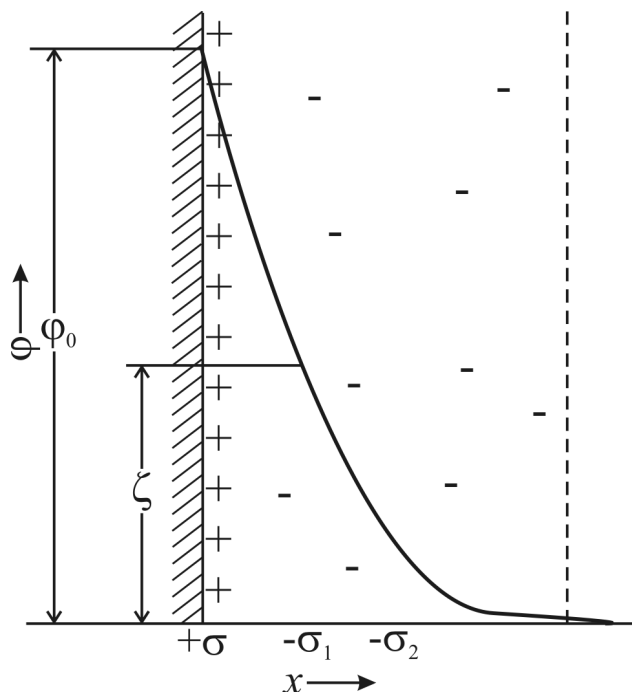
а. Получение наноструктурированных материалов;

б. Их практическое использование.

Первое без второго не имеет смысла, так как тогда сами наноструктуры превращаются в отходы; второе без первого — просто невозможно.

Нужно иметь в виду, что идея получения и применения наноструктурированных объектов давно освоена природой. Причем такие системы, как правило, принципиально отличаются по строению и свойствам как от частиц атомных и молекулярных размеров, так и от микроструктурированных образований. Применительно к объекту разговора электрохимии — это формирование и строение двойного электрического слоя (ДЭС), особенно в его диффузионном варианте (рис. 1), характерном для разбавленных растворов электролитов; возникновение самоорганизующихся полимолекулярных (по толщине) защитных пленок ингибиторов процесса коррозии металлов [1—3].

В [1] обобщены литературные данные по вопросам самоорганизации подобных структур, эффективно ингибирующих коррозию металлов. В частности, хемосорбция алкантиолов подавляет коррозию железа вследствие гидрофобизации поверхности хемосорбированными образованиями. Химическое модифицирование поверхности алюминия и цинка самоорганизующимися слоями алканфосфоновых и алканфосфорных кислот повышает адгезию органических покрытий и также усиливает защиту от коррозии [1]. Таким образом, самоорганизующиеся соединения можно применять для самопроизвольной организации поверхностных слоев на металлических подложках. Примером также служит 1,2,3-бензотриазол образующий на железе в нейтральных (рН = 7,4) и



**Рис. 1.** Схематическое строение двойного электрического слоя.

слабощелочных (рН = 9,1) средах самоорганизующиеся поверхностные пленки с толщиной порядка 0,5 нм [3]. Обычно размеры таких формирований по нормали к поверхности не превышают 2—3 нм (то есть, 10—15 монослоев).

### НАНОСТРУКТУРЫ В ЭЛЕКТРОХИМИИ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Рассмотрим несколько подробнее влияние таких наноструктурированных объектов. Образование ДЭС приводит к принципиальным изменениям механизма, кинетики и возможности электрохимических процессов, то есть реакций, протекающих на межфазной поверхности (преимущественно “жидкость — твердое тело”), особенности которых и определяются наличием и влиянием ДЭС.

Изменения в механизме процессов заключаются, прежде всего, в следующем. Происходит перенос заряда (ионы, электроны) через границу раздела фаз, а сопротивление этого процесса фиксируется экспериментально, например, методами импедансной спектроскопии [4, 5]. Путь электронов в таких процессах многократно превышает размеры атомов и молекул.

Изменения в кинетике выражаются в том, что помимо общехимических факторов (влияние концентрации и природы реагента, температуры и прочее), появляется еще один очень мощный и

совершенно индивидуальный — потенциал электрода. Этот фактор позволяет управлять скоростью процессов переноса заряда в гораздо большей мере, чем все указанные выше. Так, изменение потенциала электрода на 0,5—1,0 В позволяет контролируемо изменять скорости процессов в сотни, тысячи и более раз.

Принципиальное отличие электрохимических процессов от химических, благодаря наличию ДЭС, заключается в том, что этот слой позволяет контролируемо изменять энергию активации процессов, что недопустимо для других систем, неуправляемым этим наноразмерным образованием. Во всем сказанном нет ничего нового, просто раньше не отмечалось как нечто особенное столь разительное влияние наноструктуры в виде ДЭС.

Отметим, что наночастицы часто обладают также способностью к самоорганизации в упорядоченные структуры и в объеме раствора, и на межфазной поверхности. Причем упорядоченные слои наночастиц могут обладать уникальными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами [6]. Есть попытки создания на их основе оптоэлектронных устройств, биосенсоров и носителей памяти нового поколения. Наиболее простые способы формирования упорядоченных наноразмерных структурированных систем, как уже отмечалось, — введение водорастворимых ингибиторов коррозии металлов в агрессивную среду, либо нанесение на подложку капли дисперсии наночастиц, иногда ведет к упорядочиванию их пространственной организации. Следует иметь в виду, что в первом случае наноразмер существует по толщине пленки, площадь же ее поверхности имеет размеры, соответствующие площади подложки. Вторым способом получены гранецентрированные кристаллы на основе наноразмерных частиц селенида кадмия [6].

Широко известны и наноструктурированные частицы как один из объектов изучения коллоидной химии [7]. Размеры коллоидных образований порядка  $10^{-9}$ — $10^{-7}$  м (1—100 нм). Это часто заряженные, сложные по структуре частицы, характеризующиеся рядом свойств, принципиально отличных от таковых для атомов и молекул. Практически уже 100 лет химики умеют создавать подобные системы, целенаправленно разрушать их, увеличивать или уменьшать заряд частиц и перезаряжать эти уникальные образования.

Анализируя наноразмерные эффекты в коллоидной химии, авторы [7] указывают, что в области ультрадисперсных систем (УДС) значительную

роль играют размерные (масштабные) эффекты. Они обусловлены различными причинами. Прежде всего, это зависимость физических и физико-химических свойств от размеров объектов. Некоторые масштабные эффекты обнаруживаются уже при эффективном диаметре частиц  $< 10^4$  нм, но особенно сильно проявляются у УДС. Традиционным для коллоидной химии является влияние кривизны межфазной поверхности “дисперсная фаза/дисперсная среда”. В области УДС и нанобразований частицы могут иметь структуру, отличную от твердой или жидкой фаз, — это кластеры, фракталы.

Примером коллоидно-химического размерного эффекта служит зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от радиуса кривизны межфазной поверхности [7]. Термодинамический анализ функции  $\sigma = f(r_{\text{эф}})$  показывает, что для однокомпонентных систем при сравнительно малой их кривизне справедливо уравнение Толмена:

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + 2d/r},$$

$\sigma_r$  и  $\sigma_0$  — соответственно поверхностное натяжение при радиусе кривизны  $r$  и для плоской поверхности ( $r \rightarrow \infty$ ),  $d$  — толщина поверхностного слоя между поверхностью натяжения и эквимолекулярной поверхностью, на которой удельная адсорбция  $\Gamma_A = 0$  и  $d \approx 1$  нм.

Другой масштабный эффект связан со смачиванием твердых тел. Краевой угол смачивания  $\theta$  определяется уравнением Юнга [7]

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{SL}}{\sigma_L},$$

где  $\sigma_s$ ,  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_L$  — соответственно удельные поверхностные энергии твердого тела на границе с газом, жидкостью и само поверхностное натяжение жидкости. Как видно, линейные размеры объекта в уравнение Юнга не входят. Однако во многих экспериментах наблюдается зависимость  $\sigma_L = f(r)$ , где  $r$  — радиус кривизны капли или пузырька. В этом случае [7]

$$\cos \theta = \cos \theta + \chi/r\sigma,$$

где  $\chi$  — линейное натяжение ( $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-1}$ ), которое представляет собой избыток свободной энергии Гельмгольца на единицу длины контактной линии.

Типичным примером коллоидной системы является кровь, свойства которой благодаря знанию поведения образующих ее коллоидных частиц можно регулируемо изменять, в частности, увеличивать или уменьшать ее способность к свертыва-

нию. Так, введение в нее хлористого кальция снижает абсолютную величину отрицательного заряда коллоидных частиц крови, вследствие чего ее склонность к свертываемости возрастает.

Однако в этом сообщении разговор идет об иных системах. Здесь речь о свойствах наноструктурированных углеродных материалов и других объектов подобного рода, получаемых искусственным путем. Их научная история, как принято считать, насчитывает всего 3—4 десятилетия. О них много говорят и пишут, принимают правительственные постановления, хотя известно о таких системах сравнительно немного [8]. К наноструктурированным объектам относят самоорганизующиеся образования, либо искусственно получаемые с существенной затратой работы, размером от 1,0 до 100 нм. Пределы величин частиц указаны достаточно произвольно и могут быть несколько расширены.

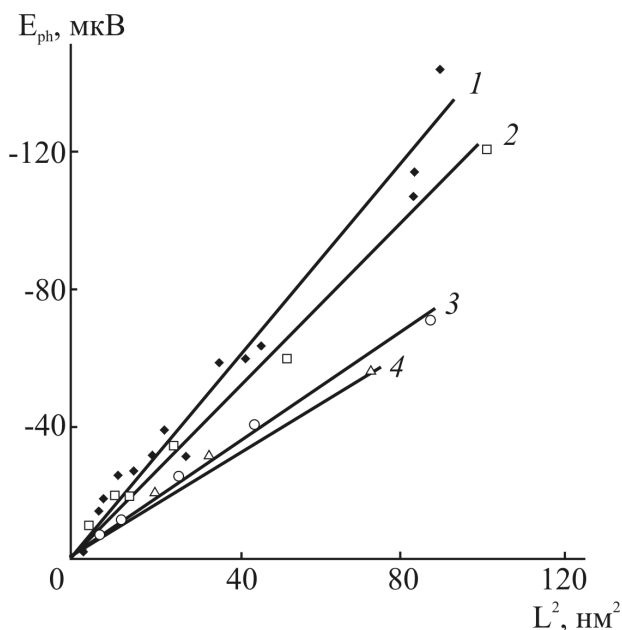
### КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ

Предложим своеобразную классификацию таких объектов. Их можно разделить, по крайней мере, на три типа, критерием которых является не размер, а наличие выраженного наноэффекта. Под ним мы понимаем существенное изменение физических, химических или физико-химических свойств в результате изменения размеров частиц. Роль строения таких частиц и их природы мы в этом сообщении не рассматриваем.

1. Частицы наноразмеров, которые не проявляют наноэффекта. Иначе говоря, переход от нано- к микроразмерам не обуславливает скачкообразного изменения свойств. Приведем примеры таких систем.

а. При анодной поляризации серебра в щелочном растворе на его поверхности формируется полупроводниковая пленка  $\text{Ag}_2\text{O}$  с избытком металла в кристаллической решетке, представляющая нестехиометрический оксид с  $n$  типом проводимости [9]. Толщина формирующейся пленки надежно регулируется рядом факторов. Но, по крайней мере, в пределах толщин от 1 до 100 нм, оксид не обнаруживает наноразмерного эффекта. Так, например, величина фотопотенциала такой пленки линейно зависит от ее толщины (рис. 2), тогда как наноэффект должен проявляться в наличии изломов на зависимостях в координатах  $E_{\text{PH}} — L^2$  ( $L$  — толщина оксида) [9].

Другим примером служит исследованная нами защитная эффективность цинкнаполненных масляных композиций в условиях коррозии углеродис-



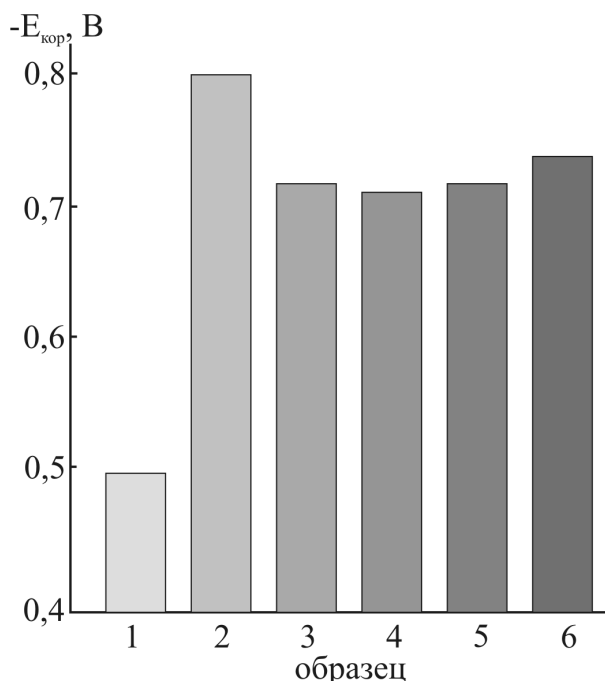
**Рис. 2.** Зависимость фотопотенциала пленки  $Ag_2O$  от толщины оксида, сформированного на поликристаллической (1) и монокристаллической поверхности серебра (2—4). Грань монокристалла: 2 — (100); 3 — (111); 4 — (110) [9].

той стали. Введение цинкового наполнителя в отработанные моторные масла (ММО), содержащие ингибиторы коррозии (заводские присадки, продукты окисления углеводородов, образующиеся в процессе функционального использования) позволяет резко увеличить их защитную эффективность. Причина возрастания защитных свойств — проявление протекторного эффекта цинка в результате его нанесения на поверхность стали в составе защитной масляной композиции. Однако концентрация цинкового наполнителя в товарном промышленном масле И-20А и ММО должна составлять не менее 75 масс. % [10]. Для снижения минимально необходимой концентрации цинкового наполнителя в защитную композицию ввели, исходя из ряда соображений, 4 масс. % микрокристаллического графита. Такой подход позволил снизить максимальную  $C_{Zn}$  до 60 масс. %.

Далее, с целью выяснения возможного наличия и влияния наноразмерного эффекта, микрокристаллический графит заменили многослойными углеродными трубками (МУНТ) (диаметр — до 60 нм). Введение 0,01 масс. % такого наполнителя позволило получить высокое отрицательное значение потенциала коррозии  $E_{кор}$  стали, защищенной подобным материалом (рис. 3).  $\Delta E_{кор}$  системы составлял не более 0,09—0,10 В по отношению ком-

пактному цинку. Таким образом, эффект катодной защиты был налицо. Более того, резко (практически на порядок) снизилась скорость анодного растворения цинка ( $E = const$ ), следовательно, возросла продолжительность его протекторного действия, и уменьшился расход цинка. Повышение  $C_{МУНТ}$  на 1 (0,1 масс. %) и 2 (1,0 масс. %) порядка практически не снизило величины  $E_{кор}$  защищенной стали, следовательно, оптимальной является наименьшая изученная концентрации МУНТ.

Можно было бы говорить, что обнаружен наноразмерный эффект. Но для подобного утверждения необходимо доказать, что введение микрокристаллического графита не окажет подобного же действия. Однако экспериментально это не подтвердилось, так как влияние равных концентраций микроструктурированного графитового наполнителя взамен МУНТ приводит к тем же результатам. Этот пример достаточно поучителен. Для подтверждения именно наноразмерного эффекта материала, с позиций резкого изменения химических или физико-химических свойств необходимо сопоставление действия материалов одной природы,



**Рис. 3.** Потенциалы коррозии стали Ст3, защищенной покрытием на масляной основе (ММО), содержащем наноструктурированный материал: 1 — сталь без покрытия; 2 — компактный цинк; 3 — 50 масс. % цинка; 4 — 50 масс. % цинка + 0,01 % нанографита; 5 — 50 масс. % цинка + 0,1 % нанографита; 6 — 50 масс. % цинка + 1 % нанографита. Рабочая среда — 0,5 М NaCl, pH = 7, комнатная температура, атмосфера — воздух.

но с нано- и микроразмерами. В противном случае ценность наноматериала будет только в снижении его линейного размера, иначе говоря, работает лишь стерический фактор.

Из этих соображений сформулируем второй тип объектов по предлагаемой классификации.

2. Наночастицы, которые проявляют опосредованный наноэффект. К этому типу, в частности, и относится случай, когда использование наночастиц целесообразно исключительно благодаря их малым размерам. Частный случай подобного рода — способность частиц к интеркаляции, когда помещенный в нанобъем посторонний материал позволяет его использование благодаря интересным, но отнюдь не уникальным свойствам, то есть лишь из-за малости размера. Одним из таких примеров является использование, в частности, углеродных нанотрубок в качестве зондов и наконечников атомных силовых микроскопов. Правда, помимо стерического, в этом случае используется и наноразмерный эффект, связанный с резким возрастанием модуля упругости материалов. Комбинация этих двух свойств позволяет создавать на основе УНТ тончайшие зонды и щупы с повышенной разрешающей способностью. Другим примером использования подобного комбинированного (стерический фактор и скачкообразное изменение физических характеристик) эффекта является присоединение к МУНТ функциональных групп, характерных для различных классов химических соединений. Такими функциональными фрагментами являются карбоксильные группы  $-\text{COOH}$ , с которыми при необходимости связывают аминокислоты  $-\text{NH}_2$ . Последние, в силу специфической реакционной способности, выступают в качестве реагентов в различных типах химических реакций. Соединение таких групп в составе МУНТ с консолью атомного силового микроскопа позволяет решить целый комплекс различных задач, в том числе оценить распределение химических элементов по поверхности твердой фазы.

3. Однако первый и второй типы наноструктурированных комплексов не проявляют в истинном виде наноструктурного эффекта. В предлагаемой классификации им обладают представители третьей группы нанообразований. Рассмотрим это на примере активированных процессов, то есть протекающих с заметной величиной энергии активации ( $E_A$ ). Следует полагать, что наноразмерный эффект в истинном виде обусловлен скачкообразным изменением величины  $E_A$  процесса, независимо от того, протекает он в кинетическом, диффу-

зионном или смешанном режимах. Согласно уравнению Аррениуса, зависимость константы скорости процесса от  $E_A$  в изотермических условиях передается выражением:

$$K_t = \rho \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right),$$

где  $\rho$  — предэкспоненциальный множитель, в первом приближении, принимаемый постоянным.  $\rho$ , по ряду данных [11], может меняться в некоторых пределах.  $E_A$  в достаточно узком температурном интервале — const [12]. Примем, что уравнение Аррениуса справедливо в рассматриваемом интервале размеров наночастиц (0,5—100 нм). Отметим, что, однако, пока неясно, является  $\rho$  функцией их размера или нет. Учтем, что нанометр, как и микрометр, — количественная характеристика размера частиц. Но между нано- и субмикросостоянием существует принципиальное различие. Именно нано-, а не субмикросостояние является промежуточным между молекулярным и твердотельным состояниями, в котором проявляются кооперативные эффекты. В этом же может заключаться одна из причин того, что скачкообразное изменение свойств наблюдается нанометровом диапазоне [13].

Суть дела в том, что расстояния, на которых проявляются физические силы, варьируются в диапазоне от 0,5 до 100 нм. Отметим, что различные типы взаимодействия: электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные значимы на различных расстояниях при постоянстве природы вещества. В связи с этим в конкретном веществе они могут проявляться при разных размерах наночастиц. Таким образом, не может быть фундаментального [13] размера наночастиц третьего типа, проявляющих наноразмерный эффект, как для одного того же, так и для разных по природе веществ. Следует иметь также в виду, что нанообъекты — далеко не всегда кристаллические частицы. Они часто являются термодинамически неравновесными системами, а значит, далеко не всегда кристаллическими. Согласно [13], для строительных фрагментов наноматериалов часто характерна существенно дефектная структура, иногда их состояние близко к аморфному. Иначе говоря, в наночастицах дальний порядок может быть сильно нарушен, а наличие кооперативного эффекта определяется ближним порядком [13].

Следует также иметь в виду, что гетерогенные химические процессы протекают, как правило, не на всей поверхности, а на определенных активных центрах [11]. Кроме того, такие поверхностные

центры энергетически неоднородны [14], что доказывается, в частности, зависимостью теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности адсорбатом ( $\theta$ ).  $\Delta H_{\text{адс}}$  может меняться в широких пределах с ростом  $\theta$ . Влияние энергетической активности адсорбционных центров (АЦ) столь велико, что на единой поверхности, но на разных АЦ, могут существенно различаться механизмы ионизации металлов [15] и катодного выделения водорода [16]. Одновременно в таком случае существенно меняется величина перенапряжения водорода, интегральная скорость стадийного процесса и природа лимитирующей стадии [16]. Если на наноразмерных частицах концентрируются преимущественно активные центры с наибольшей энергетической активностью, то протекающие на них или с ними процессы будут существенно ускоряться. Напротив, если на таких объектах концентрируются наименее активные центры, что, в целом, менее вероятно, то будет иметь место ингибирование реакции (в том числе и не желательных). Эффект ускорения должен приводить к тому, что наличие малых концентраций наночастиц, характеризующихся наноразмерным эффектом, в макро- или микроразмерном объекте, должно приводить также к очень большому увеличению скорости процессов. Последнее утверждение базируется на том, что концентрация наиболее энергетических активных центров, как правило, очень мала, но обуславливаемый ими эффект огромен [17, 18].

Дело в том, что в ряде случаев удается введением адсорбата блокировать наиболее активные центры поверхности. А зная концентрацию адсорбата в растворе, которая составляет  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  моль/л, можно качественно оценить долю таких АЦ. Этот вывод важен с практической точки зрения, так как обуславливает возможность модификации много-тоннажных продуктов малыми количествами наноматериалов с приданием им принципиально иных характеристик. Более того, это позволяет и управлять такими характеристиками, меняя объемное или поверхностное содержание наноматериалов, причем как близкой к базовому веществу, так и существенно отличной от него природы.

В [19] наноразмерные эффекты третьего вида разделены на два типа: внутренний и внешний. Внутренний связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах частиц, внешний является размернозависимым ответом на внешнее воздействие.

Рассмотрим некоторые наноразмерные эффекты подобного рода. Одним из перспективных на-

правлений гальванотехники является разработка и получение композиционно-электрохимических покрытий (КЭП). В этом случае в электролит вводятся дисперсные частицы наноразмеров. В результате электролиз ведется из электролитов — суспензий, в которых дисперсная фаза практически не седиментирует. В [20] показано, что из фуллерен-содержащего электролита никелирования состава, г/л:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 220;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 40;  $\text{CH}_3\text{COOR}$  — 30;  $\text{C}_{60}$  — 0,05 (средний размер частиц 24 нм), pH = 5, плотность катодного тока 6—10 А/дм<sup>2</sup>, на катоде из стали 45 образуются более шероховатые осадки с микровыступами. Высказано предположение, что встраивание  $\text{C}_{60}$  должно вести к деформированию кристаллической решетки покрытия. Анализ осадков посредством вторично-ионной масс-спектрографии показал наличие в них углерода и связей С—Н, очевидно за счет гидрирования фуллерена. В присутствии углеродсодержащих частиц коэффициент трения осадков ( $f$ , сухое трение на воздухе) снижается более чем вдвое (табл. 1).

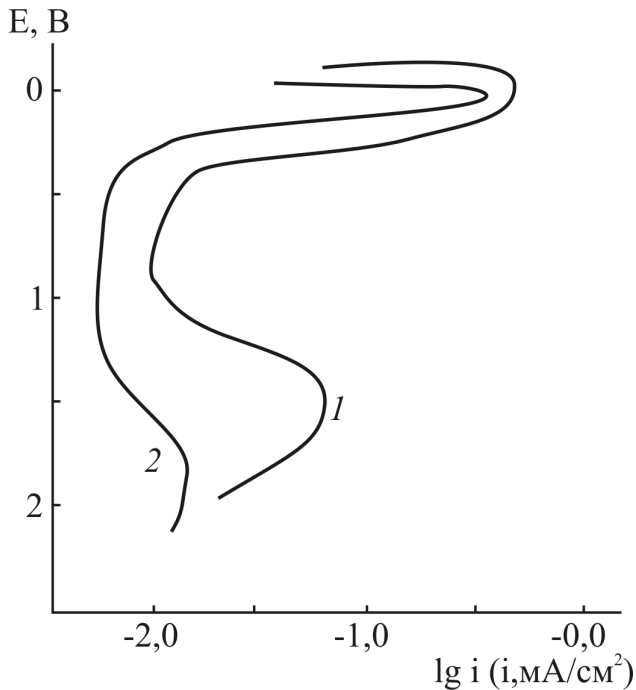
Введение  $\text{C}_{60}$  в индустриальное масло [20] уменьшает  $f$  в 3—4 раза. Авторы интерпретируют эффект следующим образом.  $\text{C}_{60}$  вступает в химическое взаимодействие с углеводородами с образованием полимеров трения. В результате на поверхности формируется трибополимерная пленка, снижающая сопротивление сдвигу. С таким объяснением можно соглашаться или не соглашаться, но эффект налицо.

Одновременно присутствие  $\text{C}_{60}$  или его гидрида в “Ni”-покрытии тормозит скорость его анодного растворения, увеличивает протяженность (по потенциалу) его пассивной области (0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , [20]) (рис. 4).

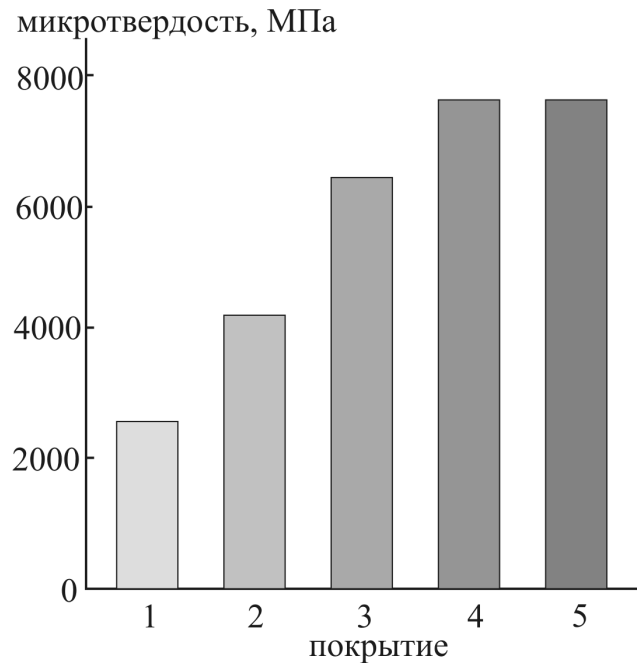
Наличие значительного наноразмерного эффекта обнаружено при формировании никелевых, Ni, Co и Ni, P-покрытий из электролита-суспензии с SiC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с удельной поверхностью 20...40 м<sup>2</sup>/г [21]. Введение нанопорошков позволяет при сохра-

**Таблица 1**  
Влияние  $\text{C}_{60}$  и плотности катодного тока на коэффициент трения осадков [20]

Покрытие	Плотность катодного тока, А/дм <sup>2</sup>				
	6	7	8	9	10
Ni	0,48	0,44	0,43	0,40	0,34
Ni- $\text{C}_{60}$	0,20	0,19	0,17	0,15	0,10



**Рис. 4.** Потенциодинамические поляризационные кривые никеля (1) и КЭП никель-фуллерен  $C_{60}$  (2) в 0,5 М  $H_2SO_4$ . Скорость развертки потенциала 8 мВ/с. Покрытия получены при плотности катодного тока 10 А/дм<sup>2</sup>. Неподвижный катод, атмосфера — воздух [20].



**Рис. 5.** Микротвердость исследованных покрытий: 1 — Ni-станд.; 2 — Ni +  $Al_2O_3$ ; 3 — Ni-Co +  $Al_2O_3$ ; 4 — Ni-P +  $Al_2O_3$ ; 5 — Cr-станд. [21].

нении качества покрытия в 2—4 раза увеличить плотность катодного тока. Резко возрастает микротвердость гальванического осадка (рис. 5). Триботехническая характеристика (коэффициент трения, износ) никельсодержащих покрытий, полученных в электролитах — суспензиях, приближается к хромовым (табл. 2).

Использование дисперсных электролитов существенно увеличивает коррозионную стойкость

осадков. Полученные Ni-содержащие покрытия не уступают, а в ряде случаев и превосходят в этом отношении хромовые, резко уменьшая токсичность электролитов (по сравнению с электролитами хромирования).

В серии наших экспериментов исследована каталитическая активность по отношению к реакции выделения водорода (РВВ) (0,05 М  $H_2SO_4$ ) Ni- и Ni,P- покрытий сформированных из электро-

**Таблица 2**

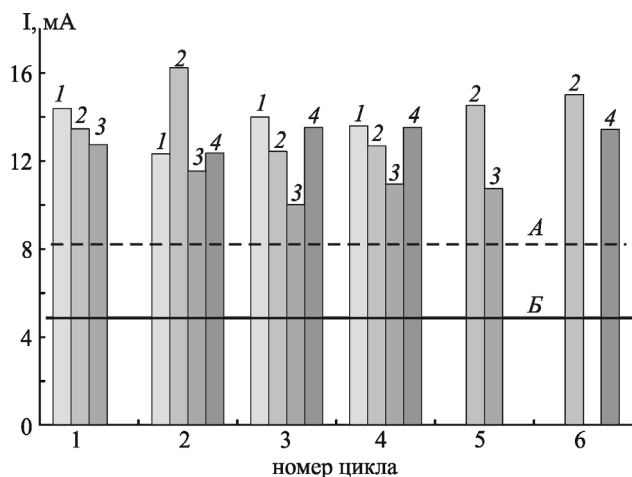
Триботехнические характеристики никельсодержащих покрытий [21]

Пара трения	Износ, мкм		Коэффициент трения
	Исследованное покрытие	Контроль (без нанопорошка)	
Ni + SiC	20	24,5	0,48
Ni-Co + SiC	35	35	0,46
Ni-P + SiC	25	25,5	0,57
Ni-P + $Al_2O_3$	30	43	0,46
Cr-стандарт	30	60	0,50

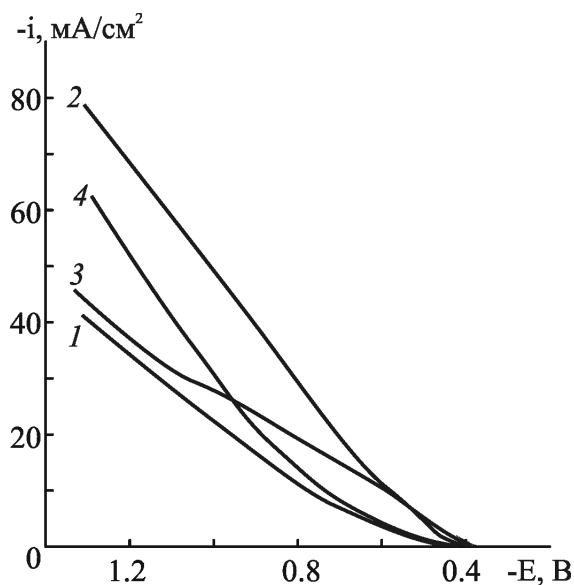
литов, содержащих дисперсию многослойных углеродных наноструктурированных трубок. МУНТ предварительно двухстадийно активировали. Вначале 2 ч в 30 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$  при 100 °С. Затем тоже время в смеси концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в объемном соотношении 1 : 3 (107 °С). Ni,P-покрытия получали из электролита состава, г/л:  $\text{NiCl}_2$  — 20;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  — 25;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  — 15;  $\text{CH}_3\text{COONa}$  — 10; МУНТ — 0,004 — 0,008 масс. % (рН = 5,5). Скорость РВВ служила мерой каталитической активности полученного покрытия.

Микрофотографии поверхности покрытия, полученного из хлоридно-сульфатного электролита ( $\text{NiCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HGly}$ ) с рН = 5,5 показали следующее. В присутствии МУНТ (0,02 г/л) в электролите структура поверхности существенно меняется — появляются “зазоры” между кристаллитами. Однако на самой поверхности следов нанотрубок обнаружить не удалось. Содержание углерода в покрытии не увеличилось, а в ряде случаев несколько снизилось.

Скорость РВВ при  $E = \text{const}$  на покрытии, сформированном в присутствии 0,004 масс. % МУНТ заметно возрастает (рис. 6), но концентрационный эффект наночастиц отсутствует (0,004 — 0,08 масс. %). На никелевом покрытии, полученном в присутствии МУНТ, рост скорости РВВ наблюдается во всей изученной области катодных потен-



**Рис. 6.** Скорость РВВ на Ni и Ni,P-покрытиях, осажденных в присутствии МУНТ различной концентрации, в 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $C_{\text{МУНТ}}$  в электролите, масс. %: 1 — 0,004; 2 — 0,02; 3 — 0,04; 4 — 0,08. Комнатная температура, атмосфера — воздух. Потенциал  $E = -0,8$  В. Горизонтальные линии — скорость РВВ на покрытии, полученном в электролите без МУНТ: А — Ni, В — Ni,P-покрытия.



**Рис. 7.** Зависимость скорости разряда ионов водорода от природы условий формирования покрытия и потенциала электрода в 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Комнатная температура, атмосфера — воздух. Покрытие: 1 — Ni; 2 — Ni в присутствии в электролите 0,02 масс.% УНТ; 3 — Ni-P; 4 — Ni-P в присутствии в электролите 0,02 масс. % УНТ.

циалов (рис. 7), на Ni-P — при  $E \leq -0,95$  В. Циклирование процесса (5—6 циклов) не изменяет каталитические свойства покрытия. Следует отметить, что в осадок способны внедряться и микрочастицы (SiC, алмаз, графит). В работе [22] рассмотрены условия, при которых индифферентные микроразмерные частицы способны внедряться в осадок. В противном случае формирование покрытия происходит под частицей, которая при этом систематически поднимается над растущим покрытием (эффект “riding”). Это имеет место, если частица гидрофильна и гидратная оболочка предотвращает ее зарастание в осадок. В случае гидрофобных частиц они входят в состав растущего покрытия.

Завершая рассмотрение предложенной классификации наноматериалов, отметим, что, конечно, существуют промежуточные формы, объединяющие в себе характеристики типов 1 и 2 или 2 и 3. Это следует, в частности, и из приведенных примеров.

### ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Оценим некоторые перспективы использования наноструктурированных материалов в процессах электрохимической технологии. Остановимся



только на углеродных нанотрубках (одно- и многослойных). Здесь можно наметить много направлений, некоторые из которых следующие: использование тех и других в качестве аккумуляторов водорода, получаемого электрохимическим способом. Подобные эксперименты проводились, но пока не привели к обнадеживающим результатам [23]. Однако, на наш взгляд это связано не с теоретической нецелесообразностью такого технологического процесса, а неудовлетворительным экспериментом. УНТ и МУНТ теоретически могут поглощать (абсорбировать) водород внешней поверхностью (адсорбция) и внутренними (поверхностью и объемом), что соответственно определяет дополнительную адсорбцию и абсорбцию. Причем, во втором случае возможно вхождение молекулярного водорода в нанообразования за счет реакции рекомбинации Тафеля:

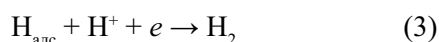


В этом случае водород может самопроизвольно нагнетаться в катодном процессе внутри полости без приложения внешнего давления. Это явление известно достаточно давно и приводит к водородной хрупкости и разрушению металла. Давление  $H_2$ , развиваемая в электрохимическом процессе, достигает многих десятков атмосфер.

Известно, что водород, образующийся на катоде по реакции Фольмера:



может далее стекать в газовую фазу по реакциям Тафеля (1) или Гейровского (3)



Однако есть еще один путь стока  $H_{\text{адс}}$  (абсорбция катодом)



В случае УНТ и МУНТ, как уже отмечалось, помимо абсорбции возможна и адсорбция внутренней поверхностью открытых трубок.

Соотношение скоростей реакции выделения водорода ( $R_{\text{ВВ}}, i_{\text{к}}$ ) и его диффузии в твердую фазу ( $i_{\text{н}}$ ) удобно выразить посредством коэффициента:

$$\rho = i_{\text{н}} / i_{\text{к}},$$

граничные условия которого очевидны [24]:

1.  $\rho = 0$ , когда удаление водорода — продукта реакции Фольмера, протекает исключительно по (1) или (3), независимо от того, какая из них (1), (2) или (3) является замедленной.

2.  $\rho = 1$  — теоретически возможный случай, когда удаление  $H_{\text{адс}}$  протекает по реакции (4).

3.  $0 < \rho < 1$  — наиболее часто реализуемый случай.

Показано, что при определенных условиях  $\rho$  достигает величины 0,90—0,95 [27]. Подобных исследований на углеродных наноструктурированных трубках никто не проводил, а игра стоит свеч. Нужно лишь организовать соответствующим образом условия твердофазной диффузии водорода.

Другим крупнейшим выходом в электрохимическую технологию наноструктурированных углеродных материалов вообще, а трубок и волокон, в частности, является введение их в графитовые электродные материалы. Графитовые электроды — основной электродный материал во многих процессах цветной металлургии, где он используется многими сотнями тысяч тонн, а также сухих элементов. Если при введении таких образований в графит будет наблюдаться снижение перенапряжения соответствующих электродных реакций, что весьма вероятно в силу сказанного выше об активных центрах поверхности, то огромный технический и экономический эффекты очевидны. Они будут выражаться в увеличении отдаваемого тока (сухие элементы), снижении энергетических затрат и возрастании эффективности по отдаваемому току электродных материалов. Это, конечно, лишь теоретические предположения, которые никто пока не реализовал даже в лаборатории, но которые весьма вероятны.

Наконец, возможности использования наноматериалов в гальванотехнике неисчерпаемы. Выше об этом было достаточно подробно сказано.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фельхеси И., Кальман Э., Почик П.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 3. С. 265—273.
2. *Кузнецов Ю.И.* // Тез. Докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: 2007. Т. 2. С. 38.
3. *Соломатин А.А., Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П.* // Тез. Докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: 2007. Т. 2. С. 533.
4. *Вигдорович В.И., Можаров А.В., Рязанов А.В., Аленкин А.В.* // Сорбционные хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 2. С. 307—318.
5. *Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Ким Я.Р., Кичигин В.И.* // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 1. С. 37—47.
6. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123—156.
7. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* // Вестник Московского университета. М.: Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 300—305.

8. *Сергеев Г.Б.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. №10. С. 915—933.
9. *Кудряшов Д.А.* Дис...канд. хим. наук. Воронеж. 2008. 193 с.
10. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 6. С. 11—16.
11. *Томас Дж.* Гетерогенный катализ / Дж. Томас, У. Томас. М.: Мир. 1969. 452 с.
12. *Штиллер В.* Уравнение Аррениуса и неравновесная термодинамика. М.: Мир. 2000. 186 с.
13. *Ремпель А.А.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474—500.
14. *Рогинский С.З.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1979. 416 с.
15. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* // Коррозия: материалы, защита. 2007 № 9 С. 1—7.
16. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
17. *Давыдова Г.Ф., Вигдорович В.И.* // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 5. С. 574—578.
18. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* // Химия и химическая технология. 1985. Т. 28. № 5. С. 78—81.
19. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Университет, 2006. 336 с.
20. *Целуйкин В.Н., Толстова И.В., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2006. Т. XIV. № 1. С. 28—31.
21. *Нагаева Л.В.* // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 9. С. 32—36.
22. *Stappers L. Fransaer J.* // J. Electrochem. Soc. — 2007. V. 154, № 11. P. D 598—D 611.
23. *Вигдорович В.И., Миценко С.В., Ткачев А.Г.* // Вестник Тамбовского технического университета. 2007. Т. 13. № 4. Рубрика 02. Препринт 22 — 40 с.
24. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Заратина И.В., Матвеева М.В.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7. С. 843—850.

## ВЛИЯНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ НА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОДЕРЖАЩИХ АНИЛИН И УРОТРОПИН

© 2008 г. В. Л. Головашин, С. И. Лазарев, П. А. Чепеняк

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

Поступила в редакцию: 1.04.2008 г.

**Аннотация.** В статье проведены исследования по обратноосмотическому разделению водных растворов разделения водных растворов имитирующих сточные воды производства анилина и уротропина. При проведении исследований использовались полисульфонамидные (ОПМ-К) и ацетатцеллюлозные на подложке (МГА-95) мембраны и получены экспериментальные данные по коэффициенту задерживания и удельной производительности в зависимости от компонентного содержания анилина и уротропина в промышленных растворах. Получены расчётные уравнения для расчета коэффициента задерживания и удельной производительности в зависимости от многокомпонентности.

**Ключевые слова:** водные растворы, обратноосмотическое разделение, мембраны

### ВВЕДЕНИЕ

В статье исследовано влияние многокомпонентного состава исходного раствора на коэффициент задерживания и удельную производительность обратноосмотического разделения водных растворов содержащих анилин и уротропин. Установлены изменения коэффициента задерживания и удельной производительности в зависимости от концентрации растворенных веществ на мембранах МГА-95 и ОПМ-К.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В сточных водах предприятий органического синтеза, как правило, содержится несколько органических компонентов подлежащих извлечению и обезвреживанию. Одними из наиболее часто встречающихся являются анилин и уротропин, с концентрациями менее 5 кг/м<sup>3</sup>[1]. Традиционные методы утилизации этих веществ связаны с использованием больших производственных площадей (биологическая очистка), применением химических реагентов (химическое окисление), большим энергопотреблением (мокрое сжигание), и не дают возможности разделения и возврата ценных компонентов в производственный процесс.

### МЕТОДИКА

Нами были проведены исследования по возможности применения обратного осмоса для раз-

деления водных растворов имитирующих данные сточные воды.

Исследования производились на установке и по методике подробно описанной в [2]. Анилин и уротропин марки “Ч” растворялись в дистиллированной воде, дальнейшие исследования проводились с данным модельным раствором. Концентрация анилина варьировалась в пределах 0÷12,5 кг/м<sup>3</sup>, уротропина 0÷16 кг/м<sup>3</sup>.

При проведении исследований использовались полисульфонамидные (ОПМ-К) и ацетатцеллюлозные на подложке (МГА-95) мембраны.

Концентрации растворенных веществ в исходной жидкости и пермеате определялись по методикам, описанным в [3]. Коэффициент задерживания  $K$  (%) и удельную производительность  $G$  (м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>с) рассчитывали из следующих соотношений:

$$K = 1 \frac{C_{п}}{C_{н}} 100\% \quad (1)$$

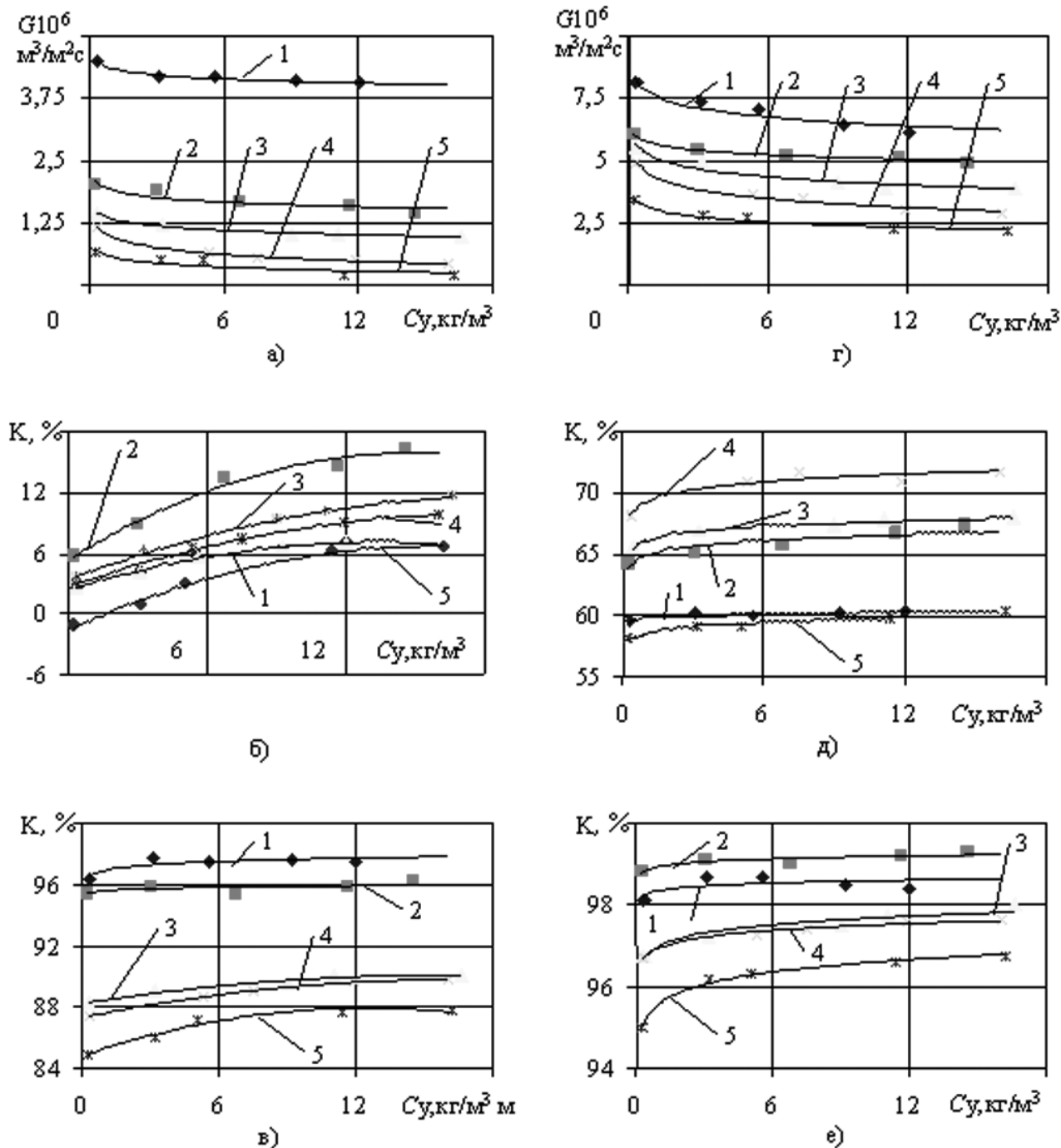
$$G = \frac{V}{F_M \tau}, \quad (2)$$

где  $C_{п}$  — концентрация растворенного вещества в пермеате, кг/м<sup>3</sup>;  $C_{н}$  — концентрация растворенного вещества в исходной жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $V$  — объем собранного пермеата, м<sup>3</sup>;  $F_M$  — рабочая площадь мембран, м<sup>2</sup>;  $\tau$  — время сбора пермеата, с.

Результаты проведенных исследований приведены на рис. 1.

Как следует из рис. 1 а и г, повышение концентрации растворенных веществ приводит к значительному уменьшению удельной производительности обеих мембран. Удельная производитель-

ность понижается как при росте концентрации уротропина, так и при увеличении концентрации анилина. Наибольшее влияние на удельную производительность мембран оказывает повышение концентрации анилина в исходном растворе. Данный эффект объясняется сорбцией поверхностью



**Рис. 1.** Зависимости удельной производительности (а — МГА-95, г — ОПМ-К) и селективности мембран по анилину (б — МГА-95, д — ОПМ-К), и уротропину (е — МГА-95, е — ОПМ-К) от концентрации уротропина и анилина в исходном растворе. Концентрации уротропина —  $C_u$ , кг/м<sup>3</sup>; концентрации анилина обозначены, кг/м<sup>3</sup>: 1 — 0,4; 2 — 3,12; 3 — 6,25; 4 — 9,5; 5 — 12,5.

пор мембраны анилина и уменьшением в результате этого доли “связанной воды” в примембранном слое. Также определенное влияние на снижение удельной производительности оказывает повышение осмотического давления раствора, в результате роста концентрации обоих растворенных веществ, уменьшающее движущую силу процесса разделения.

Как следует из рис. 1 б, коэффициент задерживания мембраны по анилину при добавлении уротропина возрастает. Известно [4], что адсорбируемость веществ связана с их растворимостью. Анилин является веществом слабо растворимым в воде ( $33 \text{ кг/м}^3$  при  $20^\circ\text{C}$  [1]) поэтому сильно сорбируется мембраной, уротропин же напротив хорошо растворим ( $813 \text{ кг/м}^3$  при  $20^\circ\text{C}$  [1]) и сорбируется значительно слабее. Исходя из этого, следует ожидать высокой коэффициент задерживания мембраны по уротропину и низкой по анилину. Также, при добавление уротропина в исходный раствор уменьшается доля анилина в пограничном слое и как следствие этого уменьшается диффузионный перенос анилина через мембрану, в результате чего коэффициент задерживания мембраны по анилину возрастает.

С увеличением концентрации анилина в исходном растворе коэффициент задерживания мембраны по анилину вначале возрастает, затем несколько снижается. Вероятно, это связано с наличием двух параллельных эффектов: ассоциацией полярных молекул анилина и воды за счет образования водородных связей и уменьшением при этом доли анилина в конвективном потоке через мембрану за счет стерических ограничений (коэффициент задерживания повышается), и увеличением диффузионный поток анилина через мембрану за счет увеличения градиента концентрации (коэффициент задерживания уменьшается). Преобладание одного эффекта над другим и приводит к росту или снижению коэффициента задерживания мембраны.

Коэффициент задерживания мембраны по уротропину, при повышении его концентрации в исходном растворе, при фиксированном значении концентрации анилина, несколько возрастает (рис. 1 в). Как слабо сорбирующееся поверхностью мембраны вещество уротропин переносится и конвективным потоком, при этом доля уротропина в конвективном потоке зависит от толщины слоя “связанной воды” в пограничном слое.

Проведенные исследования выявили возможность разделения многокомпонентных растворов низкомолекулярных органических веществ содержащих анилин и уротропин обратным осмосом и позволяют сделать следующие выводы:

### ВЫВОДЫ

1. При разделении многокомпонентных растворов низкомолекулярных органических веществ обратным осмосом добавление неполярных хорошо растворимых веществ приводит к возрастанию коэффициента задерживания по второму компоненту (полярному слабо растворимому органическому веществу);
2. Рост концентрации полярного слабо растворимого вещества приводит к падению коэффициента задерживания по обоим компонентам (полярному и неполярному);
3. Основное влияние на снижение удельной производительности оказывает полярное слабо растворимое органическое вещество.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. Л.: Химия, 1982. 216 с.
2. *Лазарев С.И. и др.* // Изв. вузов. Хим. и хим. Технология. 1993. Т. 36. Вып. 5. С. 76—80.
3. *Перегуд Е.А.* Химический анализ воздуха (новые и усовершенствованные методы). Л.: Химия, 1976. 328 с.
4. *Когановский А.М. и др.* Адсорбция растворенных веществ. Киев.: Наукова думка, 1977. 224 с.

## XPS И XANES ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСЛОЕВ SnO<sub>x</sub>

© 2008 г. Э. П. Домашевская<sup>1</sup>, С. В. Рябцев<sup>1</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup>, В. М. Кашкаров<sup>1</sup>,  
Ю. А. Юраков<sup>1</sup>, О. А. Чувенкова<sup>1</sup>, А. В. Щукарев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Университет Умеа, SE-901 87 Умеа, Швеция

Поступила в редакцию: 25.06.2008 г.

**Аннотация.** Представлены результаты XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) и XANES (X-ray absorption near edge structure) исследований нанослоев оксидов олова, полученных магнетронным распылением металла и последующего его окисления на воздухе при различных температурах. Показано, что при температуре отжига 240 °С в поверхностном слое образцов преобладающей фазой является монооксид олова. При увеличении температуры до 450 °С фазовый состав соответствует диоксиду олова. Обнаружена повышенная сорбционная способность образцов, окисленных при 450 °С. Полученная на основании совмещения данных XANES и XPS модель зонной структуры нанослоев SnO<sub>x</sub>, выявила наличие перекрестных переходов с энергией ~3.7 эВ в присутствии двух фаз SnO и SnO<sub>2</sub>. При поверхностном легировании нанослоев палладием наблюдаются Pd, PdO и PdO<sub>2</sub>, с наиболее интенсивной компонентой PdO. Многократное попеременное воздействие газов O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> приводит к исчезновению диоксида палладия и восстановлению PdO до металлического Pd. При объемном легировании нанослоев палладием в поверхностном слое наблюдаются PdO и PdO<sub>2</sub>, причем последний представлен двумя типами различных по размерам частиц.

**Ключевые слова:** фотоэлектронная спектроскопия, структура ближнего края спектра рентгеновского поглощения, оксиды олова, нанослой

### ВВЕДЕНИЕ

Создание газочувствительных слоев для датчиков к различным видам газов с определенными заданными параметрами является достаточно актуальной задачей. Особый интерес представляют слои на основе оксида олова благодаря их высокой стабильности и чувствительности к широкому ряду газов при относительно низких рабочих температурах датчиков. При различных условиях получения содержание кислорода на поверхности пленок оксидов олова варьируется с образованием фаз различного состава от SnO до SnO<sub>2</sub>. Так как процессы переноса заряда в SnO и SnO<sub>2</sub> отличаются, то необходимо оптимизировать изменения стехиометрии во время процесса синтеза, чтобы получить стабильную систему для оптимальной работы сенсора. Комплексное применение методов исследований, а особенно анализ состава и структуры поверхности нанослоев очень важен для лучшего понимания механизма газочувствительных свойств. Именно характеристики электронного спектра валентной зоны и зоны проводимости определяют

электрические, оптические и другие физико-химические свойства нанослоев, полученных при варьировании технологических условий.

Ранее нами были исследованы нелегированные нанослои SnO<sub>x</sub> методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической спектроскопии. Результаты ПЭМ показывают, что слои олова толщиной 30 нм на подложках KCl(100) окисляются на воздухе полностью уже при температуре 200 °С с образованием двухфазной композиции высших оксидов — орторомбического и тетрагонального SnO<sub>2</sub>. Повышение температуры отжига до 600 °С не приводит к существенному изменению фазового состава нанослоев. В то же время с повышением температуры отжига происходит увеличение среднего размера зерна диоксидов олова обеих модификаций [1].

Однако анализ формы краев оптического поглощения оксидных пленок толщиной 30 нм на подложке плавленого кварца, полученных окислением в температурном интервале 220—750 °С показал три интервала ширины запрещенной зоны:

2.8 эВ; 3.5—3.7 и 4.5—4.8 эВ, соответствующие краям поглощения тетрагонального монооксида олова  $\text{SnO}$  и диоксида олова  $\text{SnO}_2$ , соответственно. Кроме того, при низких температурах отжига (220—450 °С) в нанослоях наблюдается максимум поглощения при ~3.6 эВ, который связан с дефектными состояниями, обусловленными наличием кислородных вакансий нестехиометрического диоксида  $\text{SnO}_x$ . С увеличением температуры отжига слоёв металлического олова на воздухе, недостаток кислорода в плёнках  $\text{SnO}_x$  восстанавливается, и максимум при энергии 3.6 эВ постепенно исчезает, переходя в линейный участок [2].

Таким образом, поведение оптических спектров в области краев поглощения для нанослоев на подложках кварца дает более сложную информацию в зависимости от изменения состава оксидных плёнок, чем данные ПЭМ.

Целью данной работы является совместное исследование занятых и свободных состояний валентной зоны и зоны проводимости методами XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) и XANES (X-ray absorption near edge structure) нанослоев  $\text{SnO}_x$ , полученных в широком температурном интервале отжига, на основании которых предлагается зонная модель в нанослоях  $\text{SnO}_x$ , объясняющая оптические переходы.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные пленки Sn получали магнетронным распылением оловянной мишени чистотой 99.999 % на постоянном токе в плазме аргона на подложки Si (100). Давление аргона в рабочей камере составляло  $10^{-3}$  Торр, ток разряда 60 мА, напряжение 360 В. Толщина нанослоев составила 30 нм. Затем полученные слои окислялись на воздухе в трубчатой кварцевой печи в две стадии: первая — нагрев до 200 °С и отжиг в течение 2 часов; вторая — медленный нагрев в интервале температур 240—650 °С и отжиг еще в течение часа. Часть образцов, минуя первую стадию окисления, медленно нагревались до 170 °С и отжигались при этой температуре в течение 1 часа.

Легирование образцов палладием производилось двумя способами. При получении образцов, легированных по всей толщине нанослоя, одновременно с материалом мишени распылялись вставки металла-допанта, помещаемые в зону эрозии мишени. Площадь этих вставок подбиралась таким образом, чтобы с учетом относительных скоростей катодного (магнетронного) распыления количество металла-допанта в пленке составляло 3—5 ат. %.

Поверхностно легированные образцы получали термическим напылением Pd на предварительно окисленный при 650 °С слой олова. На слой  $\text{SnO}_x$  было нанесено  $1 \div 5 \times 10^{16}$  ( $\approx 10$  монослоев или 15 Å) атомов металла на  $1 \text{ см}^2$  поверхности.

Часть поверхностно легированных образцов подвергалась воздействию кислорода и водорода для стабилизации островковой структуры металлов. Для этого образцы помещались в специальную камеру, куда попеременно впускался водород и кислород, что приводило к фрагментации полуплоского слоя металла-допанта. В результате тренировок были получены так называемые тренированные образцы с островковыми металлическими частицами на поверхности полупроводникового слоя  $\text{SnO}_x$ .

Остовные уровни были сняты на монохроматическом  $\text{Al } K_{\alpha}$ -излучении XPS спектрометра фирмы KRATOS (университет г. Умея, Швеция). Мощность излучения 150 Вт, аппаратное разрешение ~1.5 эВ. Рентгеновские фотоэлектронные спектры XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) валентных и субвалентных электронов были получены с использованием синхротронного излучения на синхротроне SRC Университета Мэдисон, Висконсин (США) на канале MARK V, работающем в диапазоне энергий 32—900 эВ, при потоке фотонов  $10^{12}$ — $10^{13}$  фот./сек, токе накопителя 200 мА и энергии 800 МэВ. Вакуум в аналитической камере поддерживался на уровне  $10^{-10}$  Торр. XPS спектры получены в интервале энергий 0—35 эВ при облучении фотонами с  $h\nu = 80$  эВ. Аппаратурное уширение составляло ~1 эВ. Глубина анализа при энергиях квантов СИ  $h\nu \sim 100$  эВ составляла порядка 1 нм.

Исследования методом ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray absorption near edge structure) XANES проводились на Российско-Германском канале синхротрона BESSY-II (Берлин). Использовалась решетка с 1200 штрихов/мм, работающая в области энергий 70—1500 эВ. Ток накопителя составлял ~100÷250 мА, что обеспечивало интенсивность излучения на выходе решетки  $2.5 \cdot 10^{11}$  фот./сек. Энергетическое разрешение составляло ~0,2 эВ. Вакуум в аналитической камере поддерживался на уровне  $5 \cdot 10^{-9}$ ÷ $10^{-10}$  Торр. Проводился счет вылетающих электронов при напряжениях на сетке канального умножителя ~5 В. Глубина анализа при энергиях квантов СИ  $h\nu \sim 100$  эВ составляла порядка 5 нм.

### XPS ИССЛЕДОВАНИЯ

В основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии лежит перевод связанного

электрона с основного уровня или валентной зоны в свободное состояние посредством возбуждающих моноэнергетических фотонов. Поскольку энергии связи электронов в атомах твердого тела хорошо известны и различны для каждого элемента, их измерение позволяет определить химический состав поверхности различных материалов.

Соответствующее уравнение сохранения энергии имеет вид:

$$h\nu = E_{\text{кин}} + E_{\text{св}} + \phi_{\text{спек}},$$

где  $h\nu$  — энергия возбуждающих фотонов;  $E_{\text{кин}}$  — кинетическая энергия электрона, покидающего образец;  $E_{\text{св}}$  — энергия связи электрона внутри атома;  $\phi_{\text{спек}}$  — работа выхода материала спектрометра.

При изучении твердых тел энергии связи измеряются по отношению к уровню Ферми. Вследствие термодинамического равновесия уровни Ферми образца и спектрометра выравниваются. Таким образом, энергия связи может быть определена по отношению к общему уровню Ферми соотношением  $E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} - \phi_{\text{спек}}$ . Обычно  $\phi_{\text{спек}}$  считается неизменной и учитывается по измерению энергии связи реперной линии.

Интерпретация спектров проводится в соответствии с формулой, связывающей распределение интенсивности  $I(E)$  с интегральной плотностью состояний  $n(E)$ :

$$I(E) = \sigma_{nl}(E) \cdot n(E),$$

где сечение фотоионизации

$$\sigma_{nl} \sim \left| \int \Psi_p^* \left| \frac{\partial}{\partial r} \right| \Psi_{nl} V \right|^2,$$

$\Psi_p$  — волновая функция свободного фотоэлектрона, выбитого квантом  $h\nu$  из связанного состояния  $\Psi_{nl}$  [3].

### ОСТОВНЫЕ УРОВНИ

На рис. 1 и 2 представлены обзорные спектры XPS нанослоев олова отожженных при 450 и 650 °С, соответственно. Для дальнейшего анализа химического состояния элементов, образующих нанослой оксидов олова, выбраны следующие линии остовных уровней Sn 3d<sub>5/2</sub>, O 1s, N 1s и C 1s. В легированных палладием образцах к указанным линиям добавляется линия Pd 3d<sub>5/2</sub>. Результаты XPS анализа показали, что увеличение температуры отжига от 450 до 650 °С не приводит к изменению состава и энергий связи остовных линий олова и кислорода в этих образцах (табл. 1).

Изменение температуры отжига также не влияет на форму трехкомпонентной линии O 1s и однокомпонентных линий спиндублета Sn 3d<sub>5/2</sub> и Sn 3d<sub>3/2</sub>.

На рис. 3 и 4 представлены обзорные спектры поверхностно легированных нанослоев, нетренированных и тренированных в газах. Результаты исследования не отмечают изменений в энергиях связи уровней олова и кислорода при поверхностном легировании. В нетренированном образце, легированном палладием поверхностно, обнару-

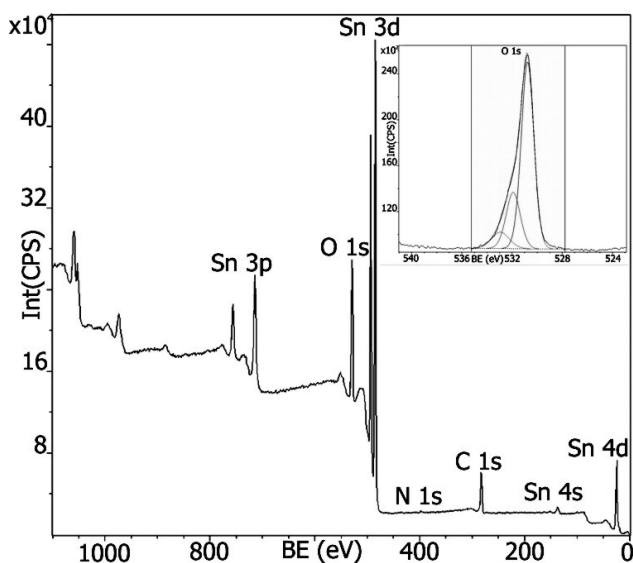


Рис. 1. Обзорный спектр нанослоев SnO<sub>x</sub> отожженных при 450 °С.

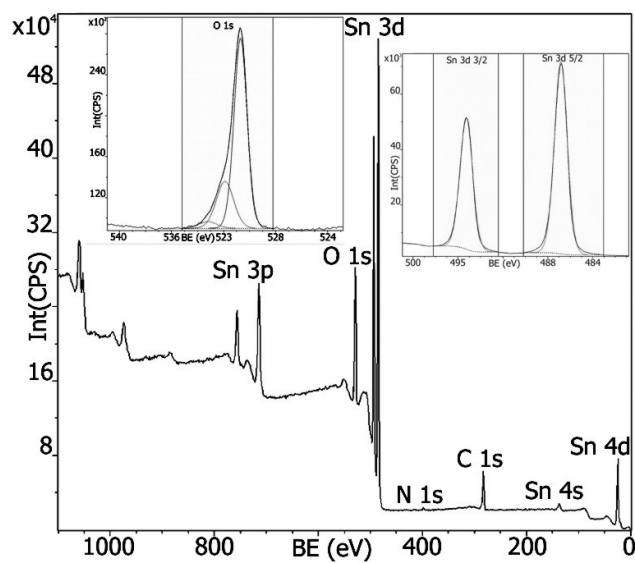


Рис. 2. Обзорный спектр нанослоев SnO<sub>x</sub> отожженных при 650 °С.



Таблица 1

Результаты XPS анализа нанослоев SnO<sub>x</sub>

Line	SnO <sub>x</sub> (450 °C)	SnO <sub>x</sub> (650 °C)	SnO <sub>x</sub> (650 °C)/Pd пов. не трен.	SnO <sub>x</sub> (650 °C)/Pd пов. трен.	SnO <sub>x</sub> /Pd об. (450 °C)	SnO <sub>x</sub> /Pd об. (650 °C)
	BE, eV	BE, eV	BE, eV	BE, eV	BE, eV	BE, eV
C 1s	283.2					
	285.0	285.0	285.0	285.0	285.0	285.0
	286.2	286.3	286.3	286.4	286.4	286.4
	287.6	287.6	288.4	287.9	287.6	287.8
	288.8	288.9		289.1	288.9	289.0
O 1s	530.8	530.7	531.1	531.0	530.8	530.8
	531.9	531.9	532.3	532.3	532.1	532.1
	532.9	533.2	533.6	533.7	533.5	533.7
Sn 3d 5/2	487.0	486.8	487.2	487.1	486.9	486.9
Pd 3d 5/2	no	no	335.9	335.7	bdl	336.9
			337.2	336.9		338.1
			338.9			339.0
N 1s	399.9	399.9	400.0	400.2	400.0	399.9
			Traces of Sulphur	Traces of Si	bdl-below detection limit	

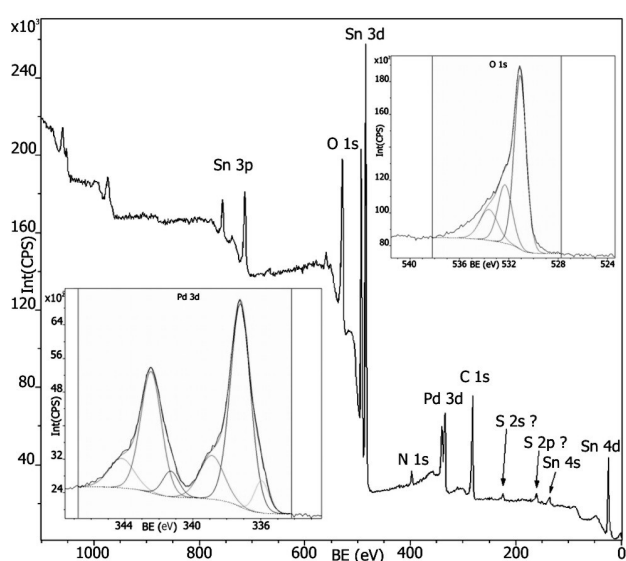


Рис. 3. Обзорный спектр поверхностно легированных нетренированных нанослоев SnO<sub>x</sub>/Pd.

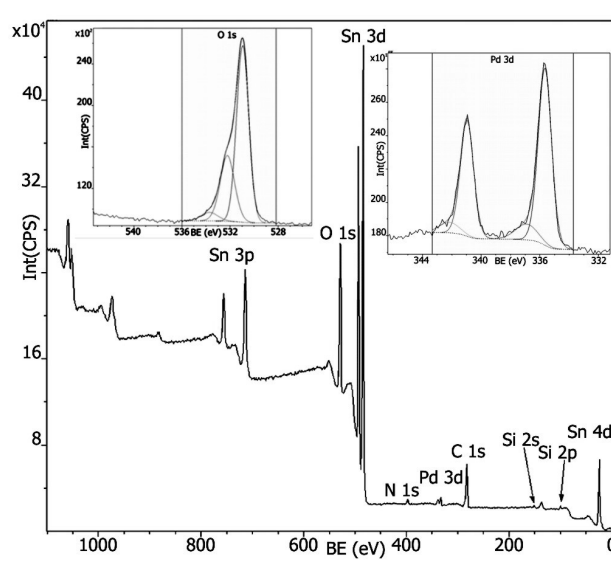


Рис. 4. Обзорный спектр поверхностно легированных тренированных нанослоев SnO<sub>x</sub>/Pd.

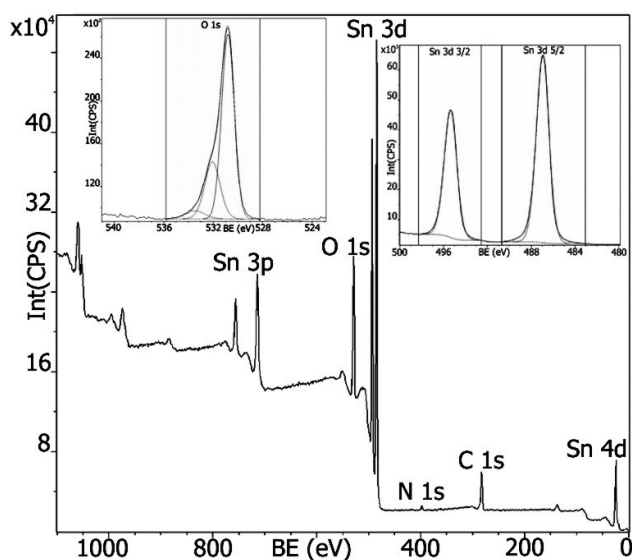


Рис. 5. Обзорный спектр нанослоев  $\text{SnO}_x$  объемно легированных Pd и отожженных при 450 °C.

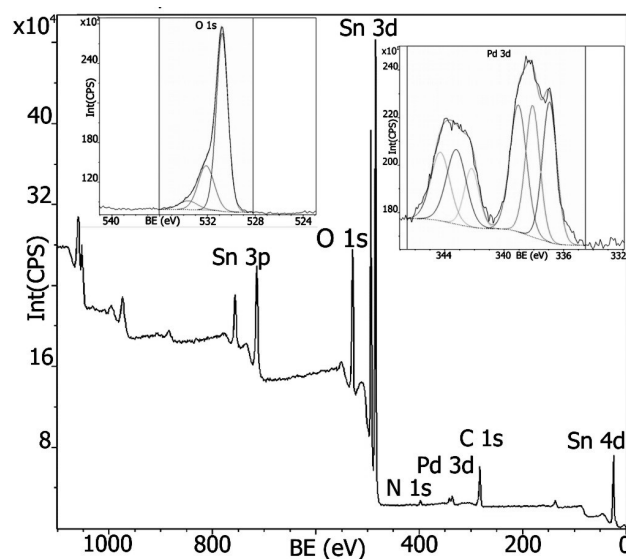


Рис. 6. Обзорный спектр нанослоев  $\text{SnO}_x$  объемно легированных Pd и отожженных при 650 °C.

жены следы серы, а в образце, тренированном в газах, следы кремния (табл. 1).

На рис. 5 и 6 представлены обзорные спектры нанослоев олова объемно легированных палладием и отожженных при 450 и 650 °C, соответственно. Энергии связей Sn 3d и O 1s в этих образцах также не отличаются от нелегированных образцов. Линия O 1s по-прежнему остается трехкомпонентной, линия Sn 3d<sub>5/2</sub> не изменяет своего энергетического положения. В образцах отожженных при 450 °C 3d линии палладия не наблюдаются эти линии Pd 3d<sub>5/2</sub> и 3d<sub>3/2</sub> появляются в объемно легированных образцах, отожженных при более высоких температурах 650 °C (см. табл. 1).

Сравнение энергий связи основных 3d уровней олова, 1s кислорода и 1s азота во всех исследованных образцах показало, что все эти уровни сдвинуты в сторону больших энергий связи в поверхностно легированных нетренированных и тренированных нанослоях (табл. 1).

Энергия связи Sn 3d колеблется в пределах 486,8—487,2 эВ (табл. 1) к оксидам олова не зависит от температуры отжига и способа легирования образца. К сожалению, имеющиеся в нашем распоряжении литературные данные по энергиям связи основных уровней Sn 3d<sub>5/2</sub> для SnO ( $E_{\text{св}} = 487,1$  эВ [4], 487,4 [5]) и SnO<sub>2</sub> ( $E_{\text{св}} = 487,01$  эВ [6], 486,8 эВ [7]) показывают, что эти значения фактически совпадают и не дают возможности различить фазы SnO и SnO<sub>2</sub>. Поэтому в дальнейшем при исследовании механизмов образования связей олова с кислородом

мы предприняли попытку проследить за поведением линии Sn 4d субвалентных электронов.

1s линия кислорода во всех образцах имеет три компоненты с энергиями связи в пределах 530,7—533,7 эВ (табл. 1), которые могут относиться к решеточному кислороду (530,6 эВ [5], 530,5 эВ [8]), O<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup> (531,3 эВ [8], 531,8 эВ [9]) и O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (532,7 эВ [8]), а также адсорбированной воде (533,7 и 533,4 эВ [10]).

Во всех исследуемых образцах 1s состояние азота с энергией связи 399,9—400,2 эВ (табл. 1) можно отнести к адсорбированному атомарному азоту (398,3—399,4 эВ), либо адсорбированной молекуле NO (400,0—401,6 эВ) [11].

Анализ 1s линии углерода всех образцов показал, что состояния с энергией связи в пределах 283,2—288,9 эВ (табл. 1) образованы различными связями углерода поверхностных углеводородных загрязнений образцов: C—C, C—H (285,24—285,11 эВ); органических кислотах и сложных эфирах, O=C—OH, O=C—OC (287,5 эВ), кетонах, C=O, O—C—O (286,5 эВ), а также может быть связан с избыточной зарядкой образца (283,31 эВ) [10].

В легированных палладием образцах 3d линии Pd имеют несколько компонент разложения с энергией связи в пределах 335,7—339,0 эВ. Так, в поверхностно легированном нетренированном образце наблюдаются три состояния 335,9, 337,2 и 338,9 эВ. После тренировки этих образцов в газах остается лишь два состояния с меньшими энергиями связи 335,7 и 336,9 эВ, причем первое преоб-

ладает. Совершенно другая ситуация наблюдается в объемно легированных образцах. На поверхности объемно легированных образцов, отожженных при  $T = 450$  °С, палладий не обнаруживается. И лишь при повышении температуры отжига до 650 °С палладий диффундирует на поверхность, и обнаруживается в трех состояниях с энергиями связи: 336,9, 338,1 и 339,0 эВ.

Литературные данные показывают, что металлический палладий имеет энергию связи 335,5 [12, 13], в монооксиде палладия  $E_{\text{св}} = 336,1\text{—}337,1$  эВ [12] и диоксиде палладия  $E_{\text{св}} = 337,7\text{—}339,3$  эВ [12—14]. Образование диоксида палладия связано с взаимодействием палладия с воздухом, содержащим пары воды, в результате чего палладий взаимодействует с гидроксильными группами, сформированными при каталитической реакции между водородом, растворенным в палладии, и кислородом [15]. Таким образом, сравнение наших данных по энергии связи (см. табл. 1) с литературными данными показывает, что при поверхностном нанесении палладия он после нахождения на воздухе окисляется до PdO ( $E_{\text{св}} = 337,2$  эВ) и PdO<sub>2</sub> ( $E_{\text{св}} = 338,9$  эВ). Не окисленным остается лишь небольшое количество металлического палладия ( $E_{\text{св}} = 335,9$  эВ). После тренировки в атмосфере водорода и кислорода палладий восстанавливается до металлического состояния, однако небольшое количество монооксида палладия остается. В случае объемного легирования палладий в матрице SnO<sub>2</sub> присутствует лишь в окисленном состоянии, образуя монооксид (336,9 эВ) и диоксид палладия (338,1 и 339,0 эВ). Наличие очень широкого двухкомпонентного профиля 3d Pd при больших энергиях связи (338,1 и 339,0 эВ), скорее всего, свидетельствует о наличии в матрице SnO<sub>2</sub> двух типов различных по размерам частиц PdO<sub>2</sub>. Это соответствует тенденции сдвига в сторону больших энергий связи при увеличении дисперсности [16].

### ВАЛЕНТНЫЕ И СУБВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Для исследования механизма образования связей кислорода с металлическим оловом при образовании оксидов мы наблюдали за состояниями субвалентной 4d оболочки Sn. Sn 4d линии имеют существенно меньшую энергию связи. Значение энергий фотонов синхротронного излучения  $h\nu = 80$  эВ, облучающего поверхность образцов, соответствует максимальному сечению фотоэмиссии 4d электронов, обладающих кинетической энергией ~ 55 эВ [17]. Поэтому в спектрах, приведенных

на рис. 7, наиболее интенсивным максимумом является пик, соответствующий неразрешенным  $4d_{5/2,3/2}$  уровням спин-дублета. Следующей по интенсивности в спектрах XPS является широкая полоса валентных состояний Sn 5s,p + O 2p, положение главного максимума которой приходится на интервал энергий связи 6,0—7,2 эВ. Величина спин-орбитального расщепления для Sn  $4d_{5/2,3/2}$  уровней, по литературным данным, составляет ~ 1 эВ [18]. Однако, ввиду недостаточного разрешения используемого оборудования канала синхротрона SRC, уровни  $4d_{5/2}$  и  $4d_{3/2}$  на спектрах XPS образуют один пик с особенностью на левом склоне, полуширина которого составляет около 2,2 эВ. Энергия связи этого пика колеблется в интервале 26,3—26,8 эВ.

Такое значение энергии связи Sn 4d хорошо совпадает с литературными данными как для SnO<sub>2</sub> 26,6 эВ, так и для SnO 26,5 эВ, приведёнными в базе данных [18]. Таким образом, повторяется ситуация, наблюдаемая нами ранее в базе данных для основных Sn 3d<sub>5/2</sub>-уровней для SnO и SnO<sub>2</sub>. Поскольку значения энергий связи Sn 4d для SnO и SnO<sub>2</sub> практически совпадают, то отсутствует возможность точно определить фазовый состав поверхностного слоя по положению наиболее интенсивного пика XPS. Тем не менее, имеющиеся данные позволяют заключить, что поверхностный слой даже неотожжённых образцов содержит лишь оксиды олова, поскольку в металлическом олове Sn 4d линия имеет значение  $E_{\text{св}} = 24$  эВ [18].

Кроме того, сравнение с литературными данными [19] показывает, что положение главного пика валентных состояний O 2p ближе всего к стехио-

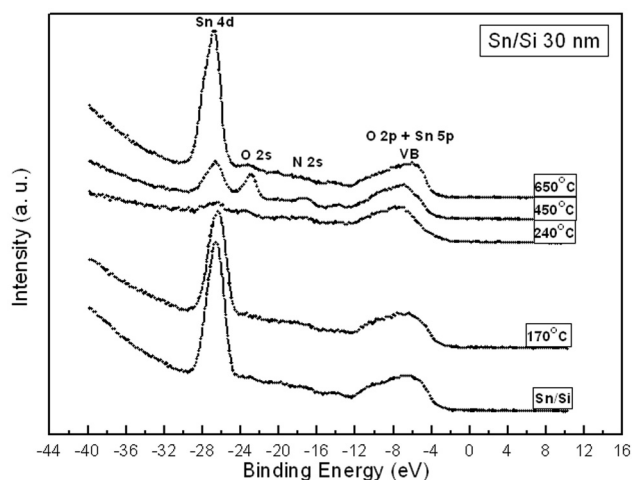


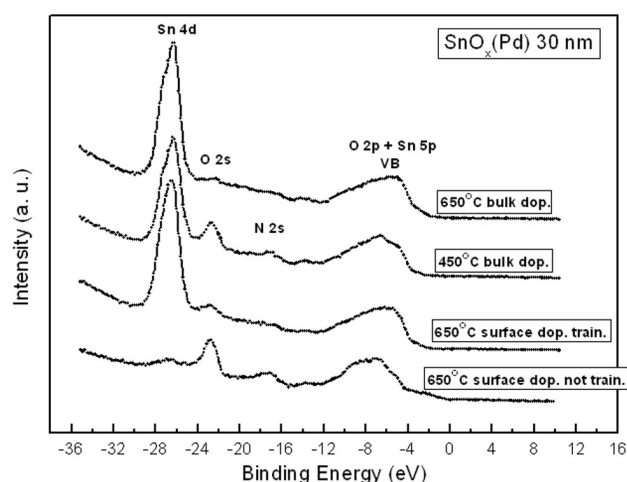
Рис. 7. XPS спектры нанослоев Sn/Si толщиной 30 нм, отожженных при различных температурах.

метрическому  $\text{SnO}_2$  в образце толщиной 30 нм, отожжённом при  $650^\circ\text{C}$ .

Результаты, приведенные на рис. 7, показывают, что в образце, отожженном при  $450^\circ\text{C}$ , появляется довольно заметный пик при энергии связи 23,5 эВ, который относится к O 2s состояниям не связанного с оловом кислорода [20], поскольку имеющиеся литературные данные, относящиеся к окислению как монокристаллов, так и тонких пленок Sn, свидетельствуют о том, что связанный кислород практически не проявляет O 2s состояний в XPS [19].

В пользу адсорбированного кислорода из воздуха свидетельствует и тот факт, что появление достаточно интенсивного пика O 2s также сопровождается появлением слабого максимума при энергии  $\sim 18$  эВ, который соответствует состоянию N 2s азота, содержащегося в атмосфере воздуха, с которым контактировали все образцы перед помещением в аналитическую камеру XPS. Обзорные XPS спектры образцов отожженных при  $450$  и  $650^\circ\text{C}$  снятые на спектрометре KRATOS подтверждают наличие азота и кислорода на поверхности исследуемых образцов (см. табл. 1). Таким образом, поверхность образцов окисленных при  $450^\circ\text{C}$  обладают повышенной сорбционной способностью к окружающей атмосфере.

Поверхностное и объёмное легирование палладием производилось при температурах  $450$  и  $650^\circ\text{C}$ . Первая температура была выбрана в предположении особых сорбционных свойств нанослоёв, проявляемых в области температур  $400$ — $450^\circ\text{C}$ , а вторая температура связана с наиболее полным окислением поверхности и близости её состава к стехиометрическому  $\text{SnO}_2$ .



**Рис. 8.** XPS спектры нанослоев  $\text{SnO}_x$  объёмно и поверхностно легированных палладием.

XPS спектры нанослоёв, легированных палладием, представлены на рис. 8. В поверхностно легированном  $\text{SnO}_x(\text{Pd})_{\text{пов}}$  не тренированном образце практически отсутствует пик Sn 4d, в валентной зоне отражается лишь распределение  $4d(s)$  состояний палладия. При таком нанесении палладия на  $\text{SnO}_x$  в спектре XPS появляется очень интенсивный O 2s пик, обусловленный высокой сорбционной способностью палладия.

Наряду с ним появляется заметный максимум N 2s состояний. Намёки на слабый Sn 4d пик в XPS этого образца могут свидетельствовать о несплошности покрывающего слоя Pd. Тренировка этого образца в сменяющейся атмосфере  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  приводит к появлению интенсивного Sn 4d пика, а также изменению формы валентных состояний, близкой к стехиометрическому  $\text{SnO}_2$ . Кроме того, пик N 2s практически исчезает, тогда как пик O 2s несвязанного кислорода остаётся достаточно заметным, но менее интенсивным чем в нетренированном образце (рис. 8).

В спектре объёмно легированного образца  $\text{SnO}_x(\text{Pd})_{\text{об}}$ , отожжённом при  $450^\circ\text{C}$ , наблюдаются наряду с интенсивным пиком  $4d$ -состояний олова достаточно интенсивный пик 2s-состояний кислорода, сопровождаемый слабым пиком N 2s, которые практически исчезают в образце отожжённом при  $650^\circ\text{C}$ . Sn 4d состояния становятся доминирующими и форма спектра валентной зоны практически соответствует стехиометрическому  $\text{SnO}_2$  [19]  $450^\circ\text{C}$ .

## XANES ИССЛЕДОВАНИЯ

Известно, что распределение плотности незанятых состояний в зоне проводимости описывается спектрами поглощения [21]. В нашем случае сведения о распределении состояний в зоне проводимости получены на основе спектральной зависимости квантового выхода внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей  $\chi(\lambda)$ . Дело в том, что, вблизи краёв поглощения [21],  $\chi(\lambda)$  пропорционален коэффициенту поглощения  $\mu(\lambda)$ , то есть спектральный ход участков спектра квантового выхода фотокатода подобен спектральному ходу материала фотокатода, спектр поглощения которого нас интересует. Коэффициент поглощения:

$$\mu(E) \sim \sum_k |M_{kc}|^2 \delta(E - E_k) \quad (14),$$

где

$$M_{kc} = \int \psi_k^* H' \psi_c dt \quad (15)$$

матричный элемент вероятности перехода электрона с основного уровня с волновой функцией  $\psi_c$  в состояния в зоне проводимости с волновой функцией  $\psi_k$ ,  $H$  — оператор возмущения,  $k$  — совокупность квантовых чисел, характеризующих собственные значения энергии  $E_c$  и собственные волновые функции  $\psi_k$ .

В то же время пропорциональность  $\chi(\lambda)$  величине  $\mu(\lambda)$  следует из

$$\chi = \frac{[1 - R(Q)]hc}{4E\lambda} \frac{\mu}{\sin Q}, \quad (21)$$

где  $\chi$  — выхода внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей,  $Q$  угол падения рентгеновского пучка на поверхность фотокатода,  $\mu$  — линейный коэффициент ослабления пучка в веществе фотокатода,  $R(Q)$  — коэффициент отражения от внешней границы фотокатода, который при самых маленьких  $Q$  становится отличным от нуля и стремится к единице при дальнейшем уменьшении  $Q$  (полное внутреннее отражение),  $E$  — энергия, приходящаяся в среднем на один подвижный электрон,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения или синхротронного излучения.

На рис. 9. приведены  $K$ -спектры поглощения кислорода XANES тонкопленочных структур Sn/Si(100) толщиной 30 нм. Основные структурные особенности  $K$ -спектров XANES во всех образцах схожи: плечо при энергии 534,2 эВ, четкий основной пик с энергией 536,6 эВ, а также плечо на высокоэнергетическом склоне при энергии 539,6 эВ. Однако в 170 °C образце это плечо менее выражено. При более высокой температуре отжига 450 °C структура спектра размывается, однако низкоэнергетическое плечо остается четко выраженным. При температуре отжига 650 °C это плечо переходит в небольшой пик. При этой температуре наблюдаются две особенности в спектре: происходит раздвоение основного пика, а высокоэнергетическое плечо преобразуется в четкий пик, сдвинутый на 0,8 эВ в сторону больших энергий.

Сравнение полученных спектров образцов, отожженных при температурах 170 и 650 °C с теоретически рассчитанными данными о распределении  $p$ -состояний кислорода в зоне проводимости [22] представлены на рис. 10.

Наблюдается качественное совпадение особенностей плотности свободных состояний в зоне проводимости как для SnO, так и для SnO<sub>2</sub>. Неполное соответствие энергетического положения особенностей спектров возможно из-за вариации в расчетах положения уровня Ферми.

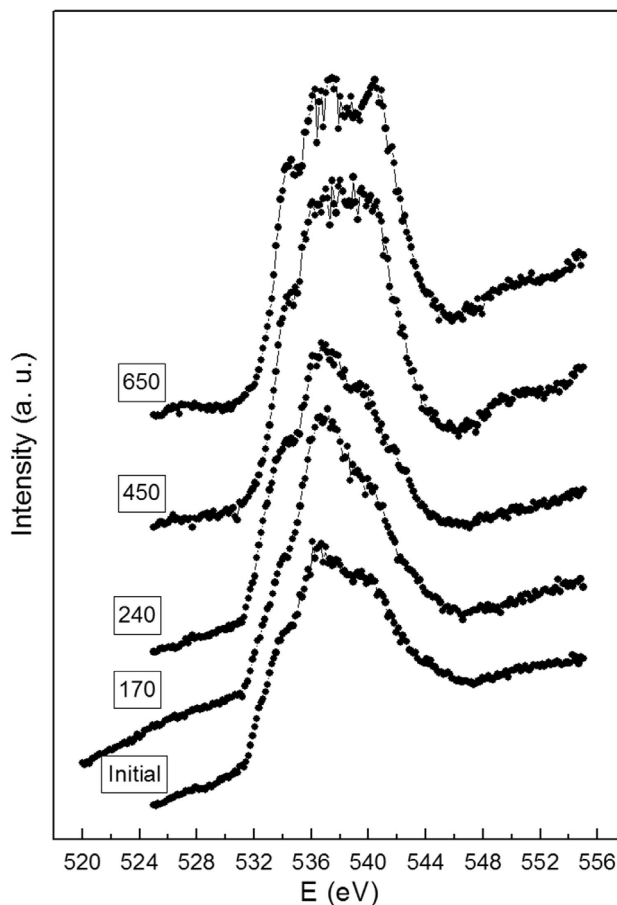


Рис. 9. XANES  $K$ -спектры поглощения кислорода для структур Sn/Si (100) толщиной 30 нм до и после термического отжига на воздухе в течение одного часа при различных температурах.

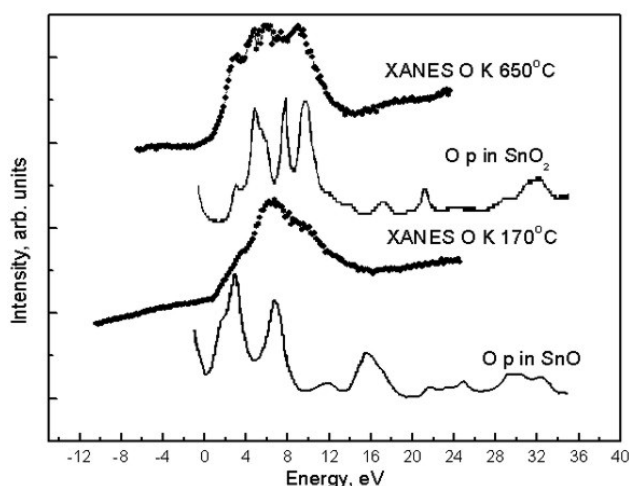


Рис. 10. Сравнение экспериментальных XANES  $O K$ -краев структур Sn/Si (100) отожженных при температуре 170 °C и 650 °C на воздухе и теоретически рассчитанной плотности  $p$ -состояний кислорода в SnO и SnO<sub>2</sub> [22].

Таким образом, можно заключить, что в свежесажженной пленке и на начальных стадиях окисления до  $240^\circ\text{C}$  в поверхностном слое преобладающей фазой является монооксид олова, а при повышении температуры отжига от  $240^\circ\text{C}$  и выше увеличивается содержание фазы диоксида олова с полным переходом в  $\text{SnO}_2$  при  $650^\circ\text{C}$ .

На рис. 11. представлены XANES  $M_4$  и  $M_5$ -спектры олова, полученные для тех же самых тонкопленочных структур Sn/Si (100). Первый пик 1 вблизи края поглощения  $M_5$  в исходной пленке и при температуре отжига  $170^\circ\text{C}$  (рис. 11), расположенный при энергии 486 эВ относится к краю элементарного олова, который исчезает с отжигом пленок при  $240^\circ\text{C}$ . Кроме того, происходит перераспределение интенсивности между максимумами 2 и 3 и 4 и 5. Структуры с максимумами 2, 3 и 4, 5 отражают распределение  $p$  состояний металла в спектре оксида олова. При температуре  $450^\circ\text{C}$  и выше происходит смещение этих структур в сторону больших энергий почти на 4 эВ, поскольку при этих температурах монооксид превращается в диоксид.

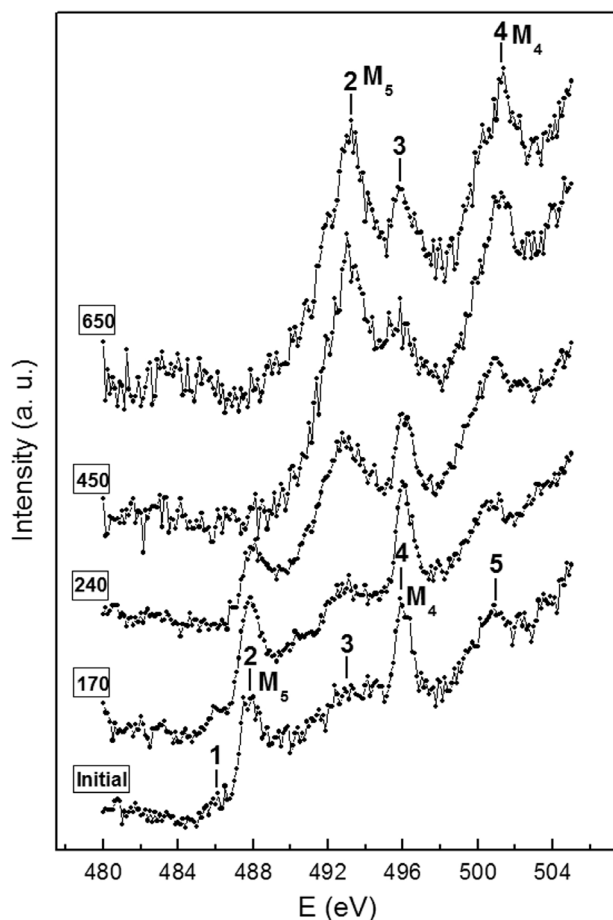


Рис. 11. XANES Sn  $M_{4,5}$ -спектры в структурах Sn/Si (100).

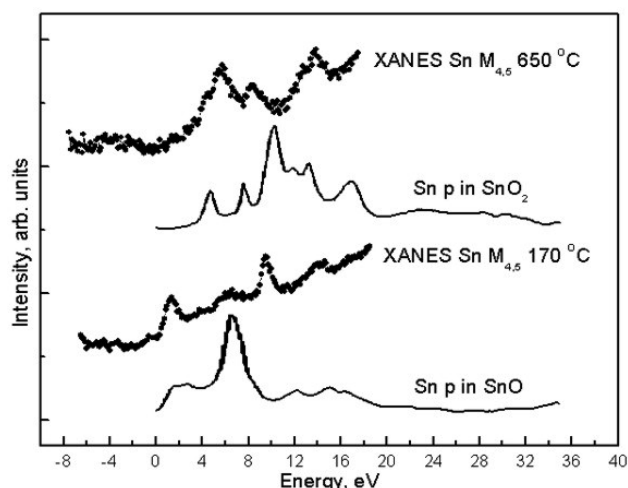


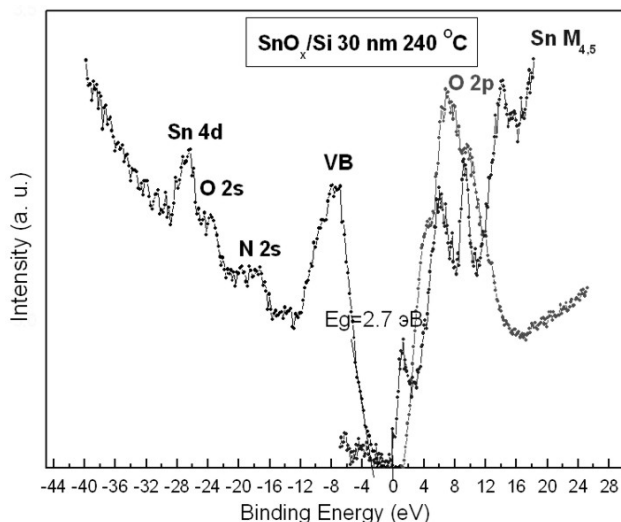
Рис. 12. Сравнение экспериментального XANES Sn  $M_{4,5}$ -спектра структур Sn/Si (100) отожженных при температуре  $170^\circ\text{C}$  на воздухе и теоретически рассчитанной плотности  $p$ -состояний олова в SnO [22].

Сопоставление полученных  $M_{4,5}$  спектров образцов, отожженных при  $170^\circ\text{C}$  и  $650^\circ\text{C}$ , с теоретическими данными распределения  $p$ -состояний олова в зоне проводимости SnO и  $\text{SnO}_2$  [22] представлено на рис. 12. Наблюдается качественное совпадение расположения максимума  $M_5$  с рассчитанными спектрами плотности  $p$  состояний олова в SnO и  $\text{SnO}_2$ .

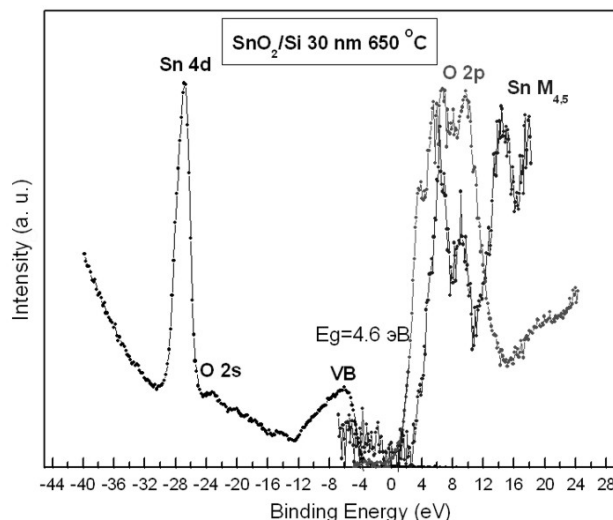
Таким образом, в исходной пленке олова и при температуре  $170^\circ\text{C}$  наблюдается двухфазная композиция металлического олова и монооксида олова SnO. При  $240^\circ\text{C}$  металлическое олово полностью исчезает, а наряду с монооксидом увеличивается содержание диоксида олова  $\text{SnO}_2$ . При увеличении температуры от  $450^\circ\text{C}$  и выше преобладающей фазой становится диоксид олова, и спектры XANES Sn  $M_4$  и Sn  $M_5$  смещаются на 4 эВ в высокоэнергетическую область.

### МОДЕЛЬ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСЛОЕВ $\text{SnO}_x$

На основании экспериментальных данных о распределении плотности свободных состояний в зоне проводимости и занятых состояний в валентной зоне, полученных методами XANES и XPS, было произведено совмещение этих спектров в общей шкале энергий связи. Используемые значения энергий основных уровней составляют: Sn  $3d_{5/2}$ :  $E_{\text{св}} = 486,8$  эВ для SnO и  $\text{SnO}_2$  (рис. 2 и табл. 1); O  $1s$ :  $E_{\text{св}} = 529,8$  эВ для SnO [23] и  $E_{\text{св}} = 530,7$  эВ для  $\text{SnO}_2$ .



**Рис. 13.** Модель зонной структуры нанослоев SnO<sub>x</sub> толщиной 30 нм, окисленных при 240 °С.



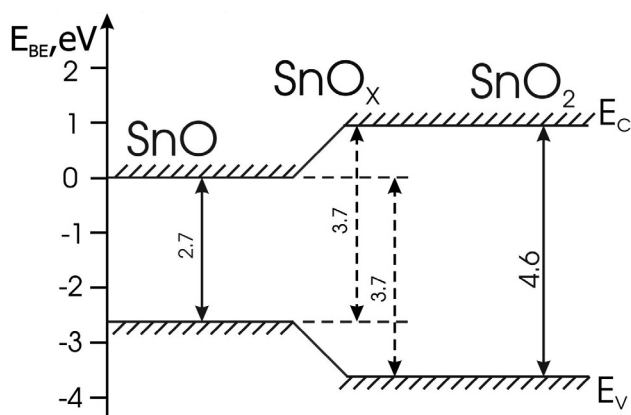
**Рис. 14.** Модель зонной структуры нанослоев SnO<sub>x</sub> толщиной 30 нм, окисленных при 650 °С.

Одинаковое значение энергии связи Sn 3*d*уровневой для SnO и SnO<sub>2</sub> в модели взято с учетом небольшой разницы  $\Delta E \sim 0.1$  эВ в их значениях [4—7, 18]. Результаты совмещения спектров XANES и XPS в единой энергетической шкале представлены на рис. 13 и 14.

Из рис. 13 и 14 видно, что при температуре 650 °С происходит сдвиг потолка валентной зоны в сторону меньших энергий связи, а потолка зоны проводимости в сторону больших энергий связи.

Таким образом, энергетические положения свободных и занятых состояний в исследуемых образцах меняются в зависимости от температуры их окисления.

Совмещенные спектры позволяют оценить значения зонных щелей нанослоев оксидов олова



**Рис. 15.** Композиционная модель зонной структуры нанослоев SnO<sub>x</sub> толщиной 30 нм, отожженных в интервале 240—650 °С.

толщиной 30 нм. Они составляют  $E_g = 2.7$  эВ для нанослоев, отожженных при 240 °С, и  $E_g = 4.6$  эВ для нанослоев, отожженных при 650 °С, что находится в согласии с известными значениями ширины запрещенных зон для SnO (2,5—3,0 эВ) и SnO<sub>2</sub> (3,6—5,6 эВ) [24—27].

На основании полученных данных совмещения была построена композиционная модель зонной структуры нанослоев SnO<sub>x</sub>, отожженных в температурном интервале 240—650 °С (рис. 15), учитывающая переход от оксидной к диоксидной фазе при повышении температуры отжига.

Эта модель показывает, как и в каких пределах с изменением состава от SnO до SnO<sub>2</sub> может изменяться ширина запрещенной зоны в нанослоях системы SnO<sub>x</sub>.

Из модели следует, что в присутствии двух фаз в нанослоях имеют место перекрестные переходы с энергией  $\sim 3,7$  эВ. Эти результаты находятся в согласии с оптическими данными, полученными нами ранее [2], которые обнаруживают максимум поглощения с энергией  $\sim 3,6$  эВ в нанослоях SnO<sub>x</sub>, интенсивность и само существование которого зависит от температуры отжига нанослоев.

## ВЫВОДЫ

XANES исследования  $M_{4,5}$  и *K*-краев нанослоев олова толщиной 30 нм показывают, что в исходной плёнке олова и при температуре 170 °С наблюдается фаза монооксида олова SnO с включениями из металлического олова. При 240 °С металлическое олово полностью исчезает, а наряду с монооксидом

увеличивается содержание диоксида олова SnO<sub>2</sub>. При увеличении температуры от 450 °С и выше в фазовом составе преобладает диоксид олова.

По данным XPS спектры нанослоев 30 нм, полученные в интервале энергий 0—35 эВ, показывают существенную зависимость от температуры отжига как в распределении плотности валентных состояний Sn 5s,p + O 2p, так и в изменении соотношения интенсивностей субвалентных Sn 4d и O 2s состояний. В нелегированных нанослоях, полученных при температуре отжига 450 °С, наблюдается необычно интенсивная полоса O 2s состояний, сопровождаемая появлением N 2s состояний, которая сохраняется при объемном легировании нанослоев палладием. Таким образом, нанослои SnO<sub>x</sub>, полученные при 450 °С, обладают повышенной сорбционной способностью, которая ослабевает при объемном легировании палладием с отжигом при 650 °С.

При этой температуре Pd выходит из объема на поверхность и находится там в двух состояниях PdO и PdO<sub>2</sub>, причем последнее представлено двумя типами различных по размерам частиц.

При поверхностном легировании палладий находится в трех состояниях Pd, PdO и PdO<sub>2</sub>, с наиболее интенсивной компонентой PdO. После многократного воздействия газов H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> происходит почти полное восстановление металлического Pd.

Предложенная композиционная модель электронно-энергетического спектра нанослоев SnO<sub>x</sub>, полученных при различных температурах отжига, объясняет наблюдаемые оптические спектры и вариабельность ширины запрещенной зоны в этих слоях в пределах 2.7÷4.8 эВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домашевская Э.П., Юраков Ю.А., Лукин А.Н. и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2006. №1. С. 52—57.
2. Domashevskaya E.P., Ryabtsev S.V., Yurakov Yu.A., et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 6350—6355.
3. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов, В.М. Иевлев, А.Т. Косилов, Ю.К. Ковнеристый, А.И. Лебедев, Э.П. Домашевская и др., Учебное пособие, Воронеж: ВГТУ, 2001, 446 стр.
4. Ayouchi R., Martini F., Barrado J.R. et al. // J. Power Sources. 2000. V.87. P. 106—111.
5. Seok-Kyun Song, Jun-Sik Cho, Won-Kook Choi et al. // Sensors and Actuators B. 1998. V.46. P. 42—49.
6. Tsunekawa S., Kang J., Asami K. et al. // Applied Surface Science. 2002. V.201. P. 69—74.
7. Barreca D., Garon S., Tondello E. et al. // Surf. Sci. Spectra. 2000. V. 7. P. 81—85.
8. Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T. et al. // Surface Science. 1999. V. 433—435. P. 226—229.
9. Jerdev D.I., Koel B.E. // Surface Science. 2001. V. 492. P. 106—114.
10. PDF Handbook of Monochromatic XPS Spectra. V. 1. by B. Vincent Crist, 1999. XPS International LLC.
11. Mamede A.-S., Leclercq G., Payen E. et al. // Surf. Interface Anal. 2002. V. 34. P. 105—111.
12. Mucalo M. R., Bullen C. R. // Journal of materials science letters. 2001. V. 20. P. 1853 — 1856.
13. Mazalov L. N., Trubina S. V., Kryuchkova N. A. et al. // Journal of Structural Chemistry. 2007. V. 48, N. 2. P. 253—261.
14. Kappler J., Bârsan N., Weimar U. et al. // Fresenius J Anal Chem. 1998. V. 361. P. 110—114.
15. Moroseac M., Skala T., Veltruska K. et al. // Surface Science. 2004. V. 566—568. P. 1118—1123.
16. Nemsark S., Masek K., Matolin V. // Surface Science. 2007. V. 601. P. 4475—4478.
17. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. / Под ред. Л. Фирмэнса, Дж Вэнника и В. Декейсепа. М. Мир, 1981. 467 с.
18. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>.
19. Batzill M., Katsiev K., Burst J. M. et al. // Physical Review B. 2005. V. 72. P.165414-1—165414-20.
20. Bearden J.A. // Rev. Modern Phys., 1967. V. 39. P. 78.
21. Немошкаленко В.А., Алешин В.Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев. Наукова думка. 1974. 376 с.
22. Moreno M. S., Egerton R. F., Rehr J. J., Midgley P. A. // Physical Review B. 2005. V. 71. P. 035103—1—6.
23. Won-Kook Choi, Jun-Sik Cho, Seok-Kyun Song et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35 P. 5820—5824.
24. Ховив А.М., Лукин А.Н., Логачева В.А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т.7. №1. С. 89—97.
25. Peltzer y Blanca E.L., Svane A., Christensen N.E. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 15712—15718.
26. Sundaram K. B., Bhagavat G. K. // J. Phys. D. 1981. V. 14. P. 921 — 925.
27. Chung Jae-Ho, Choe Yong-Sahm, Kim Dae-Seung. // Thin Solid Films. 1999. V. 349. P. 126—129.



## СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ В РЕЖИМЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ДИФФУЗИИ

© 2008 г. О. А. Козадеров

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

Поступила в редакцию: 21.04.2008 г.

**Аннотация.** Установлена роль основных осложняющих факторов процесса анодного селективного растворения гомогенного бинарного сплава в условиях твердофазно-диффузионной кинетики. Теоретически показано, что в первом приближении действие этих факторов является независимым и сводится к появлению соответствующего дополнительного множителя в базовых уравнениях Коттреля, Санда и Рэндлса-Шевчика, лежащих в основе нестационарных электрохимических измерений параметров диффузионной зоны сплава. Результаты теоретического анализа использованы при обработке опытных данных, полученных хроноамперометрическим, хронопотенциометрическим или хроновольтамперометрическим методами в ходе изучения селективного растворения сплавов Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au. Найдены основные параметры разупорядоченного на нано- и микроструктурном уровне поверхностного слоя электродных материалов, полученных в результате селективного растворения исследуемых сплавов.

**Ключевые слова:** твердофазная диффузия, кинетика, гомогенные сплавы, селективное растворение

### ВВЕДЕНИЕ

Контролирующей стадией селективного растворения (СР) гомогенного сплава на определенных этапах является перенос заряда [1], декристаллизация [2, 3], массоперенос ионов в растворе [4, 5]. Если процесс не осложнен анодным оксидо- и солеобразованием, то спустя какое-то время растворение начинает лимитироваться твердофазной взаимодиффузией компонентов по вакансионному механизму [6—11]. Одними из наиболее чувствительных методов исследования твердофазной диффузионной кинетики СР сплавов являются нестационарные электрохимические (хроноамперо-, хронопотенцио- и хроновольтамперометрия [12]). Форма потенциостатической  $I_A, t$ -кривой спада тока, гальваностатической  $\eta, t$ -кривой релаксации перенапряжения и потенциодинамической  $I_A, \eta(t)$ -зависимости в общем случае зависит от множества факторов. Это значительно затрудняет как выявление собственно твердофазного диффузионного режима, так и корректное установление основных параметров диффузионной зоны, образующейся в сплаве (коэффициента взаимодиффузии и концентрации избыточных точечных дефектов).

Основными осложняющими факторами селективного растворения, протекающего в режиме твер-

дофазной взаимодиффузии, являются преимущественное накопление одного из компонентов сплава в поверхностном слое в результате равновесной твердофазной адсорбции [13]; шероховатость электродной поверхности [14—16]; смещение межфазной границы сплав/раствор из-за СР и эффекта Киркендалла [6, 17, 18]; релаксация неравновесной вакансионной подсистемы сплава в результате замедленной гибели сверхравновесных вакансий в его поверхностном слое [19—21]. Детализация роли каждого из этих малоизученных факторов процесса СР сплавов принципиальна не только для развития теории анодного растворения многокомпонентных металлических фаз, но и решения важной практической задачи защиты сплавов от селективной коррозии.

Одновременный учет всех факторов СР при построении теоретических моделей формирования хронограмм тока или потенциала излишен. В данной работе используется более простой подход, который заключается в поэтапном введении того или иного фактора СР в теоретическое рассмотрение. Это позволяет установить границы временного интервала, в котором влияние того или иного фактора является значимым, и предложить процедуру его приближенного учета с необходимой для практики точностью.

Таблица 1

Модели селективного растворения гомогенного сплава А-В.

Обозначения: “-” — фактор не принимается во внимание; “+” — фактор учтен точно; “⊕” — фактор учтен приближенно (на основе асимптотического анализа результатов более простых моделей)

Фактор	Модель						
	0	I	II	III		IV	
				а	б	а	б
I. Твердофазная адсорбция	-	+	+	+	+	+	+
II. Шероховатость поверхности	-	-	+	-	⊕	-	⊕
III. Смещение межфазной границы	-	-	-	+	+	+	+
IV. Релаксация вакансионной подсистемы	-	-	-	-	-	+	+

**Задачи работы:**

- установление факторов, определяющих форму хронограмм при потенциостатическом и потенциодинамическом СР сплавов Ag-Au, построенных на основе серебра, а также кривых релаксации перенапряжения при гальваностатическом растворении сплавов Zn-Ag и Cu-Au с преобладанием серебра и золота соответственно;
- уточнение характеристик твердофазных диффузионных зон, возникающих при анодном растворении поликристаллических сплавов Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

В рамках различных теоретических моделей (табл. 1) потенциостатического, гальваностатического и потенциодинамического селективного растворения сплава А-В (А — электрохимически отрицательный компонент) в [22, 23] решен ряд нестационарных диффузионных задач, поэтапно учитывающих основные факторы этого процесса. Предполагалось, что электродная поверхность описывается в рамках нефрактальной геометрии, характеризуется периодическим (синусоидальный, сглаженные пилообразный и трапециидальный профили, система одиночных выступов) или случайным повторением гладких микронеровностей с средней высотой  $\bar{\epsilon}$  и средним расстоянием между соседними выступами (впадинами)  $\bar{\lambda}$ . Фактор шероховатости  $f_v \leq 3$  в течение всего периода СР сплава принимался постоянным. Концентрация сверхравновесных вакансий в поверхностном слое растворяющегося сплава рассматривалась, следуя [19], уменьшающейся во времени из-за ассимиляции структурными дефектами либо из-за образо-

вания вакансионных комплексов (прежде всего бивакансий). Учитывалось, что природа кинетических затруднений процесса СР может быть различной<sup>1</sup>. Так, для потенциостатической поляризации найдены условия, при которых твердофазно-диффузионный режим СР не осложнен влиянием электрохимической и жидкофазно-диффузионной стадий:

$$\frac{i_0 t^{1/2} \exp\left(\frac{\beta z_A F}{RT} \eta\right) V_m}{z_A F D_A^{1/2} X_A^\omega} \gg 1$$

$$\frac{V_{m,p} D_A^{1/2} X_A^\omega \exp\left(-\frac{z_A F}{RT} \eta\right)}{V_m D_{A^{z_A^+}}^{1/2} X_{A^{z_A^+}}^\omega} \ll 1$$
(1)

Здесь  $i_0$  — плотность тока обмена;  $\beta$  — анодный коэффициент переноса;  $z_A$  — число электронов, переносимых в реакции разряда/ионизации с участием компонента А;  $F$  — число Фарадея;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $V_m$  и  $V_{m,p}$  — молярный объем сплава и раствора;  $X_A^\omega$  — атомная доля компонента А на поверхности сплава;  $X_{A^{z_A^+}}$  — мольная доля ионов  $A^{z_A^+}$  в растворе;  $D_A$  и  $D_{A^{z_A^+}}$  — коэффициенты твердофазной и жидкофазной диффузии.

С другой стороны, во всех моделях гальваностатического СР учитывали возможность реализации режима смешанной кинетики (одновременной

<sup>1</sup> Для потенциодинамических условий поляризации в связи со сложностями математического аппарата хроновольтамперометрии при решении диффузионных задач предполагали, что отсутствуют ограничения со стороны иных стадий, кроме твердофазной диффузии и учитывали лишь твердофазную адсорбцию и шероховатость электродной поверхности.

Таблица 2

Характеристичные параметры нестационарных электрохимических методов в рамках простейшей модели 0 ( $S_g$  — геометрическая площадь электродной поверхности;  $v$  — скорость разветки потенциала)

Метод	$P_0$
Хроноамперометрия	$I_A(t) = \frac{z_A F X_A D_A^{1/2} S_g \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right)}{V_m \pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3)$
Хронопотенциометрия	$\tau_A^{1/2} = \frac{z_A F X_A \pi^{1/2} D_A^{1/2} S_g}{2 I_A V_m} \quad (4)$
Хроновольтамперометрия	$I_{A,m} = \frac{0.611 (z_A F)^{3/2} S_g X_A D_A^{1/2} v^{1/2}}{V_m (RT)^{1/2}} \quad (5)$

нестационарной диффузии в растворе и сплаве) и сопоставимость скоростей стадий разряда/ионизации и твердофазного массопереноса.

Обобщая полученные в [22, 23] результаты, можно заключить, что независимо от режима поляризации, тот или иной характеристичный параметр  $P_N$  нестационарного электрохимического метода (транзистент парциального тока  $I_A(t)$  по растворяющемуся компоненту А; переходное время  $\tau_A$ , отвечающее моменту снижения поверхностной концентрации компонента А практически до нуля; сила тока  $I_{A,m}$  в максимуме хроновольтамперограммы), на который влияют  $N$  различных факторов СР, может быть представлен в следующей форме:

$$P_N = P_0 \cdot \prod_{k=1}^N \varphi_k \quad (2)$$

Здесь  $P_0$  — решение диффузионной задачи в рамках простейшей модели 0 (табл. 1), которое совпадает с известными уравнениями Коттреля, Санда и Рэндлса-Шевчика соответственно (табл. 2), П — символ произведения.

Каждый параметр  $\varphi_k$  ответственен за вклад  $k$ -го фактора селективного растворения в значение нестационарного тока, переходного времени или тока в пике хроновольтамперограммы, который оказался существенно различным. Так, твердофазная адсорбция и смещение межфазной границы проявляются в значении  $P_N$  через не зависящие от времени коэффициенты  $\varphi_I$  и  $\varphi_{III}$ , которые можно рассчитать по формулам:

$$\varphi_I = \left\{ 1 + K(1 - X_A) \exp \left[ -2\chi \frac{X_A(1 - X_A)(K - 1)}{1 + K(1 - X_A)} \right] \right\}^{-1}, \quad (6)$$

$$\pi^{1/2} \operatorname{erfc}(\varphi_{III}^{\eta=const}) \exp \left[ (\varphi_{III}^{\eta=const})^2 \right] = \frac{X_A \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right)}{1 - X_A e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}}, \quad (7)$$

$$\exp \left[ (\varphi_{III}^{I_A=const})^2 \right] \operatorname{erfc}(-\varphi_{III}^{I_A=const}) = \frac{1}{1 - X_A}. \quad (8)$$

Первый представляет собой изотерму равновесной твердофазной адсорбции компонента А на границе с водным раствором поверхностно-инактивных анионов. Параметр  $\chi$  учитывает характер межатомных взаимодействий в металлической фазе,  $K$  — константа твердофазного адсорбционного равновесия<sup>2</sup>.

Параметр смещения границы сплав/раствор  $\varphi_{III}$ , табулированный в [18], сильно зависит от состава сплава. Так, для систем, построенных на основе электрохимически положительного компонента ( $X_A \ll 1$ ), коэффициент  $\varphi_{III} \rightarrow 1$ , а потому соответствующим эффектом можно пренебречь. Напротив, для сплавов, богатых компонентом А, параметр  $\varphi_{III}$  заметно отличается от единицы, а потому поправка на смещение межфазной границы является обязательной.

Функция  $\varphi_{III}$ , в отличие от параметров  $\varphi_I$  и  $\varphi_{III}$ , зависит от времени и отражает вклад шероховатости в значение характеристичного параметра  $P_N$ ; согласно [22, 23] она может быть рассчитана по формулам:

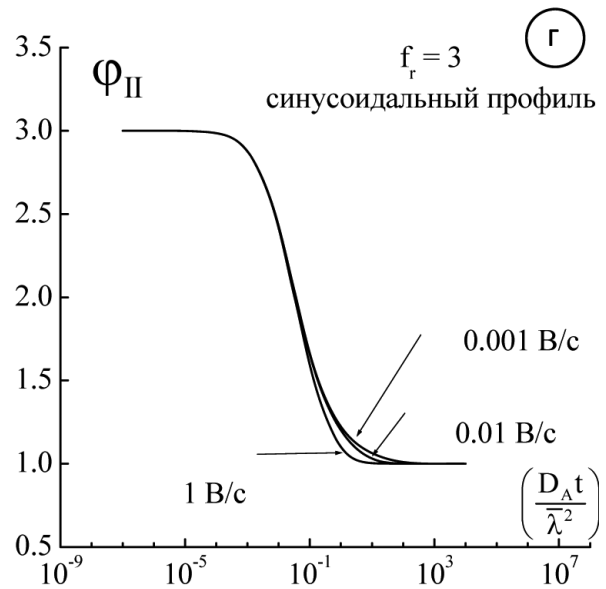
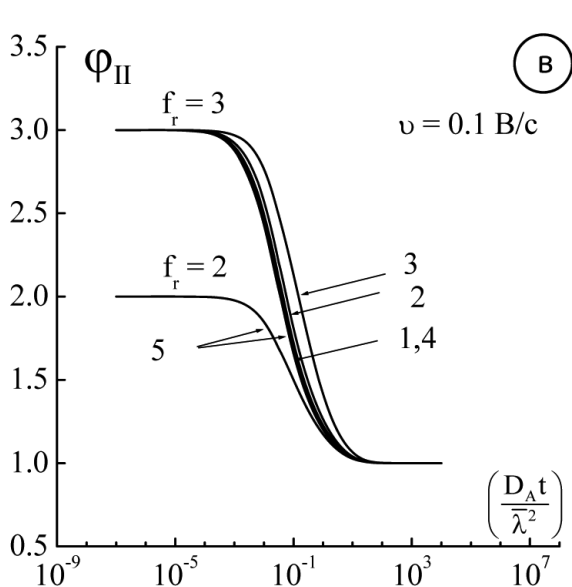
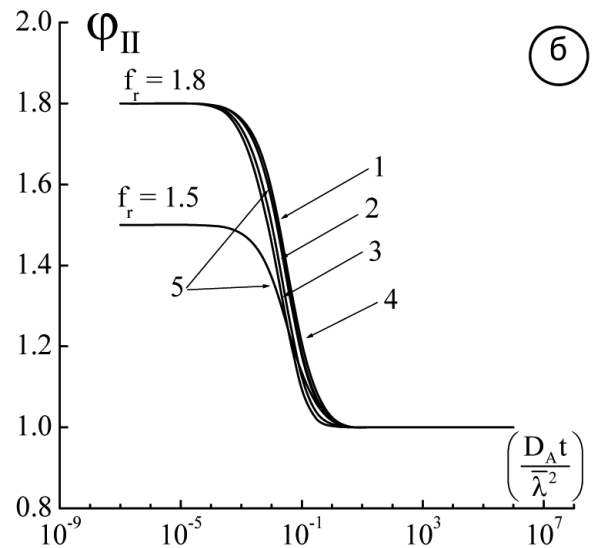
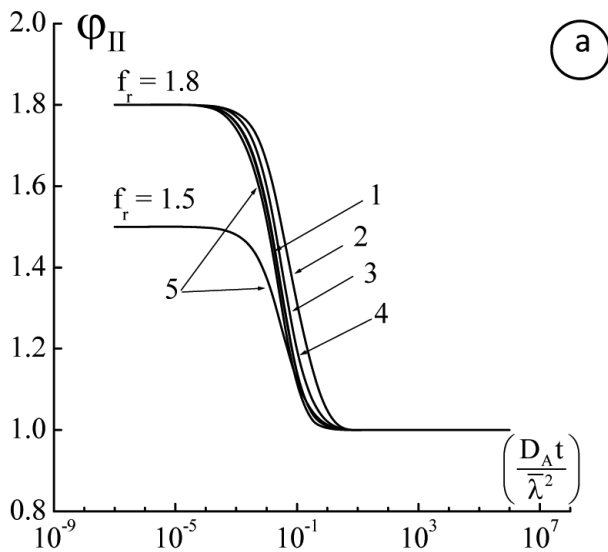
<sup>2</sup> Для сплавов Ag-Au найдено [13], что в перхлоратном водном растворе  $\chi = 1.21 \pm 0.13$  и  $K = 1.26 \pm 0.14$ , а во фторидном  $\chi = 1.60 \pm 0.13$ ,  $K = 1.46 \pm 0.14$ . Полагая нитрат-анион поверхностно неактивным, для расчета  $\varphi_I$  в системе Ag Au|NO<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O) использовали средние значения  $K$  и  $\chi$ . Для систем Zn-Ag|Cl-(H<sub>2</sub>O) и Cu-Au|Cl-(H<sub>2</sub>O) принимали  $\varphi_I = 1$ .

$$\varphi_{\text{II}}^{\eta=\text{const}}(t) = 1 + (f_r - 1) \exp\left(-M' \frac{D_{\Lambda} t}{\lambda^2}\right), \quad (9)$$

$$\varphi_{\text{II}}^{\zeta=\text{const}}(t) = f_r \left[ f_r - (f_r - 1) \exp\left(-M'' \frac{D_{\Lambda} t}{\lambda^2}\right) \right]^{-1}, \quad (10)$$

$$\varphi_{\text{II}}^{\eta=\nu t}(t, K_v) = 1 + (f_r - 1) \frac{\text{erf}\left[i \left(\frac{M' D_{\Lambda}}{\lambda^2} \cdot t\right)^{1/2} (1 - K_v)^{1/2}\right]}{\text{erf}\left[i \left(\frac{M' D_{\Lambda}}{\lambda^2} \cdot t\right)^{1/2}\right] \cdot (1 - K_v)^{1/2}}. \quad (11)$$

Здесь  $i = \sqrt{-1}$ , безразмерный параметр  $K_v = \frac{RT}{z_{\Lambda} F} \frac{M' D_{\Lambda}}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{\nu}$ , а параметры  $M'$  и  $M''$  приведены в [22]. Оказалось, что во всех режимах поляризации функция шероховатости  $\varphi_{\text{II}}$  сильно зависит от фактора шероховатости, но не от формы микронеровности (рис. 1). При этом она нелинейно меняется во времени, уменьшаясь от  $f_r$  до единицы между моментами, отвечающими характеристичным временам  $t_1$  и  $t_2$ . В асимптотическом приближении, т.е.



**Рис. 1.** Зависимости функции шероховатости от безразмерного временного параметра для различных профилей (1 — синусоидального; 2 — системы одиночных выступов; 3 — сглаженного пилообразного; 4 — сглаженного трапециидального; 5 — псевдослучайного), рассчитанные для (а) — потенциостатического, (б) — гальваностатического, (в) и (г) — потенциодинамического режимов поляризации.

вне пределов области нелинейности, функцию шероховатости  $\varphi_{II}(t)$  независимо от режима поляризации можно представить следующим образом:

$$\varphi_{II} = \begin{cases} f_r, & t \leq t_1; \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (12)$$

Характеристичные времена  $t_1$  и  $t_2$  с точностью 99% могут быть рассчитаны по формулам

— хроноамперометрия:

$$t_1 \frac{D_A}{\lambda^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0.99 f_r - 1}{f_r - 1} \quad (13)$$

$$t_2 \frac{D_A}{\lambda^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0.01}{f_r - 1} \quad (14)$$

— хронопотенциметрия:

$$t_1 \frac{D_A}{\lambda^2} = -\frac{1}{M''} \cdot \ln \frac{f_r - 1.01}{f_r - 1} \quad (15)$$

$$t_2 \frac{D_A}{\lambda^2} = -\frac{1}{M''} \cdot \ln \frac{0.01 \cdot f_r}{f_r - 1} \quad (16)$$

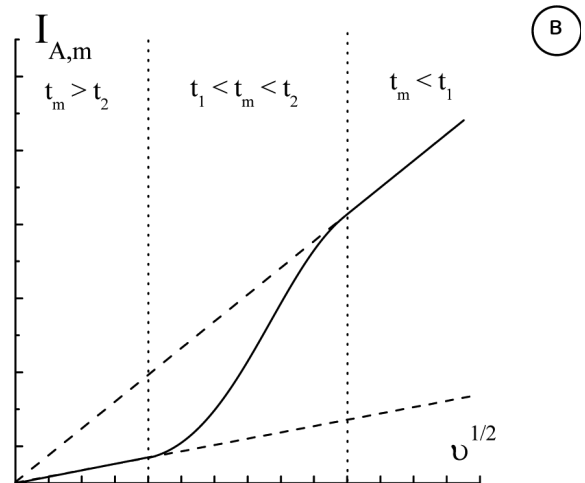
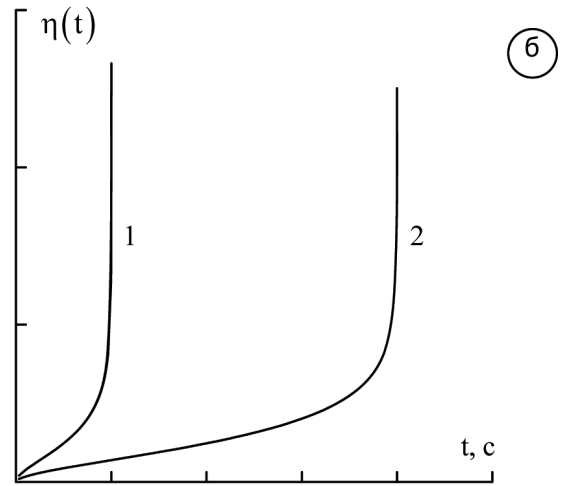
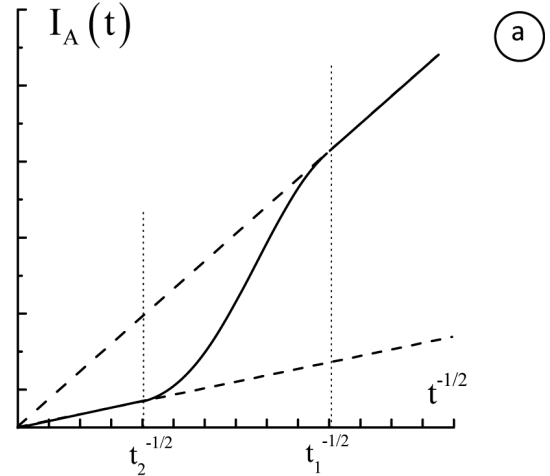
— хроновольтамперометрия:

$$t_1 \frac{D_A}{\lambda^2} = \frac{0.02 \cdot f_r}{M' (f_r - 1)} \cdot K_v^{-\left(0.95 - \frac{0.0056}{f_r^2}\right)} \quad (17)$$

$$t_2 \frac{D_A}{\lambda^2} = \frac{69 (f_r - 1)}{M'} \cdot K_v^{-\left(0.64 + \frac{0.25}{f_r^2}\right)}. \quad (18)$$

Видно, что границы области нелинейного изменения функции шероховатости зависят от коэффициента диффузии, среднего размера микронеровности, а также фактора шероховатости. Форма микронеровности, вообще говоря, влияет на  $t_1$  и  $t_2$  через коэффициенты  $M'$  и  $M''$ , однако, как показано в [22], это влияние очень мало. Спецификой хроновольтамперометрии микрошероховатого сплавного электрода является то, что параметры  $t_1$  и  $t_2$  зависят не только от микрогеометрии поверхности и подвижности диффузанта, но еще и от скорости развертки потенциала, хотя и достаточно слабо (рис. 1з).

В случае хроноамперометрии характеристичные времена  $t_1$  и  $t_2$  отвечают границам нелинейной зоны на кривой спада тока микрошероховатого сплава, представленной в критериальных для слабо диффузионной кинетики коттрелевых координатах (рис. 2а). При временах  $t < t_1$  кривая совпадает с хроноамперограммой идеально гладкого электрода, но имеющего площадь, равную истин-



**Рис. 2.** (а) — Схематичный вид хроноамперограммы сплава А-В, построенной в рамках допущений модели II и представленной в коттрелевых координатах; (б) — расчетные хронопотенциограммы сплава А-В для  $f_r = 1$  (1) и 2 (2) при условии  $\tau_A < t_1$ ; (в) — схема зависимости тока в пике хроновольтамперограммы от скорости развертки потенциала для микрошероховатого электрода.

ной  $S$ . Здесь диффузионный фронт просто повторяет шероховатый профиль электродной поверхности. Напротив, если  $t > t_2$ , то смещение диффузионного фронта значительно превосходит расстояние между соседними неровностями. В связи с этим кривая спада тока определяется лишь макрогеометрической площадью электрода  $S_g$ .

Иная трактовка параметров  $t_1$  и  $t_2$  в хронопотенциометрии. Так, если при гальваностатическом селективном растворении переходное время  $\tau_A$  окажется больше, чем параметр  $t_2$ , то согласно (12) функция шероховатости  $\varphi_{II} = 1$ , а потому кривые релаксации перенапряжения для электродов с идеально гладкой и шероховатой поверхностью полностью совпадут. Напротив, в случае  $\tau_A < t_1$  имеет место четкое “уширение” хронопотенциограммы (рис. 2б), отвечающее росту переходного времени в соответствии с (2) и (12).

В условиях потенциодинамической поляризации критерий диффузионной кинетики  $dI_{A,m}/dv^{1/2} = const$  ( $I_{A,m}$  — ток в пике хроновольтамперограммы) на микрошероховатом сплавленном электроде будет выполняться лишь в одном из двух случаев:  $t_m \leq t_1$  или  $t_m \geq t_2$ , где  $t_m$  — момент достижения тока в пике (рис. 2в). В промежуточной области  $t_1 \leq t_m \leq t_2$  ток в пике  $I_{A,\eta}$ -кривой нелинейно зависит от скорости развертки потенциала даже в условиях полного контроля СР твердофазным массопереносом.

Таким образом, возможность практического использования критериальных зависимостей хроноамперо-, хронопотенцио- и хроновольтамперометрии определяется надежностью оценки значений параметров  $t_1$  и  $t_2$ . Последние могут быть рассчитаны по (13)—(18) на основе независимо полученных данных о факторе шероховатости  $f_r$  и среднем пространственном периоде повторения микронеровностей. На первом этапе вычислений в качестве  $D_A$  можно использовать значения, полученные из нестационарных электрохимических измерений с привлечением  $P_0$  (табл. 2), т.е. не скорректированные с учетом шероховатости электрода; на следующих итерационных этапах значения  $t_1$  и  $t_2$  следует уточнять с учетом найденных из (2)—(5) коэффициентов диффузии или взаимодиффузии в сплаве.

В рамках моделей IIIа и IIIб, IVа и IVб, учитывающих эффекты смещения межфазной границы сплав/раствор и релаксации вакансионной подсистемы сплава, в формулах для  $P_0$  и  $\varphi_k$  вместо коэффициента диффузии  $D_A$  следует использовать коэффициент взаимодиффузии  $\bar{D}$  или  $\bar{D}(0)$  соответственно. Функцию  $\varphi_{IV}$  релаксации вакансионной

подсистемы в диффузионной зоне сплава можно рассчитать по формулам, приведенным в [19—21]. Величина  $\bar{D}(0) = D_{\square} X_{\square}(0)$  формально отвечает моменту времени  $t = 0$  и зависит от коэффициента диффузии  $D_{\square}$  и исходной концентрации сверхравновесных вакансий  $X_{\square}(0)$ . Модели III и IV предполагают, что экспериментальная хронограмма получена в одном из временных интервалов:  $t \leq t_1$  или же  $t \geq t_2$ , а потому здесь шероховатость не учитывалась.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования выполнены на поликристаллических серебре, меди и сплавах Ag-Au, Zn-Ag, Cu-Au, полученных сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах в печи сопротивления. Длительность гомогенизирующего отжига сплавов Ag-Au- и Zn-Ag составляла 2 часа, Cu-Au-сплавов — 72 часа. Все полученные сплавы представляли собой статистически разупорядоченные твердые растворы. Образцы армировали в оправу из эпоксидной смолы. Поверхность электродов подвергали зачистке на шлифовальной бумаге и полировке на замше водной (в случае Zn-Ag-сплавов — изопропанольной) суспензией MgO. Факторы шероховатости определяли комбинированным адсорбционно-диффузионным методом [24]. Цифры в обозначении сплавов Ag-Au и Cu-Au отвечают содержанию золота, в ат. %, а для сплавов Zn-Ag — содержанию серебра.

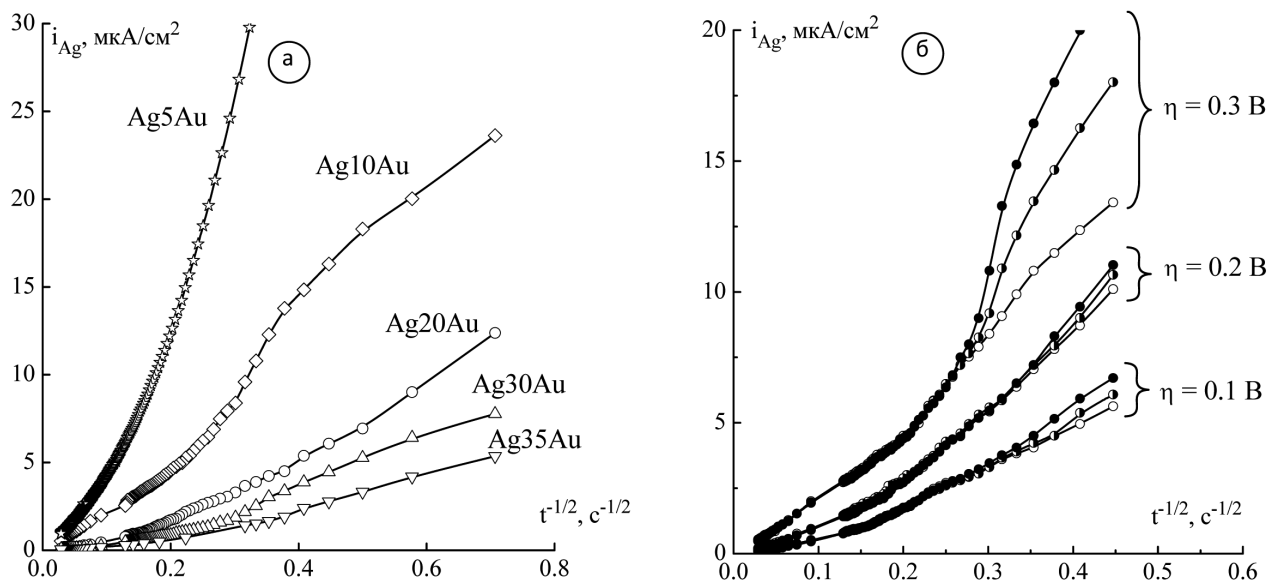
Растворы:  $(0.1 - x)$  М  $\text{NaNO}_3 + 0.001$  М  $\text{HNO}_3 + x$  М  $\text{AgNO}_3$ ,  $x = 10^{-4} \div 10^{-2}$  (анодная хроноамперо- и хроновольтамперометрия сплавов Ag-Au); 1 М  $\text{NaCl} + 0.01$  М  $\text{HCl}$  (анодная хронопотенциометрия сплавов Zn-Ag); 0.1 М  $\text{KCl} + 0.01$  М  $\text{HCl}$  (для Cu-Au сплавов) — готовили на бидистилляте из ч. д. а. реактивов и фиксаналов кислот, деаэрировали аргоном не менее двух часов. Эксперименты вели в перемешиваемых растворах при 298 К.

Изменение и поддержание электродного потенциала или силы поляризующего тока производили с помощью компьютеризированного потенциостатического комплекса “IPC-Compact”. Потенциалы в работе приведены по ст.в.э.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Анодная хроноамперометрия сплавов Ag-Au ( $X_{Ag} = 0.65 \div 0.95$ )

С ростом атомной доли серебра в сплаве (при постоянстве  $\eta$  и  $c_{Ag^+}$ ) и перенапряжения (при неизменной концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе)



**Рис. 3.** Анодные хроноамперограммы, полученные: (а) — на сплавах Ag-Au в 0.1 М NaNO<sub>3</sub> + 0.001 М HNO<sub>3</sub> + 0.001 М AgNO<sub>3</sub> при η = 0.1 В; (б) — на сплаве Ag20Au в 0.1 М NaNO<sub>3</sub> + 0.001 М HNO<sub>3</sub> + x М AgNO<sub>3</sub> при x = 10<sup>-4</sup> (○); 10<sup>-3</sup> (●) и 10<sup>-2</sup> (●).

парциальная плотность тока растворения серебра из сплавов Ag-Au увеличивается (рис. 3). При этом в критериальных для сугубо диффузионной кинетики (при условии  $D_A = const$  или  $\tilde{D} = const$ )  $i_{Ag} t^{-1/2}$ -координатах экспериментальные кривые спада тока в целом оказались существенно нелинейными.

В связи с этим вначале выяснили роль “линейных” эффектов СР — равновесной твердофазной адсорбции и смещения межфазной границы — в

значении коэффициента диффузии, рассчитывая  $D_{Ag}$  по прямолинейным участкам коттрелевых зависимостей, фиксируемых при достаточно больших временах. Поиск  $D_{Ag}$  по формуле (3), т.е. в приближении  $\varphi_k = 1$  (модель 0), а затем по формуле (2) для  $N = I$  с учетом (6) (модель I), позволяет заключить, что учет поверхностной сегрегации в Ag-Au сплавах приводит к незначительному повышению расчетного значения коэффициента диффузии (табл. 3).

**Таблица 3**

Коэффициенты диффузии  $D_{Ag} \cdot 10^{18}$  (см<sup>2</sup>/с) (модели 0—II), взаимодиффузии  $D \cdot 10^{18}$  (см<sup>2</sup>/с) (модели IIIа и IIIб) и  $\tilde{D}(0) \cdot 10^{18}$  (см<sup>2</sup>/с) (модели IVа и IVб), а также атомная доля сверхравновесных вакансий  $X_{\square}(0) \cdot 10^4$  в сплавах системы Ag-Au. Параметры рассчитаны в рамках различных теоретических моделей твердофазного массопереноса при потенциостатическом СР сплава в предположении:

(1) — преобладает сток в бивакансии; (2) — к дефектам структуры

$X_{Ag}$	$\eta, В$	Модель										
		0	I	II	IIIа	IIIб	IVа				IVб	
							$\tilde{D}(0)$		$X_{\square}(0)$		$\tilde{D}(0)$	$X_{\square}(0)$
							(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(1)
0.95	0.1	185	191	60.9	8.07	2.58	11.9	8.65	4.32	3.14	3.79	1.38
0.90	0.1	75.1	78.9	23.8	6.66	2.01	6.86	5.62	2.66	2.18	2.07	0.80
0.80	0.1	4.40	4.70	1.34	0.79	0.22	2.32	1.74	1.02	0.76	0.66	0.29
	0.2	20.7	22.1	6.32	3.74	1.07	6.22	4.44	2.72	1.94	1.78	0.78
	0.3	83.8	89.5	25.6	15.1	4.33	22.6	13.22	9.90	5.79	6.46	2.83
0.70	0.1	1.12	1.20	0.34	0.30	0.09	1.00	0.64	0.50	0.32	0.28	0.14
0.65	0.1	0.82	0.88	0.24	0.26	0.07	0.68	0.69	0.37	0.37	0.19	0.10

Вклад эффекта смещения межфазной границы выявили, рассчитав коэффициент взаимодиффузии  $\tilde{D}$  по формуле (2) для  $N = \text{II}$  с привлечением (3), (6) и (7), в приближении идеально гладкого электрода ( $\varphi_{\text{II}} = 1$ ) при  $\tilde{D}(0) = \tilde{D} = \text{const}$  (модель IIIa). Найдено, что с ростом  $X_{\text{Ag}}$  от 65 до 95 ат. % отношение  $D_{\text{Ag}} / \tilde{D}$  увеличивается в 8 раз и практически не зависит от анодного перенапряжения (табл. 3). Как и следовало ожидать, массообмен электрохимически отрицательного компонента со средой, приводящий к заметному смещению границы раздела сплав/раствор, играет тем более важную роль при СР сплавов, чем выше концентрация этого компонента.

Очевидно, возможными причинами отклонения  $i_{\text{Ag}} t^{-1/2}$ -зависимостей от линейности могут быть постепенная смена природы процесса, контролирующего СР, микрошероховатость поверхности электрода, а также зависимость коэффициента твердофазной взаимодиффузии от времени, обусловленная релаксацией вакансионной подсистемы.

Наличие ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе в достаточно заметном количестве, высокие значения отношения  $D_{\text{Ag}^+} / D_{\text{Ag}}$ , а также плотности тока обмена  $i_0$  (от 4.5 до 1000 А/см<sup>2</sup> [25—27]) для стадии  $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$  обеспечивали соблюдение условий (1), при которых стадия перехода заряда и диффузия ионов не влияют на форму хроноамперограмм. Об этом же свидетельствует и совпадение (начиная с  $\sim 10$  с) коттрелевых кривых, полученных при  $\eta = \text{const}$ , но при разных  $c_{\text{Ag}^+}$  (рис. 3б).

Микрошероховатость электродной поверхности, как показывает анализ, также не является причиной искривления хроноамперограмм в коттрелевых координатах. Действительно, экспериментальные кривые спада тока Ag-Au сплавов получены во временном диапазоне  $t < t_1$ , в котором функция шероховатости, согласно (12), равна фактору шероховатости. На это указывает расчет параметров  $t_1$  и  $t_2$ , отвечающих границам области нелинейности на  $i_{\text{Ag}} t^{-1/2}$ -кривой сплавов Ag-Au, вызванной эффектом микрошероховатости. Подстановка  $f_r$  сплавов и значений  $D_{\text{Ag}}$ , рассчитанных в рамках моделей 0 и I (табл. 3), в формулы (13) и (14) приводит к величинам  $t_1$  и  $t_2$  не менее 1000 ч. Оценка этих параметров с использованием коэффициентов взаимодиффузии, найденных численным сопоставлением кривых спада тока с уравнением хроноамперограммы (2) в рамках потенциостатических моделей III—IV, свидетельствует о еще более надежном выполнении критерия  $t < t_1$ .

Важно отметить, что это существенно упрощает процедуру учета эффекта исходной шерохова-

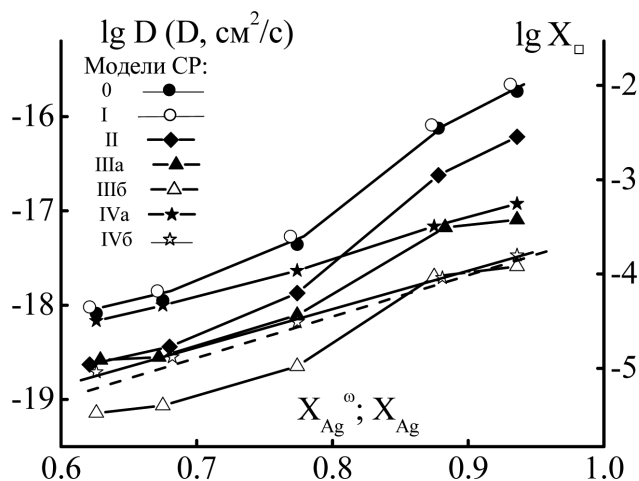


Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии  $D_{\text{Ag}}$ , взаимодиффузии  $\tilde{D}$  и  $\tilde{D}(0)$ , концентрации вакансий  $X_v$  и  $X_v(0)$  в Ag-Au сплавах, рассчитанных по различным моделям твердофазного массопереноса, от содержания серебра на поверхности Ag-Au сплава, а для модели IV — и в его объеме (пунктир).

тости электрода в расчетах параметров твердофазной диффузионной зоны в сплаве. Действительно, согласно (12) функция шероховатости в таком случае равна  $f_r$ , а потому в формуле (2) вместо геометрической площади  $S_g$  следует использовать истинную  $S = S_g f_r$ . С другой стороны, расчет параметра  $t_2$  по формуле (14) для диффузионно-контролируемого процесса восстановления  $\text{Ag}^+$  с привлечением  $D_{\text{Ag}^+} = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{c}$  [28] приводит к значению, заметно меньшему времени регистрации катодных хроноамперограмм на серебре. Следовательно, при определении коэффициента жидкофазной диффузии методом катодной хроноамперометрии можно использовать уравнение Коттреля, аналогичное формуле (3), не скорректированное на фактор шероховатости поверхности электрода.

Таким образом, наиболее вероятной причиной искривления  $i_{\text{Ag}} t^{-1/2}$ -зависимостей является замедленное исчезновение сверхравновесных вакансий, образующихся на начальном этапе СР, так как оно приводит к зависимости коэффициента взаимодиффузии от времени. Модели IVa и IVb учитывают это обстоятельство для электродов с  $f_r = 1$  и  $f_r > 1$  соответственно. Параметры  $\tilde{D}(0)$  и  $X_v(0)$  (табл. 3), рассчитанные при разных предположениях о природе доминирующего вакансионного стока, в целом мало различаются. Однако  $\tilde{D}(0)$  всегда превышает  $\tilde{D}$  лишь в предположении, что доминирует бивакансионный канал ассимиляции моновакансий.

Рост атомной доли серебра в сплаве приводит к увеличению коэффициентов диффузии и взаимо-



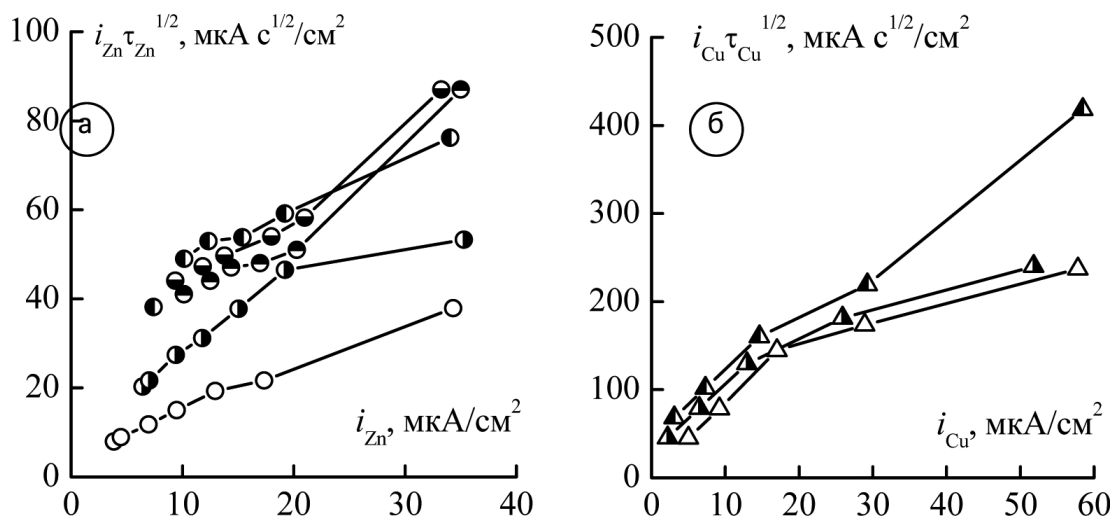


Рис. 5. Влияние плотности тока на параметр Санда: (а) — сплавы Zn-Ag с  $X_{Ag} = 0.95$  (○); 0.90 (●); 0.85 (●); 0.80 (●); 0.75 (●); (б) — сплавы Cu-Au с  $X_{Au} = 0.50$  (△); 0.40 (△); 0.30(△).

диффузии (рис. 5). При этом линейны лишь  $\lg \tilde{D}(0), X_{Ag}$ -зависимости в полном согласии с эмпирическим соотношением [29]  $\tilde{D} = \sigma_1 \exp(\sigma_2 X_A)$ . Найдено, что для сплавов Ag-Au  $\sigma_1 = 2.39 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2/\text{с}$ , а  $\sigma_2 = 9.37$ .

С увеличением  $\eta$  значения  $D_{Ag}$ ,  $\tilde{D}$  и  $\tilde{D}(0)$ , а также  $X_{\square}$ , полученные с использованием теоретической базы всех рассмотренных моделей, растут (табл. 3). В полулогарифмических координатах зависимость указанных параметров от анодного перенапряжения процесса СР серебра оказалась линейной. Показательно, что ее наклон практически не зависит от учета твердофазной адсорбции, шероховатости и смещения межфазной границы, но является весьма чувствительным к учету релаксации вакансионной подсистемы (табл. 4).

Совпадение кривых спада тока, полученных при условии  $\eta = const$  в растворах с различной концентрацией ионов  $Ag^+$  (т.е. при разных электродных потенциалах), а также различие плотности

тока растворения Ag из сплавов, наблюдаемое при  $E = const$  (но при разных  $c_{Ag^+}^v$  и  $\eta$ ) (рис. 3б), однозначно свидетельствуют о том, что инжекция сверхравновесных вакансий в Ag,Au-сплав протекает преимущественно по диффузионному каналу. В этом случае их основным источником, согласно [30] является не изменение поверхностного натяжения сплава из-за различия между  $E$  и потенциалом нулевого заряда, а растворение серебра. Последнее означает, что кинетический параметр  $[d \lg i_{Ag}(0)/d\eta]^{-1}$  должен совпадать с наклоном  $\lg X_{\square}(0), \eta$ -зависимости. Сравнение теоретического наклона, соответствующего различным режимам растворения Ag из сплава (квазиравновесному — 0.059 В; контролируемому стадией перехода заряда — 0.118 В или поверхностной диффузией адатома — 0.236 В) с параметром  $[d \lg X_{\square}/d\eta]^{-1}$  (табл. 4) приводит к выводу, что собственно процесс генерации избыточных вакансий на начальном этапе растворения Ag,Au-сплавов, скорее всего,

Таблица 4

Наклоны линейных участков на зависимостях  $\lg D$  и  $\lg X_{\square}$  от перенапряжения, полученные по разным моделям СР Ag,Au-сплавов в растворе 0.1 М  $NaNO_3$  + 0.001 М  $HNO_3$  + 0.001 М  $AgNO_3$

$X_{Ag}$	$[d \lg D/d\eta]^{-1}, \text{ В}; [d \lg X_{\square}/d\eta]^{-1}, \text{ В}$		
	Модели 0 — II ( $D = D_{Ag}$ )	Модели IIIа и IIIб ( $D = \tilde{D}$ )	Модели IVа и IVб ( $D = \tilde{D}(0)$ )
0.80	$0.156 \pm 0.001$	$0.155 \pm 0.001$	$0.201 \pm 0.006$
0.70	$0.178 \pm 0.001$	$0.178 \pm 0.001$	$0.203 \pm 0.002$
0.65	$0.166 \pm 0.018$	$0.165 \pm 0.018$	$0.208 \pm 0.028$

Таблица 5

Коэффициенты диффузии  $D_A \cdot 10^{16}$  (см<sup>2</sup>/с) (модели 0—II), взаимодиффузии  $\tilde{D} \cdot 10^{16}$  (см<sup>2</sup>/с) (модели IIIа и IIIб) и  $\tilde{D}(0) \cdot 10^{16}$  (см<sup>2</sup>/с) (модели IVа и IVб), а также атомная доля сверхравновесных вакансий  $X_{\square}(0) \cdot 10^5$  (модель IVб) в сплавах Zn-Ag в 1 М NaCl + 0.01 М HCl и сплавах Cu-Au в 0.1 М KCl + 0.01 М HCl. Параметры рассчитаны в рамках различных теоретических моделей твердофазного массопереноса при гальваностатическом СР сплава

Сплав	$i_A$ , мкА/см <sup>2</sup>	Модель				
		0 и I	II	IIIа и IVа	IIIб и IVб	IVб $X_{\square}(0)$
Zn95Ag	17.4	17.0	6.73	16.6	6.58	50.6
	34.3	52.1	20.6	50.9	20.1	155
Zn75Ag	20.3	7.08	1.58	6.24	1.39	2.18
	33.0	18.8	4.18	16.5	3.69	5.77
Cu50Au	14.5	25.6	8.55	18.9	6.33	0.94
	57.8	68.8	23.0	50.9	17.0	2.52
Cu30Au	14.6	10.4	3.57	6.19	2.12	0.22
	58.5	92.0	31.5	54.6	18.7	1.97

протекает в смешанном кинетическом режиме, когда скорости стадий перехода заряда и перемещения ад-атомов Ag по поверхности сплава сопоставимы.

**Анодная хронопотенциометрия сплавов Zn-Ag ( $X_{Zn} = 0.05 \div 0.25$ ) и Cu-Au ( $X_{Cu} = 0.50 \div 0.70$ )**

Анализ кривых релаксации перенапряжения показывает, что переходное время  $\tau_A$  монотонно уменьшается с ростом поляризующего тока как для Zn,Ag-, так и Cu,Au-сплавов. Это согласуется с формулой (2), записанной для  $P_N = \tau_A$  с учетом (4) и использованной для расчета коэффициентов диффузии и взаимодиффузии, вначале в приближении  $f_r = 1$  (табл. 5). Оценка параметров  $t_1$  и  $t_2$  по формулам (15) и (16) с привлечением  $D_A$  и  $\tilde{D}$  приводит к значениям  $t_1 > 100$  ч; это намного больше экспериментально найденных значений  $\tau_{Zn}$  и  $\tau_{Cu}$ , не превышающих 30 и 600 с для сплавов Zn-Ag и Cu-Au соответственно. По этой причине коэффициенты диффузии и взаимодиффузии, рассчитанные для  $f_r = 1$ , должны быть скорректированы с учетом фактора шероховатости. Корректировка сводится, как и в случае хроноамперометрии, к использованию в формуле (2) для переходного времени не геометрической, а истинной площади электродной поверхности. Последующий расчет  $t_1$  и  $t_2$  с использованием исправленных значений  $D_A$  и  $\tilde{D}$  показал еще более надежное выполнение критерия  $\tau_A \ll t_1$

и тем самым подтвердил применимость предлагаемой процедуры учета микрошероховатости электрода в гальваностатических условиях СР.

Как и следовало ожидать, вклад смещения межфазной границы оказался более заметным для сплавов Cu-Au с высоким содержанием электрохимически отрицательного компонента (меди), нежели для сплавов Zn-Ag на основе электрохимически положительного компонента (серебра). Действительно, для сплавов системы Zn-Ag различие между коэффициентами диффузии и взаимодиффузии не превышает 12%, в то время как для сплавов Cu-Au оно достигает уже 40%; отношение  $D_A / \tilde{D}$  растет и по мере увеличения  $X_A$ .

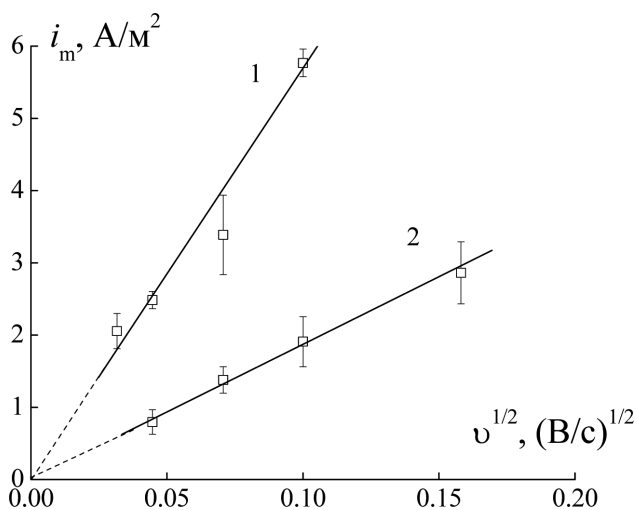
Определяющую роль сверхравновесных вакансий при взаимодиффузии в Zn-Ag и Cu-Au сплавах подтверждает зависимость параметра Санда диффузионной кинетики  $i_A \tau_A^{1/2}$  от плотности поляризующего тока (рис. 6). Концентрация сверхравновесных вакансий  $X_{\square}(0)$ , генерируемых в начальный период СР, а значит коэффициент взаимодиффузии  $\tilde{D}(0)$  и параметр Санда, определяются величиной  $i_A$ . Действительно,  $X_{\square}(0)$  заметно увеличивается не только при увеличении мольной доли Ag или Au в сплаве, но и с ростом  $i_A$  (табл. 5).

Количественная оценка времени  $t_{1/2}$ , необходимого для снижения вдвое исходной концентрации моновакансий, показывает, что в сплавах Cu-Au параметр  $t_{1/2} \sim 10^2$  с, а в Zn-Ag сплавах  $t_{1/2} \sim 10^8$  с.

Ни одно из этих значений не сопоставимо со временем жизни моновакансий  $\tau_{\square}$ , составляющим для обеих систем  $\sim 10^5$  с [20]. Так как для Cu-Au сплавов выполняется условие  $\tau_{\square} \gg t_{1/2}$ , то можно считать, что сток вакансий с исчезновением на дефектах структуры гораздо менее эффективен, чем образование бивакансий. Для сплавов Zn-Ag ситуация противоположная:  $\tau_{\square} \ll t_{1/2}$ ; следовательно, более заторможенным является уже образование бивакансий.

**Анодная хроновольтамперометрия сплавов Ag-Au ( $X_{Ag} = 0.65 \div 0.95$ )**

Зависимость плотности тока в пике вольтамперограммы от  $v^{1/2}$  линейна и экстраполируется в начало координат (рис. 6). Согласно теоретическим моделям 0 и I, это свидетельствует о диффузионном характере ограничений СР сплава с гладкой поверхностью, а также позволяет по наклону зависимости  $i_{A,m}$  от  $v^{1/2}$  и с использованием формулы (5) определить  $D_{Ag}$  в приближении  $f_r = 1$  (табл. 6). Эти значения были использованы для оценки по формулам (17) и (18) параметров  $t_1$  и  $t_2$ , которые оказались существенно выше времени снятия хроновольтамперограмм для обеих исследуемых систем, не говоря уже о моменте регистрации максимального тока. Следовательно, можно полагать, что для изученных сплавов Ag-Au опытные  $I_{Ag} - \eta(t)$  кривые лежат в области  $t \leq t_1$ , а это позволяет легко учесть микрошероховатость электрода при расчете коэффициента диффузии. В потенциодинамических условиях СР сплавов, как и в случаях  $\eta = const$  и  $I_A$



**Рис. 6.** Влияние скорости развертки потенциала на максимальную плотность тока растворения серебра из сплавов Ag15Au (1) и Ag20Au (2) в 0.09 М NaNO<sub>3</sub> + 0.001 М HNO<sub>3</sub> + 0.01 М AgNO<sub>3</sub>.

**Таблица 6**

Коэффициенты диффузии серебра  $D_{Ag} \cdot 10^{18}, m^2/c$  в сплавах Ag-Au (потенциодинамический режим СР)

$X_{Ag}$	Модель		
	0	I	II
0.85	3.33	3.54	1.03
0.80	0.41	0.44	0.13

$= const$ , функция шероховатости согласно (9) равна  $f_r$ , на который должны быть скорректированы значения  $D_{Ag}$ , рассчитанные в приближении  $f_r = 1$  (табл. 6).

Из данных табл. 6 следует, что  $D_{Ag}$  сильно зависит от состава сплава: при увеличении  $X_{Au}$  всего на 5 ат. % коэффициент диффузии серебра уменьшается в 8 раз. Качественно аналогичный результат получен и в потенциостатических импульсных измерениях: согласно данным табл. 3 при замене сплава Ag10Au на Ag20Au коэффициент диффузии уменьшается в 17 раз. Однако коэффициенты диффузии  $D_{Ag}$ , рассчитанные в рамках простейшей модели 0, почти в 100 раз превышают найденные для той же модели, но в режиме потенциостатического СР. По-видимому, это связано с тем, что появление максимума тока на  $i_{Ag}, \eta(t)$ -кривой отвечает моменту времени  $t_m < 10$  с, который значительно меньше, чем время появления прямолинейных участков на коттрелевых  $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -зависимостях, используемых для расчета коэффициента диффузии. Отсюда следует, что найденные из вольтамперометрических данных значения  $D_{Ag}$  определяются существенно более высокой концентрацией моновакансий  $X_{\square}$ , основным источником которых является СР серебра. В ходе релаксации вакансионной подсистемы  $X_{\square}$  снижается во времени, что и приводит к уменьшению  $D_{Ag} = D_{\square} X_{\square}$  [19].

Как и в случае потенциостатического СР сплавов Ag-Au, расчет  $D_{Ag}$  в рамках модели I показывает, что учет равновесной твердофазной адсорбции золота в поверхностном слое сплава не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям в значении коэффициента гетеродиффузии (табл. 6). Однако вследствие того, что поверхностная атомная доля серебра  $X_{Ag}^{\omega} < X_{Ag}$  из-за начального накопления золота на поверхности сплава ( $\varphi_1 < 1$ ), значения  $D_{Ag}$  оказываются все же несколько выше рассчитанных по формулам более простой модели 0.

Совокупный учет твердофазной адсорбции компонентов в поверхностном слое сплава и мик-

рошероховатости поверхности электрода при определении коэффициента гетеродиффузии серебра приводит к существенному, в 3—4 раза, уменьшению значения коэффициента диффузии, рассчитанного в рамках модели II, по сравнению с  $D_{Ag}$ , найденных по модели 0 (табл. 6).

### ВЫВОДЫ

1. Теоретически показано, что в первом приближении действие основных осложняющих факторов процесса СР гомогенного бинарного сплава, протекающего в условиях твердофазной диффузионной кинетики (равновесной твердофазной адсорбции компонентов до начала растворения; исходной шероховатости электродной поверхности; смещения границы раздела фаз в результате массообмена между сплавом и средой и эффекта Киркендалла; неравновесности вакансионной подсистемы в диффузионной зоне сплава с вакансионными стоками ограниченной мощности) осуществляется независимым образом и сводится к появлению соответствующего дополнительного множителя в базовых уравнениях Коттреля, Санда и Рэндлса-Шевчика, лежащих в основе  $i, t$ -,  $E, t$ - или  $i, v$ -измерений параметров диффузионной зоны сплава.

2. Найдено, что учет равновесной адсорбции компонентов в поверхностном слое Ag-Au сплавов с  $X_{Ag} \geq 0.65$  до начала СР приводит к незначительному увеличению коэффициентов диффузии и взаимодиффузии; в то же время эффект смещения межфазной границы при СР таких сплавов (в отличие от Zn-Ag сплавов с  $X_{Zn} \leq 0.25$ , в которых серебро выступает уже как электроположительный компонент) весьма значим.

3. Установлено наличие границ временного интервала, в котором роль шероховатости электродной поверхности может быть корректно учтена наиболее простым образом: путем использования в расчетах истинной, а не геометрической площади поверхности. Развита процедура поэтапного уточнения положения этих границ, исходя из опытных данных. Найдено, что весьма низкие значения коэффициентов диффузии и взаимодиффузии, характерные для СР исследуемых сплавов, обеспечивают соблюдение условий, при которых сила тока  $I_A$  при потенциостатическом, переходное время  $\tau_A$  при гальваностатическом и ток в пике вольтамперограммы  $I_m$  при потенциодинамическом СР сплавов прямо пропорциональны фактору шероховатости. В случае же диффузионно-контролируемых процессов в жидкой фазе, обычно характеризующейся относительно высокой подвижностью диффузанта,

соответствующий характеристичный параметр нестационарного метода практически нечувствителен к шероховатости поверхности.

4. Обнаружено, что релаксация неравновесной вакансионной подсистемы Ag-Au сплавов протекает медленно и является основной причиной искривления хроноамперограмм, приводящей к необходимости использования численной обработки  $I, t$ -кривых для поиска диффузионных параметров. Природа доминирующего стока моновакансий в изученных сплавах различна: для системы Zn-Ag более вероятной является ассимиляция вакансий распределенными дефектами, тогда как в Ag-Au и Cu-Au сплавах — образование бивакансий.

5. Найдено, что при СР Ag, Au-сплавов концентрация сверхравновесных вакансий, а через нее и коэффициент взаимодиффузии экспоненциально зависят не только от концентрации серебра в сплавах, но и от анодного перенапряжения. Мольная доля сверхравновесных вакансий, гальваностатически генерируемых в поверхностном слое Zn-Ag и Cu-Au сплавов, определяется парциальным током растворения Zn и Cu. Это служит основной причиной зависимости коэффициента диффузии от плотности поляризующего тока, приводя к невыполнимости критерия Санда в ходе диффузионно-лимитируемого процесса СР бинарного сплава.

Исследование выполнено при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-1426.2007.3) и РФФИ (проект 08-03-00194-а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург И.Д. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 1125.
2. Анохина И.В., Введенский А.В., Шольмайер Д., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1990. Т. 26. С. 3.
3. Введенский А.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2000. Т. 2. С. 138.
4. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // Итоги науки и техники. Электрохимия. 1984. Т. 21. С. 7.
5. Маршаков А.И. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 325.
6. Pickering H.W., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. P. 698.
7. Маршаков А.И. Изучение селективного растворения сплава Cu-Zn (30 ат. %) импульсным потенциостатическим методом / А.И. Маршаков, А.П. Пчельников, В.В. Лосев // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 3. С. 356—360.
8. Пчельников А.П., Маршаков А.И., Лосев В.В. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 949.
9. Oldham K.B., Raleigh D.O. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. P. 252.

10. *Lantelme F., Belaidonni S.* // *Electrochim. Acta.* 1981. V. 26. P. 1225.
11. *Lantelme F., Chemla M.* // *Z. Naturforsch.* 1983. N 38A. P. 106.
12. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
13. *Бобринская Е.В., Введенский А.В.* // *Электрохимия.* 2001. Т. 37. С. 1102.
14. *Wuttig M.* // *Scripta Metallurgica.* 1969. V. 3. P. 175.
15. *Chaudhari A., Yan S.C.-C., Lee S.-L.* // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 351. P. 341.
16. *Nolen T.R., Fedkiw P.S.* // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V. 258. P. 265.
17. *Wagner C.* // *J. Electrochem. Soc.* 1956. V. 103. P. 571.
18. *Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
19. *Введенский А.В., Стороженко В.Н., Маршаков И.К.* // *Защита металлов.* 1993. Т. 29. С. 693.
20. *Введенский А.В., Стороженко В.Н., Маршаков И.К.* // *Защита металлов.* 1994. Т. 30. С. 20.
21. *Введенский А.В., Стороженко В.Н., Маршаков И.К.* // *Электрохимия.* 1994. Т. 30. С. 459.
22. *Козадеров О.А., Введенский А.В.* // *Защита металлов.* 2005. Т. 41. С. 234.
23. *Козадеров О.А., Введенский А.В.* // Сборник трудов международной науч.-техн. конф. "Современная электротехнология в машиностроении". Тула, 2007. С. 132.
24. *Щеблыкина Г.Е., Бобринская Е.В., Введенский А.В.* // *Защита металлов.* 1998. Т. 34. С. 11.
25. *Gerischer H., Tischer R.P.* // *Z. Elektrochem.* 1957. Bd. 61. S. 1159.
26. *Budevski E., Bostanov V., Staikov G.* // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1980. V. 10. P. 85.
27. *Hilss G., Pour A.K., Scharifker B.* // *Electrochim. Acta.* 1983. V. 28. P. 891.
28. *Козадеров О.А., Сажнева О.В., Королева О.В., Введенский А.В.* // *Защита металлов.* 2005. Т. 41. № 4. С. 360.
29. *Боровский И.К., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 360 с.
30. *Астахов И.И., Теплицкая Г.Л., Кабанов Б.Н.* // *Электрохимия.* 1981. Т. 17. С. 1174.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ GaAs ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ $\text{MnO}_2 + \text{PbO}$ , $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{MnO} + \text{PbO}$ И $\text{MnO} + \text{V}_2\text{O}_5$ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ АКТИВАТОРОВ

© 2008 г. В. Ф. Кострюков

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

Поступила в редакцию: 23.04.2008 г.

**Аннотация.** Исследован процесс термического окисления GaAs под воздействием композиций  $\text{MnO}_2 + \text{PbO}$ ,  $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO} + \text{PbO}$  и  $\text{MnO} + \text{V}_2\text{O}_5$  с пространственно разделенным введением активаторов в реакционную среду. С этой целью разработан способ отдельного введения оксидов-активаторов в систему, исключающий возможность твердофазных взаимодействий между ними. С помощью этого способа показано, что взаимодействия между активаторами в единой композиции (без разделения), ответственные за нелинейные эффекты, осуществляются в твердой и газовой фазах. Сопоставление зависимостей толщины оксидных слоев от состава композиции оксидов-активаторов при совместном и отдельном введении активаторов позволило заключить, что твердофазные взаимодействия дают положительный вклад в отклонение толщины пленки от аддитивного значения, а вклад взаимодействий в газовой фазе — отрицательный. Причиной усиления отрицательного нелинейного эффекта (уменьшение толщины пленки в сравнении с аддитивным значением) при отдельном введении оксидов являются диссоциативные процессы в газовой фазе с образованием продуктов, не обладающих способностью к транзитной передаче кислорода.

**Ключевые слова:** Оксиды, окисление, полупроводники, поверхность, тонкие пленки, диэлектрики, гетерогенные реакции, кинетика, механизм

### ВВЕДЕНИЕ

С использованием метода отдельного введения активаторов в газовую фазу, исключающего возможность твердофазных взаимодействий между ними, показано, что связывающие взаимодействия между активаторами, ответственные за наблюдаемые нелинейные эффекты при их совместном хемостимулирующем воздействии, локализованы, главным образом, в твердой и газовой фазах. Обнаружено, что при отдельном введении оксидов-активаторов в газовую фазу и при их совместном введении характер нелинейных эффектов совместного хемостимулирующего воздействия в процессе термического окисления арсенида галлия различается. Для исследованных композиций активаторов ( $\text{PbO} + \text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO} + \text{MnO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MnO}$ ) отрицательный нелинейный эффект при отдельном введении активаторов выражен существенно сильнее, чем при совместном испарении, т.е. разностный эффект, определяющий вклад твердофазных взаимодействий между активаторами, оказывается положительным.

Исследование термического окисления GaAs под воздействием композиций оксидов марганца (II и IV) с оксидами свинца и ванадия выявило неаддитивную зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов-активаторов [1, 2]. Эта нелинейность была интерпретирована как результат взаимного влияния активаторов друг на друга с возникновением дополнительного связывающего канала между стадиями процесса. В работах [3, 4] было показано, что такие каналы связи между стадиями, обуславливающие нелинейные эффекты при совместном воздействии активаторов на процесс термического окисления арсенида галлия, локализованы в твердой и газовой фазах с соизмеримыми вкладами.

Целью работы было установление локализации и характера влияния взаимодействий между активаторами композиций  $\text{MnO} + \text{PbO}$ ,  $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2 + \text{PbO}$  и  $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$  на нелинейные эффекты их совместного воздействия на процесс термического окисления GaAs.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оксидные слои выращивали на полированных монокристаллических пластинах GaAs марки АГЧЦ-1 (111) (галлиевая сторона). В качестве соединений-активаторов использовали порошкообразные  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $PbO$  и  $V_2O_5$  (квалификации ЧДА). Активаторы вводили в зону реакции через газовую фазу в изотермических по отношению к окисляемой подложке условиях как из единой композиции определенного состава (совместное введение), так и из контейнера, разделенного перегородкой, исключающей возможность твердофазных взаимодействий (пространственное разделение) по методике, описанной в [3]. Окисляемая пластина GaAs служила крышкой контейнера (расстояние от поверхности активаторов до пластины 10 мм). Процесс окисления осуществляли в горизонтальном кварцевом реакторе диаметром 45 мм в потоке газообразного кислорода со скоростью 30 л/ч при температурах 530 и 560 °С в течение 10–40 мин. методом доокисления. Автоматическая регулировка температуры в печи с резистивным нагревом обеспечивала точность  $\pm 2$  °С. Толщину получаемых оксидных пленок определяли эллипсометрически (ЛЭФ-3М) [5] с абсолютной погрешностью  $\pm 1$  нм. Изменение фазового состава в композициях оксидов-активаторов в результате твердофазных взаимодействий определяли методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4) [6]. Определение качественного и количественного элементного состава оксидных слоев, полученных на поверхности GaAs, осуществляли методами инфракрасной спектроскопии (Инфралюм ФТ-02, UR-10) [7], локального рентгеноспектрального микроанализа (KamScan) [8]. Исследования состава паровой фазы при совместном испарении оксидов-активаторов осуществляли масс-спектрометрически эффузионным методом Кнудсена (масс-спектрометр МС-1301) [9].

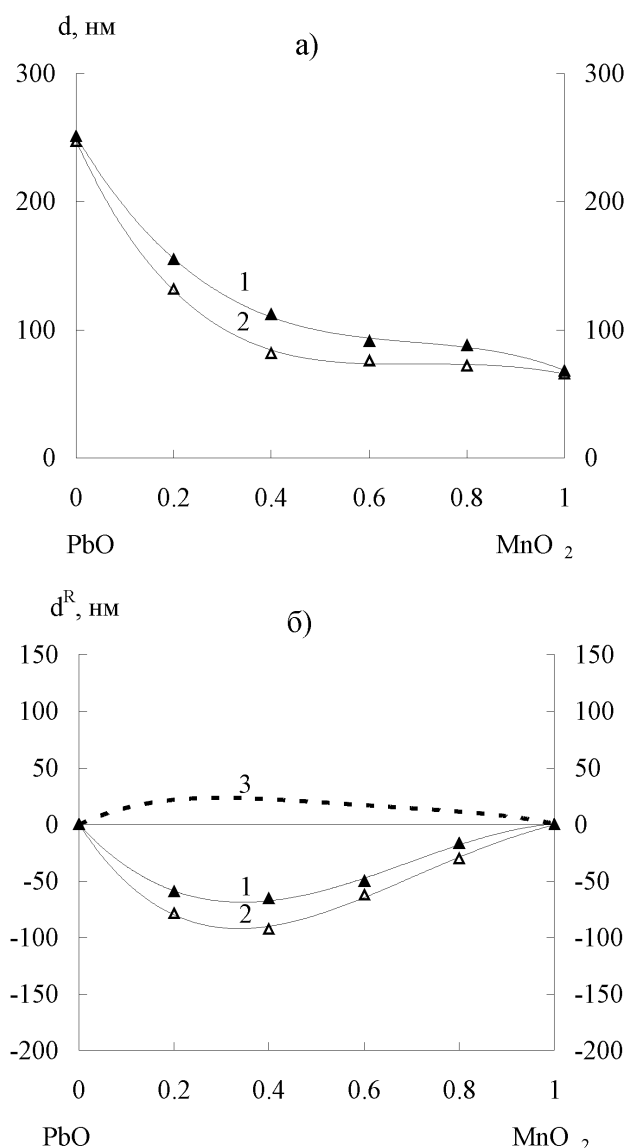
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные зависимости для композиций  $PbO + MnO_2$  для 530 °С и 560 °С представлены на рис. 1 и 2. Зависимости приведены для максимального времени окисления 40 мин., при котором нелинейные эффекты выражены наиболее ярко.

Для данной системы эксперименты с предварительным окислением GaAs не проводились, исходя из предположения о практическом отсутствии взаимного влияния активаторов на окисляемой поверхности полупроводника (аналогично [3,

4]). Вклад твердофазных взаимодействий также рассчитывался как разность между толщиной оксидного слоя, полученного при совместном воздействии активаторов при их испарении из единой композиции, и толщиной оксидного слоя на поверхности GaAs, полученной при пространственном разделении активаторов (наличие кварцевой перегородки в контейнере).

Как видно из приведенных зависимостей, в случае термического окисления GaAs под действием пространственно разделенных активаторов также наблюдается нелинейность их совместного



**Рис. 1.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции  $MnO_2+PbO$  при 530 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.

воздействия, заключающаяся в отклонении зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от аддитивного значения. Интересно, что этот нелинейный эффект в случае пространственного разделения выражен даже существеннее, чем при испарении оксидов из единой композиции.

В общих чертах ситуация в системе  $PbO + MnO_2$  напоминает зависимости, полученные ранее и рассмотренные в [3, 4] для композиций с участием оксида свинца и оксидов *p*-элементов (сурьмы и висмута). В этом смысле оксид марганца (IV) напоминает оксиды *p*-элементов.

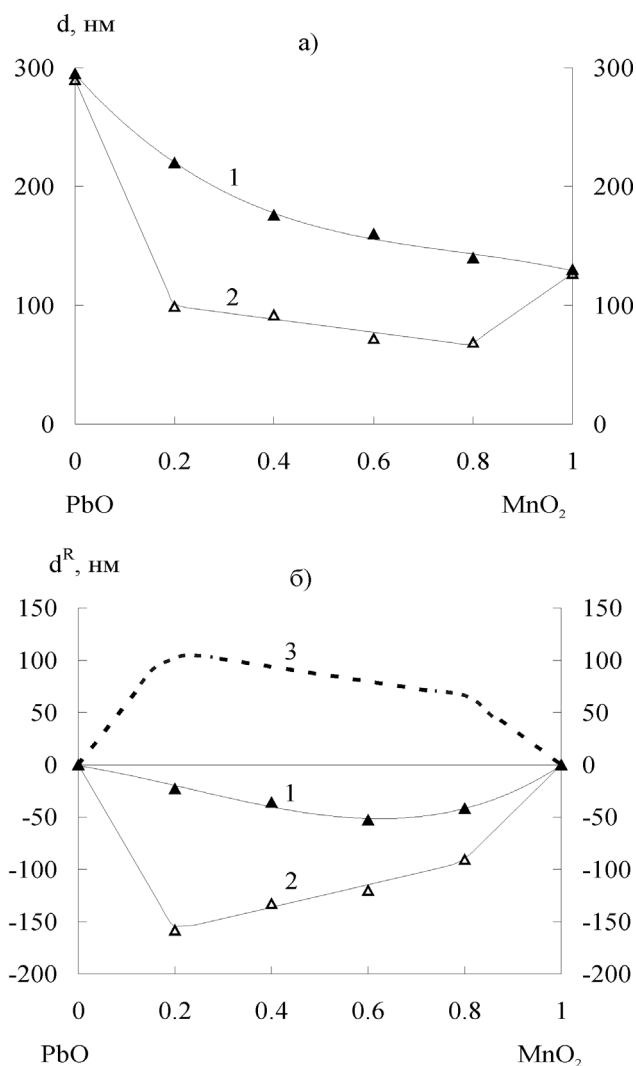
Вклад твердофазных взаимодействий для обеих температур положителен, с весьма размытым

максимумом, приблизительно приходящимся на состав 60%  $PbO + 40\% MnO_2$ . При этом с ростом температуры различие между зависимостями, полученными при совместном и раздельном способах введения активаторов, растет и, соответственно, растет вклад твердофазных взаимодействий в общий нелинейный эффект, что, учитывая положительный знак эффекта, может быть связан с превращением  $PbO \rightarrow Pb_3O_4 \rightarrow PbO_2$ , зафиксированным РФА ([1]). В композициях же с оксидами *p*-элементов ( $Sb_2O_3$  и  $Bi_2O_3$ ) окисления оксида свинца (II) до оксида свинца (IV), естественно, не наблюдалось [10] и вклад твердофазных взаимодействий был существенно меньше и с иной динамикой зависимости от температуры процесса. Для композиций оксидов только *p*-элементов вклад твердофазных взаимодействий с ростом температуры уменьшается, а для композиций с участием оксида марганца (IV) — растет.

Итак, ответственным за характер суммарного нелинейного эффекта воздействия композиций  $PbO + MnO_2$  (отрицательное отклонение во всем интервале составов композиции оксидов-активаторов) является взаимное влияние оксидов друг на друга в паровой фазе, отрицательное по знаку и перекрывающее положительный вклад твердофазных взаимодействий.

Сформированные на поверхности GaAs оксидные слои были исследованы методом ЛРСМА. Температура окисления образцов составляла 560 °С при максимальном времени окисления (40 мин.). Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, имеется четкая зависимость содержания активатора в пленке от того, в какой области проводятся измерения (первая, вторая или третья). Действительно, содержание активатора максимально в области, непосредственно находящейся над ним, и он практически отсутствует в области, находящейся над другим активатором. Кроме того, имеется довольно отчетливая симбатная зависимость содержания активатора в областях 1 и 3 от содержания оксида в композиции. При этом содержание свинца несколько больше содержания марганца, что и следовало ожидать, основываясь как на литературных данных о давлении пара этих оксидов [11], так и на результатах наших собственных масс-спектрометрических исследований, приведенных выше. В области же 2, напротив, содержание активаторов слабо зависит от соотношения оксидов в композиции и, как следствие, наблюдается очень слабая зависимость толщины оксидного слоя на поверхности



**Рис. 2.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции  $MnO_2+PbO$  при 560 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.



**Таблица 1**

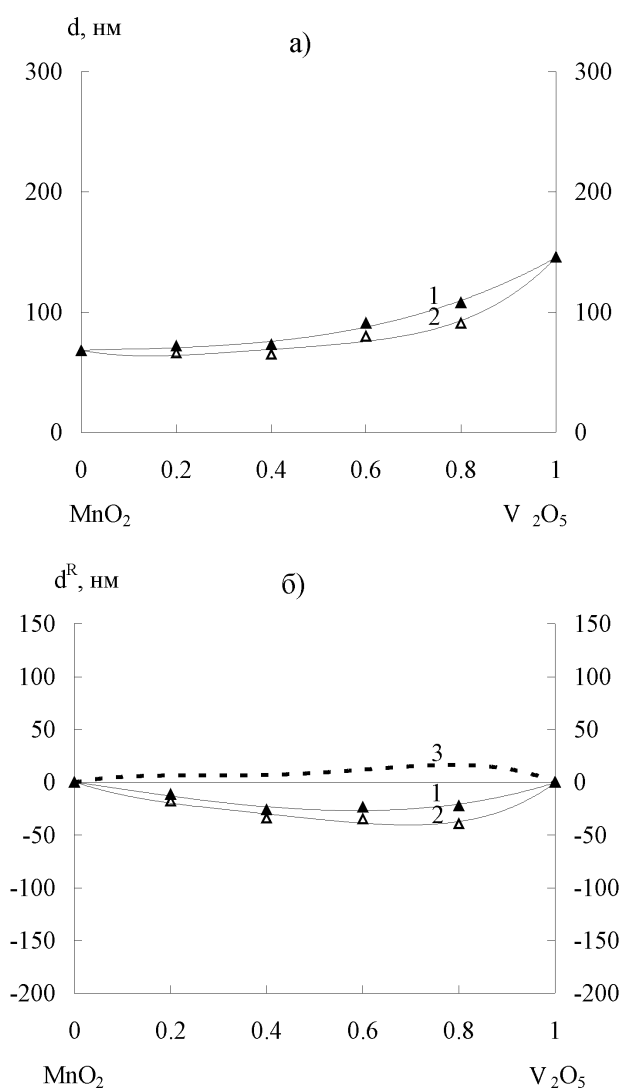
Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиций PbO + MnO<sub>2</sub> при их пространственном разделении

Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	Pb	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
20 мол.% MnO <sub>2</sub> + 80 мол.% PbO					
1	32,557	3,995	0	0,354	63,074
2	29,439	4,383	0,046	0,068	66,028
3	27,575	5,506	0,135	0,009	66,699
Соотношение активаторов в композиции — 1 : 4					
Соотношение активаторов в пленке — 1 : 1,47					
80 мол.% MnO <sub>2</sub> + 20 мол.% PbO					
1	27,346	5,695	0,003	0,114	66,842
2	33,570	4,882	0,052	0,062	61,415
3	33,192	6,270	0,217	0	60,403
Соотношение активаторов в композиции — 4 : 1					
Соотношение активаторов в пленке — 1 : 1,35					

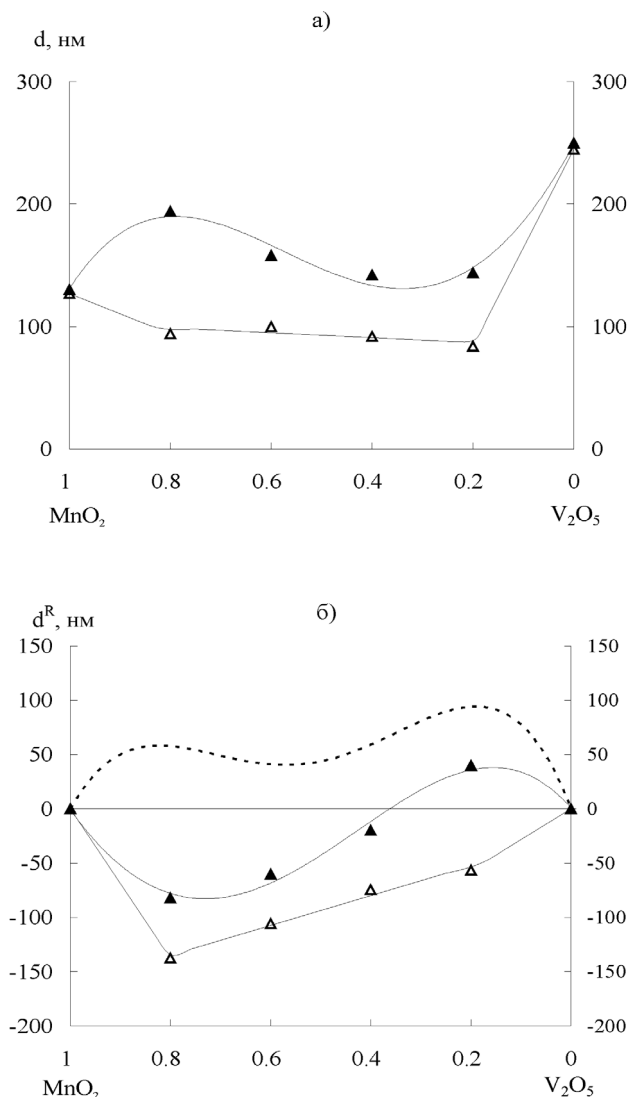
GaAs от состава композиции активаторов (кривая 2 на рис. 2). Если же сравнивать содержание активаторов в оксидных слоях, полученных при совместном введении активаторов и их пространственном разделении, то можно сделать вывод о явной зависимости содержания активатора от способа введения оксидов в окислительную среду. При этом изменяется не только содержание активаторов в оксидной пленке, но и их соотношение между собой. При пространственном разделении активаторов не только уменьшается содержание активатора в пленке (от 3 раз для марганца до 8 раз для свинца), но и изменяется их соотношение между собой. Если при пространственном разделении соотношение активаторов в пленке практически не зависит от состава композиции (что и следовало ожидать, так как оксиды испаряются независимо друг от друга, не контактируя в твердой фазе) и составляет 40% Mn + 60% Pb, то при испарении оксидов из единой композиции соотношение активаторов меняется от 17% Mn + 83% Pb для композиции 20% MnO<sub>2</sub> + 80% PbO (что примерно соответствует соотношению активаторов в навеске) до 40% Mn + 60% Pb для композиции 80% MnO<sub>2</sub> + 20% PbO. Таким образом, можно сделать вывод, что совмес-

тное испарение оксидов-активаторов способствует их внедрению в растущий на поверхности GaAs оксидный слой, что и приводит к большей толщине оксидной пленки (кривые 1 и 2 на рис. 1а). Именно в этом, по всей видимости, и заключается положительный вклад взаимодействий в твердой фазе в суммарный нелинейный эффект.

Полученные зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs и относительной интегральной толщины от состава композиции оксидов-активаторов представлены на рис. 3 и 4. Приведены зависимости для максимального времени окисления (40 мин.), поскольку при этом времени нелинейные эффекты выражены наиболее ярко.



**Рис. 3.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции MnO<sub>2</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 530 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.



**Рис. 4.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции  $MnO_2 + V_2O_5$  при 560 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.

В случае пространственного разделения активаторов также наблюдаются нелинейные эффекты зависимости толщины оксидного слоя от состава композиции. При температуре 530 °С характер нелинейных эффектов при совместном воздействии активаторов и их пространственном разделении аналогичен (рис. 3а), а по абсолютной величине значения относительной интегральной толщины близки между собой (рис. 3б). Как следствие, вклад твердофазных взаимодействий между активаторами оказывается незначительным по величине и положительным по знаку, а общее отрицательное отклонение от аддитивности обеспечивается взаимным

влияние оксидов в паровой фазе. При переходе к температуре 560 °С ситуация иная. Различия в нелинейных эффектах зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции при совместном введении активаторов и их пространственном разделении весьма существенны, причем не только по абсолютной величине, но и по характеру. В случае испарения оксидов из единой композиции наблюдается знакопеременный нелинейный эффект с максимумом для 80%  $MnO_2 + 20\% V_2O_5$  и минимумом для 20%  $MnO_2 + 80\% V_2O_5$ . В случае же пространственного разделения активаторов минимум для композиции 20%  $MnO_2 + 80\% V_2O_5$  сохраняется и, в то же время, максимум для композиции 80%  $MnO_2 + 20\% V_2O_5$  исчезает и нелинейный эффект становится отрицательным во всем интервале составов композиции оксидов.

Общий характер вклада твердофазных взаимодействий при изменении температуры окисления от 530 °С до 560 °С меняется не столь кардинально. Он также остается положительным во всем составе композиции активаторов, но при этом существенно возрастает по абсолютной величине, а не явно выраженный максимум смещается в область составов, обогащенных оксидом марганца (IV). Такая зависимость вклада твердофазных взаимодействий от температуры (существенно возрастание с ростом температуры) указывает на их химическую природу, что частично подтверждается результатами РФА. Вклад же взаимного влияния активаторов в паровой фазе также возрастает по абсолютной величине, оставаясь отрицательным, и полностью перекрывает положительный вклад взаимодействий в твердой фазе (за исключением состава 80%  $MnO_2 + 20\% V_2O_5$ ), обеспечивая отрицательный суммарный нелинейный эффект зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции  $MnO_2 + V_2O_5$ .

С целью установления количественного состава полученных оксидных пленок, они были исследованы методом ЛРСМА. Температура окисления образцов составляла 560 °С при максимальном времени окисления (40 мин.).

Поскольку при раздельном введении активаторов на подложке образуются три различных зоны, анализ проводили в трех различных местах пластины, соответствующих этим зонам (область 1 — над  $V_2O_5$ , область 2 — совместное воздействие  $V_2O_5 + MnO_2$ , область 3 — над  $MnO_2$ ). Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных результатов, основным компонентом полученных слоев является

Таблица 2

Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиций  $V_2O_5 + MnO_2$  при их пространственном разделении

Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	V	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
20 мол.% $MnO_2 + 80$ мол.% $V_2O_5$					
1	28,589	4,248	0,000	0,334	66,829
2	30,524	4,821	0,052	0,255	64,348
3	29,184	5,248	0,285	0,029	65,254
Соотношение активаторов в композиции — 1 : 4					
Соотношение активаторов в пленке — 1 : 5					
80 мол.% $MnO_2 + 20$ мол.% $V_2O_5$					
1	31,505	4,845	0,016	0,145	63,489
2	30,718	4,654	0,301	0,076	64,248
3	32,118	3,984	1,109	0,000	62,789
Соотношение активаторов в композиции — 4 : 1					
Соотношение активаторов в пленке — 4 : 1					

галлий, который, очевидно, находится в окисленном состоянии (большое содержание в пленке кислорода). Помимо галлия в пленках содержатся также мышьяк и используемые активаторы, т.е. ванадий и марганец, причем налицо четкая зависимость содержания активатора как от состава композиции, так и от исследуемой зоны на поверхности GaAs. Чем больше в композиции данного активатора, тем, соответственно, больше его и в полученном оксидном слое. При этом в области собственно над активатором он присутствует в максимальном количестве, а в области над другим оксидом-активатором он практически отсутствует, что и приводит к тому, что толщина оксидных слоев в областях 1 и 3 практически совпадает с таковой полученной при индивидуальном воздействии того или иного активатора. Обращает на себя внимание факт существенного уменьшения содержания в сформированном слое оксидов-активаторов при их раздельном воздействии по сравнению с испарением из единой композиции [1]. Для оксида марганца (IV) эта величина составляет от 2 до 3 раз, а для оксида ванадия —  $\approx 3$  раза. При этом тенденция сохранения соотношения активаторов в навеске и в результирующем оксидном слое, отме-

ченная в [1], имеет место и при окислении GaAs с пространственным разделением активаторов. Для композиции 80%  $V_2O_5 + 20\%$   $MnO_2$  в оксидном слое на поверхности GaAs обнаружено 83,1% V + 16,9% Mn, а для композиции — 20%  $V_2O_5 + 80\%$   $MnO_2$  — 20,2% V + 79,8% Mn соответственно. Таким образом, испарение активаторов из единой композиции способствует их включению в результирующий оксидный слой на поверхности GaAs. Взаимное влияние активаторов в твердой фазе действительно является положительным, что и приводит к большим по абсолютной величине значениям толщины оксидного слоя на поверхности GaAs, полученной под воздействием активаторов, испаряющихся из единой композиции, по сравнению с таковой, получаемой при окислении GaAs под воздействием пространственно разделенных оксидов ванадия (V) и марганца (IV).

На рис. 5 (для 530 °C) и рис. 6 (560 °C) представлены концентрационные зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs, полученные под воздействием композиций PbO + MnO при их пространственном разделении.

Как следует из полученных зависимостей общий характер нелинейных зависимостей полученных при пространственном разделении активаторов в очень незначительной степени отличается от такового, полученного при испарении из единой композиции. Как следствие этого вклад твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект оказывается также весьма незначительным (кривая 3 на рис. 5 и 6). Кроме этого следует обратить внимание на слабую зависимость этого вклада, как от состава композиции активаторов, так и от температуры проведения процесса. При этом по знаку вклад твердофазных взаимодействий является положительным. Следовательно, основную ответственность за суммарный нелинейный эффект несет взаимное влияние активаторов в паровой фазе, которое является отрицательным по знаку и существенно перекрывает незначительный положительный вклад твердофазных взаимодействий. Из приведенных на рис. 1, 2, 5, 6 зависимостей отчетливо прослеживается зависимость вклада твердофазных взаимодействий от степени окисления одного из оксидов входящих в состав композиции, а именно  $MnO_2$  и MnO. Оксид марганца (IV) претерпевает при нагревании более существенные химические превращения, что известно из литературы [12, 13] и из наших предыдущих исследований [14], чем оксид марганца (II). Отсюда и следует более существенный вклад твер-

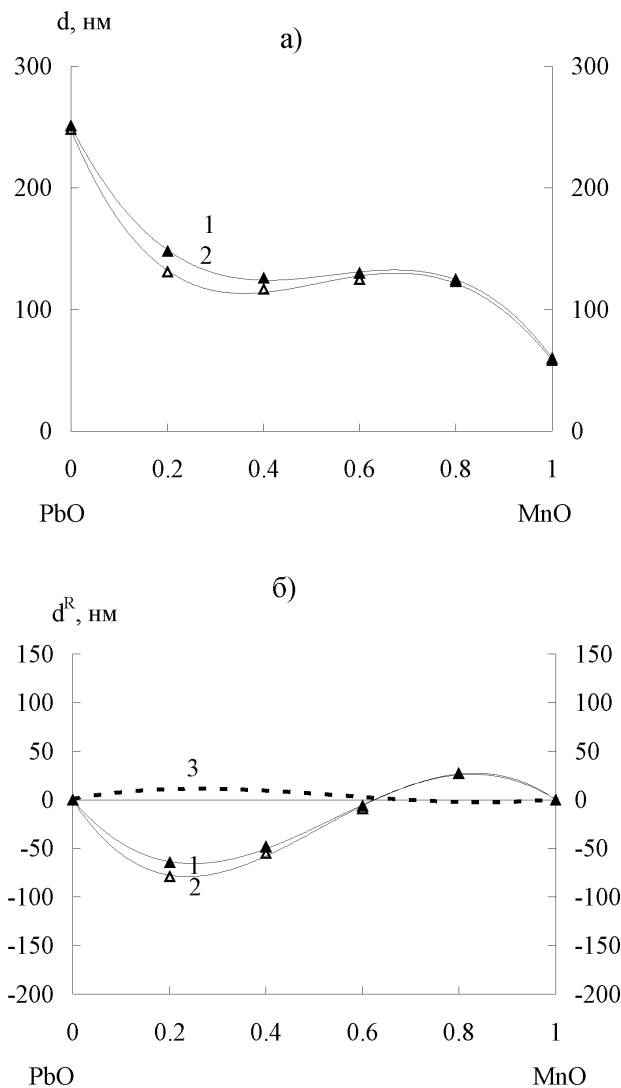
дофазных взаимодействий в композициях с его участием и более ярко выраженные нелинейные эффекты при термическом окислении GaAs даже при пространственном разделении активаторов.

Поскольку непосредственно определить состав паровой фазы при испарении пространственно разделенных активаторов не представляется возможным, его влияние было, оценено исследуя состав полученных слоев на поверхности GaAs. Для этого использовались ИК-спектроскопия и ЛРСМА. Анализу подвергались одни и те же образцы, полученные в следующих условиях: температура — 560 °С; время — 40 мин; составы — 20% PbO + 80%

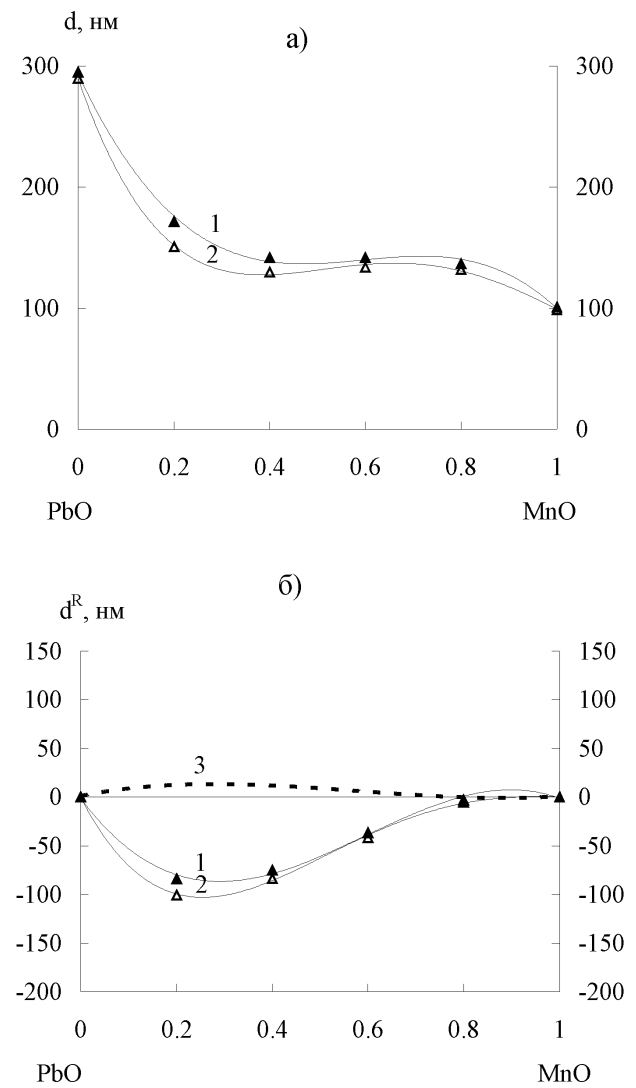
MnO и 80% PbO + 20% MnO. Результаты аналогичны полученным при окислении GaAs под воздействием композиций  $PbO + MnO_2$ .

В табл. 3 представлены результаты ЛРСМА (область 1 — над оксидом свинца (II), область 2 — совместное воздействие, область 3 — над оксидом марганца (II)).

Как следует из приведенной таблицы, в случае термического окисления GaAs под воздействием PbO и MnO прослеживается зависимость содержания активаторов в пленке не только от области, в которой мы проводим исследование, но и от состава композиции активаторов, чего ранее (в компо-



**Рис. 5.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции MnO + PbO при 530 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.



**Рис. 6.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции MnO + PbO при 560 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.

Таблица 3

Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиций PbO + MnO при их пространственном разделении

Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	Pb	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
20 мол.% PbO + 80 мол.% MnO					
1	32,557	3,995	0	0,059	63,389
2	39,423	11,424	0,090	0,046	49,017
3	37,460	8,034	0,151	0,010	54,345
80 мол.% PbO + 20 мол.% MnO					
1	37,841	12,675	0,009	0,379	49,096
2	40,017	12,667	0,062	0,137	47,117
3	41,412	14,020	0,144	0,099	44,325

зициях с участием  $MnO_2$ ) не наблюдалось. Соотношение активаторов между собой в навеске и на поверхности GaAs не сохраняется: в навеске 20% PbO + 80% MnO — в пленке — 43,8% Pb + 66,2% Mn; в навеске 80% PbO + 20% MnO — в пленке — 68,8% Pb + 31,2% Mn. Т.е. при уменьшении содержания в композиции MnO в четыре раза его абсолютное содержание в пленке падает только на 30%, а относительное в два раза. При этом стоит отметить, что для композиций обогащенных и оксидом свинца и оксидом марганца (IV) их относительное содержание в пленке меньше, чем в исходной композиции. При этом стоит отметить повышенное содержание в пленках марганца по сравнению с окислением в присутствии композиции с участием  $MnO_2$ , что в принципе согласуется с литературными данными об испарении этих оксидов ( $MnO_2$  испаряется, преимущественно отщепляя кислород, а  $MnO$  не только с диссоциацией, но и в виде молекул [12, 13]). В то же время оксид марганца (II) является слабым хемостимулятором (малые значения толщины оксидного слоя при его индивидуальном воздействии) и его повышенное содержание в оксидных слоях, очевидно, и приводит к отрицательному отклонению от аддитивности. При испарении PbO и MnO из единой композиции состава 80% PbO + 20% MnO содержание их в пленке практически не меняется и составляет 83,9% Pb + 16,1% Mn. Следовательно, при совместном испарении активаторов включение оксида свинца в оксидный слой происходит более пред-

почтительно по сравнению с отдельным испарением активаторов, а он является более активным хемостимулятором, нежели оксид марганца (II), что и можно трактовать как положительный вклад твердофазных взаимодействий в суммарный отрицательный нелинейный эффект воздействия композиций оксида свинца и марганца (II) на процесс термического окисления GaAs.

Исследование пространственной локализации каналов связи между  $MnO_2$  и  $V_2O_5$  проводили аналогично описанному выше. Полученные зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs и относительной интегральной толщины от состава композиции оксидов-активаторов представлены на рис. 7 и 8 для 530 и 560 °C соответс-

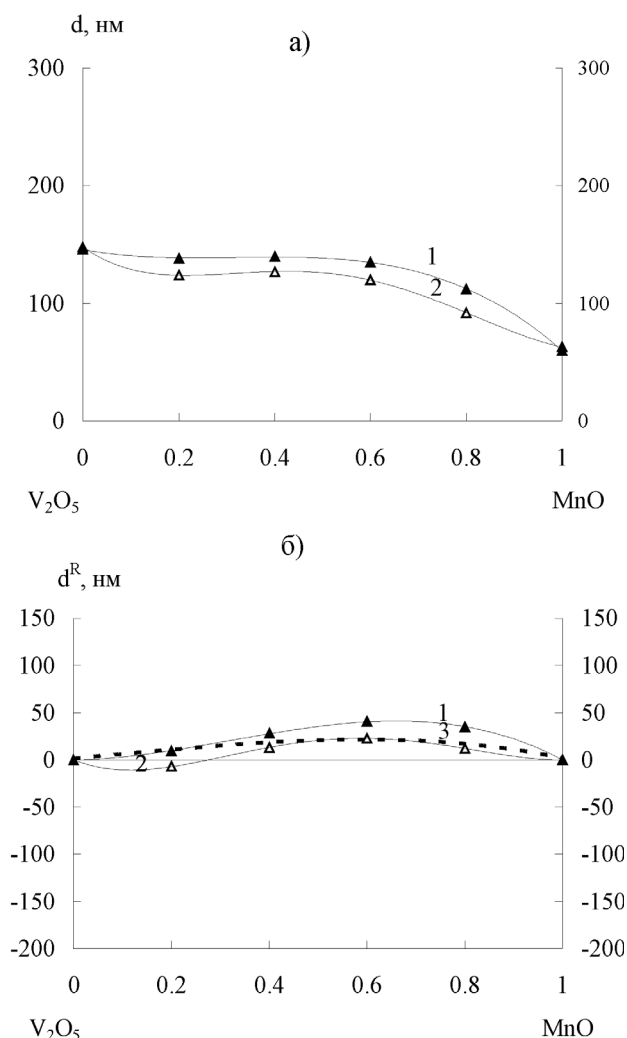
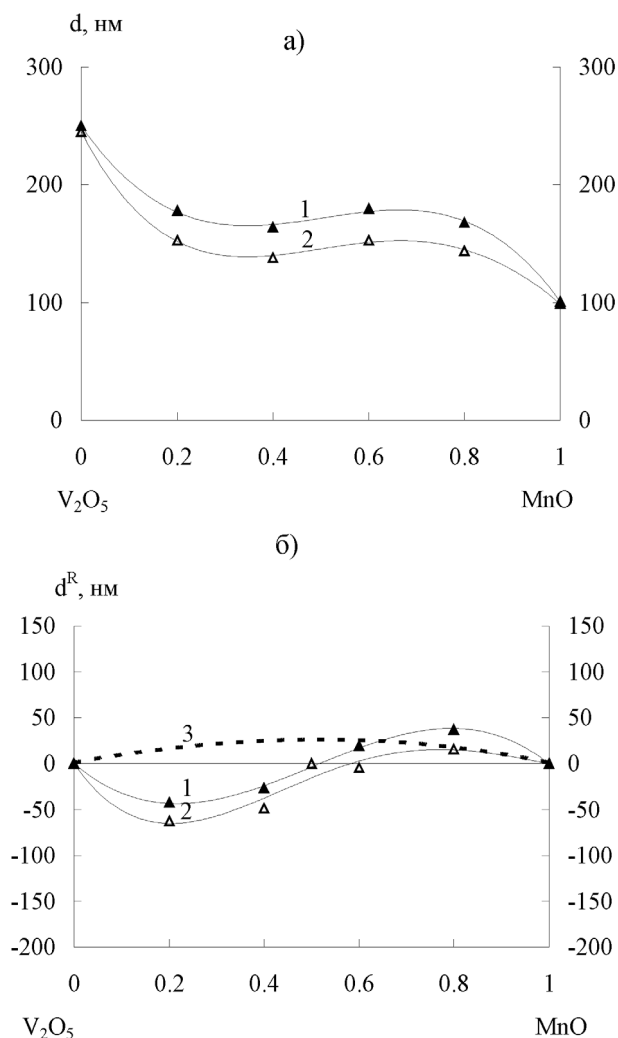


Рис. 7. Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции  $MnO+V_2O_5$  при 530 °C: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.



**Рис. 8.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции MnO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 560 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.

твенно. Приведены зависимости для максимального времени окисления (40 мин.), поскольку при этом времени нелинейные эффекты выражены наиболее ярко.

Как видно из приведенных рисунков, общий вид зависимостей относительной интегральной толщины оксидного слоя на поверхности GaAs, а также вклада твердофазных взаимодействий в общий нелинейный эффект напоминает зависимости, полученные для термического окисления GaAs под воздействием композиций оксида марганца (II) с оксидом свинца (рис. 1 и 2), и существенно отличаются от таковых для термического окисления GaAs под воздействием оксида ванадия с оксидом

марганца (IV) (рис. 3 и 4). Вклад твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект является положительным по знаку, весьма незначителен по абсолютной величине и очень мало меняется с ростом температуры окисления. В то же время для вклада взаимодействий в паровой фазе мы наблюдаем кардинально отличную зависимость. При 530 °С вклады взаимодействий в твердой и в паровой фазах практически во всем интервале составов являются положительными. Такой вариант установлен нами впервые. При переходе к 550 °С, напротив, для большинства составов наблюдается отрицательный вклад взаимодействий в твердой фазе, качественно аналогичный исследованным ранее системам.

Оксидные слои на поверхности GaAs полученные под воздействием композиций составами 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 20% MnO и 20% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 80% MnO были исследованы ЛРСМА. Время окисления — 40 минут, температура — 560 °С. В табл. 4 представлены результаты ЛРСМА. Область 1 — над оксидом ванадия (V), область 2 — совместное воздействие V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + MnO, область 3 — над оксидом марганца (II).

Как видно из таблицы, содержание активаторов в оксидном слое на поверхности GaAs закономерно изменяется не только в зависимости от области, в которой проводится измерение, но и от состава композиции, в присутствии которой проходило окисление. При этом интересно отметить, что в композициях соотношение активаторов меняется

**Таблица 4**  
Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиций V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + MnO при их пространственном разделении

Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	V	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
80 мол.% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 20 мол.% MnO					
1	32,577	3,995	0,010	0,098	63,320
2	29,439	4,383	0,025	0,052	66,101
3	27,575	5,506	0,112	0,000	66,808
20 мол.% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 80 мол.% MnO					
1	27,346	5,695	0,005	0,084	66,869
2	33,570	4,882	0,086	0,042	61,420
3	33,192	6,270	0,130	0,001	60,408

от 4 : 1 до 1 : 4 как для одного, так и для другого оксида, а в композиции соотношение активаторов составляет от 67,5% V + 32,5% Mn, до 33% V + 67% Mn. Т.е. отношение активаторов в пленке меняется от  $\approx 2 : 1$  до  $1 : 2$ . В то же время при совместном испарении соотношение активаторов в оксидном слое, полученном под действием композиций тех же составов, остается практически постоянным 1,6—1,7 : 1 [4].

Таким образом, испарение происходит с образованием неких промежуточных образований (отсюда и независимость содержания активаторов в пленке от состава композиции активаторов), что приводит к увеличенному содержанию в пленках более активного хемостимулятора ( $V_2O_5$ ) (особенно в области составов, обогащенных оксидом марганца (II)), что и приводит к положительному отклонению от аддитивности и может трактоваться как положительный вклад твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что взаимное влияние между активаторами, приводящее к нелинейному эффекту их совместного воздействия на процесс термоокисидирования GaAs локализованы в твердой и газовой фазах. При реализации взаимодействий между активаторами в твердой фазе (при их совместном введении), они способствуют некоторому пролонгированному существованию в паровой фазе молекулярных оксидных форм, обеспечивая тем самым положительный эффект. Газофазные же процессы взаимодействия между активаторами имеют преимущественно диссоциативный характер, что приводит к ослаблению хемостимулирующей эффективности и отрицательному вкладу в нелинейные эффекты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А., Саратова А.Ю. // Журн. Неорган. химии 2004. Т. 49. № 7. С. 1085—1088.
2. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Лопатин С.И., Донкарева И.А., Пиестанчик В.Р., Саратова А.Ю. // Журн. Неорган. химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 948—952.
3. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А. // Докл. РАН 2002. Т. 386. № 4. С. 499—501.
4. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Пиестанчик В.Р., Донкарева И.А., Аганов Б.Л. // Журн. Неорган. химии. 2006. Т. 51 №. 8. С. 845—850.
5. Кольцов С.И., Громов В.К., Рачковский Р.Р. Эллипсометрический метод исследования поверхности твердых веществ. Л.: Наука, 1983. 248 с.
6. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. М.: «Высшая школа», 1988. С. 122—124.
7. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
8. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Пер. с англ. под ред. В. И. Петрова. Кн. 1, 2. М.: Мир, 1984. 486 с.
9. Физические методы исследования неорганических веществ / Т.Г. Баличева и др.; под ред. А.Б. Никольского. М.: Academia. 2006. 442 с.
10. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 6. С. 775—777.
11. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
12. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. 426 с.
13. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. М.: Изд. АН СССР. 1962. 349 с.
14. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А., Пенской П.К., Пиняева О.А., Пиестанчик В.Р. // Журн. Неорган. химии. 2005. Т. 50. № 1. С. 19—23.

## ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ-АКТИВАТОРОВ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ. III. ХЛОРИДНО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

© 2008 г. И. К. Маршаков, Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина

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

Поступила в редакцию: 11.03.2008 г.

**Аннотация.** Хлор-ионы, так же как и сульфат- и нитрат-ионы, являются активаторами анодного процесса, однако активирующая способность у них значительно выше. Введение малого количества хлор-ионов приводит к значительному ускорению окисления серебра. Однако, в отличие от сульфат- и нитрат-ионов, хлориды не вызывают питтинговых поражений электрода, а приводят к равномерному растравлению поверхности.

**Ключевые слова:** серебро, анодное окисление, анионы-активаторы, питтинг

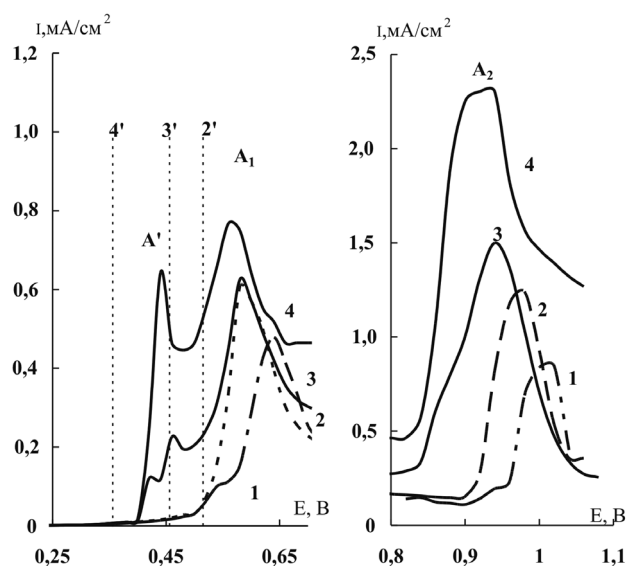
### ВВЕДЕНИЕ

Присутствие хлорид-ионов может как ускорять, так и тормозить активное анодное растворение металлов [1]. Часто направление влияния этих ионов зависит от значений электродного потенциала. Так, анодное растворение никеля в серной кислоте в присутствии хлоридов при потенциалах 0,10—0,20 В тормозится, но при 0,25—0,35 В — ускоряется [2]. Хлор-ионы, как и ионы других галоидов, как правило, являются эффективными локальными депассиваторами, что приводит к питтинговым разрушениям. В щелочных растворах наличие хлор-ионов вызывает локальную активацию меди и появление питтингов [3], причем хлор-ионы являются более сильными активаторами, чем сульфат- и нитрат-ионы. Аналогичное поведение можно было бы ожидать и на серебре, так как его электрохимическое поведение во многом совпадает с электрохимическими свойствами меди. Однако, необходимо иметь ввиду, что соль AgCl значительно менее растворима, чем CuCl и это может существенно повлиять на анодное поведение серебра в присутствии хлоридов. В связи с этим представляло интерес изучить анодное поведение серебра в щелочных растворах при различных концентрациях хлор-ионов и особенно рассмотреть условия его депассивации.

Методика исследования описана в [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в щелочной раствор ионов хлора приводит к существенным изменениям в анодном поведении серебра (рис. 1). Прежде всего, следует отметить, что добавка хлорида более существенно влияет на анодное поведение серебра, чем присутствие сульфатов или нитратов [5]. Концентрация



**Рис. 1.** Анодные потенциодинамические кривые (0,12 В/мин) Ag-электрода в 0,01М NaOH + xМ NaCl, при  $x = 0$  (1);  $10^{-5}$  (2);  $10^{-4}$  (3);  $5 \times 10^{-3}$  (4) М;  $E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-} = 0,505$  (2'); 0,456 (3'); 0,356 В (4').



0,5 моль/л последних изменяет скорость анодного окисления серебра, примерно так же, как присутствие в растворе всего лишь  $(1-0,5) \times 10^{-3}$  моль/л хлорида натрия. Помимо этого появляется новый анодный пик  $A'$ . Высота этого пика увеличивается с возрастанием концентрации хлор-иона в растворе, и, в конце концов, этот пик поглощает пик  $A_1$  при потенциале 0,55 В, который, согласно [5—7] связан с возникновением фазы оксида  $Ag_2O$ . Если инверсию тока с анодного на катодный проводить до появления пика  $A_1$ , то на катодной ветви циклограммы наблюдается только пик  $K'$  (рис. 2а). Потенциал максимум тока в этом пике весьма близок к значениям равновесного потенциала  $E_{AgCl/Ag^+}$  который в растворе, содержащем  $1 \times 10^{-3}$  М  $Cl^-$ , равен 0,402 В. Начало же восстановления этого продукта происходит при очень малом сдвиге электродного потенциала в отрицательную сторону против значений равновесного электрода  $Ag/AgCl+Cl^-$  (не более, чем на 0,01 В). Все это убеждает, что продуктом окисления серебра при потенциалах анодного пика  $A'$  является соль  $AgCl$ . Электрод  $Ag/AgCl+Cl^-$  обладает достаточно большим током обмена, поэтому можно было ожидать, что окисление/восстановление серебра будут протекать обратимо и разность потенциалов пиков  $A'$  и  $K'$  согласно [8] должна быть не более 59 мВ. Однако она в нашем случае равна 0,130 мВ, следовательно, при используемом режиме снятия циклограмм эти реакции протекают необратимо.

Смещение точки инверсии за пик  $A_1$  (рис. 2б, в), при потенциалах которого в чисто-щелочном растворе окисление серебра идет с образованием фазы  $Ag_2O$  и некоторого количества растворимых продуктов окисления [4], на катодной ветви циклограммы появляются два пика  $K_1$  и  $K'$ . Потенциал первого совпадает с потенциалом восстановления  $Ag_2O$  в щелочи, а потенциал второго пика равен потенциалу восстановления  $AgCl$ . Потенциалы восстановления оксида  $Ag_2O$  и соли  $AgCl$  достаточно близки, поэтому пики  $K_1$  и  $K'$  практически совпадают. При смещении точки инверсии потенциала еще в более положительном направлении эти катодные пики вовсе не различимы. Полученные результаты свидетельствуют, что при потенциалах анодного пика  $A'$  на поверхности электрода образуется  $AgCl$ , а при более положительных потенциалах (до 0,9 В) — соль  $AgCl$  и оксид  $Ag_2O$ .

Восходящая ветвь анодного пика  $A'$ , при увеличении концентрации хлорид-иона, смещается в сторону отрицательных потенциалов (рис. 1). Положение самого пика  $A'$  также сдвигается в ту же

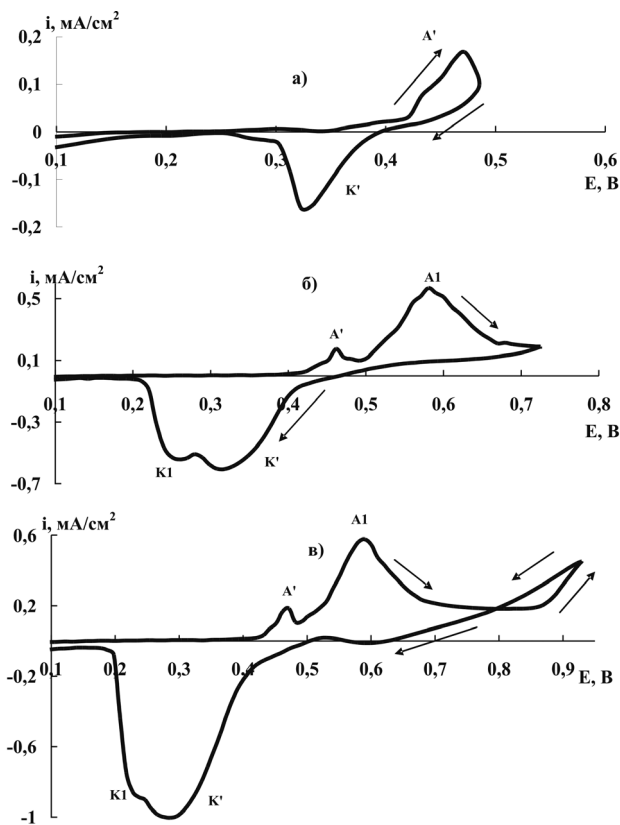
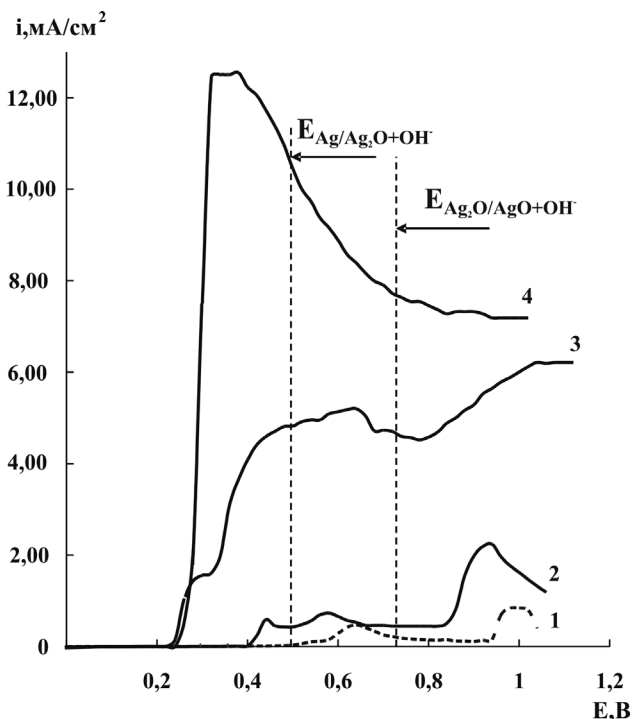


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы (0,12 В/мин) статичного  $Ag$ -электрода в 0,01 М  $NaOH+10^{-3}$  М  $NaCl$  при естественной аэрации.

сторону. В том же направлении смещаются пики  $A_1$  и  $A_2$ . При более высоких концентрациях хлорида токи пика  $A'$  значительно возрастают и различить остальные пики невозможно (рис. 3, кривая 3). При концентрации 0,5 моль/л  $NaCl$  остается лишь один пик  $A'$ , связанный с образованием  $AgCl$  (кривая 4). Поверхность электрода в этом случае покрыта плотной темной пленкой, при механическом удалении которой можно наблюдать равномерно расравленную поверхность электрода.

Экспериментальные данные, описанные в литературе и полученные в настоящем исследовании, позволяют представить механизм анодного окисления серебра в щелочном растворе в присутствии хлор-ионов следующим образом. Из-за способности серебра согласно [9—11] адсорбировать гидроксид-ионы при весьма отрицательных потенциалах при начальных потенциалах поляризации идет адсорбция ионов гидроксида и их взаимодействие с металлом с частичной или полной потерей электрона. В результате образуется адсорбционный комплекс, формула которого неизвестна. Обозначим её условно как комплекс  $[Ag(OH)_x]_{adc}^{-x+1}$  и тогда

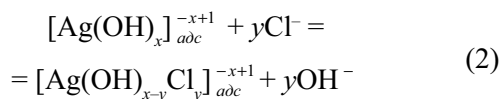


**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы (0,12 В/мин) Ag-электрода в 0,01М NaOH + xМ NaCl, при x = 0 (1); 5×10<sup>-3</sup> (2); 5×10<sup>-2</sup> (3); 5×10<sup>-1</sup> М (4).

реакцию окисления серебра при небольших потенциалах (до +0,42 В) можно написать в следующем виде:

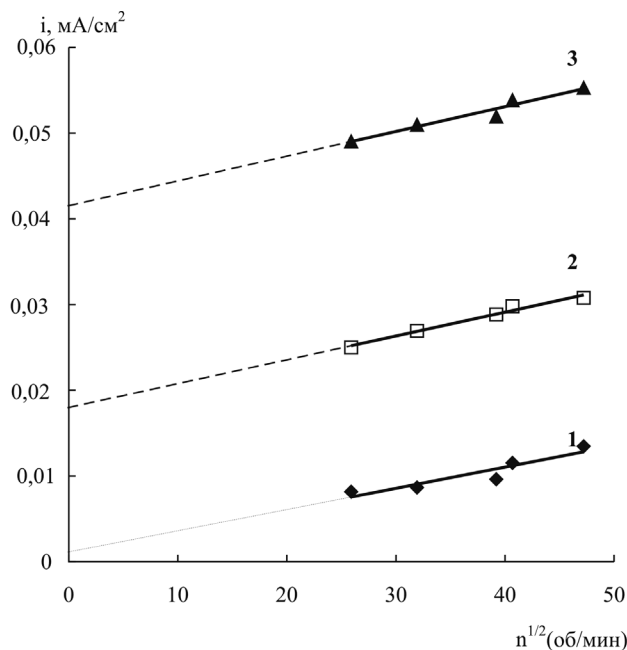


В отсутствие анионов-активаторов дальнейшие процессы шли бы так, как это описано в [4]. В присутствии в растворе хлор-ионов, при определенных потенциалах происходит их адсорбция. Затем они внедряются в координационную сферу гидроксидного комплекса, при этом, скорее всего, вытесняется только часть ионов гидроксида:

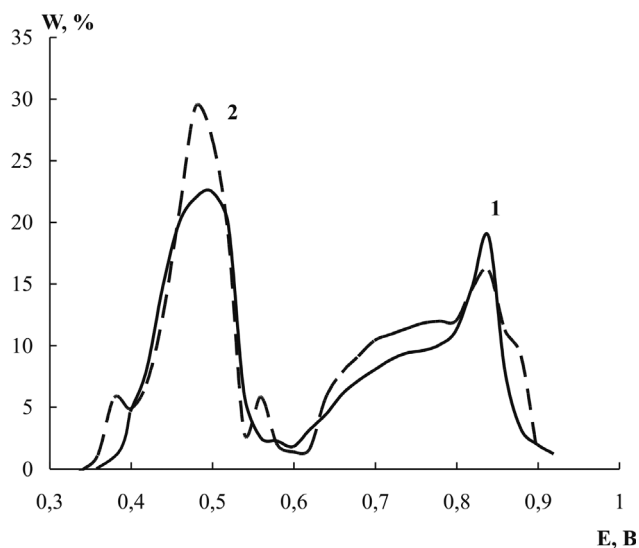


Возникший смешанный адсорбционный комплекс из-за присутствия в нем хлор-ионов обладает большей гидрофильностью [12] по сравнению с комплексом, образованным по реакции (1). И, как результат последнего, увеличивается скорость анодного процесса при потенциалах восходящей ветви пика A'. Количество внедренных в координационную сферу комплекса ионов хлора возрастает как с повышением в растворе концентрации хлоридов, так и с увеличением электродного потенциала, поэтому скорость анодного процесса в этих случаях возрастает.

Как показал опыт, уже на восходящей ветви пика A' при снятии вольтамперограммы на статичном электроде на его поверхности образуется осадок соли AgCl (рис. 2а). При вращении электрода (1103 об/мин) осадок отсутствует и пик A' исчезает. Анодные же токи при потенциалах пиков A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub>, а также в области пассивного состояния, при вращении электрода возрастают, что говорит, по крайней мере, о частичном диффузионном контроле анодного процесса. Зависимость анодных токов от скорости вращения электрода (рис. 4) показывают, что при потенциалах начала образования Ag<sub>2</sub>O на поверхности электрода контроль окисления серебра практически полностью определяется жидкофазной диффузией, так как зависимость 1 является линейной и экстраполируется в начало координат. Наличие растворимых продуктов окисления серебра в щелочных растворах подтверждается измерениями с вращающимся дисковым электродом с кольцом (рис. 5). При введении в щелочной раствор хлоридов процент тока, идущий на образование растворимых продуктов окисления, возрастает, причем наиболее заметное увеличение растворимых продуктов окисления наблюдается в области потенциалов от 0,4 до 0,5 В. С увеличением электродного потенциала зависимость анодного пика от скорости вращения электрода уже не экстраполируется в начало координат (рис. 4). Видимо, при этих потенциалах поверх-



**Рис. 4.** Зависимость плотности анодного тока от частоты вращения Ag-электрода в 0,01 М NaOH + 10<sup>-4</sup> М NaCl при E = 1 — 0,42; 2 — 0,45; 3 — 0,47 В.

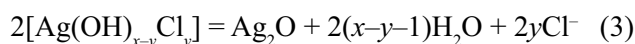


**Рис. 5.** Процент тока, идущий на формирование растворимых частиц, улавливаемых на кольце ( $E_k = 0,15$  В) при анодной поляризации Ag-диска в деаэрированных 0,1 М NaOH (1) и 0,1 М NaOH +  $5 \times 10^{-4}$  М NaCl (2).

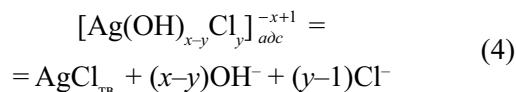
ность электрода покрыта достаточно сплошным слоем  $Ag_2O$  и диффузия растворимых продуктов окисления серебра идет через поры осадка, на которое повлиять вращение электрода не может. В то же время зависимость величины анодного пика  $A_1$  от скорости развертки потенциала является линейной и экстраполируется в начало координат (рис. 6), что согласно [8] говорит о полном диффузионном контроле при потенциале пика.

Массоперенос участников процесса анодного окисления серебра в образующейся на поверхности электрода пленке может осуществляться не только за счет жидкофазной диффузии растворимых продуктов окисления в порах пленки, но и так же в результате внутрифазовой и поверхностной диффузии других участников анодной реакции. Помимо этого внутри пор на границе с металлом обычно существует так называемый барьерный слой, который также может определять скорость массопереноса реакции. Так как количество растворимых продуктов окисления невелико, то их диффузия в растворе, содержащемся в порах осадка, вряд ли может обеспечить необходимую скорость окисления серебра. Коэффициенты диффузии участников окисления серебра внутрифазовой и поверхностной диффузии при комнатной температуре очень незначительны, поэтому их диффузия также не может определять скорость анодного окисления серебра. Остается только диффузия в барьерном слое, из которого образуются кристаллы  $Ag_2O$  и  $AgCl$ . Этот слой обладает повышенной

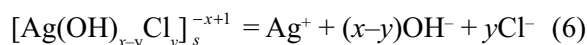
концентрацией структурных дефектов и поэтому коэффициенты диффузии его составляющих значительно больше, чем коэффициенты внутрифазовой и поверхностной диффузии, но меньше коэффициентов диффузии ионов в водных растворах внутри пор осадка. При образовании смешанных адсорбционных комплексов в присутствии хлорид-ионов из-за их повышенной способности к растворению концентрация дефектов в барьерном слое возрастает, что приводит к увеличению коэффициента диффузии частиц в этом слое. А это, в свою очередь, согласно уравнению Ренделса-Шевчика [8] увеличивает наклон зависимости анодного тока от скорости наложения электродного потенциала примерно в два раза. При потенциалах пика  $A_1$  основными продуктами окисления серебра, судя по величине катодных пиков (рис. 2) являются  $Ag_2O$  и  $AgCl$ . Большая часть первого, скорее всего, образуется в результате дегидратации адсорбционных смешанных комплексов:



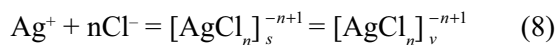
Соль  $AgCl$  на электроде возникает не только в результате реакции:



но может быть также и другой процесс, состоящий из перехода адсорбционного комплекса в приэлектродный слой  $s$  раствора, его распада и образования фазы  $AgCl$ :



Наряду с малорастворимой солью  $AgCl$  ( $L_{AgCl} = 1,56 \times 10^{-10}$ ) образуется прочный хорошо растворимый комплекс типа  $[AgCl_n]_s^{-n+1}$ , который диффундирует в объем раствора:

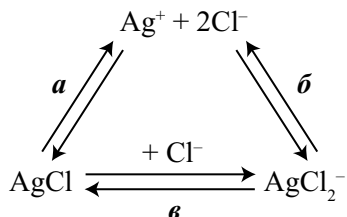


При низких концентрациях хлорид-ионов, используемых в нашем случае, в основном большая часть комплексов представляет собой  $AgCl_2^-$ , константа нестойкости которого равна  $K_{нест.} = 1,76 \times 10^{-5}$  [13]. Следовательно, в приэлектродном слое должно достигаться равновесие:



Константа равновесия этой реакции может быть получена двумя путями. Из уравнения изотермы химической реакции для стандартных условий  $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{равн}$ , когда  $G^\circ$  участников реакции

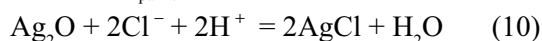
берутся из таблиц, или из рассмотрения цикла при  $p, T = const$ :



В этом цикле известны константы равновесия стадий *а* ( $1,56 \times 10^{-10}$ ) и *б* ( $1,76 \times 10^{-5}$ ) и это позволяет путем алгебраического сложения найти константу равновесия стадии *в*. Она равна  $0,9 \times 10^{-5}$ , что практически совпадает со значением, рассчитанным по уравнению изотермы.

Зная константу равновесия реакции *в*, получим зависимость концентраций растворимого комплекса  $\text{AgCl}_2^-$  при используемых концентрациях хлорид-ионов  $10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}$  М. Концентрации комплексов  $\text{AgCl}_2^-$ , находящихся в равновесии с  $\text{AgCl}$ , будут соответственно равны  $10^{-10}, 10^{-9}$  и  $10^{-8}$  моль/л. Это очень низкие концентрации, которые вполне достижимы в приэлектродном слое при анодном окислении серебра.

При потенциалах анодного пика  $A_1$  на поверхности электрода сосуществует  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$ . Расчет показывает, что  $K_{\text{равн}}$  реакции

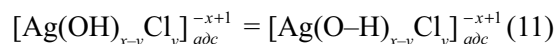


равна  $10^{30}$ . Следовательно, при концентрациях хлоридов в рабочем растворе в пределах  $10^{-5} \div 10^{-2}$  М равновесное сосуществование  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$  может быть при рН, равном соответственно 10, 11 и 12. Это несколько более низкие рН, чем рН рабочего раствора, значение которого равно 12. Поэтому наличие совместного присутствия  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$  на поверхности электрода означает, что в порах осадка рН раствора несколько снижается за счет появления ионов водорода в результате анодной реакции с образованием  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Однако снижение рН раствора в порах осадка в данном случае значительно меньше, чем при введении в рабочий раствор сульфат- и нитрат-ионов [5].

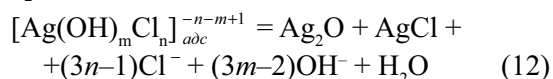
Таким образом, при потенциалах пика  $A'$  продуктами окисления серебра являются растворимые комплексы  $\text{AgCl}_2^-$  и малорастворимая соль  $\text{AgCl}$ , а при потенциалах пика  $A_1$  — оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$ , соль  $\text{AgCl}$  и комплексы  $\text{AgCl}_2^-$ .

Неожиданным оказался резкий спад анодного тока при образовании  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgCl}_2^-$  (пик  $A'$ ), который можно трактовать как наступление анодной пассивности. Объяснение этому может быть дано

следующим образом. Первичной стадией анодного окисления серебра в хлоридно-щелочных растворах, видимо, является образование адсорбционных смешанных комплексов по реакции (1). Наличие в них ионов гидроксида подтверждается смещением восходящей ветви пика  $A'$  в сторону отрицательных потенциалов при увеличении рН раствора. Ионы оставшиеся в координационной сфере комплекса при увеличении потенциала все в большей степени взаимодействуют с поверхностью электрода [14]. Причем адсорбция ионов галогенидов, как было показано в [8], способствует этому взаимодействию. Вследствие этого изменяется электронная структура комплексов и они становятся малорастворимыми. Также как в [1], такие комплексы будем представлять формулой  $[\text{Ag}(\text{O}-\text{H})_{x-y}\text{Cl}_y]_{\text{adc}}^{-x+1}$ . Стадию, приводящую к пассивности, в этом случае можно записать следующим образом:



Из-за стабилизирующего действия хлор-ионов [9] эта пассивация за пиком  $A'$  происходит при меньших потенциалах. Однако она не является глубокой и протяженной по потенциалам. Почти сразу же за спадом тока начинается рост анодного тока (рис. 1). Иначе говоря, наступает вновь активное окисление серебра. Объяснить его можно тем, что при смещении электродного потенциала в положительном направлении происходит дополнительная адсорбция ионов гидроксида и хлора, которое обуславливает появление смешанных комплексов, обладающих повышенной способностью к гидратации и растворимости. Подобные адсорбционные комплексы, видимо, возникали в этой же области потенциалов на серебре в щелочных растворах, содержащих сульфат- или нитрат-ионы. Наличие в таких комплексах гидроксид-ионов и положительные потенциалы обеспечивают при их разложении образование не только  $\text{AgCl}$ , но и оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ :

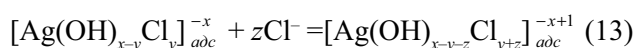


Растворимыми продуктами окисления серебра в этом случае, как и при потенциалах пика  $A'$ , являются комплексы  $\text{AgCl}_2^-$ . Их концентрация при равновесии с  $\text{AgCl}$ , как было показано, очень мала, поэтому с увеличением концентрации хлор-ионов и соответственно  $\text{AgCl}_2^-$  последние будут превращаться в соль  $\text{AgCl}$ .

Образование  $\text{Ag}_2\text{O}$  при оксидировании серебра приводит к снижению рН раствора и особенно в

порах осадка, что, согласно равновесию (9) способствует образованию  $\text{AgCl}$ . Однако это снижение рН раствора не столь велико, как это имело место в сульфатно-щелочных растворах [5], поэтому в порах осадка из  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$  не реализуются условия для нарушения пассивного состояния и появления питтингов.

Таким образом, в присутствии хлор-ионов при потенциалах восходящей ветви пика  $A_1$  пассивирование не наблюдается, а наоборот скорость окисления серебра увеличивается, о чем свидетельствует сдвиг этих ветвей в сторону отрицательных потенциалов (рис. 3). Это говорит о том, что с увеличением потенциала на восходящей ветви пика  $A_1$  возрастает адсорбция хлор-ионов и они все больше вытесняют из адсорбционных комплексов гидроксид-ионы.



Возникающие комплексы из-за более высокого содержания в их координационной сфере хлор-ионов более растворимы, что обуславливает увеличение анодного тока, а из-за стабилизирующего действия хлор-ионов на адсорбированные ионы гидроксидов обеспечивается пассивация серебра при меньших потенциалах. О том, что в этих комплексах еще остаются гидроксид-ионы указывает смещение восходящей ветви пика  $A_1$  в сторону отрицательных значений потенциалов при увеличении рН хлоридно-щелочного раствора.

Пассивация серебра за пиком  $A_1$  при малых концентрациях хлорид-ионов ( $< 0,005$ ), как и в сульфатно-щелочных растворах [5], происходит за счет перестройки электронной структуры адсорбционного комплекса и образования малорастворимых комплексов, блокирующих активные участки поверхности электрода:



В пассивном состоянии при потенциалах между пиками  $A_1$  и  $A_2$  эти смешанные комплексы, хотя и с очень малой скоростью, растворяются и распадаются на  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}_2^-$  или  $\text{AgCl}$ . При приближении к потенциалам восходящей ветви  $A_2$  скорость анодного процесса возрастает за счет окисления  $\text{Ag}_2\text{O}$  до  $\text{AgO}$ .

При концентрации хлорид-ионов выше  $10^{-2}$  М анодный ток достаточно большой и он плохо воспроизводим. Пик  $A_1$ , при потенциалах которого образуется  $\text{Ag}_2\text{O}$  не наблюдается. Такое анодное поведение  $\text{Ag}$ -электрода объясняется тем, что адсорбция хлорид-ионов становится значительной и образуются уже не гидроксид-хлоридные адсорб-

ционные комплексы, а чисто-хлоридные, которые хорошо растворимы и не могут обеспечить блокировку активных мест на электроде.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хлор-ионы по сравнению с сульфат- и нитрат-ионами обладают большей активирующей способностью [3], поэтому уже крайне небольшие их концентрации приводят к ускорению анодного окисления серебра, причем процесс окисления начинается раньше, чем ионы гидроксида с серебром образуют адсорбционные комплексы. Видимо, первоначально, хлор-ионы, взаимодействуя с серебром, дают адсорбционные комплексы с невысоким содержанием в координационной сфере гидроксид-ионов, которые затем гидратируются и образуют объемные хлоридные комплексы типа  $\text{AgCl}_2^-$  и соль  $\text{AgCl}$ . Однако при этом в результате дегидратации оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  еще не появляется.

При увеличении анодного потенциала в результате взаимодействия кислорода гидроксид-ионов с серебром электрод переходит в пассивное состояние (спад тока за пиком  $A_1$ ), которое не является глубоким и протяженным. Уже при незначительных увеличениях анодного потенциала возрастает адсорбция не только хлор-ионов, но и гидроксидов. Последнее приводит к ускорению анодного процесса на серебре, при этом образуются не только  $\text{AgCl}_2^-$  и  $\text{AgCl}$ , но и оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  (рис. 2). При дальнейшей анодной поляризации электрохимическое поведение серебра в присутствии хлор-ионов ничем не отличается от соответствующего поведения серебра в щелочных растворах, содержащих сульфат- и нитрат-ионы при невысоких концентрациях. Однако при более высоких концентрациях анионов-активаторов анодное поведение серебра в присутствии хлор-ионов заметно изменяется. Если в сульфатно- и нитратно-щелочных растворах при анодных потенциалах за пиком  $A_1$  серебро испытывает локальную депассивацию и подвергается травлению в виде питтингов, то в хлоридно-щелочных растворах ускорение анодного процесса, которое наблюдается при потенциалах восходящей ветви пика  $A_1$ , сразу же переходит с увеличением концентрации хлорида к весьма резкому возрастанию скорости анодного процесса без предварительной пассивации. Растворение электрода при этом происходит равномерно без язвенных или питтинговых поражений. Причиной этого, видимо, является то, что хлор-ионы, обладающие высокой адсорбционной способностью, уже при достаточно отрицательных потенциалах вытесняют из координационной сфе-

ры адсорбционных комплексов гидроксид-ионы и тем самым препятствуют наступлению анодной пассивности. Образование рыхлого осадка  $\text{AgCl}$  на поверхности электрода также не способствует резкому падению анодного тока, хотя он все же уменьшается с увеличением анодного потенциала (рис. 3), однако это явление не идет ни в какое сравнение с пассивацией в чисто-щелочном растворе. Видимо, при достаточно больших анодных потенциалах на отдельных участках поверхности электрода становится возможным образование оксидов серебра, но их недостаточно, чтобы вызвать локализацию анодного процесса.

Работа поддержана грантом РФФИ № проекта 06-03-32274-а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов Л.: Химия, 1973. 263 с.
2. *Зотова Е.Е., Протасова И.В., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 117—122.
3. *Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939
4. *Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 228—233.
5. *Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 234—239.
6. *Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—380.
7. *Dirkse T.P.* // *Electrochimica Acta*. 1980. V. 34. №5. P. 647—654.
8. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа М.: Мир, 1974. 552 с.
9. *Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K.* // *J. of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V. 430. P. 47—56.
10. *Маричев В.А.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. №9. С. 1069—1076.
11. *Маричев В.А.* // Защита металлов. 2003. Т. 30. №2. С. 125—132.
12. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии: в 2 ч. Ч. 2. М.: Химия, 1970. 413 с.
13. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. Мн: Современная школа, 2005. 608 с.
14. *Кабанов Б.Н.* Электрохимия металлов и адсорбция М.: Наука, 1966. 222 с.

## СВЧ-ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2008 г. Ю. В. Метелева-Фишер<sup>1,2</sup>, И. П. Старов<sup>3</sup>, Г. Ф. Новиков<sup>1</sup>,  
Н. А. Бурдакова<sup>3</sup>, В. Н. Семенов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр. Академика Семенова 1, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Ольденбургский университет им. Карла фон Оссетского, ш. Аммерландер 114-118, D-26129 Ольденбург, Германия

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 30.05.2008 г.

**Аннотация.** Исследованы СВЧ-фотопроводимость и фотодиэлектрический эффект в 3 см диапазоне (20 °С) тонких пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$ , полученных пиролизом тиомочевинного комплекса в области температур 350—500 °С. Кинетика спада фотоотклика СВЧ-фотопроводимости (длина волны 337 нм) после окончания лазерного импульса пленок зависела от условий их получения, что обусловлено разным количеством дефектов в пленках, полученных при разных температурах. На основании анализа частотной зависимости СВЧ-фотоотклика показано, что основной вклад в фотоотклик пленок, полученных при температурах > 450 °С, вносят свободные электроны, время жизни которых примерно 100 нс.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, СВЧ-фотопроводимость, пиролиз, дефекты

### ВВЕДЕНИЕ

Пленочные системы на основе халькогенидов металлов широко используются в качестве активных компонентов для тонкопленочных солнечных элементов, детекторов фото- и радиационных излучений [1, 2]. Сульфид индия является полупроводником с прямыми электронными переходами и может быть использован в качестве буферного слоя в солнечных элементах вместо опасного для здоровья и окружающей среды сульфида кадмия [3]. Однако прогресс в этой области сдерживается недостатком сведений об элементарных реакциях, протекающих под действием света с участием заряженных частиц в таких малоизученных веществах [4]. Среди методов, позволяющих исследовать процессы с участием заряженных частиц, метод СВЧ- (или «микроволновой») фотопроводимости (диапазон частот  $10^9$ — $10^{11}$  Гц), одинаково пригодный для исследований как макро-, так и микросистем, уже хорошо зарекомендовал себя на примере исследования тонкопленочных систем CdS-ZnS, CdSe, CdS- $\text{In}_2\text{S}_3$  [5—8]. В технологии современных солнечных элементов типа CIS (Cd-In-S) и CIGS (Cd-In-Ga-S) слои наносятся методом напыления из растворов, поэтому важно исследовать

пленки, получаемые методами, которые можно использовать в полупромышленных и промышленных масштабах. В настоящей работе проведены исследования кинетики СВЧ-фотопроводимости пленок системы  $\text{In}_2\text{S}_3$ , полученных пиролизом аэрозоля водных растворов координационных соединений при различных температурах подложки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$  были получены распылением 0,05 молярных водных растворов тиомочевинного хлоридного комплекса индия  $[\text{In}(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_3\text{Cl}_3$  на ситалловую подложку, нагретую до температур в диапазоне  $T_{\text{синтеза}} = 350 \div 500$  °С [8—345]. Измерения СВЧ-фотопроводимости и фотодиэлектрического эффекта выполнены в 3 см диапазоне частот резонаторным методом [5, 6] при возбуждении лазером ЛГИ-505 (длительность импульса 10 нс, длина волны 337 нм). Энергию в импульсе возбуждающего света  $I_0$  (количество квантов света, падающих на  $\text{см}^2$  за импульс — «интенсивность») измеряли при помощи «Измерителя мощности лазерного излучения» ИМО. При первичной обработке данных спады СВЧ-фотоотклика аппроксимировали комбинацией экспоненциальных функций

$\sum A_i \exp(-t/\tau_i)$ , где  $A_i$  — амплитуда компоненты и  $\tau_i$  — характеристическое время спада компоненты.

Рождаемые под действием света электроны вносят изменения в комплексную диэлектрическую проницаемость вещества  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  ( $\varepsilon'$  — действительная,  $\varepsilon''$  — мнимая части,  $i = \sqrt{-1}$ ). Это в свою очередь приводит к тому, что фотоотклик оказывается суммой двух слагаемых:

$$\Delta P = \Delta P_Q + \delta P_{f_0}, \quad (1)$$

одно из них,  $\Delta P_Q$ , обусловлено изменением добротности резонатора  $Q$ , другое,  $\delta P_{f_0}$  — изменением его резонансной частоты  $f_0$ . Известные аппаратные способы разделения  $\Delta P$  на  $\Delta P_Q$  и  $\delta P_{f_0}$  (например, автоподстройка) в настоящее время ограничиваются временным разрешением 0,5 мкс. Способ, дающий более высокое временное разрешение, основан на анализе формы частотной зависимости фотоотклика вблизи резонансной частоты  $f \approx f_0$  [6]. В настроенной установке резонансные кривые в темноте и на свету имеют вид кривых Лоренца. Поэтому представление экспериментальных зависимостей СВЧ-фотоотклика от частоты поля вблизи резонансной частоты разностью световых и темновых кривых Лоренца позволяет разделить вклады в фотоотклик  $\Delta P_Q$  и  $\delta P_{f_0}$  [7]. Величина  $\Delta P_Q$  определяется, в основном, изменением мнимой части проницаемости  $\varepsilon''$ , т.е.  $\Delta P_Q \propto \delta\varepsilon''$ , а в слагаемое  $\delta P_{f_0}$  дают вклад и действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, причем имеет место соотношение [12, 14]:

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

Наличие двух слагаемых в  $\delta P_{f_0}$  влияет на форму частотной зависимости фотоотклика — при малом вкладе сдвига резонансной частоты эта зависимость симметрична относительно  $f_0$ , при большом вкладе — антисимметрична. А так как за мнимую часть проницаемости, в основном, отвечают свободные заряды, участвующие в фотопроводимости, а за действительную часть, в основном, ответственны заряды, локализованные в ловушках, соотношение позволяет сравнить вклады свободных и локализованных зарядов в разные моменты времени после окончания импульса света.

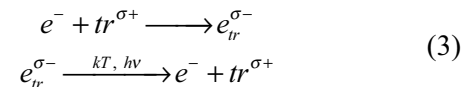
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### СВЧ-фотопроводимость

Спады СВЧ фотоотклика пленок системы  $\text{In}_2\text{S}_3$  при всех температурах синтеза сравнительно ко-

роткие и угасали через 2—3 микросекунды после начала фотоотклика (рис. 1). При  $I_0 \leq 5 \cdot 10^{14}$  фотон  $\cdot \text{см}^2$  за импульс амплитуда СВЧ фотоотклика линейно зависела от  $I_0$  (рис. 1, вставка), а спады фотоотклика удовлетворительно описывались двумя экспоненциальными компонентами («быстрой» и «медленной»)  $\Delta P = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$  для пленок с  $T_{\text{синтеза}} > 350$  °С. Для пленок, полученных при  $T_{\text{синтеза}} = 300$  °С, фотоотклик был слишком мал для регистрации, а для пленок, полученных при  $T_{\text{синтеза}} = 350$  °С, спады удовлетворительно описывались только одной экспоненциальной функцией. По-видимому, слабый фотоотклик пленок, полученных при низких температурах подложки, объясняется тем, что пленки аморфны и содержат большое количество дефектов.

Экспоненциальный ход кривых свидетельствует о протекании процессов гибели первого порядка, которыми могут быть процессы захвата в ловушки свободного («первичного», ни разу не испытывавшего захвата в ловушки) электрона или «вторичного» электрона, испытывавшего захват и повторно освобожденного из ловушки светом или теплом:



где  $tr^{\sigma+}$  — ловушка для электрона, предположительно  $V_{\text{In}}^{\sigma+}$ , а  $\sigma$  — заряд дефекта

Процессы захвата дырок в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ , как правило, протекают гораздо быстрее, чем наносекунды, вследствие их большого сечения захва-

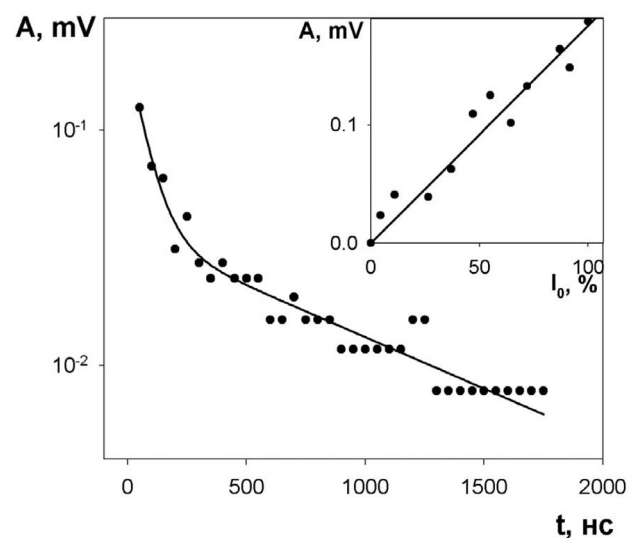
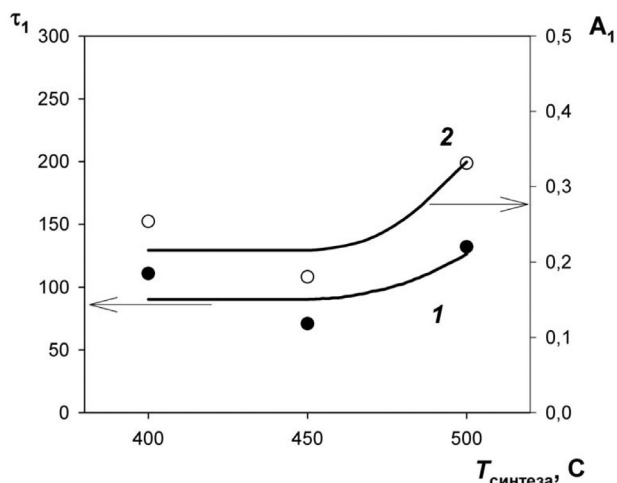


Рис. 1. Спад СВЧ фотоотклика пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$ , полученных при  $T_{\text{синтеза}} = 450$  °С и зависимость амплитуды СВЧ-фотоотклика от интенсивности освещения (вставка).



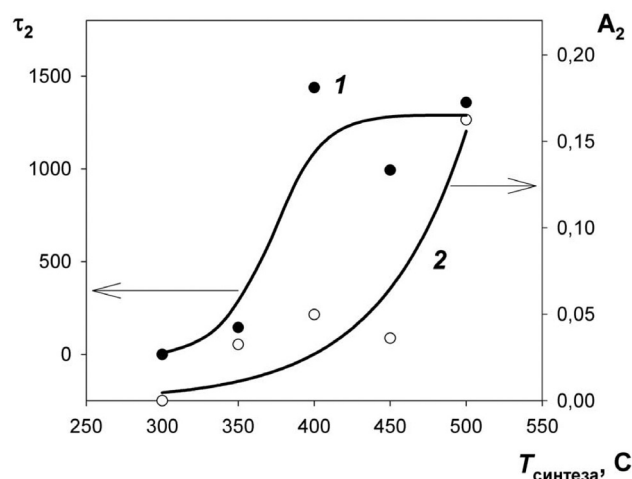


**Рис. 2.** Время полуспада (1) и амплитуда (2) быстрой компоненты СВЧ фотоотклика пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$  при различных температурах синтеза.

та [15]. Кроме того пленки обладают *n*-типом проводимости [16], так что вероятность регистрации дырок чрезвычайно мала. Таким образом, регистрируемые процессы относятся только к реакциям электрона.

Для пленок, полученных при  $T_{\text{синтеза}} \geq 400^\circ\text{C}$  (рис. 2) время  $\tau_1$  в пределах точности измерений практически не изменялось и составляло в среднем около  $10^5$  нс (рис. 2, кривая 1). В тоже время амплитуда  $A_1$  заметно росла с температурой при  $T_{\text{синтеза}} \geq 450^\circ\text{C}$  (рис. 2, кривая 2). По-видимому, слабая «чувствительность» вида зависимостей к условиям синтеза при  $T_{\text{синтеза}} < 450^\circ\text{C}$  обусловлена большим количеством дефектов в этих пленках [5, 8, 10, 11, 17]. Согласно данным [18], при  $420^\circ\text{C}$  наблюдается превращение тетрагональной  $\beta$ -структуры пленки сульфида индия в более дефектную кубическую  $\alpha$ -структуру, существующую до  $754^\circ\text{C}$ . Такой структурный переход приводит к увеличению концентрации всех типов дефектов, что сказывается как на характеристическом времени спада фотоотклика, так и на его амплитуде. Однако заметим, что наблюдаемый рост амплитуды фотоотклика при практически постоянном времени спада фотоотклика при наиболее высоких температурах, явно указывает на упорядочивание структуры, на увеличение кристалличности пленки [5, 17] при таких условиях синтеза.

Согласно [8],  $\beta$ -структура шпинели пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$ , полученных из тиомочевинных комплексов, содержит, в основном, вакансии индия, и рост температуры синтеза не приводит к их преобразованию или существенному изменению их концен-

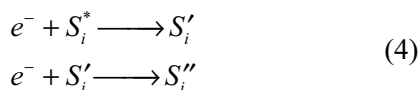


**Рис. 3.** Время полуспада (1) и амплитуда (2) медленной компоненты СВЧ фотоотклика пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$  при различных температурах синтеза.

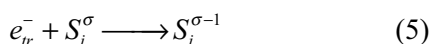
трации. Также, согласно механизму роста пленок при распылении из растворов [11], пленки могут содержать избыточное количество серы, поскольку в исходном комплексе заложен избыток серы. Сера при температурах синтеза  $\leq 450^\circ\text{C}$  образует дефекты в виде межузельных ионов  $S_i$ , которые при более высоких температурах синтеза улетучиваются, делая пленку более совершенной.

Из указанных типов дефектов только вакансии индия могут создавать ловушки для электрона, поэтому быструю компоненту СВЧ фотоотклика следует связывать с процессом захвата электрона в ловушки (3). Аналогичные процессы наблюдались в пленках сульфида кадмия [5, 13] и хлорида серебра [12].

В отличие от быстрой, вторая (медленная) компонента фотоотклика уже в области температур  $T_{\text{синтеза}} = 350\text{—}400^\circ\text{C}$  показывает заметное увеличение характеристического времени  $\tau_2$  (рис. 3, кривая 1), которое далее при  $T_{\text{синтеза}} > 450^\circ\text{C}$  практически не меняется. Амплитуда медленной компоненты  $A_2$  (рис. 3, кривая 2), напротив, в области  $T_{\text{синтеза}} < 400^\circ\text{C}$  изменяется слабо, но показывает резкий рост при  $T_{\text{синтеза}} > 450^\circ\text{C}$ . Естественно отнести фотоотклик на больших временах к вторично освобожденным электронам из ловушек. Так как концентрация таких электронов пропорциональна концентрации захваченных электронов, то соответствующая медленная компонента спада отражает процессы гибели захваченных электронов в ловушках. Так как сера в междоузлии является акцептором и может захватывать электрон



(здесь  $S_i^*$  — сера в междоузлии нейтральная по заряду,  $S_i'$  — сера в междоузлии отрицательно заряженная с зарядом  $-1$ ,  $S_i''$  — сера в междоузлии отрицательно заряженная с зарядом  $-2$ ), то можно предположить, что одним из вероятных процессов гибели захваченного электрона может быть его реакция с межузельным ионом серы:



(здесь  $\sigma$  — заряд дефекта). Если принять это предположение, то рост характеристического времени и амплитуды медленной компоненты с ростом температуры синтеза может быть объяснен «улетучиванием» межузельной серы при более высоких температурах, о котором говорилось выше.

#### Частотная зависимость фотоотклика

Приведенная выше интерпретация компонент фотоотклика находит подтверждение в результатах анализа частотных зависимостей фотоотклика.

На рис. 4 приведены результаты разложения спада фотоотклика на два слагаемых — фотопроводимость  $\Delta P_Q(t)$  и фотодиэлектрический эффект  $\delta P_{f0}(t)$  в соответствии с соотношением для пленки  $In_2S_3$ , полученной при  $T_{\text{синтеза}} = 500^\circ C$ . Из рисунка в полулогарифмических координатах видно, что при  $t < 200$  нс скорость спада сдвига резонансной частоты  $\delta f_0$  (кривая 2) примерно в два раза больше скорости спада изменения добротности (кривая 1). Так как  $\Delta P_Q \propto \delta \epsilon''$ , то такое соотношение между

скоростями спадов в соответствии с может быть, если  $\delta f_0 \propto (\delta \epsilon'')^2$ , т.е. если участок спада фотоотклика на временах  $0 < t < 200$  нс обусловлен вкладом свободного (ни разу не захваченного в ловушку) электрона. При  $t > 200$  нс зависимости  $\Delta P_Q$  и  $|\delta f_0|$  в полулогарифмических координатах практически параллельны, что в соответствии с уравнением (1) свидетельствует об установлении к этому времени равновесия между носителями тока в зоне проводимости и в ловушках. К сожалению, большой вклад медленной компоненты в спад фотоотклика на временах меньше 200 нс не дает возможности точно определить время жизни свободного электрона до захвата, но оценка показывает, что это время составляет примерно 100 нс для пленок, полученных при  $T_{\text{синтеза}} = 500^\circ C$ . По-видимому, заметный вклад в фотоотклик свободный электрон дает уже в пленках, синтезированных при  $T_{\text{синтеза}} = 450^\circ C$ , о чем свидетельствует рост амплитуды фотоотклика, показанный на рис. 2. Отметим, что близкие результаты наблюдались также в пленках CdS [13].

Таким образом, совместный анализ зависимости параметров СВЧ фотоотклика и процессов роста пленок от условий пиролиза тиомочевинных координационных соединений [5, 8, 10—11, 17] позволяют, в принципе, оптимизировать тонкопленочные гетероструктуры в направлении повышения эффективности разделения зарядов, что важно для конструирования перспективных безкадмиевых солнечных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проекты № 06-03-32725

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hariskos D., Spiering S., Povalla M. // Thin Solid Films. 2005. V. 480. № 1. P. 99.
2. Ramanathan R., Contreras M.A., Perkins C.A. et al. // Prog. Photovolt. Res. Appl. 2003. V. 11. P. 225.
3. Bouabid K., Ihlal A., Outzourhit A., Ameziane E.L. // Active and passive electronic components. 2004. V. 27. P. 207—214.
4. Cuillen C., Garcia T., Herrero Y. et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 451. № 7. P. 112—115.
5. Метелева Ю.В., Наумов А.В., Сермакашева Н.Л., Семенов В.Н., Новиков Г.Ф. // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 9. С. 39—45.
6. Метелева Ю.В., Радычев Н.А., Новиков Г.Ф. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 526—536.
7. Grabtchak S., Cocivera M. // Journal of Applied Physics. 1996. V. 79. P. 786—793.
8. Семенов В.Н. Получение и свойства пленок  $In_2S_3$  // Журнал Неорганической химии. 1991. Т. 35. № 3. С. 591—596.

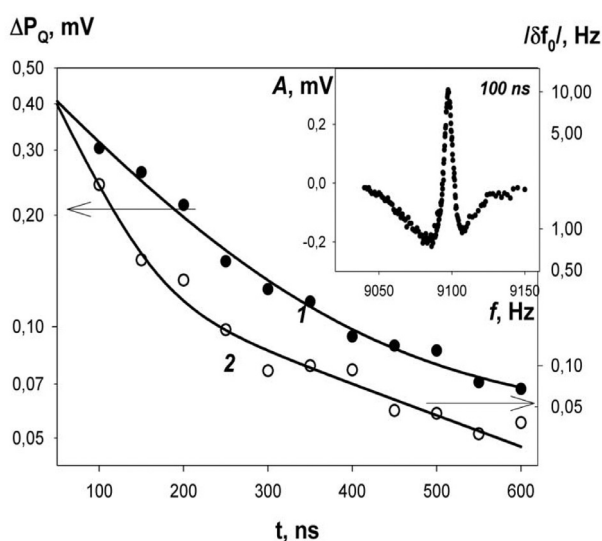


Рис. 4. Частотная зависимость СВЧ-фотоотклика пленок  $In_2S_3$ , полученных при  $500^\circ C$ : 1 — изменение во времени  $\Delta P_Q$ , 2 — изменение во времени  $\delta f_0$ .

9. Chamberlin R.R., Skarman J.S. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. P. 86.
10. Семенов В.Н., Наумов А.В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений // Вестн. ВГУ. Серия химия, биология. 2000. № 2. С. 50—55.
11. Семенов В.Н. Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Воронеж. ВГУ. 2002.
12. Новиков Г.Ф., Неманов С.Г., Алфимов М.В. // Опт. и спект. 1993. Т. 75. № 6. С. 1244—1254.
13. Сермакашьева Н.Л., Шульга Ю.М., Метелева Ю. В., Новиков Г.Ф. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 5. С. 513—518.
14. Deri R.J., Spoonhower J.P. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 4. P. 2821.
15. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975.
16. Бондарь И.В., Полубок В.А., Гременок В.Ф., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. Вып. 1. С. 48—52.
17. Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Клюев В.Г. и Смерек С.А. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 12. С. 1435—1438.
18. Diehl D. and Nitsche R. // J. Crystal Growth. 1973. P. 20—38.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАТРИЦЫ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ НА СОРБЦИЮ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2008 г. В. Ф. Селеменев<sup>1</sup>, Л. П. Бондарева<sup>2</sup>, Д. В. Овсянникова<sup>2</sup>,  
П. Ю. Колобов<sup>2</sup>, Ж. С. Амелина<sup>2</sup>, А. В. Веретенникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 18.02.2008 г.

**Аннотация.** В работе определено влияние природы кросс-агента на сорбционные свойства карбоксильных катионитов: промышленного КБ-2 и опытного КБ-2э. Сорбционным, потенциометрическим и микрокалориметрическим методами определены характеристики концентрирования ионов меди(II) и никеля(II) на указанных карбоксильных катионитах в протонированной и депротонированной формах. Установлено, что с увеличением пористости ионита увеличивается сорбционная емкость, уменьшается селективность сорбции, а на энтальпию сорбции природа кросс-агента оказывает незначительное влияние.

**Ключевые слова:** карбоксильные катиониты, сорбция, переходные металлы

### ВВЕДЕНИЕ

Среди сетчатых полиэлектролитов особое место занимают полимеры, несущие карбоксильные функциональные группы. Особое значение приобрели карбоксильные катиониты в связи с синтезом нового класса ионитов — структурно устойчивых карбоксильных катионитов, мало меняющих свою конформацию при изменении степени нейтрализации и ионной силы окружающего раствора и сохраняющих почти без изменения степень набухания при ионизации или протонировании карбоксильных групп.

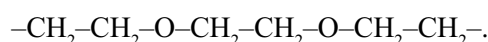
Благодаря электронодонорным свойствам кислорода функциональной группы, карбоксильные катиониты могут вступать не только в реакции ионного обмена, но и образовывать комплексы с ионами металлов. Они обладают гетерогенностью в набухом состоянии и содержат крупные каналы в своей структуре. В карбоксильных катионитах, полученных на основе акриловой и метакриловой кислот, реализуется очень высокая объемная концентрация карбоксильных групп. В протонированной форме они не обменивают катионы с нейтральными растворами солей, но хорошо сорбируют в диапазоне значений pH = 7,4–14. Сорбционные свойства карбоксильных катионообменников во многом зависят от физической структуры их полимерной матрицы, поэтому представляет интерес

изучить влияние природы кросс-агента на характеристики катионитов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние природы сшивающего агента карбоксильных катионитов на их сорбционные характеристики было определено на примере слабокислотных карбоксильных катионообменник гелевой структуры КБ-2 и КБ-2э, отличаются лишь природой кросс-агента. Монофункциональный карбоксильный катионит КБ-2 выпускается промышленностью и является продуктом омыления сополимеров метилового эфира акриловой кислоты с дивинилбензолом (ДВБ).

Катионообменник КБ-2э получен путем сополимеризации метакриловой кислоты и дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ)



Кондиционирование катионообменников проводилось по стандартной методике [1, 2] циклической обработкой растворами гидроксида натрия, соляной кислоты с концентрациями 1 моль/дм<sup>3</sup> и водой после смены реагента. Затем образцы высушивались до воздушно-сухого состояния и получали ионообменники, готовые к исследованиям.

Некоторые физико-химические показатели катионообменников, представленные в табл. 1, опреде-

Таблица 1

Физико-химические характеристики исследуемых катионообменников

Катионит	Внешний вид	Объем ионита в H <sup>+</sup> -форме, см <sup>3</sup> /г	Массовая доля сшивающего агента, %	Влажность (H <sup>+</sup> -формы), %	Влажность (Na <sup>+</sup> -формы), %
КБ-2	Сферические зерна белого цвета	4,5	3	8,26	19,24
КБ-2э		4,4	3	9,41	19,62

лены по стандартным методикам [1] и для КБ-2 соответствуют техническим условиям [3].

Применение ДВЭДЭГ в качестве мостикообразователя обуславливает более гибкую пространственную сетку и должно способствовать улучшению сорбционных и комплексообразующих свойств ионообменника по сравнению с известным КБ-2. Кроме того изменение сорбционных характеристик КБ-2э по сравнению с КБ-2 может быть вызвано проявлением электронодонорных свойств атомов кислорода сшивающего агента, как определено в [4] при изучении сорбционных свойств КБ-2Т, имеющего в качестве сшивающего агента тетравиноловый эфир пентаэритрита (ТВЭПЭ).

Проверка данного предположения была проведена с помощью потенциометрических исследований указанных катионообменников, построения изотерм и измерения энтальпии сорбции ионов меди(II) и никеля(II) из водных растворов.

Для определения параметров кислотно-основного равновесия применяли потенциометрическое титрование исследуемых образцов катионообменников на иономере И-130. Кривые потенциометрического титрования получали методом отдельных навесок и по уравнению Гендерсона-Хассельбаха [1]

$$pK_a = pH + n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (1)$$

рассчитывали степень диссоциации функциональных групп ионообменников ( $\alpha$ ), показатель константы кислотно-основного равновесия ( $pK_a$ ) и параметр  $n$ , связанный с электростатическим взаимодействием функциональных групп.

Изотермы получали методом переменных концентраций в стационарных условиях при температуре 298 К, после установления равновесия определяли в растворе концентрацию ионов меди (II) йодометрическим, а ионов никеля (II) комплексонометрическим титрованием.

Количество поглощенного вещества ( $c_s$ , моль/г) устанавливали по формуле

$$c_s = \frac{(c_{исх} - c_{равн}) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где  $c_{исх}$  и  $c_{равн}$  — исходная и равновесная концентрация вещества в растворе, моль/дм<sup>3</sup>,  $V$  — объем раствора, дм<sup>3</sup>,  $m$  — масса навески ионита, г.

По результатам экспериментов оценивали коэффициенты распределения катионов металлов между фазой сорбента и раствора ( $k$ ) по формулам:

$$k = \frac{\bar{c}_{кат}}{c_{рав}} = \frac{(c_{исх} - c_{рав})}{c_{рав}}, \quad (3)$$

Кроме того, в работе оценили статическую сорбционную емкость ионитов по ионам металлов ( $CE_{max}$ , ммоль/г) и кажущуюся концентрационную константу ионообменного равновесия ( $K_c$ ), для этого использовали линейное уравнение изотермы сорбции вида

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{CE_{max}} + \frac{1}{K_c \cdot CE_{max}} \cdot \frac{c_{исх}}{c_{исх} - c_{рав}} \quad (4)$$

и методом наименьших квадратов получили функцию

$$\frac{1}{C_s} = f \left( \frac{c_{исх}}{c_{исх} - c_{рав}} \right).$$

Тепловые эффекты нейтрализации катионообменников и сорбции ионов металлов на КБ-2 и КБ-2э при температуре 298 К определяли на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [5]. Энтальпию взаимодействия рассчитывали из трех параллельных опытов, погрешность ее определения не превышала 2%. Изменение энтальпии в изучаемых реакциях рассчитывали с учетом параллельно протекающих процессов, например, энтальпии набухания матрицы катионообменников, которую измеряли в дополнительных опытах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые титрования карбоксильных катионообменников в протонированной, депротонированной

Таблица 2

Кислотно-основные характеристики исследуемых катионообменников при температуре 298 К

Катионит	Функция $\text{pH} = f \left[ \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \right]$	$\text{p}K_a$	$n$	ПОЕ, ммоль/г	$-\Delta_{\text{н}}H$ , Дж/моль
КБ-2	$\text{pH} = 4,95 - 1,55x$	4,95	1,55	10,85	2260
КБ-2э	$\text{pH} = 5,61 - 2,17x$	4,78	2,11	12,47	1220

и медной формах, представленные на рис. 1, имеют классическую форму и свидетельствуют об одинаковой природе функциональных групп в обоих ионитах.

Некоторые различия отмечены в кривых титрования медных форм, поскольку, несколько отличается природа образовавшихся медных соединений в фазе КБ-2 и КБ-2э. Рассчитанные по уравнению Гендерсона-Хассельбаха (1) характеристики кислотно-основного равновесия в изучаемых катионитах представлены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о незначительном уменьшении кислотного характера функциональных групп опытного катионообменника с одновременным увеличением электростатического взаимодействия функциональных групп. Несколько выше обменная емкость КБ-2э по сравнению с КБ-2, что, возможно, является следствием увеличения количества донорных атомов кислорода.

Величины энтальпии нейтрализации  $-\Delta_{\text{н}}H$ , полученные микрокалориметрическим методом и приведенные в табл. 2, показывают, что нейтрализация карбоксильных групп КБ-2 протекает с более низким экзотермическим эффектом по сравнению с катионитом с ДВЭДЭГ, что вероятно, обусловлено возрастанием гибкости полимерной матрицы и снижением энергетических затрат на конформационные перестройки.

Состояние ионообменного равновесия зависит от свойств ионообменника и электролитов, находящихся в растворе, их концентрации и температуры. Анализ литературных данных показывает, что исследование сорбции ионов переходных металлов часто относится к  $\text{H}^+$ -форме карбоксильных катионообменников, несмотря на то, что их рабочий диапазон лежит в щелочной области. В работе были получены изотермы сорбции катионов меди (II) и никеля (II) на исследуемых протонирован-

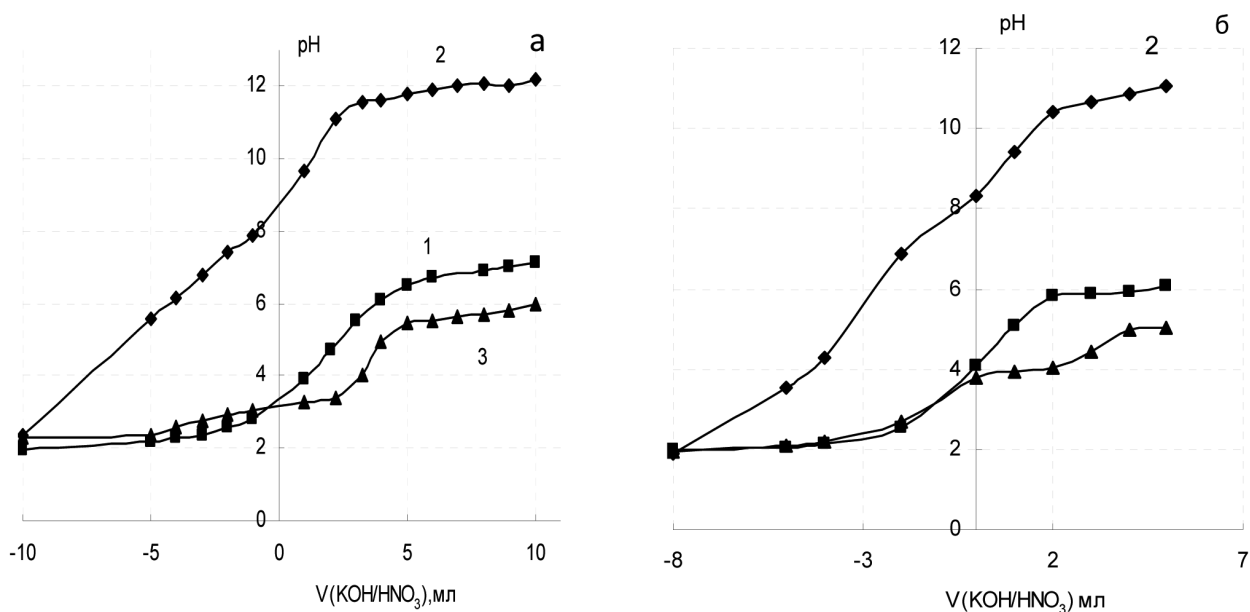
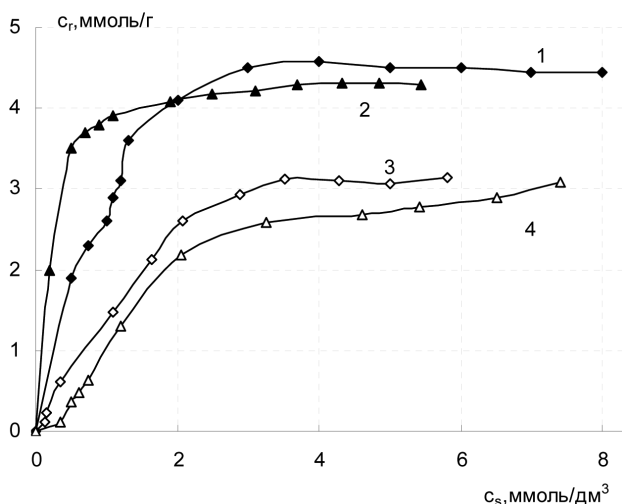
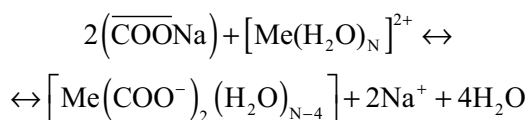


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования КБ-2 (а) и КБ-2э (б) в протонированной (1), депротонированной (2) и медной (3) формах.



**Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов меди (II) (1, 3) и никеля (II) (2, 4) на КБ-2 (3, 4) и КБ-2э (1, 2) при 298 К и ионной силе 0,1.

ных и депротонированных формах катионитов. Процесс сорбции ионов переходных металлов карбоксильным катионообменником в Na<sup>+</sup>-форме можно представить следующим уравнением:



Изотермы сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> катионообменниками КБ-2 и КБ-2э представлены на рис. 2.

Вид изотерм сорбции ионов меди (II) несколько отличается от изотерм Ленгмюра, что может быть связано с образованием в фазе сорбента комплексов неоднородных по составу [6]. Причем подвижные полимерные цепи длинноцепного сшивающего агента ДВЭДЭГ делают достаточно подвижными функциональные группы катионита и возможно образование комплексов меди (II) не только с двумя карбоксильными группами.

Рассчитанная по уравнению (4) максимальная величина сорбционной емкости ( $CE_{\text{max}}$ ) по ионам Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, коэффициенты распределения ионов

**Таблица 3**

Сорбционные характеристики исследуемых катионообменников при температуре 298 К

Катионит	$pK_y$		$CE_{\text{max}}$ , ммоль/г		$k$	
	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
КБ-2	4,58	4,43	4,61	3,87	1,2	1,7
КБ-2э	5,44	4,08	5,18	4,61	0,9	0,6

между фазой ионита и раствором ( $k$ ) по уравнению (3) и показатели константы обмена ( $pK_y$ ) для КБ-2 и КБ-2э представлены в табл. 3.

Для карбоксильных катионитов характерно образование достаточно устойчивых комплексов с изученными металлами и повышенное сродство к катионам меди (II) по сравнению с ионами никеля (II), однако селективность и предполагаемая степень извлечения, о которой можно судить по величине  $CE_{\text{max}}$ , выше на КБ-2э. Несколько увеличивается устойчивость комплексов меди на КБ-2э, что может быть связано с возможностью образовывать нековалентные связи с атомом кислорода ДВЭДЭГ.

Рассчитанные на основании микрокалориметрических исследований энтальпии сорбции ( $\Delta_c H$ , кДж/моль) катионов на карбоксильных катионитах в депротонированной форме при разных степенях заполнения сорбента ( $\bar{x}$ ) приведены в табл. 4.

Обмен ионов натрия на ионы меди(II) и никеля(II) сопровождается эндотермическим эффектом, что является следствием нарушения локальной электронейтральности фазы катионообменника в форме двухвалентного иона и изменения энергии гидратации входящего в катионит иона. Поэтому энтальпия сорбции изученных катионов зависит от степени заполнения ионитов данным видом ионов. Установлено, что при низких степенях заполнения вплоть до  $\bar{x} = 0,5$  происходит снижение  $\Delta_c H$ , а затем величина изменения энтальпии становится практически постоянной, при этом природа

**Таблица 4**

Энтальпии сорбции ( $\Delta_c H$ , кДж/моль) на карбоксильных катионитах ионов меди (II) и никеля (II) при различных степенях заполнения ( $\bar{x}$ ) и 298 К

Катионит	0,05		0,15		0,35		0,62		0,85	
	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
КБ-2	31,8	18,6	22,4	9,8	10,1	8,4	2,36	2,51	2,29	2,33
КБ-2э	32,2	19,4	23,7	10,1	10,8	9,3	2,41	2,62	2,35	2,38

кросс-агента практически не влияет на нее, то есть определяющими в энергетических характеристиках обмена является природа функциональных групп, а не природа сшивающего агента.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, катионит КБ-2э благодаря дополнительным атомам кислорода в сшивающем агенте, меньшей жесткости полимерного каркаса и большей пористости его поверхности по значениям сорбционной емкости, коэффициентам распределения, энергетическим затратам не уступает промышленному катионообменнику КБ-2. Благодаря высокой проницаемости КБ-2э он может эффективно использоваться для выделения и концентрирования больших по размеру ионов, главным образом биологически активных веществ из водных растворов с различным солевым составом, их высокая проницаемость сочетается с термодинамической избирательностью и обратимостью ионов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
2. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: Изд-во стандартов, 1998. 6 с.
3. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1988. 17 с.
4. Бобкова Л.А., Наумова Л.Б. Равновесие и кинетика сорбции некоторых ионов *d* и *f*-металлов на макросетчатом карбоксильном катионите КБ-2Т [Электронный ресурс] // Материалы IV международной конференции «Химия и химическая технология, биотехнология на рубеже тысячелетий». 2006 — Режим доступа: <http://xht2006/chtd.tpu.ru/uploads>.
5. Амелин А. Н., Лейкин Ю. А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Из-во госуниверситета, 1991. 102 с.
6. Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Липунов И.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1403.



## СТАБИЛЬНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ InP–InAs–InSb

© 2008 г. Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, О. Н. Шумская

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

Поступила в редакцию: 5.04.2008 г.

**Аннотация.** Проведена термодинамическая оценка твердофазной растворимости в квазидвойных системах InAs–InSb, InAs–InP и квазитройной системе InP–InAs–InSb. Результаты расчета термодинамических функций показали, что во всех исследованных системах наблюдается положительное отклонение от идеальности, при этом определяющий вклад в величину избыточной энергии смешения вносит энтропия, обусловленная упругими напряжениями решетки. Небольшая величина избыточной энтропии смешения позволяет использовать для описания сплавов системы InP–InAs–InSb модель регулярных растворов. Установлено, что четверной твердый раствор  $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$  существует стабильно лишь при высокой концентрации арсенида индия ( $> 0,7$  мол. д.) и в узких областях, прилегающих к сторонам InP–InAs, InAs–InSb концентрационного треугольника.

**Ключевые слова:** функции смешения, твердые растворы, твердофазная растворимость

Соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и твердые растворы на их основе обладают рядом свойств, обеспечивающих им широкое применение в технике. Увеличение числа компонентов системы приводит к появлению дополнительной степени свободы и тем самым обеспечивает независимое изменение периода решетки и ширины запрещенной зоны многокомпонентных твердых растворов. С этой точки зрения, представляет интерес исследование твердофазной растворимости в квазитройной системе InP–InAs–InSb. Эта система характеризуется наличием непрерывного ряда твердых растворов в двух ограничивающих её квазибинарных системах (InP–InAs, InAs–InSb) [1] и эвтектическим разрывом растворимости — в третьей InP–InSb [2].

Целью настоящей работы явилась оценка устойчивости твердых растворов  $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$  расчетным путем на основе приближения теории регулярных растворов, и в соответствии с т.н. «физической концепцией» твердых растворов [3], позволяющей оценить термодинамические характеристики смешения в системе.

Возможность образования в системе неустойчивых фаз и распада их на два сосуществующих твердых раствора различного состава можно анализировать на основе общих термодинамических представлений о фазовых равновесиях.

Условия равновесия двух фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , на которые распадается твердый раствор, определяются системой уравнений

$$\partial G^{M(\alpha)}(x)/\partial x = 0, \partial G^{M(\beta)}(x)/\partial x = 0, \quad (1)$$

где  $G^M(x)$  — энергия Гиббса смешения твердой фазы:

$$G^M(x) = G^E(x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (2)$$

Таким образом, задача построения областей распада сводится к нахождению концентрационной зависимости избыточной свободной энергии Гиббса  $G^E(x)$  при определенных значениях температуры. Оценить избыточную свободную энергию Гиббса можно по данным об энтропии смешения, полученным путем ее экспериментального определения прямыми (например, калориметрическими) методами или расчетом из экспериментальных диаграмм состояния, учитывая, что  $x(1-x)\alpha = \Delta H^M$ . Поскольку для исследуемой квазитройной системы такие данные отсутствуют, в настоящей работе был использован подход, предложенный в работе [4], согласно которому для изоморфных твердых растворов энтропию смешения можно оценить следующим образом:

$$\Delta H^M = x(1-x) \cdot c \cdot m \cdot n \cdot z_M \cdot z_X \cdot (\Delta R/R)^2, \quad (3)$$

где  $x$  — состав ( в мольных долях) твердого раствора;  $m = k + 1$  — число атомов в формульной

единице соединения  $M_k X_l$ ;  $z$  — формальная степень окисления;  $n$  — координационное число замещенного атома;  $c$  — эмпирическая константа, связанная с ионностью соединений;  $\Delta R = R_2 - R_1 (R_2 > R_1)$  — разность межатомных расстояний в соединениях, образующих твердый раствор,  $aR = x_1 R_1 + x_2 R_2$  — среднее межатомное расстояние в решетке твердого раствора.

Проводить расчет кривых ограниченной растворимости, не привлекая модельные приближения растворов и не используя величину энергии смешения, позволяет методика расчета [3, 5, 6] (т.н. «физическая концепция» твердого раствора). В соответствии с таким подходом неупорядоченный твердый раствор, образованный изоморфными компонентами, рассматривается как аддитивная система, состоящая из следующих не взаимодействующих подсистем: а) атомных полиэдров среднего размера при  $T = 0$  К, образующих решетку идеального по периодичности кристалла; б) статистических смещений центров «реальных» атомных полиэдров относительно центров атомных полиэдров среднего размера; в) фононов; г) термически возбужденных электронов. Выражение для свободной энергии твердого раствора в этом случае имеет вид

$$G(x, T) = H^0(x) + G_{\text{упр}}(x, T) + G_{\text{вибр}}(x, T) + G_{\text{эл}}(x, T) - TS_{\text{конф}}(x), \quad (4)$$

где  $H^0(x)$  — энергия химической связи атомов кристаллической решетки при 0 К (без учета энергии нулевых колебаний и энергии упругих искажений). Все остальные компоненты свободной энергии соответствуют перечисленным выше независимым подсистемам.

Упругая составляющая свободной энергии в первом приближении может быть рассчитана по формуле [6]

$$G_{\text{упр}}(x, T) = \varphi d(x, T) [\Delta d(T)]^2 E(x, T) x(1-x), \quad (5)$$

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

$$d(x, T) = d(x, 0)[1 + \alpha_d(x, T)t], \quad (6)$$

$$E(x, T) = E(x, 0)[1 - \beta(x, T)t], \quad (7)$$

где  $d(x, 0)$  — кратчайшее расстояние между центрами средних атомных полиэдров для сплава заданного состава при  $t \leq 0$ ,  $t = T - \Theta(x, 0)$ ;  $\beta(x, T) = 2\alpha_v(x, T)\gamma_r(x)$  — температурный коэффициент модуля Юнга;  $\alpha_v(x, T) = 3\alpha_n(x, T)$ ;  $\alpha_n(x, T)$  — линейный коэффициент термического расширения,  $\alpha_n(x, T) = 0$  при  $t \leq 0$  и  $\alpha_n(x, T) = \alpha_n(x)$  при  $t \geq 0$ ;  $\gamma_r$  — константа Грюнайзена.

Расчет проводился при температуре, превышающей температуру Дебая ( $\Theta$ ). Поэтому, как показано в [3], вибрационная составляющая свободной энергии может быть вычислена по формуле:

$$G_{\text{вибр}}(x, T) = G_{\text{вибр}}[\Theta(x, T)/T] \cong -RT - 3RT \ln(T/\Theta(x, T)) + 9/8(R\Theta(x, 0)), \quad (8)$$

при этом

$$\Theta(x, T) = \Theta(x, 0)[1 - \alpha_v(x, T)\gamma_r(x)t]. \quad (9)$$

Предварительная оценка свободной энергии термически возбужденных электронов по формуле  $G_{\text{эл}}(x, T) = -\gamma(x)T^2/2$  ( $\gamma$  — коэффициент электронной теплоемкости) показала, что данная величина на два порядка меньше остальных слагаемых формулы (4) и в дальнейших расчетах нами не учитывалась.

Данные о концентрационной зависимости модуля Юнга, коэффициента линейного расширения, константы Грюнайзена и температуры Дебая для изучаемых твердых растворов в литературе отсутствуют, поэтому соответствующие зависимости также считали аддитивными. Все необходимые для расчета параметры представлены в табл. 1.

Для построения концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения  $G^M$  квазибинарных

**Таблица 1**  
Тепловые и упругие характеристики соединений  $\text{InB}^{\text{V}}$

Параметр	InP	InAs	InSb
$\Theta$ , К [1]	321	251	205
$E^*$ , ГПа	84,6	73,3	57,1
$a$ , нм [1]	0,58687	0,60584	0,64794
$\alpha_n$ , $10^{-6}$ К [9]	4,3	4,68	4,67
$\gamma_r$ [8]	0,78**	0,67	0,55

\* — рассчитано методом Фогхта-Ройса-Хилла с использованием параметров  $c_{ij}$  из [7];

\*\* — оценено по корреляционной зависимости «модуль Юнга — постоянная Грюнайзена» для ряда соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ .

твердых растворов предварительно были рассчитаны избыточная энтропия смешения и энтальпия смешения (формулы для вибрационной и упругой составляющих этих величин приведены в [5]).

Подобный расчет позволяет определить вклад энтропийного и энтальпийного факторов в величину избыточной энергии Гиббса смешения фаз, построить  $G^M$  — кривые и по точкам перегиба на последних установить границы области расслоения в твердой фазе.

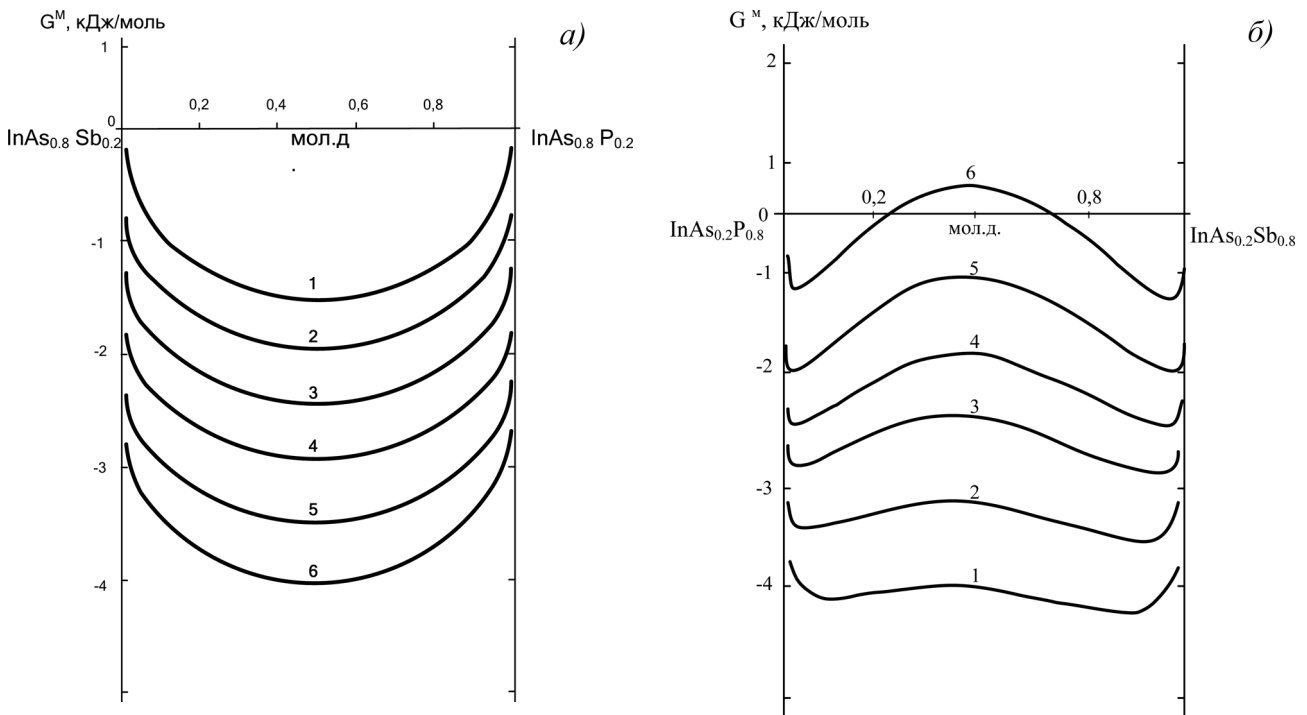
Прежде, чем прогнозировать устойчивость при субсолидусных температурах четверного твердого раствора  $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ , был проведен термодинамический анализ стабильности твердых растворов в квазибинарных системах  $\text{InP}$ – $\text{InAs}$  и  $\text{InAs}$ – $\text{InSb}$ . В системе  $\text{InP}$ – $\text{InSb}$  наблюдается отсутствие заметной растворимости в твердом состоянии [2], поэтому  $G^M(x)$  кривые будут характеризоваться отрицательной кривизной во всем интервале составов.

Результаты расчета двумя независимыми способами для системы  $\text{InAs}$ – $\text{InSb}$  указывают на возможность распада твердых растворов при субсолидусных температурах. Скрытая область распада характеризуется критической температурой  $\sim 500$  К и шириной 7–94 мол. %  $\text{InAs}$  при 300 К.  $G^M$  —  $x$  кривые, рассчитанные для системы  $\text{InP}$ – $\text{InAs}$ , при любой температуре обладают положи-

тельной кривизной, т.е. твердый раствор  $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$  термодинамически стабилен вплоть до комнатной температуры.

Особенности формирования твердых растворов в рассмотренных квазибинарных системах оказывают влияние на твердофазную растворимость в системе  $\text{In}$ – $\text{P}$ – $\text{As}$ – $\text{Sb}$ . Очевидно, что отсутствие заметной растворимости в системе  $\text{InP}$ – $\text{InSb}$  приведет к наличию обширной области несмешиваемости и в квазитройной системе, которая будет сужаться по мере увеличения содержания  $\text{InAs}$  в сплавах.

Для оценки твердофазной растворимости в квазитройной системе  $\text{InP}$ – $\text{InAs}$ – $\text{InSb}$  были рассчитаны  $G^M$  —  $x$  кривые ряда систем, представляющих собой политермические разрезы, параллельные стороне  $\text{InP}$ – $\text{InSb}$  концентрационного треугольника, с содержанием  $\text{InAs}$  от 0,1 до 0,9 мол. д. На рис. 1 приведены в качестве примера температурно-концентрационные зависимости свободной энергии смешения для разрезов с содержанием  $\text{InAs}$  0,2 и 0,8 мол. д. Исходя из полученных данных, были построены проекции изотермических сечений при субсолидусных температурах (рис. 2), которые дают представление о форме и протяженности купола распада твердых растворов в квазитройной системе.

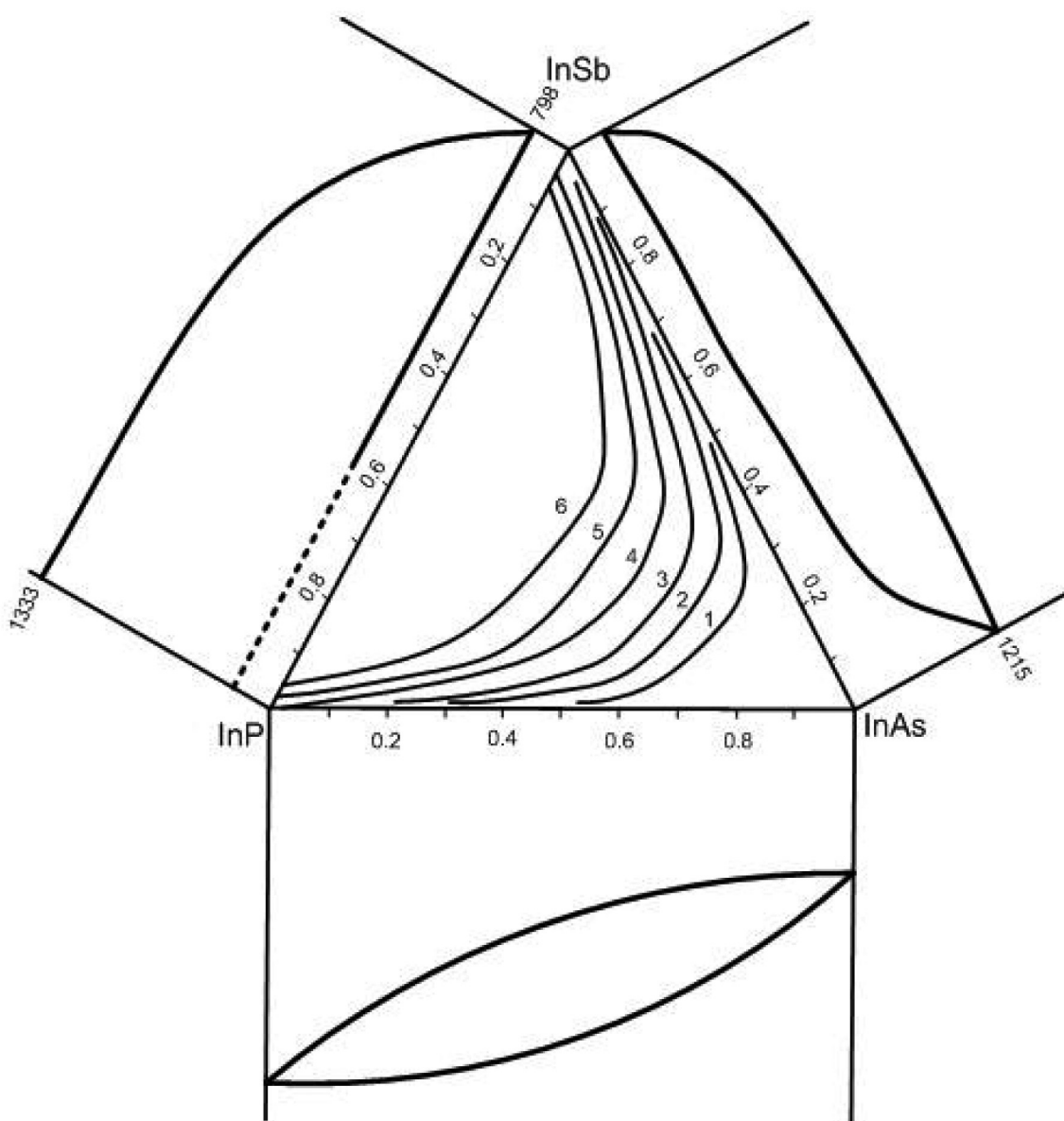


**Рис. 1.** Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения сплавов политермических разрезов  $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ – $\text{InAs}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$  (а) и  $\text{InAs}_{0,2}\text{P}_{0,8}$ – $\text{InAs}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$  (б) при температуре  $T$  (К): 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700, 6 — 800.

Установлено, что при содержании InAs в сплаве более 0,73 мол.д. четверной твердый раствор является термодинамически стабильным вплоть до комнатной температуры, о чем свидетельствует вид  $G^M - x$  кривых (рис. 1а). При уменьшении концентрации арсенида индия гомогенный твердый раствор  $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$  становится неустойчивым и существует лишь в узкой области составов вблизи сторон InP–InAs и InAs–InSb концентрационного треугольника (рис. 2), причем со стороны InAs–InSb наблюдается чуть большая растворимость, что согласуется с размерным фактором. По мере повышения температуры гетерофазная область существенно уменьшается.

Результаты расчета концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций смешения твердых растворов (табл. 2, 3) в квазибинарных системах InP–InAs, InAs–InSb и квазитройной системе InP–InAs–InSb показывают, что в данных системах имеет место положительное отклонение от идеальности. Определяющий вклад в величину избыточной энергии смешения  $G^E$  вносит положительная энтальпия смешения. При этом упругая составляющая  $H_{\text{упр}}^E$  значительно (на несколько порядков) превышает вибрационную составляющую  $H_{\text{вибр}}^E$  избыточной энтальпии смешения.

Обращает на себя внимание тот факт, что четверной твердый раствор  $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$  при доста-



**Рис. 2.** Развертка квазитройной системы InAs–InSb–InP с проекциями изотермических сечений поверхности растворимости при температуре  $T$  (К): 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700, 6 — 800.

Таблица 2

Термодинамические функции (Дж/моль,  $S^E$  в Дж/(моль·К)) сплавов политермического разреза InAs–InP (а) и InAs–InSb (б) при  $T = 500$  К

а)

$x$ , мол.д. InP	$H^E_{\text{вibr}} \times 10^3$	$H^E_{\text{упр}}$	$-S^E_{\text{вibr}}$	$-S^E_{\text{упр}} \times 10^4$	$-TS^E$	$G^E$	$-G^M$
0.01	7.8	18.5	0.008	3.4	4.2	22.7	209.9
0.10	71.1	170.0	0.072	30.9	37.6	207.7	1142.9
0.20	126.4	305.9	0.126	55.0	65.8	371.8	1707.3
0.30	165.9	406.3	0.163	72.4	84.9	491.4	2046.8
0.40	189.6	469.7	0.183	82.8	95.5	565.4	2230.9
0.50	197.4	494.9	0.187	86.4	97.9	592.9	2287.0
0.60	189.5	480.4	0.177	83.1	92.5	573.1	2223.2
0.70	165.8	425.0	0.152	72.8	79.8	504.9	2033.2
0.80	126.3	327.3	0.114	55.5	59.9	387.3	1691.9
0.90	71.1	186.0	0.063	31.3	33.2	219.3	1131.4
0.99	7.8	20.7	0.007	3.4	3.6	24.3	208.4

б)

$x$ , мол.д. InSb	$-H^E_{\text{вibr}} \times 10^4$	$H^E_{\text{упр}}$	$-S^E_{\text{вibr}}$	$S^E_{\text{упр}} \times 10^4$	$-TS^E$	$G^E$	$-G^M$
0.01	1.9	75.3	0.005	1.4	2.6	78.0	154.6
0.10	17.4	699.0	0.048	15.0	23.4	722.4	628.3
0.20	30.9	1268.7	0.085	31.5	40.8	1309.5	769.7
0.30	40.4	1698.8	0.110	48.0	52.4	1751.3	786.9
0.40	46.0	1979.3	0.124	62.6	58.7	2038.0	758.3
0.50	47.7	2100.5	0.127	73.6	59.8	2160.3	719.7
0.60	45.6	2053.0	0.120	78.9	56.2	2109.2	687.1
0.70	39.7	1827.7	0.104	76.4	48.1	1875.9	662.3
0.80	30.1	1416.0	0.078	64.0	35.9	1451.9	627.3
0.90	16.8	809.5	0.043	39.4	19.7	829.2	521.5
0.99	1.8	90.3	0.005	4.7	2.1	92.4	140.2

Таблица 3

Термодинамические функции (Дж/моль,  $S_i^E$  в Дж/(моль·К)) сплавов политермических разрезов  $\text{In}_{0.5}\text{As}_{0.4}\text{P}_{0.1}-\text{In}_{0.5}\text{As}_{0.4}\text{Sb}_{0.1}$  (а) и  $\text{In}_{0.5}\text{As}_{0.25}\text{P}_{0.25}-\text{In}_{0.5}\text{As}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}$  (б) при  $T = 500$  К

а)

$x$ , МОЛ.Д. $\text{In}_{0.5}\text{As}_{0.4}\text{Sb}_{0.1}$	$H^E_{\text{вibr}}$	$H^E_{\text{упр}}$	$-S^E_{\text{вibr}}$	$-S^E_{\text{упр}} \times 10^3$	$-TS^E$	$G^E$	$-G^M$
0.05	0.123	37.4	0.128	0.074	64.3	101.8	2142.3
0.10	0.119	70.7	0.130	0.144	65.3	136.1	2213.2
0.20	0.111	125.0	0.133	0.267	66.6	191.6	2303.4
0.30	0.101	163.1	0.133	0.366	66.8	230.1	2356.7
0.40	0.090	185.4	0.132	0.435	66.1	251.6	2386.8
0.50	0.078	192.1	0.128	0.471	64.3	256.5	2398.7
0.60	0.064	183.4	0.122	0.469	61.5	244.9	2393.6
0.70	0.049	159.5	0.115	0.425	57.5	217.1	2369.7
0.80	0.033	120.9	0.105	0.335	52.5	173.4	2321.6
0.90	0.016	67.6	0.093	0.195	46.4	114.0	2235.3
0.95	0.007	35.6	0.086	0.104	42.9	78.4	2165.7

б)

$x$ , МОЛ.Д. $\text{In}_{0.5}\text{As}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}$	$H^E_{\text{вibr}}$	$H^E_{\text{упр}}$	$-S^E_{\text{вibr}}$	$-S^E_{\text{упр}} \times 10^3$	$-TS^E$	$G^E$	$-G^M$
0.02	0.201	99.9	0.198	0.138	98.9	199.0	2884.7
0.10	0.214	454.0	0.235	0.716	118.0	572.2	2983.2
0.20	0.222	796.7	0.273	1.458	137.0	933.9	2985.7
0.30	0.222	1031.9	0.299	2.150	150.5	1182.6	2966.5
0.40	0.214	1163.3	0.314	2.723	158.1	1321.6	2956.6
0.50	0.196	1194.9	0.316	3.108	159.6	1354.7	2965.3
0.60	0.173	1130.7	0.306	3.238	154.7	1285.5	2992.7
0.70	0.141	974.8	0.283	3.050	142.9	1117.9	3031.2
0.80	0.101	731.5	0.246	2.485	124.1	855.7	3063.9
0.90	0.052	405.1	0.194	1.486	97.7	502.9	3052.5
0.98	0.007	87.1	0.142	0.339	71.0	158.1	2925.6

точно большом содержании в нем InAs характеризуется меньшими значениями упругой энтальпии смешения и, соответственно, меньшим отклонением от идеальности, чем твердый раствор  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  (см. табл. 3а и 2а). То есть одновременное замещение мышьяка большими по размеру атомами сурьмы и меньшими атомами фосфора делает твердый раствор более стабильным по сравнению с  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ . Однако при уменьшении молярной доли InAs в сплавах это стабилизирующее влияние исчезает, четырехкомпонентный твердый раствор становится неустойчивым ( $G^E$  растет за счет увеличения  $H_{\text{упр}}^E$ ) и претерпевает распад (табл. 3б).

Избыточная энтропия смешения мала, что подтверждает правомочность использования модели регулярных растворов для описания фазовых равновесий в изучаемых системах.  $S^E$  определяется, в основном, величиной вибрационной составляющей, отрицательный знак которой оказывает влияние на температурную зависимость избыточной энергии Гиббса:  $G^E$  немного увеличивается при повышении температуры. Изменение температуры

наиболее существенно сказывается на величине вибрационной составляющей энтальпии (она растет при повышении температуры) во всех рассматриваемых системах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрельченко С.С. Соединения  $\text{A}^3\text{B}^5$ . Справочник. М.: Металлургия, 1984. С. 144.
2. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Шумская О.Н. // Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. №4. С.710.
3. Удовский А.Л. // Докл. АН ССР. 1973. Т.209. С.1377.
4. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. С. 251.
5. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Козлова Ю.В. // Журнал физической химии. 2002. Т. №9. С. 1600.
6. Удовский А.Л., Иванов О.С. // Журнал физической химии. 1977. Т. 51. №4. С.796.
7. Джексон К.А. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Воронеж: Водолей, 2004. С. 485.
8. Андерсон О. Физическая акустика. М.: Мир, 1968. Т.3, ч. Б. С. 391.
9. Баранский П.И. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975. С. 704.

## ИНГИБИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ МЕДИ БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В ЩЕЛОЧНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2008 г. Е. А. Скрыпникова, Л. Е. Агафонова, С. А. Калужина

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

Поступила в редакцию: 20.05.2008 г.

**Аннотация.** С использованием комплекса физико-химических методов (вольтамперометрического, хроноамперометрического, оптического) исследован процесс ингибирования бензотриазолом (БТАН) локальной активации (ЛА) меди в интервале температур (20—60 °С) в щелочно-сульфатных средах. Установлено, что в фоновом (0.01М NaOH+0.01М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 12)) электролите с ростом температуры интенсивность ЛА меди усиливается, а введение ингибитора адсорбционного типа — БТАН увеличивает стойкость меди к ЛА при всех исследованных температурах и тем эффективнее, чем выше температура. Полное подавление ЛА происходит при концентрации С(БТАН) = 8×10<sup>-4</sup>М — 20 °С и С(БТАН) = 5×10<sup>-7</sup>М — 60 °С. Предложено объяснение обнаруженному эффекту с позиции современных теорий питтингообразования, явлений адсорбции и комплексообразования.

**Ключевые слова:** ингибирование, локальная активация, медь, бензотриазол

### ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование меди и ее сплавов в качестве конструкционных материалов обычно связывают с относительно высокой общей коррозионной стойкостью [1,2]. Вместе с тем при их эксплуатации в системах тепло- и водоснабжения возникают опасные локальные типы коррозии [3,4], среди которых особое место занимает питтинговая коррозия, возникающая в щелочных и мягких карбонатных водах в присутствии Cl<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — ионов [4].

Известно, что для подавления локальной коррозии в системах замкнутого цикла, наряду с электрохимической защитой, часто применяют неорганические и органические ингибиторы, механизмы действия которых существенно различны [1]. Наибольшее применение среди последних нашли гетероциклические соединения ряда азолов (благодаря серии их полезных свойств — высокой растворимости в воде, термической стабильности, экологичности, экономичности и т.д. [5]), которые хорошо изучены в практике защиты меди от общей коррозии. В то же время вопросы об их использовании в качестве ингибиторов локальной активации (ЛА) меди в литературе встречаются достаточно редко и не затрагивают условий повышенных тем-

ператур, реализуемых в теплообменном оборудовании систем водоснабжения.

В связи с этим в настоящей работе было проведено систематизированное исследование ингибирующего действия одного из представителей ряда азолов (бензотриазола — БТАН) на ЛА меди в щелочно-сульфатных средах при повышенных температурах.

### МЕТОДИКА

Эксперименты проводили в стандартной стеклянной трехэлектродной электролитической ячейке в форме стакана (V = 0.250 л) с неразделенными катодным и анодным пространствами. В качестве исследуемого электрода применяли армированный в эпоксидную смолу медный образец (марки М1, 99.9 масс. % Cu), имеющий рабочую поверхность S = 7.85×10<sup>-5</sup> м<sup>2</sup>. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (E = 0.200 В), находящийся в электролитическом ключе, заполненном рабочим раствором, и заканчивающимся капилляром Габера-Луггина. Роль вспомогательного электрода выполнял платиновый электрод.

Фоновым электролитом был 0.01М NaOH + 0.01 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 12). Концентрацию добавки (БТАН) в системе варьировали в пределах от



$1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-3}$  М. Рабочие растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов марки х.ч. Все эксперименты осуществляли в естественно аэрируемых растворах при  $20 \div 60$  °С. В опытах при повышенных температурах ячейку помещали в термостат, роль которого выполняла водяная баня LW-4 (температура в последней поддерживалась с точностью  $\pm 2$  °С). Контроль температуры в рабочей ячейке осуществляли ртутным термометром.

Основными методами исследования были выбранны инверсионная (ИВА) и циклическая (ЦВА) вольтамперометрия, хроноамперометрия, микроскопия. Поляризационные измерения проводили на потенциостате П-5827М при скорости развертки потенциала 4 мВ/с. Контроль за состоянием поверхности меди до и после эксперимента осуществляли на микроскопе МБС-2 (при увеличении  $\times 7$ ) и МИМ-7 (при увеличении  $\times 500$ ).

Перед каждым опытом поверхность электрода зачищали наждачной бумагой с постоянно уменьшающимся радиусом зерна, обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После погружения в электролит электрод катодно поляризовали при  $E = -1.000$  В в течение 10 минут и затем снимали анодные потенциодинамические кривые (АПК) или цикловольтамперограммы (ЦВА) в диапазоне потенциалов  $(-1.000) \div (+0.800)$  В. Все значения потенциалов даны в пересчете на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

В качестве основных количественных показателей процесса ЛА использовали потенциал локальной активации  $E_{ЛА}$  и индукционный период ЛА ( $\tau_{инд}$ ) [6]. С учетом того обстоятельства, что в анализируемых условиях величина  $1/\tau_{инд}$  служит критерием скорости ЛА, эффективность БТАН как ингибитора ЛА [7], рассчитывали в исследуемой системе по соотношению:

$$Z = \frac{\left(\frac{1}{\tau_{инд}}\right)_0 - \left(\frac{1}{\tau_{инд}}\right)_{инг}}{\left(\frac{1}{\tau_{инд}}\right)_0} \times 100\%$$

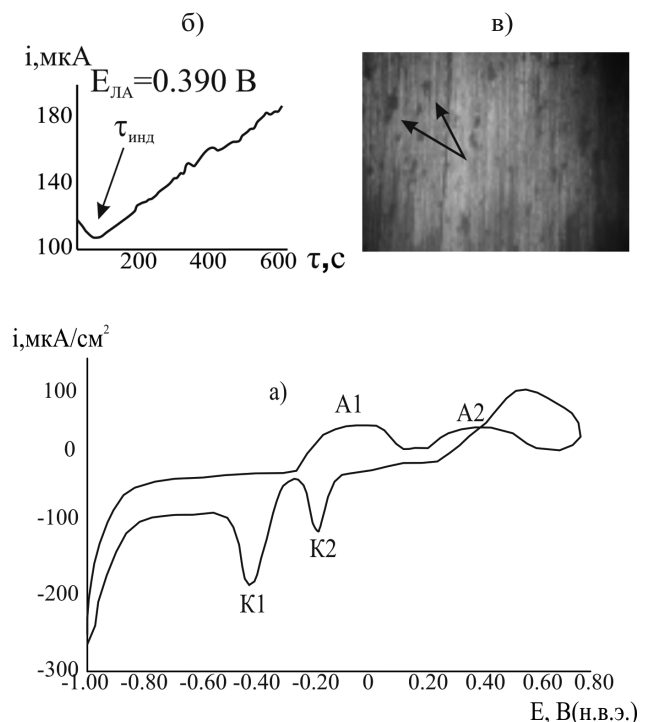
где  $z$  — коэффициент защиты [7],  $\left(\frac{1}{\tau_{инд}}\right)_0$  и  $\left(\frac{1}{\tau_{инд}}\right)_{инг}$  — скорость ЛА меди в отсутствие и в присутствии ингибитора.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

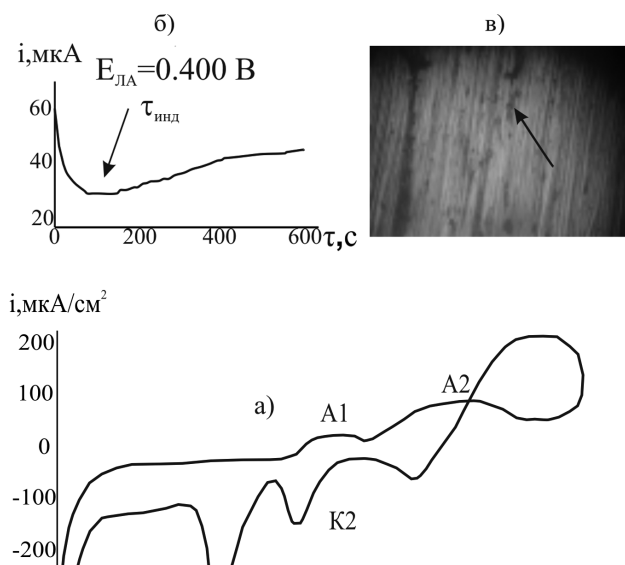
Анализ полученных результатов показывает, что медь в фоновом электролите 0.01 М NaOH + 0.01 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> подвергается ЛА при  $E_{ЛА} > E_{i=0}$ . Об

этом свидетельствуют: 1) петля гистерезиса анодных токов на циклической вольтамперной кривой (ЦВА) (рис. 1а) и 2) результаты хроноамперометрических исследований, согласно которым  $E_{ЛА} = 0.390$  В и  $\tau_{инд} = 60$  с. (рис. 1б). Электрохимические данные подтверждены микроскопическими наблюдениями, согласно которым поверхность меди после снятия поляризационных кривых была покрыта многочисленными мелкими питтингами (ПТ) (рис. 1в). Известно [8], что ответственными за сложную форму анодных участков поляризационной кривой меди в щелочно-сульфатном растворе при 20 °С являются: CuOH, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>.

При введении в фоновый электролит БТАН в диапазоне концентраций  $1 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-4}$  М происходит незначительное снижение высоты пиков на анодном участке циклической вольтамперограммы (рис. 2). Добавка ингибитора вызывает стабилизацию исследуемой системы:  $E_{ЛА}$  смещается в область более положительных значений, уменьшается количество локальных поражений (хотя их глубина остается неизменной), на поверхности появляются рыхлые прозрачно-голубые образования, которые, согласно [9], связаны с формирова-



**Рис. 1.** (а) ЦВА меди (при скорости развертки 4мВ/с) в растворе 0.01М NaOH + 0.01М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при 20 °С, где А1/К1 — Cu/CuOH, Cu<sub>2</sub>O, А2/К2 — Cu<sub>2</sub>O/CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>, (б) хроноамперограмма при  $E_{ЛА} = 0.390$  В и (в) микрофотография локальных поражений поверхности меди (показано стрелками) ( $\times 500$ ) МИМ-7).



**Рис. 2.** (а) ЦВА меди (при скорости развертки 4 мВ/с) в растворе 0.01М NaOH + 0.01М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1×10<sup>-6</sup> М БТАН при 20 °С, где А1/К1 — Cu/CuOH, Cu<sub>2</sub>O, А2/К2 — Cu<sub>2</sub>O/CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>, (б) хроноамперограмма меди при E<sub>ЛА</sub> = 0.400 В и (в) микрофотография локальных поражений поверхности меди (показано стрелками) ((×500) МИМ-7).

нием медно-бензотриазолатного гидратного комплекса. Вместе с тем эффективность БТАН, как ингибитора локальной коррозии меди, определяемая коэффициентом Z, увеличивается с ростом его концентрации в указанных выше пределах от 25% до 70% (табл. 1).

При повышении концентрации БТАН в фоновом растворе до  $C \geq 8 \times 10^{-4}$  моль/л наблюдается полная защита меди от локальных разрушений (табл. 1), что подтверждается отсутствием ПТ на поверхности электрода после эксперимента и переходом металла в устойчивое пассивное состояние.

Для оценки влияния БТАН на ЛА меди в щелочно-сульфатном растворе при повышенных температурах было проведено предварительное исследование электрохимического поведения металла в диапазоне температур 20—60 °С в фоновом растворе в отсутствие ингибитора. Полученные данные показали, что повышение температуры от 20 до 60 °С вызывает усиление ЛА меди, что подтверждается увеличением скорости процесса ( $1/\tau_{\text{инд}}$ ) (в соответствии с аррениусовской зависи-

**Таблица 1**

Влияние концентрации БТАН на процесс ЛА меди в 0.01М NaOH + 0.01М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + ХМ БТАН (X = 1×10<sup>-6</sup>÷8×10<sup>-4</sup>) при 20 °С

Раствор	$\tau_{\text{инд}}, \text{с}$	Средняя глубина питтингов, мкм	Вид поверхности	E(ЛА), В	Z, %
0.01М NaOH + 0.01М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (фоновый)	60	3		0,390	—
Фоновый + 1×10 <sup>-6</sup> М БТАН	80	<3		0,400	25
Фоновый + 1×10 <sup>-5</sup> М БТАН	95	<3		0,430	37
Фоновый + 1×10 <sup>-4</sup> М БТАН	100	<3		0,440	40
Фоновый + 5×10 <sup>-4</sup> М БТАН	200	<3		0,440	70
Фоновый + 8×10 <sup>-4</sup> М БТАН	-	-		—	100

**Таблица 2**

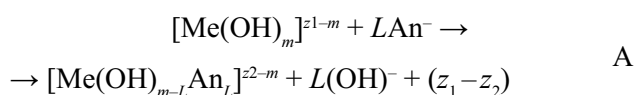
Влияние температуры на процесс ЛА меди в 0.01 М NaOH + 0.01М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Раствор	t, °С	Глубина питтингов, мкм	τ <sub>инд</sub> , с	E(ЛА), В
Фоновый	20	3	60	0,390
Фоновый	40	9	50	0,390
Фоновый	50	15	30	0,390
Фоновый	60	21	20	0,390

мостью), коррелирующем с ростом средней глубины ПТ (табл. 2). Интересно отметить, что E<sub>ЛА</sub> при этом оказался индифферентным к температуре в изученном диапазоне (табл. 2).

В рамках дополнительных исследований было установлено, что с ростом температуры происходит повышение эффективности БТАН, как ингибитора ЛА (табл. 3).

Для интерпретации наблюдаемых эффектов обратимся к рассмотрению механизмов исследуемых процессов. Как было показано ранее [10], ЛА в фоновом электролите (0.01 М NaOH + 0.01 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) развивается по адсорбционно-пенетрационному механизму. Согласно последнему, процесс ЛА можно представить в виде реакции замещения агрессивным анионом пассивирующей кислородсодержащей частицы поверхностного комплекса (реакция А) с последующей генерацией пары катионная вакансия-анионная вакансия по реакции Шоттки и миграцией катионных вакансий от границы пленка/электролит к границе металл/пленка. Катионные вакансии накапливаются у последней с образованием пустот, приводящих к разрыву пассивной пленки, в результате чего происходит ЛА [11, 12]:



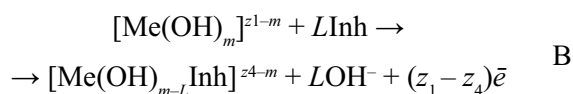
Но при одновременном присутствии в электролите агрессивных ионов (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) и ионов ингибитора (БТА<sup>-</sup>), последние (как более сильные

**Таблица 3**

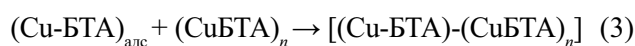
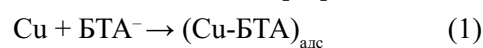
Влияние температуры на коэффициент защиты БТАН (Z) в растворе 0.01М NaOH + 0.01М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1×10<sup>-6</sup>М БТАН

t, °С	20	40	50	60
Z, %	25	31	43	100

нуклеофилы) преимущественно адсорбируются на наиболее электрофильных, т.е. на наиболее опасных для ЛА участках пассивной пленки и блокируют их:



Защитное действие БТАН обусловлено его повышенной способностью к адсорбции с образованием на поверхности меди плотной плохо растворимой пленки бензотриазолата меди [13]. Эта пленка [(Cu(I)-БТА)] с одной стороны является физическим барьером для агрессивных ионов, а с другой — ингибирует участки анодного растворения меди. Известно, что при pH > 9 БТАН в растворе находится преимущественно в анионной форме и на поверхности меди при потенциале свободной коррозии могут присутствовать как адсорбционные слои (Cu-БТА)<sub>адс</sub>, так и моно- и полислоиные комплексы Cu-БТА [14]:



В щелочных средах на поверхности меди присутствуют оксидно-гидроксидные соединения (доля которых увеличивается с повышением температуры) и адсорбция БТА<sup>-</sup> на покрытых оксидами участках металла является предпочтительной и протекает достаточно быстро [15], вероятно, благодаря способности атомов кислорода оксида (Cu-O-Cu) образовывать водородную связь с протонами водорода аниона бензотриазола (C-H). Повышение эффективности ингибитора с увеличением температуры скорее всего обусловлено ростом удельной доли кислородных соединений на поверхности металла и увеличением степени полимеризации защитной пленки [16], что свидетельствует о растущей стабильности защитного комплекса.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что в щелочно-сульфатных электролитах БТАН формирует поверхностные комплексы на меди [(Cu-БТА)-(CuБТА)<sub>n</sub>], придавая ей пониженную восприимчивость к нуклеофильной атаке со стороны SO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ионов, и обеспечивая возможность экранировать поверхность металла, что может быть связано с плохой растворимостью и высокой устойчивостью формирующегося комплекса. При этом эффективность БТАН увеличивается с ростом температуры электролита из-за увеличения степени полимеризации защитной пленки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных данных позволяет заключить, что БТАН может использоваться как эффективный ингибитор ЛА меди в теплообменном оборудовании и системах водоснабжения. Установлено, что его эффективность растет при повышении температуры и полная защита металла от ЛА происходит при концентрации  $C(\text{БТАН}) = 8 \times 10^{-4} \text{ М}$  —  $20^\circ \text{C}$ ,  $C(\text{БТАН}) = 5 \times 10^{-7} \text{ М}$  —  $60^\circ \text{C}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00194).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тодт Ф.* Коррозия и защита от коррозии. М. Химия. 1966. 847 с.
2. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Пассивность и защита металлов от коррозии. М. Наука. 1965. 203 с.
3. *Улиг Г.Г.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л. Химия. 1989. 456 с.
4. *Zusev V.F.* // J. Br. Corros. 1967. V.2. №9. P. 175—185.
5. *Алцыбеева А.И., Левин С.З.* Ингибиторы коррозии металлов. М. Химия. 1968. 262 с.
6. *Фрейман Л.И.* // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1985. Т. 11. С. 3—71.
7. *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии. М. Химия. 1982. 317 с.
8. *Pourbaix M.* // J. Electrochem Soc. Reviews and News. 1976. V. 123. P. 25—35.
9. *Hursthouse M, Short R., Robinson S.* // Polyhedron 1986. V. 5. P. 1573—1577.
10. *Калужина С.А., Кобаненко И.В.* // Защита металлов 2001. Т. 37. №3. С. 266—273.
11. *Кузнецов Ю.И.* // Сб. докл. НИФХИ им. Карпова Л. Я. 2000. т. 1. С. 161—170.
12. *Urquidi-Macdonald M., Macdonald D.* // J. Electrochem Soc. 1987. V. 134. №1. P. 41—46.
13. *Tromans D., Ru-hong Sun* // J. Electrochem Soc. 1991. V. 138. №11. P. 3235—3244.
14. *Hong Y., Devarapalli V., Roy D. et. al.* // J. Electrochem Soc. 2007. V. 154. P. H444—H453.
15. *Tommese L., Brunoro G., Frignani A. et. al.* // Corrosion Science. 1997. V. 39. P. 1221—1237.
16. *Tromans D.* // J. Electrochem Soc. 1998. V. 145. P. L42—L45.

## ВЛИЯНИЕ СВЕРХКОРОТКИХ ИМПУЛЬСОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ КРИСТАЛЛОВ ТГС

© 2008 г. В. А. Терехов, С. Ю. Требунских, В. Н. Левченко,  
С. Д. Миловидова, А. Н. Манько, Э. П. Домашевская

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

Поступила в редакцию: 17.04.2008 г.

**Аннотация.** В работе изучены долговременные изменения поляризации униполярного кристалла триглицинсульфата, возникающие в результате воздействия сверхкоротких биполярных импульсов электромагнитного излучения с энергией импульса  $2,5 \times 10^{-5}$  Дж, длительностью  $\sim 1 \times 10^{-8}$  с и частотой следования импульсов 10 кГц. Изменения поляризации оценивались по стандартной схеме Сойера-Тауэра при постоянной амплитуде измерительного поля. Обнаружен ступенчатый рост поляризации во время воздействия и сразу после его прекращения, а также значительное снижение начальной поляризации после выдержки кристалла в течение суток в отсутствие внешних электрических полей.

**Ключевые слова:** кристаллы ТГС, поляризация, релаксация, воздействие, сверхкороткие импульсы электромагнитного излучения

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие техники генерации электромагнитного излучения привело к созданию источников излучения, позволяющих формировать на выходе очень короткие ( $\leq 10^{-9}$  с) биполярные и однополярные (видео) импульсы достаточной большой амплитуды  $\sim 10^3$  В, период следования которых велик ( $10^{-2} \div 10^{-6}$  с) по сравнению с длительностью импульса. Взаимодействие таких мощных сверхкоротких импульсов (СКИ) электромагнитного излучения (ЭМИ) с твердотельными структурами, когда времена нарастания и спада фронтов импульса сопоставимы или даже меньше характерных времен релаксационных процессов в диэлектриках и полупроводниках, могут вызывать изменения различных параметров облучаемых объектов, которые могут носить как временный характер (во время и после облучения), так и катастрофический [1, 2].

Экспериментальные исследования таких фундаментальных процессов нестационарного нелинейного преобразования энергии СКИ ЭМИ в энергию отклика твердых тел, особенно с учетом сложностей их адекватного описания теоретическими методами, представляются актуальными.

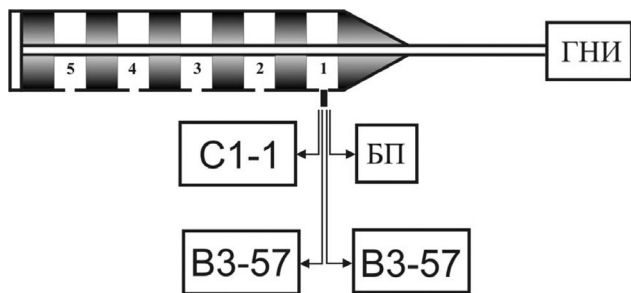
Среди широкого разнообразия твердотельных материалов важное место принадлежит диэлект-

рикам и особенно — так называемым «активным диэлектрикам», получившие свое название из-за способности проявлять качественно новые свойства под влиянием внешних воздействий. Особую группу среди них представляют сегнетоэлектрики — вещества, обладающие в определенном температурном интервале спонтанной, т.е. самопроизвольно возникающей поляризацией, которая может быть переориентирована внешним воздействием. Наличие в этих материалах сохраняющейся без поля поляризации делает их потенциальным объектом для записи и считывания информации. При этом из-за существенно меньшей толщины переходного слоя между доменами (доменной стенки) плотность записи информации в сегнетоэлектриках оказывается гораздо выше по сравнению с магнитными материалами [3].

Основной задачей данной работы было выявление и анализ особенностей процессов переполаризации кристаллов ТГС, возникающих под действием СКИ ЭМИ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе проведены исследования влияния СКИ ЭМИ на поляризацию образца униполярного кристалла ТГС в процессе облучения, а



**Рис. 1.** Схема эксперимента по исследованию воздействия СКИ ЭМИ на поляризацию кристалла ТГС.

также после снятия внешнего воздействия по схеме, представленной на рис. 1.

Для исключения воздействия СКИ ЭМИ на измерительную аппаратуру образец помещался в согласованную широкополосную коаксиальную нагрузку (ШКН), которая представляет собой волновод, состоящий из двух проводящих цилиндров, помещенных один в другой и соединенных друг с другом посредством резистора (50 Ом) с одной стороны и разъемом СР-50 (для соединения с генератором наносекундных импульсов (ГНИ)) с другой. Во внешнем цилиндре вдоль всей его длины расположено 5 отверстий, закрытых заглушками, которые выполняют роль позиционных окон для размещения тестовых структур (1—5 на рис. 1). Полость между цилиндрами заполнена материалом, способным поглощать электромагнитное излучение (поглотителем) таким образом, чтобы по мере увеличения номера окна энергия воздействующего излучения уменьшалась.

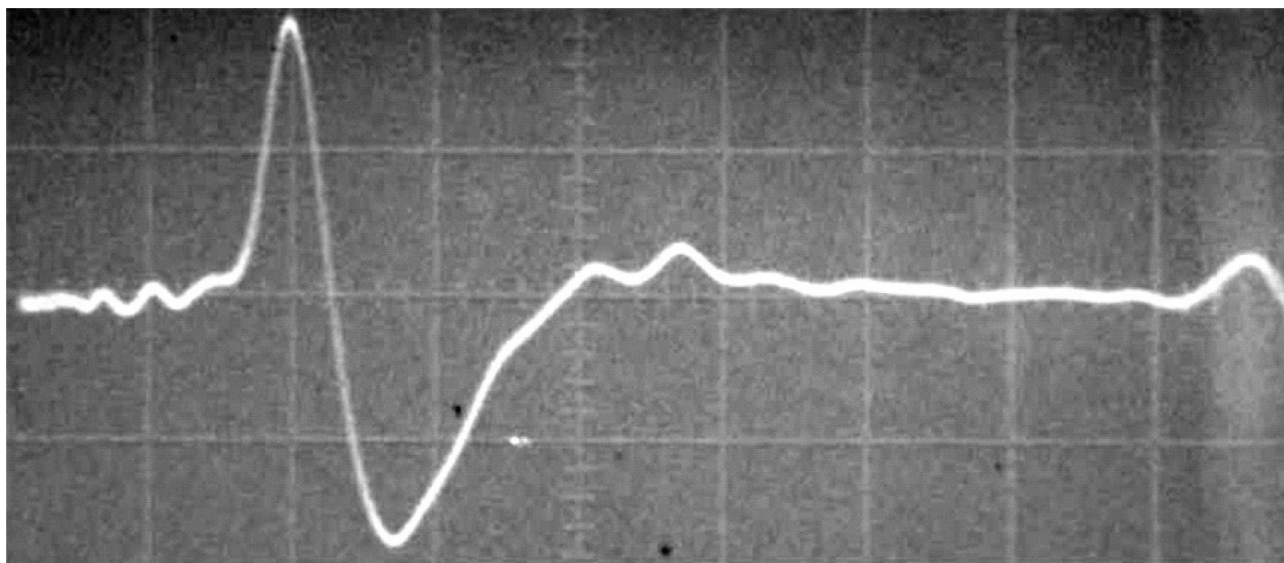
Согласно схеме на рис. 1 на исследуемый кристалл ТГС с помощью блока питания (БП) подавалось измерительное напряжение  $U_x = 41,5$  В с частотой 50 Гц, которое контролировалось посредством одного из вольтметров ВЗ-57, а с помощью второго вольтметра ВЗ-57 регистрировалось значение  $U_{эт}$ , по величине которого можно судить о степени поляризации кристалла. При выбранном значении  $U_x$  поляризация кристалла была достаточно далека от насыщения. Петля гистерезиса кристалла ТГС визуально наблюдалась на двухканальном осциллографе С1-1 и фиксировалась с помощью цифровой фотокамеры OLYMPUS C-2500L.

В ходе проведения экспериментов для генерации СКИ ЭМИ использовался генератор, задающий биполярный импульс с частотой следования 10 кГц, изображенный на рис. 2. Энергия импульса на выходе генератора —  $2,4 \times 10^{-4}$  Дж. В первом окне согласованной широкополосной коаксиальной нагрузки, в котором производились эксперименты, энергия импульса имела значение  $2,5 \times 10^{-5}$  Дж и амплитуду 1 кВ.

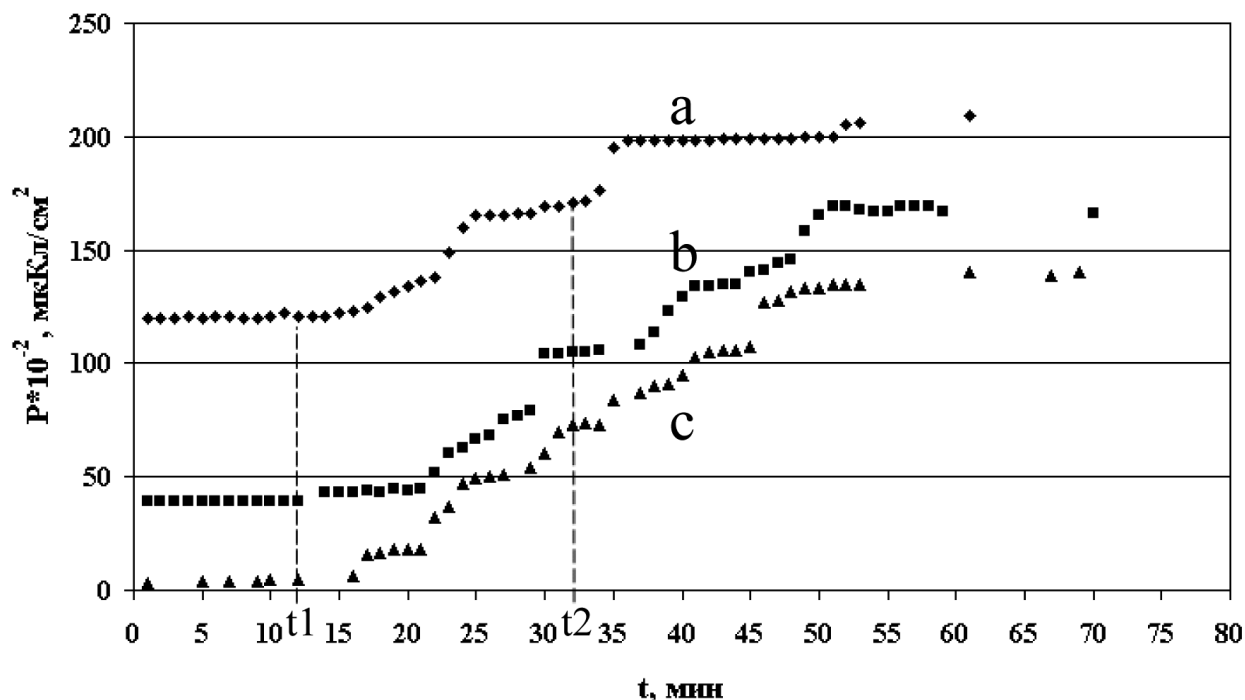
В эксперименте фиксировались значения  $U_{эт}$ , форма и размеры петли до воздействия, во время и после воздействия СКИ ЭМИ. Изменения поляризации оценивались по величине эталонного напряжения  $U_{эт}$  по стандартной схеме Сойера-Тауэра. Поляризация образца определялась по формуле:

$$P = \frac{C_{эт} \cdot U_{эт}}{S},$$

где  $C_{эт} = 1$  мкФ — эталонная емкость,  $S = 10$  мм<sup>2</sup> — площадь электрического контакта на образце.



**Рис. 2.** Сигнал на выходе генератора.  $x = 5$  нс/дел.,  $y = 1$  В/дел., ослабление — 800 раз.



**Рис. 3.** Зависимости поляризации  $P$  униполярного кристалла ТГС от времени:  $a$  — первый эксперимент по воздействию СКИ ЭМИ;  $b$  — повторный эксперимент по воздействию СКИ ЭМИ через сутки после первого;  $c$  — третий эксперимент по воздействию СКИ ЭМИ через сутки после второго;  $t_1$  — время включения генератора СКИ,  $t_2$  — время его выключения.

Исследования проводились на образцах «номинально» чистого кристалла ТГС, в котором присутствует определенное число дефектов, создающих в нем внутреннее смещающее поле и приводящих к формированию естественно-униполярного состояния в процессе роста [4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 изображены зависимости поляризации  $P$  от времени для кристалла ТГС, находящегося в измерительном поле ( $U_x = 41,5\text{В}$ ), до воздействия ( $t < t_1$ ), во время воздействия СКИ ЭМИ ( $t_1 < t < t_2$ ) и после воздействия ( $t > t_2$ ). Из зависимости « $a$ » на рис. 3 видно, что начальное значение поляризации образца  $P$  составляло  $1,2\text{ мкКл/см}^2$  и оставалось неизменным с течением времени. При включении воздействия СКИ ЭМИ ( $t = t_1$ ) начинает наблюдаться ступенчатое скачкообразное увеличение поляризации (кривая « $a$ », рис. 3), причем величина скачка достигает  $0,3\text{ мкКл/см}^2$ , а время между скачками составляет около 10 минут. После снятия воздействия СКИ ЭМИ ( $t = t_2$ ) ступенчатый рост поляризации продолжается некоторое время и выходит в насыщение при значении  $P = 2,09\text{ мкКл/см}^2$ .

На зависимости « $b$ » рис. 3 представлен результат повторного эксперимента с тем же кристаллом

ТГС после его выдержки в течение суток в отсутствие измерительного поля ( $U_x = 0\text{В}$ ). Как видно из начального участка этой зависимости ( $t < t_1$ ), после суточной релаксации кристалла значение поляризации  $P$  стало равным  $0,39\text{ мкКл/см}^2$ , т.е. уменьшилось почти в 3 раза по сравнению с зависимостью « $a$ », но как и в первом эксперименте, оставалось неизменным во времени при значении измерительного поля  $U_x = 41,5\text{ В}$ . При включении воздействия СКИ ЭМИ ( $t = t_1$ ) по-прежнему происходит ступенчатое скачкообразное увеличение поляризации, а после снятия воздействия СКИ ЭМИ ( $t = t_2$ ) продолжается ступенчатый рост поляризации с насыщением при  $P = 1,66\text{ мкКл/см}^2$ . При этом число скачков увеличивается, а время между ними заметно уменьшается по сравнению с результатами эксперимента, проведенного сутками ранее (сравнить кривые « $a$ » и « $b$ » на рис.3).

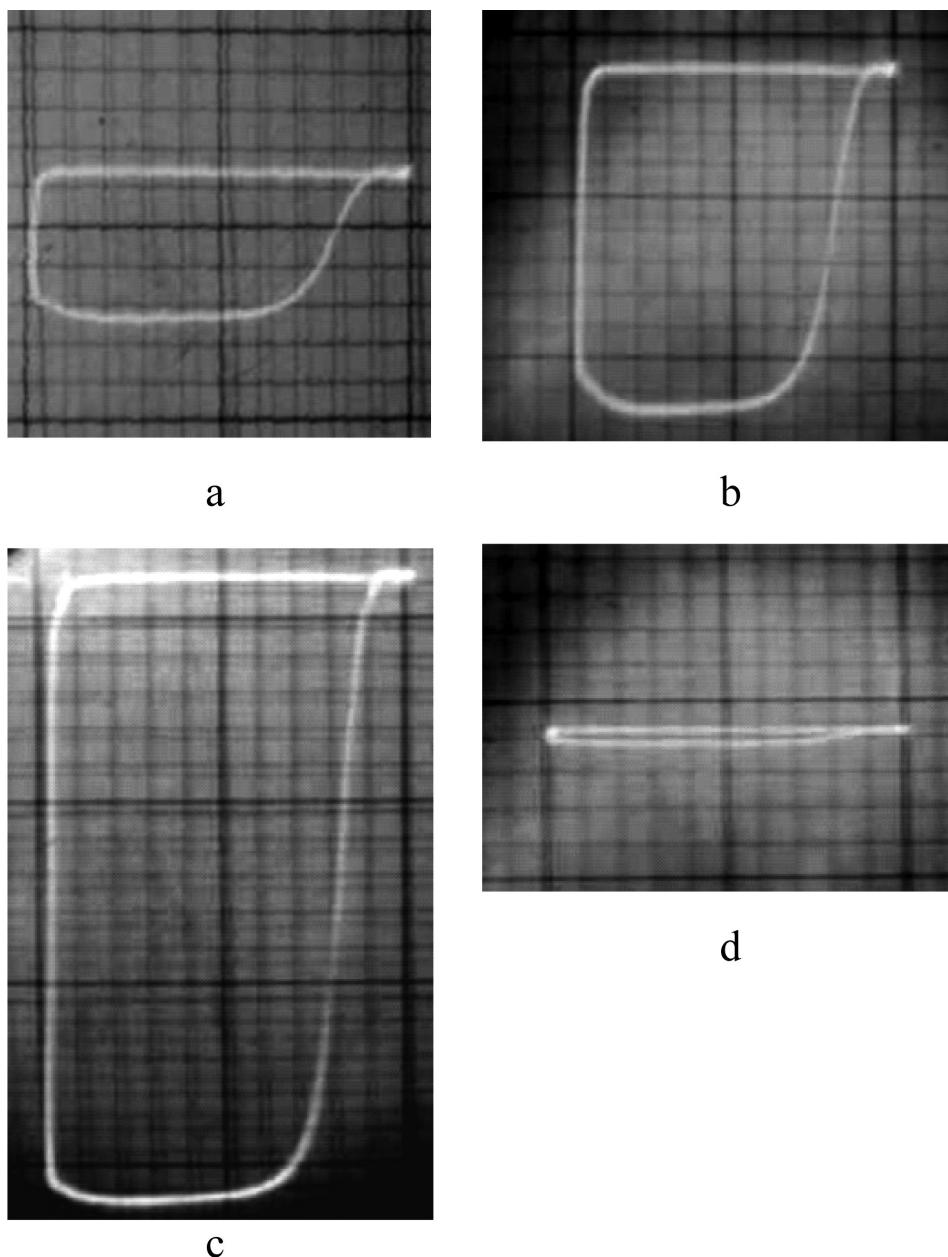
По результатам третьего эксперимента (кривая « $c$ », рис. 3), проведенного после еще одной выдержки кристалла в течение последующих суток в отсутствие измерительного поля, видно, что релаксация доменной структуры приводит к тому, что при включении измерительного поля начальное значение поляризации оказывается близким к нулевому ( $0,04\text{ мкКл/см}^2$ ). Кроме того, при включении

СКИ ЭМИ число скачков и их частота появления увеличивается почти в два раза по сравнению с результатами первого эксперимента (сравнить кривые “*a*” и “*c*”, рис. 3), а после выключения воздействия поляризация продолжает скачкообразно увеличиваться в течение некоторого времени.

Для демонстрации наблюдаемых изменений в поляризации кристалла ТГС на рисунке 4 представлены петли диэлектрического гистерезиса исследованного образца при том же значении измерительного поля. Хорошо видно, что домены в таком поле удается сориентировать только в одном на-

правлении (правая часть петли на рис. 4, *a*). Фотографии на рис. 4 *a*, *b*, *c* отображают поведение петли во втором эксперименте (кривая “*b*” на рис. 3) до воздействия СКИ ЭМИ (*a*), во время воздействия (*b*) и после снятия воздействия (*c*). На рис. 4, *d* показана петля диэлектрического гистерезиса исследованного кристалла ТГС, соответствующая моменту включения измерительного поля в третьем эксперименте ( $P = 0,04$  мкКл/см<sup>2</sup>).

Таким образом, результаты экспериментов по воздействию СКИ ЭМИ на процессы поляризации и деполяризации в кристалле ТГС показали, что



**Рис. 4.** Петли диэлектрического гистерезиса для униполярного кристалла ТГС. *a* — в отсутствие воздействия СКИ ЭМИ; *b* — во время воздействия СКИ; *c* — после выключения СКИ; *d* — через сутки после второго воздействия СКИ ЭМИ.



воздействие СКИ ЭМИ приводит через некоторое время к скачкообразному росту поляризации кристалла при постоянной амплитуде внешнего измерительного поля. Промежутки времени между наблюдаемыми скачками довольно значительны (~5—10 мин), что существенно больше времен, характерных для скачков Баркгаузена в подобных материалах [4, 5]. Относительное же изменение поляризации на ступеньке могут достигать десятков процентов и более от исходного значения. Т.е. под действием электромагнитных импульсов, амплитуда которых порядка 1 кВ, а длительность сопоставима с характерным временем инерционности доменных стенок ( $10^{-9}$  с) [5], доменные границы приобретают заметную подвижность, в результате чего наблюдается и резкий рост поляризации кристалла при неизменном измерительном напряжении. На рис. 5 а, с это хорошо видно по постоянству размера петли гистерезиса в направлении “Х” и резкому увеличению размера по оси “У”.

Приобретенная под воздействием СКИ ЭМИ высокая подвижность доменных стенок, сохраняется длительное время и после выключения воздействия СКИ ЭМИ ( $t > t_2$ ) и способствует росту поляризации кристалла ТГС. Следует отметить, что при повторном воздействии СКИ почти в два раза снижается начальная поляризация, однако существенно возрастает разность величин начальной и конечной поляризации в ходе одного эксперимента (0,89 мкКл/см<sup>2</sup> при первом воздействии и 1,25 мкКл/см<sup>2</sup> при повторном), а также увеличивается число скачков и почти в два раза сокращается время между скачками. Т.е. повторное воздействие СКИ ЭМИ после длительной релаксации кристалла вызывает еще большую подвижность доменных стенок в кристалле. Обращает на себя внимание тот факт, что после повторного облучения кристалла ТГС и его релаксации в отсутствие полей, его начальная поляризация близка к нулевой.

По-видимому, возникающая при воздействии СКИ ЭМИ высокая подвижность доменных стенок, сохраняющаяся и после выключения СКИ ЭМИ, приводит при длительной релаксации кристалла в отсутствие внешних полей к значительной деполяризации кристалла.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные эксперименты по влиянию СКИ ЭМИ на процессы поляризации и деполяризации кристалла ТГС показали:

1) при воздействии сверхкоротких электромагнитных импульсов с амплитудой 1 кВ, длительностью  $\sim 10^{-8}$  с и частотой следования 10 кГц на кристалл ТГС, в нем развиваются процессы, приводящие к скачкообразному, ступенчатому росту его поляризации при неизменном значении измерительного поля. Величина поляризации может возрастать в несколько раз;

2) сразу после прекращения воздействия СКИ ЭМИ и при наличии измерительного поля в кристалле достаточно длительное время продолжается ступенчатый рост поляризации;

3) при повторном воздействии СКИ ЭМИ после  $24^x$ -часовой релаксации существенно возрастает разность между величинами начальной и конечной поляризации. При этом почти в два раза сокращается время между скачками на кривой роста поляризации;

4) при выключении всех полей в кристалле происходят длительные процессы релаксации доменной структуры, приводящие к снижению, а после  $2^x$ -кратного воздействия СКИ ЭМИ почти полному исчезновению в нем начальной поляризации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терехов В. А. Воздействие импульсного электромагнитного излучения наносекундного диапазона на полупроводниковые материалы и структуры / В.А. Терехов, Е. А. Тутов, А.Н. Манько, [и др.] // Труды VII международной научно-технической конференции «Радиолокация, навигация, связь», — 2001. — Т. 3. — С. 1771—1778.
2. Терехов В. А. Влияние сверхкоротких импульсов электромагнитного излучения на параметры структур металл — диэлектрик — полупроводник / В.А. Терехов, А.Н. Манько, Е. Н. Бормонтов, [и др.] // ФТП. — 2004. — Т. 38. №12. — С. 1435—1438.
3. А.С. Сидоркин. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. // ФИЗМАТЛИТ. М. (2000). 240 с.
4. М. Лайнс, А. Глас. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы // М. Мир, 1981, 132с.
5. В.М. Рудяк // УФН. 101. 429. (1970).
6. В.М. Рудяк // ИАН. 45. 1586. (1981).

## ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Zn_x Cd_{1-x} Te$ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ $HNO_3-HBr$ -МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА

© 2008 г. З. Ф. Томашик<sup>1</sup>, Г. М. Окрепка<sup>1</sup>, В. Н. Томашик<sup>1</sup>, П. Моравец<sup>2</sup>, П. Гешл<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева, Киев, пр. Науки 41, Украина*

<sup>2</sup> *Институт физики Карлового университета, 116 36 Прага, Чехия*

Поступила в редакцию: 5.05.2008 г.

**Аннотация.** В воспроизводимых гидродинамических условиях исследованы процессы химического растворения поверхности монокристаллов твердых растворов  $Zn_x Cd_{1-x} Te$  в бромвыделяющих травителях  $HNO_3-HBr$ -молочная кислота. Изучены зависимости скоростей растворения кристаллов от состава травителей, перемешивания растворов и температуры. Установлено незначительное уменьшение скорости травления  $Zn_x Cd_{1-x} Te$  при увеличении содержания цинка в составе твердого раствора. Оптимизированы составы полирующих травителей  $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$  и режимы проведения операций химико-динамического и химико-механического полирования (ХМП). Показано, что обработка оптимизированными травильными композициями методом ХМП монокристаллов  $Zn_{0,1} Cd_{0,9} Te$  позволяет достигнуть параметра шероховатости поверхности  $R_a = 5-20$  нм.

**Ключевые слова:** монокристаллы, растворение, травление, полирование

### ВВЕДЕНИЕ

В процессе создания рабочих элементов детекторов важную роль играет химическая обработка поверхностей кристаллов  $Zn_x Cd_{1-x} Te$ , главная задача которой заключается в удалении нарушенного слоя, образующегося в результате предыдущих механических обработок, а также получении высокочистых, максимально совершенных по структуре и однородных по химическому составу поверхностей. С этой целью используют такие методы жидкофазного травления, как химико-динамическое (ХДП) и химико-механическое полирование (ХМП).

Для реализации процесса ХДП перспективными являются бромвыделяющие травители, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными бромсодержащими, поскольку позволяют избежать использования токсичного свободного  $Br_2$ , упростить процесс приготовления травильных смесей и регулировать скорости растворения полупроводников путем введения различного количества вязких компонентов.

В работах [1, 2] исследованы процессы взаимодействия  $Te$ ,  $CdTe$  и  $Cd_x Hg_{1-x} Te$  с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты. Уста-

новлено, что скорость растворения  $CdTe$  в растворах  $HNO_3-HBr-H_2O$  является одной из наиболее высоких (150 мкм/мин) среди травителей систем  $HNO_3-HNaI$  и уменьшается с увеличением содержания  $HBr$ . Наименьшая скорость травления составляет 5 мкм/мин в травителях с максимальным содержанием воды. В связи с тем, что в этих работах не приведены концентрационные области существования полирующих растворов, это затрудняет использование полученных результатов на практике.

Взаимодействие монокристаллического  $CdTe$  с растворами  $HNO_3-HBr$ -винная кислота ( $C_4H_6O_6$ ) исследовали в [3] в интервале концентраций (об.%): (10—90)  $HNO_3$  : (10—90)  $HBr$  : (0—60)  $C_4H_6O_6$ . Установлено, что травители этого интервала характеризуются очень большими скоростями травления: наибольшая скорость растворения  $CdTe$  в водных растворах  $HNO_3-HBr-C_4H_6O_6$  (до 180 мкм/мин) наблюдается при их обогащении  $HNO_3$ , а наименьшая скорость (10—13 мкм/мин) характерна для смесей с повышенным содержанием винной кислоты. Растворы с максимальным содержанием  $HBr$  формируют область полирующих травителей, ограниченную составами (об.%): (15—75)  $HNO_3$  :

(60—85) HBr : (10—50) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, скорости полирования в которой тоже довольно большие (до 40 мкм/мин).

В работе [4] изучено взаимодействие InSb с растворами HNO<sub>3</sub>–HBr–C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> и установлено, что такие растворы обладают большими скоростями растворения 30—340 мкм/мин, а полирующие растворы обогащены HBr.

При анализе литературных данных нами не обнаружено сведений о применении бромвыделяющих композиций на основе смесей водных растворов HNO<sub>3</sub>–HBr–C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> для ХДП твердых растворов Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te, хотя наши предварительные исследования показали перспективность их использования. Очевидно, что для формирования полирующих композиций с оптимальными скоростями полирования (5—25 мкм/мин) целесообразно исследовать закономерности ХДП Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te в растворах HNO<sub>3</sub>–HBr–растворитель с небольшим содержанием азотной кислоты (5—10 об.% HNO<sub>3</sub> в HBr).

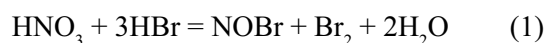
Водные растворы молочной кислоты являются перспективными при формировании полирующих травильных композиций HNO<sub>3</sub>–HBr–растворитель для ХДП исследуемых полупроводников, поскольку обладают достаточной вязкостью и хорошими комплексообразующими свойствами. Кроме того установлено [5], что добавление незначительных количеств этой оксикислоты к традиционному бромному травителю улучшает физические характеристики полированной поверхности (понижаются токи утечки при формировании детекторов, что авторы связывают с уменьшением шероховатости поверхности и ее стехиометрическим составом). Поэтому в качестве растворителя при приготовлении травильных смесей HNO<sub>3</sub>–HBr–растворитель мы использовали водный раствор C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.

Целью настоящей работы является изучение химического взаимодействия монокристаллов твердых растворов Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te, Zn<sub>0,1</sub>Cd<sub>0,9</sub>Te и Zn<sub>0,2</sub>Cd<sub>0,8</sub>Te с бромвыделяющими водными растворами HNO<sub>3</sub>–HBr–C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, построение соответствующих диаграмм «состав травителя — скорость травления», установление концентрационных границ растворов по характеру их воздействия на поверхность указанных материалов, исследование влияния содержания цинка в составе твердого раствора на процесс травления, определение состояния поверхности после полирования методами металлографического и профилографического анализов, а также оптимизация составов полирующих травителей для формирования высококачественной полированной поверхности.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента использовали пластины монокристаллов Zn<sub>0,1</sub>Cd<sub>0,9</sub>Te и Zn<sub>0,2</sub>Cd<sub>0,8</sub>Te, выращенных методом Бриджмена, а также Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te, полученные из газовой фазы. Для сравнения и определения влияния содержания цинка в составе твердых растворов Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te на их химическое взаимодействие с водными смесями HNO<sub>3</sub>–HBr–C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> одновременно исследовали также монокристаллы CdTe, выращенные методом Бриджмена.

В качестве исходных компонентов травильных смесей использовали 70%-ную HNO<sub>3</sub> и 40%-ную HBr марки «ос.ч.», а также 80 %-ную молочную кислоту (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) марки «чда». Указанные компоненты смешивали в количествах, соответствующих их объемному соотношению в травильной композиции, т.е. состав травителя выражали в об. %. Приготовленные растворы выдерживали два часа для протекания химического взаимодействия между исходными компонентами травителя:



После травления образцы промывали в 0,01 М растворе тиосульфата натрия для полного удаления остатков травителя, затем несколько раз ополаскивали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Растворение образцов проводили на установке для ХДП с использованием методики вращающегося диска [3] при  $T = 292$  К и скорости вращения диска  $\gamma = 86$  мин<sup>-1</sup>. Скорость растворения определяли по уменьшению толщины пластины до и после травления с помощью многооборотного индикатора 1МИГП с точностью  $\pm 0,5$  мкм. Одновременно растворяли 4 образца, при этом отклонение в измерении толщины не превышало 5 %. Поскольку травление проводили на протяжении 3—5 мин, то ошибка в определении скорости травления составляет 0,1—0,2 мкм/мин. Процесс ХМП осуществляли на стеклянном полировальнике, обтянутом тканью, при  $T = 293—295$  К и непрерывной подаче травителя со скоростью 2—3 мл/мин. Микроструктуру поверхностей Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te, полученных после ХМП и ХДП, исследовали с помощью универсального контрольного микроскопа Leitz/Laborlux 12HL с цифровой видеокамерой Leica DFC 320 при увеличении от 50× до 1500×. Для измерения шероховатости полированной поверхности применяли бесконтактный оптический метод с использованием трехмерного поверхностного профилографа “New

View 5022S", позволяющего количественно оценить шероховатость поверхности, высоту вертикальных отклонений от средней линии от 1 нм до 5000 мкм при скорости сканирования 10 мкм/с с разрешением 0,1 нм независимо от увеличения.

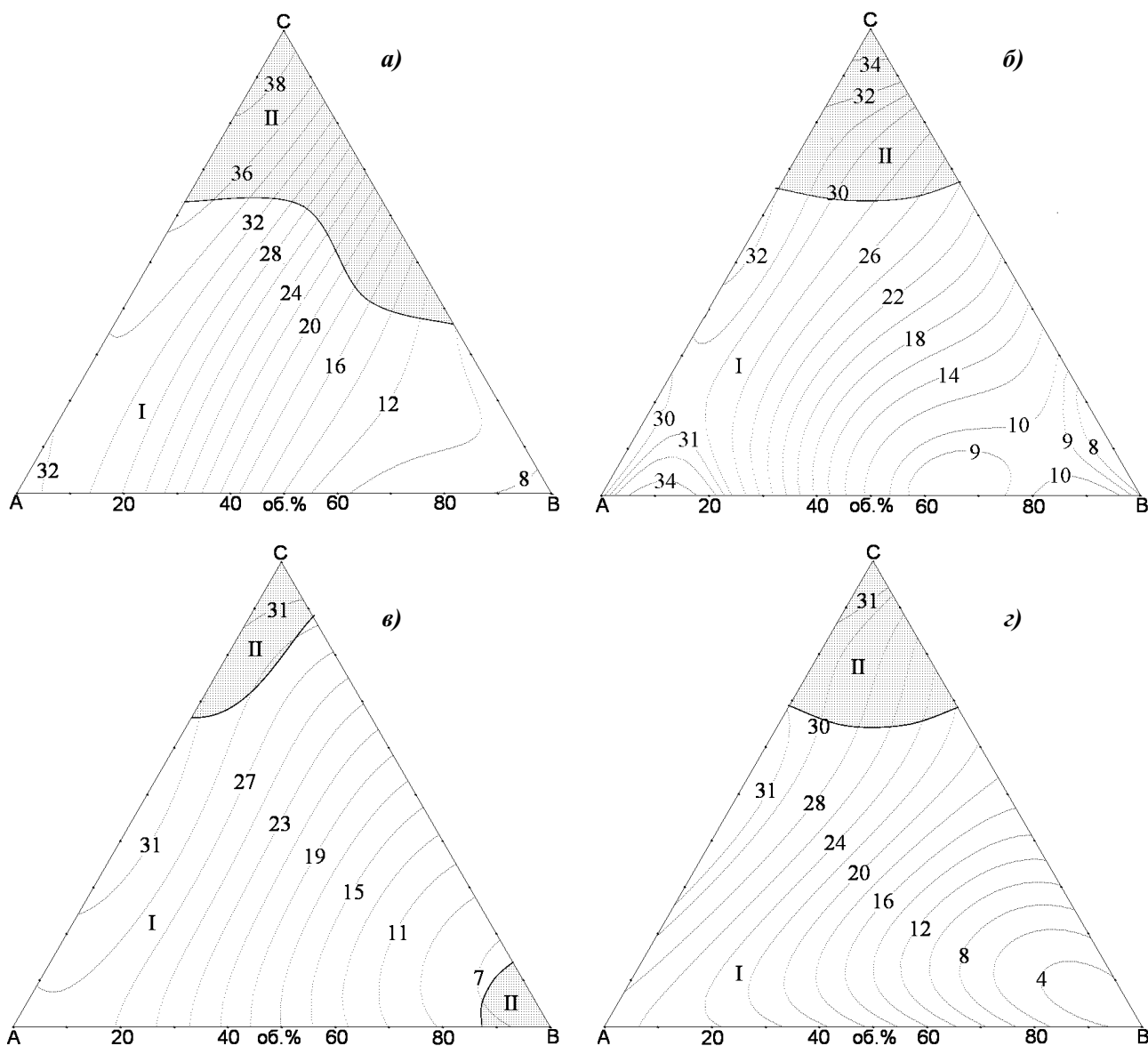
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами установлено, что после травления  $Zn_xCd_{1-x}Te$  водными растворами  $HNO_3-HBr$ , содержащими 5—12 об. %  $HNO_3$ , образующаяся поверхность характеризуется зеркальным блеском, но при этом скорости полирования довольно большие и составляют 25—35 мкм/мин. Однако если подоб-

рять подходящий вязкий растворитель (например, молочную кислоту, этиленгликоль и т.д.), то можно значительно улучшить их полирующие свойства и уменьшить скорости травления полупроводникового материала.

Для исследований экспериментально был выбран концентрационный интервал растворов, ограниченный треугольником **ABC**, причем объемное соотношение компонентов  $HNO_3 : HBr : C_3H_8O_7$  в вершинах **ABC** составляло соответственно (в об. %): **A** — 5 : 95 : 0, **B** — 20 : 20 : 60, **C** — 12 : 88 : 0.

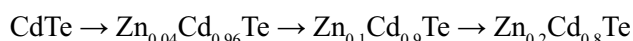
С использованием математического планирования эксперимента (метода симплексных решеток



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости скорости травления (мкм/мин)  $CdTe$  (а),  $Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te$  (б),  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$  (в) и  $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Te$  (г) в растворах при объемном соотношении  $HNO_3 : HBr : C_6H_8O_7$  в вершинах **A, B, C**: **A** — 5 : 95 : 0, **B** — 20 : 20 : 60, **C** — 12 : 88 : 0. (I — области полирующих и II — неполирующих растворов;  $T = 293 K, \gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$ ).

Шеффе) [6] по данным исследования зависимостей скоростей травления от состава травильных композиций построены диаграммы «состав травителя — скорость травления» CdTe и  $Zn_xCd_{1-x}Te$  в растворах  $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$ , а также определены концентрационные границы полирующих (I) и неполирующих (II) растворов (рис. 1). Из рисунка видно, что минимальные скорости растворения CdTe и  $Zn_xCd_{1-x}Te$  наблюдаются в растворах, обогащенных молочной кислотой (угол **В** треугольника **ABC**), а максимальные — в травителях, примыкающих к углу **С**. В случае твердых растворов  $Zn_xCd_{1-x}Te$  составы полирующих композиций занимают приблизительно 75 % всей площади треугольника (рис. 1, б—з), а скорость полирования ( $V_{пол}$ ) изменяется в пределах 4—32 мкм/мин. Диаграмма для CdTe несколько отличается от диаграмм для  $Zn_xCd_{1-x}Te$ : область полирующих растворов меньше и занимает приблизительно 60 % площади исследованного интервала (рис. 1, а), при этом  $V_{пол}$  составляют (8—36) мкм/мин. Области неполирующих растворов примыкают к углу **С** для CdTe,  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  и  $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ , а для  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  — к углам **С** и **В**.

Выявлено, что скорости растворения монокристаллов в водных смесях  $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$  незначительно уменьшаются в ряду:



Установлено, что травители, обогащенные  $C_3H_6O_3$  (угол **В** треугольника **ABC**), хотя и владеют наибольшей скоростью травления материала, но качество полирования поверхности при этом невысокое. После ХДП такими растворами на поверхности наблюдается перепад высот по длине пластины 1—3 мкм, что, возможно, обусловлено высокой вязкостью травителей и разной доступностью реакционной поверхности в диффузионном отношении. Перенос вещества относительно велик вблизи края пластины, а при увеличении расстояния от края к центру раствор вблизи поверхности обеднен активными компонентами из-за диффузии к предыдущим участкам. Кроме того, в микромасштабе поверхность монокристаллов после обработки в таких растворах гладкая и зеркальная, тогда как в макромасштабе характеризуется волнистым рельефом, который можно объяснить турбулентным потоком жидкости по поверхности полупроводников [7]. Следует отметить, что после полирования в менее вязких травителях на полированной поверхности волнистый рельеф не образовывался, что также можно объяснить изменени-

ем турбулентного потока на ламинарный при одной и той же скорости вращения диска вследствие уменьшения вязкости раствора.

При сравнении приведенных диаграмм (рис. 1) видно, что они похожи между собой. Это может свидетельствовать об однотипном механизме взаимодействия вышеуказанных полупроводников с изучаемыми растворами, которое, вероятно, лимитируется процессами растворения подрешетки теллура.

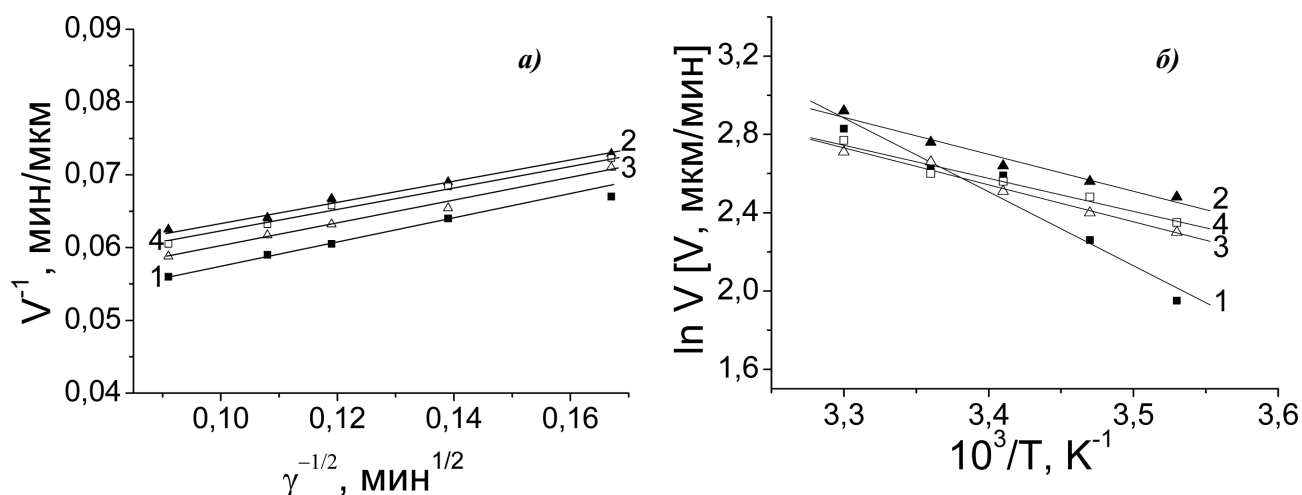
Исследования зависимостей скоростей растворения ( $v$ ) от температуры и скорости вращения диска ( $\gamma$ ) проводили в полирующем растворе состава (об.%): 14,3  $HNO_3$  + 55,7  $HBr$  + 30,0  $C_3H_6O_3$ . Эти исследования позволяют судить о лимитирующих стадиях процесса растворения. Графические зависимости скоростей растворения от скорости вращения диска, построенные в координатах  $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$  при  $\gamma = 36—120 \text{ мин}^{-1}$ , и от температуры в интервале 283—303 К в координатах  $\ln v \sim 1/T$  представлены на рис. 2.

Из рис. 2, а видно, что в растворах  $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$  процессы растворения CdTe и  $Zn_xCd_{1-x}Te$  лимитируются смешанной кинетикой, поскольку прямые 1—4 отсекают отрезки на оси ординат. Из графических результатов исследований зависимостей  $V_{пол}$  от температуры, представленных на рис. 2, б определены значения кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) и логарифма передэкспоненциального множителя ( $\ln C_E$ ) (табл. 1). Установлено, что для всех материалов при травлении в смесях  $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$  значения  $E_a$  находятся в пределах 14,1—31,4 кДж/моль, что свидетельствует о лимитировании процесса растворения диффузионными стадиями, поскольку в  $E_a < 35 \text{ кДж/моль}$ . Такое несоответствие результатов можно объяснить преобладанием в смешанной кинетике диффузионных процессов или частичной пассивацией по-

**Таблица 1**

Кажущаяся энергия активации ( $E_a$ ) и логарифм передэкспоненциального множителя ( $\ln C_E$ ) процесса растворения CdTe,  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ ,  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$  и  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$  в растворах системы  $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$

Полупроводник	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	$31,4 \pm 4,0$	$15,34 \pm 1,64$
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	$15,7 \pm 1,6$	$9,12 \pm 0,66$
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	$15,7 \pm 1,3$	$8,96 \pm 0,55$
$Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$	$14,1 \pm 1,5$	$8,32 \pm 0,61$



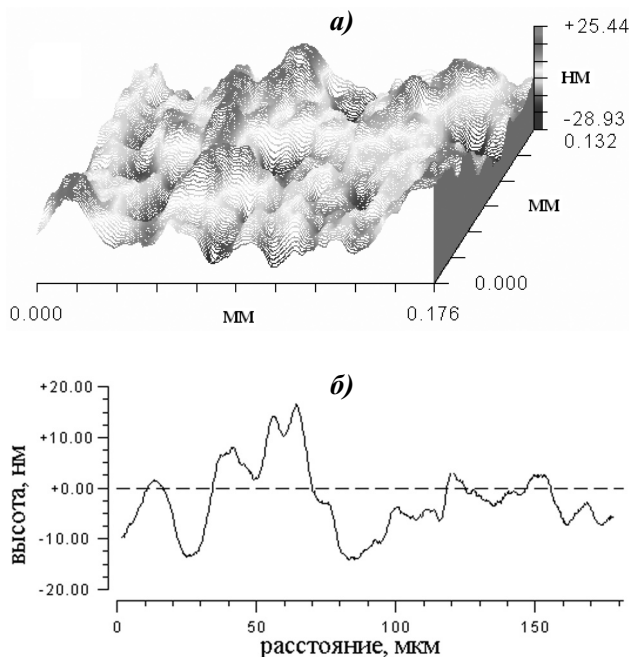
**Рис. 2.** Зависимость скорости растворения (мкм/мин)  $CdTe$  (1),  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  (2),  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  (3) и  $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$  (4) от скорости перемешивания травителя при  $T = 293$  К (а) и температуры при  $\gamma = 86$  мин<sup>-1</sup> (б) в растворе, содержащем (в об. %)  $14,3 HNO_3 + 55,7 HBr + 30,0 C_3H_6O_3$ .

верхности полупроводников с ростом температуры при их растворении.

При выборе базового полирующего травителя для формирования на его основе полирующих композиций для ХМП монокристаллов  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  мы приняли во внимание тот факт, что за счет действия механической составляющей скорость снятия полупроводникового материала этим методом может быть в несколько раз больше по срав-

нению с использованием этого же травителя для ХДП. По результатам экспериментов для монокристаллов  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  нами был выбран базовый полирующий травитель Б, состав которого находится в области угла В треугольника АВС (рис. 1, в). Этот травитель характеризуется скоростью ХДП, равной 8,3 мкм/мин, и обладает хорошими полирующими свойствами. Для уменьшения содержания активного компонента в базовом травителе Б с целью уменьшения скорости ХМП и улучшения качества обрабатываемой поверхности в него непосредственно перед проведением процесса ХМП дополнительно вводили определенное количество водного раствора  $C_3H_6O_3$ .

Исследования микроструктуры поверхностей  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  показали, что после проведения ХМП качество полированной поверхности улучшается по сравнению с обработанной методом ХДП. Профилографический анализ поверхности проводили по плоскости и по средней линии (рис. 3, а, б). Параметры шероховатости поверхности  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  после операции ХМП в травильных композициях разных составов представлены в табл. 2. Установлено, что во всех случаях шероховатость не превышает 50 нм (исключение составляет SRz после обработки в травителе Б :  $C_3H_6O_3 = 1 : 0$ ), что полностью удовлетворяет требованиям по данной характеристике, которые выдвигаются к полированным поверхностям полупроводниковых материалов.



**Рис. 3.** Шероховатость поверхности  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  по плоскости (а) и по средней линии (б) после ХМП в травителе состава: (базовый раствор Б :  $C_3H_6O_3 = 1 : 1$ ).

## ВЫВОДЫ

В воспроизводимых гидродинамических условиях исследованы процессы химического раство-

**Таблица 2**

Параметры шероховатости поверхности  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  после ХМП в травильных композициях разных составов

Состав травителя Б : $C_3H_6O_3$	$R_a$ , нм	$SRz$ , нм	$rms$ , нм
1 : 0	19,9	62,6	28,9
1 : 1	5,3	18,7	8,8
1 : 2	11,7	22,0	12,5
1 : 3	6,4	17,2	7,6

*Примечание:*  $R_a$  — среднее арифметическое отклонение профиля;  $SRz$  — высота неровностей по плоскости по десяти точкам;  $rms$  — усредненное значение шероховатости по плоскости.

рения монокристаллов твердых растворов  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ ,  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ ,  $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$  в бромвыделяющих травителях  $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$ . Построены соответствующие диаграммы «состав травителя — скорость травления» с определением концентрационных областей полирующих растворов и изучены кинетические закономерности растворения. Установлено незначительное уменьшение

скорости травления  $Zn_xCd_{1-x}Te$  при увеличении содержания цинка в составе твердого раствора. Оптимизированы составы полирующих травителей  $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$  и режимы проведения операций ХДП и ХМП. Показано, что параметры шероховатости поверхности монокристаллов  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  после обработки методом ХМП всеми изученными травильными композициями не превышает 50 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашик В.Н., Сава А.А. // Укр. хим. журн. 1992. Т. 58. № 3. С. 233—236.
2. Томашик В.Н., Сава А.А. // Неорг. матер. 1992. Т. 28. № 2. С. 324—328.
3. Томашик З.Ф., Билевич Е.О., Томашик В.Н. // Конденсир. среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. №3. С. 237—241.
4. Кусяк Н.В., Томашик В.Н., Томашик З.Ф. // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 5. С.867—869
5. James R., Burger A., Chen K-T., Chang H. United States Patent N 5933706 // Method for Surface Treatment of a Cadmium Zinc Telluride Crystal. — N 08/864133; filed 28.05.1997; published 03.08.1999.
6. Новик Ф.С., Минц Р.С., Малков Ю.С. // Заводская лаборатория. 1967. Т. 29. № 7. С.840—847.
7. Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М.: Радио и связь. 1982. 136 с.

## УПРАВЛЕНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $A^{III}B^V$

© 2008 г. Е. В. Томина, А. А. Лапенко, А. А. Самсонов, Б. В. Сладкопевцев, И. Я. Миттова

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

Поступила в редакцию: 12.05.2008 г.

**Аннотация.** Установлен сложный характер образования многокомпонентных слоев при окислении GaAs и InP с наноразмерными слоями оксидов  $p$ - и  $d$ -металлов, где определяющим процессом являются твердофазные взаимодействия нанесённых оксидов металлов с компонентами подложки по окислительно-восстановительному типу. Были изучены закономерности механизма формирования оксидных слоев переменного состава на поверхности арсенида галлия и фосфида индия, модифицированных слоями магнетронно нанесенных  $p$ - и  $d$ -металлов, оксидов, композиций на их основе и изучено влияние зародышеобразования на первичный этап реакции.

**Ключевые слова:** твердофазные взаимодействия, транзит, катализ, зародышеобразование, поверхность, гетероструктура, арсенид галлия, фосфид индия.

### ВВЕДЕНИЕ

При создании полупроводниковых приборов с оксидными и металлическими слоями на поверхности  $A^{III}B^V$  обычно необходимо получить такую структуру, когда граница раздела твердое-твердое имеет минимум диффузионного размытия, металлические слои — однородную и бездефектную поверхность, а тонкие слои оксидов, в дополнение, определённую стехиометрию и хорошие диэлектрические свойства. Одним из путей создания структур полупроводник-оксид является прямое окисление поверхности полупроводниковой подложки. Для реализации процессов формирования таких гетероструктур необходимо ясно представлять механизмы процессов, протекающих при термоокислении на поверхности полупроводниковых монокристаллов. К важнейшим из стадий относятся формирование переходных слоев на внутренней границе раздела и транзитная передача кислорода от хемостимулятора и продуктов его превращения компонентам окисляемого полупроводника, обеспечивающая ускорение процесса окисления, изменение состава и свойств слоев [1—3].

Возможная реализация нескольких степеней окисления переходного металла, вводимого в составе хемостимулятора или в собственной фазе, при окислении  $A^{III}B^V$  приводит к сложному механизму взаимодействия активатора с полупроводниковой подложкой. Регуляция этого механизма

позволяет менять параметры роста оксидных слоев и «программировать» их состав и свойства. Некоторые хемостимуляторы, например,  $V_2O_5$ , ускоряют окисление полупроводников по каталитическому механизму, то есть являются катализаторами процесса окисления. Разграничить эффекты катализа и транзита в подобных системах весьма сложно, хотя заметное (примерно на порядок) снижение эффективной энергии активации (ЭЭА) процесса на первом этапе окисления по сравнению с собственным окислением GaAs и InP указывает на эту возможность [4]. Оксиды же  $p$ -элементов ( $PbO$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$  и т. д.) и целый ряд оксидов  $d$ -элементов ( $NiO$ ,  $CoO$ ,  $Fe_2O_3$  и др.), как было показано ранее [5,6], ускоряют процесс окисления  $A^{III}B^V$  по транзитному механизму. Целью проведённых исследований было выяснение причин, влияющих на направление термоокисления гетероструктур на основе GaAs и InP, степени и механизма воздействия эффективных нанесённых хемостимуляторов (как, например, пентаоксид ванадия) на термоокисление  $A^{III}B^V$  и получение данных о начальных этапах твердофазной реакции и влиянии активных центров на развитие реакции в дальнейшем.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания гетероструктур металл-полупроводник и оксид-полупроводник целесообразно



использовать такой метод нанесения тонких плёнок как магнетронное распыление. Для формирования гетероструктур были использованы пластины фосфида индия марки ФИЭ-1 ориентации [100] и арсенида галлия марки САГОЧ-1 ориентации [111] с концентрацией основных носителей  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Металлы и оксиды наносили на подложку методом магнетронного (или реактивного магнетронного в случае нанесения оксидов) распыления. Процесс напыления происходил в камере, вакуумированной до давления  $2 \cdot 10^{-5} \text{ мм.рт.ст}$  (установка УВН-2М). Режим натекания аргона устанавливался такой, что его стационарное давление составило  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ мм.рт.ст}$ . В случае реактивного магнетронного напыления разряд зажигался в кислороде при давлении  $10^{-3} \text{ мм.рт.ст}$ .

Для нанесения островковых структур использовалась установка электровзрывного синтеза нанопорошков, представляющая собой модифицированный вакуумный универсальный пост Shimadzu.

Образцами для окисления служили пластины полупроводников с нанесёнными слоями оксидов *d*-металлов различной толщины, а также образцы с нанесёнными nanoостровками пентаоксида ванадия. Толщину напылённого оксидного слоя измеряли эллипсометрически на лазерных эллипсометрах ЛЭФ-753 и ЛЭФ-3М (точность измерения  $\pm 1 \text{ нм}$ ). Элементный состав контролировали методом локального рентгеноспектрального микроанализа на приборе JXA-840, точность 0,05%, фазовый состав — с помощью рентгенофазовых анализаторов Termo-scientific ARL X'tra и ДРОН-4-07, а морфологию поверхности образцов — методами растровой электронной микроскопии (Jeol JSM-6380 LV) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (Olympus LEXT OLS3100).

Образцы с нанесёнными хемостимуляторами окисляли в проточном кварцевом реакторе печи с резистивным нагревом на воздухе. Температура регулировалась блоком БПРТ-1М (точность  $\pm 1^\circ\text{C}$ ) и контролировалась потенциометром с хромель-алюмелевой термопарой. Эксперимент проводился с доокислением после каждого измерения толщины до достижения конечного времени процесса. Термоокислирование проводилось в температурном интервале 430—590 °С. Толщину плёнок после окисления также контролировали эллипсометрически.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработку кинетических результатов проводили по методике, описанной в работах [7, 8] на основе формально-кинетического подхода.



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

Самый простой случай окисления монокристаллов  $A^{III}B^V$  с нанесёнными хемостимуляторами — это транзитное взаимодействие полупроводников с оксидами *p*-элементов, т.е., химически, это преимущественно необратимая передача кислорода от нанесённого оксида компонентам подложки. Тем не менее, на кажущуюся простоту таких твердофазных взаимодействий накладывается взаимосвязь окислительных стадий между собой, что приводит как к сложностям в интерпретации экспериментальных данных, так и к трудностям в прогнозировании поведения таких реакционных систем. Среди сопряжённых процессов, протекающих во время окисления, стоит выделить так называемый «отрицательный реакционный канал». На рис. 1 отрицательному каналу при окислении чистой поверхности монокристаллов  $A^{III}B^V$  соответствует выделенная реакция в центре схемы.

Эта реакция отвечает за “обратный” и “прямой” собственный транзит. Преимущественное протекание по пути “прямого” транзита соответствует системам с соотношением энтальпий образования оксидов компонентов подложки, способствующим накоплению элемента “B” на внутренней границе раздела, а “обратного” — к накоплению металла (элемент “A”) в оксидном слое, что не может положительно сказываться на качестве образующегося слоя диэлектрика [9].

Внесение в систему оксида, передающего кислород компонентам подложки, позволяет кинетически обойти отрицательный канал связи между стадиями. В случае *p*-элементов подобный обход нежелательной стадии достигается при нанесении на поверхность подложки относительно большого количества реагента (от 150—200 нм и более). Ускорение окисления подложек заметно только при нанесении такого количества хемостимулятора (табл. 1). Это связано с большим «запасом» связан-

Таблица 1

Параметры процессов термоокисидирования структур GaAs(InP)/ $\text{Э}_x\text{O}_y$  и результаты, достигнутые по сравнению с собственным эталонным окислением

Структура*	Режим окисления		Показатель степени ( $n_{\text{cp}}$ ) кинетич. ур-я $d = k^{\text{ср}}\tau^{\text{ср}}$		ЭЭА, кДж/моль		Среднее значение ускорения. по срав. с эталоном (по толщине), раз
	$T$ , °C	$\tau$ , мин.	1 уч-к	2 уч-к	1 уч-к	2 уч-к	
GaAs (эталон)	300—500	1—60	0,56	—	110	—	—
InP (эталон)	300—550	1—60	0,48	0,13	273	830	—
GaAs/PbO (в кислороде)	300—500	2—40	0,42	—	180	—	17
GaAs/PbO (в аргоне)	250—450	2—40	0,41	—	144	—	19
GaAs/Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	300—500	1—40	0,35	—	226	—	17
GaAs/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350—550	1—60	0,24	0,01	159	172	7
InP/Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	300—375	1—60	0,13	—	212	—	—
InP/PbO	400—525	1—60	0,32	—	152	—	—

\* — толщина напыленных слоев хемосимуляторов составляла ~120 нм.

ного в оксид-хемостимулятор кислорода, способного к передаче компонентам подложки. После окончания транзитной передачи окислителя скорость реакции резко замедляется и дальнейшее развитие процесса основывается преимущественно на твердофазных взаимодействиях между кислотными и основными оксидами с образованием результирующего слоя.

При термообработке структуры GaAs/PbO в аргоне прирост толщины слоя может обеспечиваться лишь за счет транзитного взаимодействия активатора с компонентами подложки, поскольку газообразный окислитель в системе отсутствует. В случае же термообработки структур в кислороде окисление каждого из компонентов подложки — галлия и мышьяка обуславливается двумя параллельными процессами: транзитным взаимодействием и собственным окислением в кислороде.

Данные исследования кинетики формирования оксидных пленок термообработкой структур GaAs/PbO в Ar и O<sub>2</sub> позволяют сделать заключение об идентичности определяющих процессов (хемостимулированное окисление) и их стадий в обоих рассматриваемых случаях. Лимитирующей стадией является перенос галлия подложки в растущую пленку. Поскольку при термообработке в кислороде есть возможность собственного окисления галлия подложки, содержание Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в таких слоях

выше, чем для полученных в аргоне. Кроме того, это является следствием повторного окисления транзистора, что можно рассматривать как цикл транзитного взаимодействия. Наличие же Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пленках, выращенных при термообработке в аргоне, является прямым доказательством протекания транзита, как и присутствие свинца в подложках (по результатам ОЖЕ-спектроскопии).

Похожим образом ведут себя оксиды d-элементов (NiO, CoO) при условии стабильности одной из степеней окисления, хотя в общем случае для d-элементов характерно большое их разнообразие.

Рассмотрим более подробно твердофазные взаимодействия на поверхности монокристалла полупроводника в присутствии оксида d-металла, который не является катализатором, однако обеспечивает транзитное окисление компонентов подложки.

Для кинетики окисления структур NiO(40 нм)/GaAs и NiO(25 нм)/GaAs (табл. 2) получены значения  $n_{\text{cp}} = 0,38$ , ЭЭА = 70 кДж/моль (25 нм NiO) и  $n_{\text{cp}} = 0,35$ , ЭЭА = 64 кДж/моль (40 нм NiO). Поскольку  $n_{\text{cp}}$  меньше 0,5, в интервале температур 450—500 °C определяющим процессом можно считать твердофазную реакцию, лимитируемую диффузией в твердой фазе. Несмотря на малые значения ЭЭА и то, что оксид никеля в принципе

Таблица 2

Кинетические параметры процессов термоокислительного окисления структур GaAs(InP)/NiO

Структура	Режим окисления		Толщина нанесённого хемостимулятора	$n_{cp}$ , в уравнении $d = (k\tau)^{n_{cp}}$	ЭЭА, кДж/моль
	$T$ , °C	$\tau$ , мин.			
NiO/GaAs	400—550	60	25 нм	$0,38 \pm 0,03$	70
NiO/GaAs	400—550	60	40 нм	$0,35 \pm 0,03$	64
NiO/InP	450—475	60	30 нм	$0,1 \pm 0,015$	147

может быть катализатором из-за потенциальной возможности существования двух степеней окисления, особенно в тонких слоях, вследствие его связывания в фосфатные или арсенатные фазы эффект от его каталитического действия на первой стадии окисления исчезает. Стоит также отметить, что степень окисления +2 для никеля всё-таки значительно более стабильна, чем любые другие.

Сопоставление значений  $n_{cp}$  и ЭЭА рассматриваемых процессов окисления указывает на то, что уменьшение толщины оксида никеля не оказывает существенного влияния на кинетику процесса термоокислительного окисления гетероструктур NiO/GaAs (значения  $n_{cp}$  и ЭЭА практически неизменны). Таким образом, разница в 15 нм не является достаточной для обнаружения влияния толщины на кинетику окисления данной гетероструктуры.

На основе же полученных кинетических данных в случае окисления структуры NiO(30 нм)/InP можно утверждать, что в рассматриваемом интервале температур происходит смена механизма окисления, так как с изменением температуры сильно меняются значения  $n$ . Низкие значения  $n$  (меньше 0,5) характерны для окислительного окисления структур с нанесённым слоем оксида, когда определяющим процессом является твердофазное взаимодействие. Вследствие существенного разброса значений  $n$  ЭЭА определена только для температурного интервала 530—570 °C и составляет 147 кДж/моль.

На начальных этапах термоокислительного окисления гетероструктур с нанесённым транзитом кислорода на внутренней границе раздела в результате окислительно-восстановительных реакций между нанесённым оксидом и компонентами подложки выделяется металл-катионообразователь, что приводит к образованию переходного слоя общего состава  $A_xMe_yB_z$ , который препятствует диффузии летучего компонента подложки к внешней границе раздела. В результате появляется новая граница раздела  $MeO - A_xMe_yB_z$ , и именно на ней осуществ-

ляется дальнейшая транзитная передача кислорода с образованием продуктов реакции. Они формируют слой, который препятствует диффузии компонентов подложки к внешней границе раздела, где в мягких условиях и начинается образование фосфатов и полифосфатов (или в жестких условиях арсенатов для GaAs). Подобная схема реализуется в случае использования в качестве хемостимуляторов металлов и оксидов большинства d-элементов.

Для каталитического окисления поверхности характерны низкие значения ЭЭА, как, например, для термоокислительного окисления структур  $V_2O_5(25\text{нм})/InP$ ; данные представлены в таблице 3.

Наибольшая аналогия наблюдается в случае с окислением  $V_2O_5/InP$  и  $V_2O_5/GaAs$  [9] с нанесёнными активаторами толщиной около 300 нм. ЭЭА этих процессов очень низка, как и для реакций окисления в системах с магнетронно нанесённым оксидом ванадия толщиной 15 и 25 нм, и составляет 37 и 30 кДж/моль, соответственно. Отсюда видно, что количество оксида ванадия до определённой величины (в широком диапазоне) не играет роли. Важно, что при увеличении толщины нанесённого активатора падение ЭЭА и ускорение окисления не прямо пропорционально изменению его количества. При увеличении толщины активатора поч-

Таблица 3

Параметры окисления структуры  $V_2O_5(25\text{нм})/InP$

	$T$ , °C	$\ln k_{cp}$	$n \pm \Delta n$ , $\text{нм}^{1/n} \text{мин}^{-1}$	ЭЭА, кДж/моль
$V_2O_5/InP$ (25 нм)	480	12,63	$0,13 \pm 0,069$	30
	500	12,80	$0,27 \pm 0,065$	
	520	12,80	$0,10 \pm 0,100$	
	540	13,25	$0,31 \pm 0,112$	
	560	13,73	$0,19 \pm 0,007$	
	ср. знач.	—	0,20	

ти в два раза падение ЭЭА составило всего 10 кДж/моль (от 40 к 30 кДж/моль). Принимая во внимание данные, полученные в работе [4], становится видно, что при уменьшении толщины слоя оксида ванадия на порядок(!) (с 300 до 25 нм) изменения ЭЭА вообще нет. И если при окислении структур  $V_2O_5(300\text{нм})/\text{InP}$  факт катализа еще нуждался в подтверждении (при такой большой толщине нанесённого активатора можно было с уверенностью говорить только о лёгком протекании транзитной реакции), то в случае со слоем 25 нм такие низкие значения ЭЭА при наноразмерной толщине нанесённого хемостимулятора, безусловно, свидетельствуют в пользу каталитического механизма. Кроме того, при уменьшении толщины слоя нанесённого активатора не происходит значительного уменьшения образующегося при окислении слоя (на 10—20 % в зависимости от температуры).

Теперь рассмотрим переходный случай, заключающийся во взаимодействии компонентов подложки, различных по химической активности, с композицией активаторов. При окислении поверхности  $A^{III}B^V$  с нанесённым слоем оксида металла, не обладающего каталитической активностью, ЭЭА чаще всего принимает значения, близкие к ЭЭА собственного окисления полупроводниковой подложки. Если же в качестве активатора используется композиция из транзистора кислорода и каталитически активного компонента, то при изменении её состава наблюдается и изменение кинетических параметров изучаемого процесса (табл. 4).

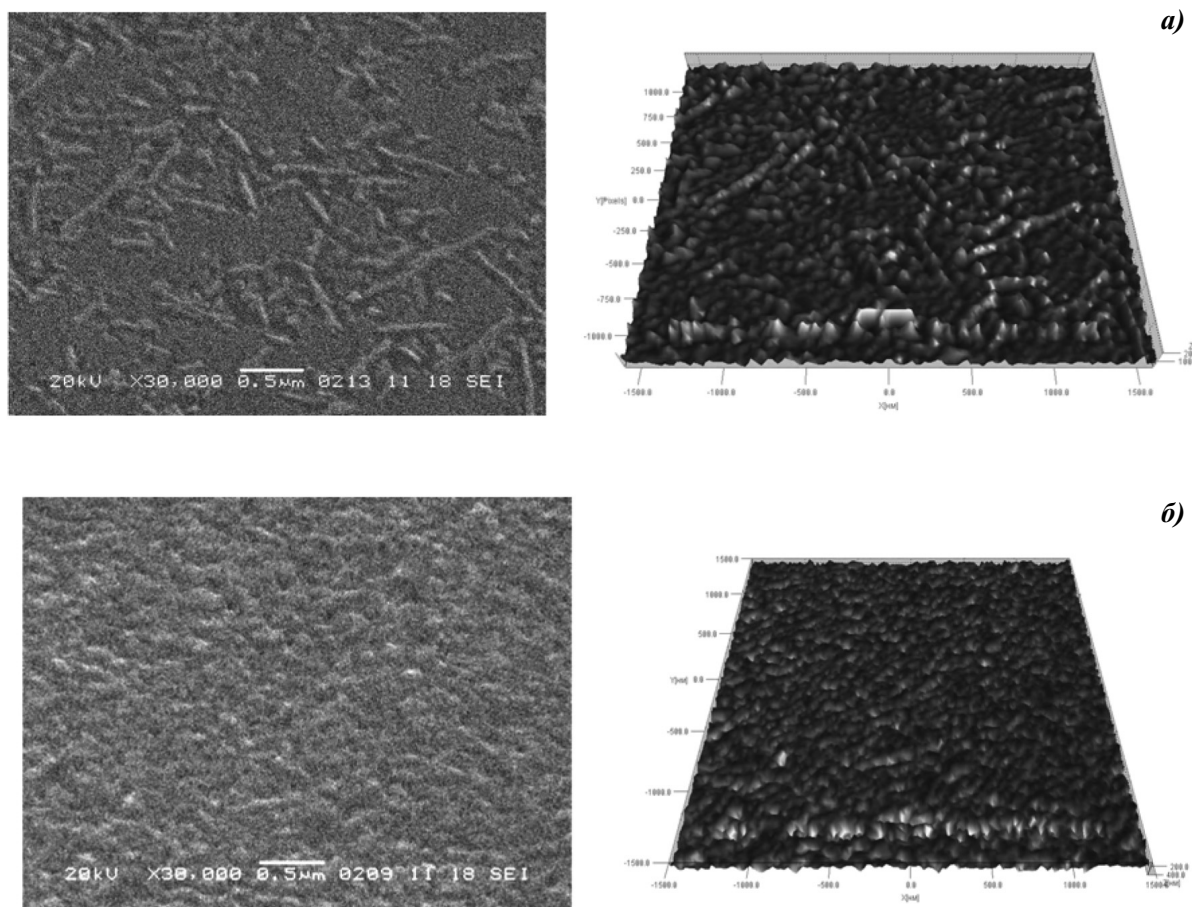
Из полученных в результате эксперимента кинетических данных (табл. 4) видно, что в случае структуры  $(\text{PbO}+V_2O_5)/\text{InP}$  (90 мол. %  $\text{PbO}$ ) происходит смена механизма окисления во времени при всех исследованных температурах, так как на кинетических кривых в двойных логарифмических координатах имеются два участка. Первый участок характеризуется  $n_{cp} = 0,16$  (время окисления до 20 мин.) и второй (от 20 до 70 мин.) —  $n_{cp} = 0,05$ . Значения ЭЭА процесса термооксидирования гетероструктуры  $(\text{PbO}+V_2O_5)/\text{InP}$  (90 мол. %  $\text{PbO}$ ) на различных участках (при малом времени окисления и для развитого этапа процесса) заметно отличаются ( $\approx 115$  кДж/моль и  $\approx 320$  кДж/моль). Следовательно, можно сделать вывод, что даже добавление малого количества оксида ванадия (10 мол. %) к слою  $\text{PbO}$  вносит каталитический вклад в механизм процесса термического окисления структур  $(V_2O_5+\text{PbO})/\text{InP}$  на начальном этапе. Однако, с течением времени и этот каталитический вклад заменяется полностью транзитным, о чем и свидетельствует изломы на кинетических кривых и значения ЭЭА. Для остальных исследованных составов на кинетических кривых в двойных логарифмических координатах отсутствуют изломы, что говорит о неизменности механизма во времени.

Из полученных результатов видно, что для процесса окисления структур  $(\text{PbO}+V_2O_5)/\text{InP}$  значения ЭЭА закономерно уменьшаются (см. табл. 4) с увеличением содержания оксида ванадия в нанесенной композиции. В случае окисления структуры  $\text{PbO}/\text{InP}$  с наноразмерным слоем хемостимулятора ЭЭА так-

Таблица 4

 Кинетические параметры процесса термооксидирования структур  $(V_2O_5+\text{PbO})/\text{InP}$ 

Структура	Состав, мол. %	$n_{cp}$ в уравнении $d = (kt)^{n_{cp}}$		ЭЭА, кДж/моль	
InP	—	0,48 ± 0,018		273	
$(V_2O_5+\text{PbO})/\text{InP}$	PbO—100%	0,08 ± 0,004		175	
	$V_2O_5$ — 10%, PbO — 90%	0,16 ± 0,008	0,05 ± 0,003	115	320
	$V_2O_5$ —30%, PbO — 70%	0,23 ± 0,006		86	
	$V_2O_5$ —40%, PbO — 60%	0,23 ± 0,005		70	
	$V_2O_5$ —44%, PbO — 56%	0,21 ± 0,007		67	
	$V_2O_5$ —60%, PbO — 40%	0,2 ± 0,009		43	
	$V_2O_5$ —65%, PbO — 35%	0,22 ± 0,008		37	
	$V_2O_5$ —75%, PbO — 25%	0,25 ± 0,005		32	
	$V_2O_5$ — 100%	0,21 ± 0,005		29	



**Рис. 2.** Фотографии поверхности исследуемых образцов до окисления (а) и после (б) (гетероструктура  $(V_2O_5+PbO)/InP$  40 мол. %  $V_2O_5$ ) полученные при помощи растровой электронной микроскопии.

же уменьшается по сравнению с окислением «чистой» поверхности фосфида индия (от  $\approx 270$  кДж/моль до  $\approx 175$  кДж/моль), оставаясь, однако, величиной того же порядка. Введение же даже малого количества оксида ванадия в слой PbO уже приводит значительному уменьшению ЭЭА: от 175 кДж/моль для структуры PbO/InP до 115 кДж/моль для  $(V_2O_5+PbO)/InP$  10 мол. %  $V_2O_5$ . При дальнейшем увеличении содержания оксида ванадия в слое оксида свинца наблюдается уменьшение ЭЭА на порядок: от  $\approx 175$  кДж/моль для PbO/InP до  $\approx 32$  кДж/моль для структуры  $(V_2O_5+PbO)/InP$  75 мол. %  $V_2O_5$  и  $\approx 29$  кДж/моль для структуры  $V_2O_5/InP$ .

Как и следовало ожидать, для исследованного ранее процесса термоокислирования структур  $(NiO+PbO)/InP$  не было обнаружено зависимости в изменении ЭЭА от состава нанесенной композиции для всех исследованных составов [5]. Поскольку для никеля степень окисления +2 наиболее стабильна, поведение его сходно с таковым для

*p*-элементов, и он обеспечивает ускорение по транзитному механизму. Для реализации же каталитического механизма в подобных процессах необходимым условием является разнообразие степеней окисления и легкость перехода между ними, например  $V^{IV} \leftrightarrow V^V$  [10]. Таким образом, найденное закономерное уменьшение ЭЭА, наблюдаемое при окислении гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , говорит об увеличении каталитического вклада в процесс термоокислирования с ростом концентрации оксида ванадия в исходной пленке.

На рис. 2 представлены фотографии поверхности исследуемых образцов до окисления (а) и после (б) (гетероструктура  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , 40 мол. %  $V_2O_5$ ), полученные при помощи растровой электронной микроскопии.

Морфология поверхности, представленная на рис. 2 а, вообще говоря, характерна для композиций, обогащенных оксидом свинца. Образование подобных структур связано с особенностями маг-

нетронного способа нанесения композиций и, в частности, со значительной разницей в давлениях насыщенного пара над поверхностью металлов, оксиды которых наносились на поверхность полупроводника. Однако, после термического окисления изучаемых гетероструктур (см. рис. 2, б), была получена довольно равномерная поверхность оксидно-фосфатных слоев (размер отдельного кристаллического агломерата составил ~100 нм). Отметим, что улучшение морфологии поверхности после термоокисливания характерно для всех исследованных гетероструктур.

Для определения качественного состава полученных оксидных слоев были сняты ИК спектры пропускания образцов, окисленных при различных температурах и значительном времени процесса.

Полученные данные ИКС для структур  $(V_2O_5 + PbO)/InP$  (табл. 5) свидетельствуют о разнообразии фаз, образующихся в результате окисления, причем с увеличением температуры и времени качественный состав образующихся пленок изменяется. Характер изменения интенсивности пиков с ростом температуры подтверждает увеличение количества одних фаз и «расход» других. При всем разнообразии имеющихся фаз важным является то, что для всех исследованных температур интенсивность пиков, отвечающих  $PbO$ , уменьшается с увеличением времени и температуры окисления, а при составах с малым количеством оксида свинца эти минимумы вообще исчезают. Принципиально иная ситуация наблюдается в случае оксида ванадия. На всех полученных ИК спектрах

Таблица 5

Идентификация соединений по данным ИК спектроскопии

Структура	$t, ^\circ C$	$\tau$ , мин.	Соединения		
			InP	$V_2O_5$	PbO
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 10 мол. % $V_2O_5$	475	70	InP, $In_2O_3$ , $InPO_4$	$V_2O_5$ , $\alpha-VO(PO_3)_3$ , $V(PO_3)_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$ , $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
	500	70	InP, $In_2O_3$ , $InPO_4$ , $In(PO_3)_3$	$V_2O_5$ , $\alpha-VO(PO_3)_3$ , $V(PO_3)_3$ , $V_4(P_4O_{12})_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$ , $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 30 мол. % $V_2O_5$	400	70	InP, $In_2O_3$ , $In(PO_4)_3$	$V_2O_5$ , $VO(PO_3)_3$	PbO, $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
	500	70	InP, $In_2O_3$ , $In(PO_4)_3$ , $InPO_4$	$V_2O_5$ , $V_4(P_4O_{12})_3$	$Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 44 мол. % $V_2O_5$	475	70	InP, $In(PO_3)_3$	$V_2O_5$ , $\alpha-VO(PO_3)_3$ , $V(PO_3)_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$ , $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
	500	70	InP, $In_2O_3$ , $InPO_4$ , $In(PO_3)_3$	$V_2O_5$ , $\alpha-VO(PO_3)_3$ , $V_4(P_4O_{12})_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$ , $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 65 мол. % $V_2O_5$	475	70	InP, $In_2O_3$ , $InPO_4$	$V_2O_5$ , $\alpha-VO(PO_3)_3$ , $V(PO_3)_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$ , $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
	500	70	InP, $In_2O_3$ , $InPO_4$ , $In(PO_3)_3$	$V_2O_5$ , $\alpha-VO(PO_3)_3$ , $V(PO_3)_3$ , $V_4(P_4O_{12})_3$	$Pb_2P_2O_7$ , $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 75 мол. % $V_2O_5$	475	20	InP, $In(PO_4)_3$	$V_2O_5$ , $\alpha-VO(PO_3)_3$	PbO, $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
	475	50	InP, $In_2O_3$ , $In(PO_3)_3$	$V_2O_5$ , $\alpha-VO(PO_3)_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$ , $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$
	475	70	InP, $In_2O_3$ , $In(PO_3)_3$	$V_2O_5$ , $\alpha-VO(PO_3)_3$ , $V_4(P_4O_{12})_3$	$Pb_2P_2O_7$ , $Pb(PO_3)_2$ , $Pb_4P_8O_{24}$

обнаружено присутствие  $V_2O_5$  при всех исследованных температурах, причем интенсивность минимума, отвечающего  $V_2O_5$ , с увеличением температуры меняется незначительно. Указанные обстоятельства свидетельствуют о расходе транзитора  $PbO$  в процессе окисления  $InP$  и регенерации  $V_2O_5$ , что является неотъемлемым свойством катализатора (см. табл. 4).

Для серии окисленных образцов  $(V_2O_5+PbO)/InP$  также были получены данные ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС). Были исследованы  $L_{2,3}$  спектры фосфора. Показано, что сформированные слои обогащены соединениями, содержащими группу  $[PO_x]$ , то есть, учитывая данные ИКС, фосфатами и полифосфатами индия, свинца и ванадия.

Были также сняты спектры эталонных веществ ( $Pb$ ;  $InPO_4$ ;  $InP$ , окисленный в токе кислорода), что позволило построить модельный спектр исследуемой структуры и, программно сравнивая его с экспериментальными результатами, провести полуколичественный расчет относительных концентраций ряда соединений в полученных слоях. Результаты расчета показали увеличение координации фосфора кислородом и, как следствие, увеличение относительной концентрации  $InPO_4$  — конечного продукта окисления  $InP$ , что указывает на увеличение степени окисленности подложки с ростом содержания  $V_2O_5$  в исходном нанослое композита. Этот факт, в свою очередь, говорит о том, что процесс термического окисления изучаемых структур происходит по частично каталитическому механизму, причем

каталитический вклад растет с увеличением содержания оксида ванадия в исходной пленке. Сравнение вида полученных УМРЭС спектров со спектрами окисленной гетероструктуры  $PbO/InP$  говорит о возможном расслоении и концентрации соединений ванадия вблизи верхней границы раздела, что приводит к экранированию оставшейся части пленки. Эти данные коррелируют с результатами ИКС, из которых следует наличие свободного  $V_2O_5$  в оксидном слое. Таким образом, перечисленные выше факты свидетельствуют о возможности протекания изучаемых процессов по частично каталитическому механизму, где катализатором является  $V_2O_5$ , несмотря на то, что и он сам, и продукты его взаимодействия с элементами подложки входят в состав результирующего слоя.

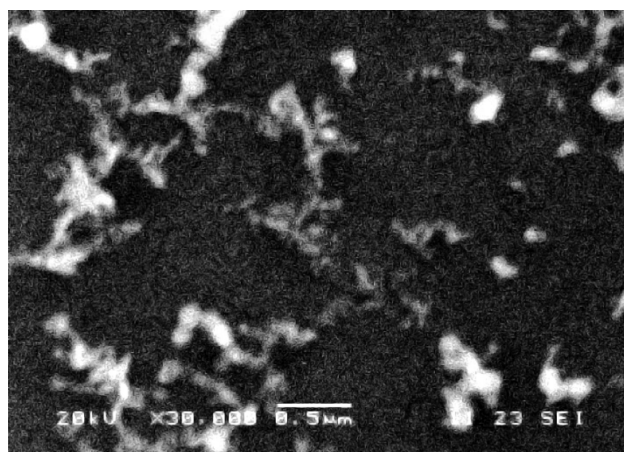
Тем не менее, на весь процесс окисления, помимо природы компонента, нанесенного на поверхность полупроводниковой подложки, оказывает большую роль ещё и характер первичного этапа окисления, а именно — стадия зародышеобразования новых фаз. Для выяснения особенностей начального этапа процессов с участием катализатора был поставлен эксперимент, моделирующий наличие активных центров зародышеобразования на поверхности полупроводникового монокристалла.

В камере модифицированной вакуумной установки (рис. 3) был проведён электровзрыв платинового проводника с нанесённым на него катализатором окисления  $InP$  — пентаоксидом ванадия.

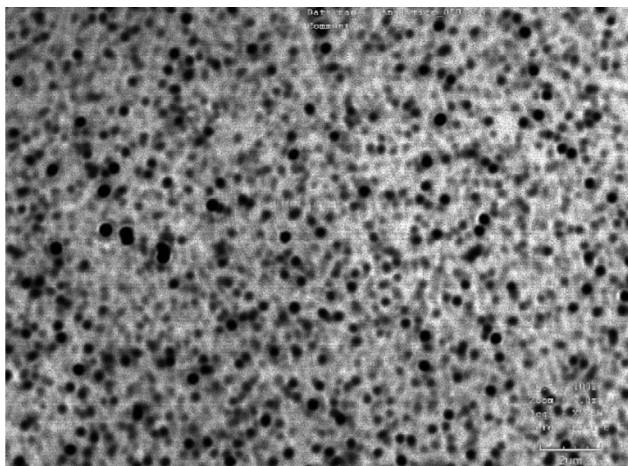
С помощью методов растровой электронной микроскопии (рис. 4) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (рис. 5) проводился



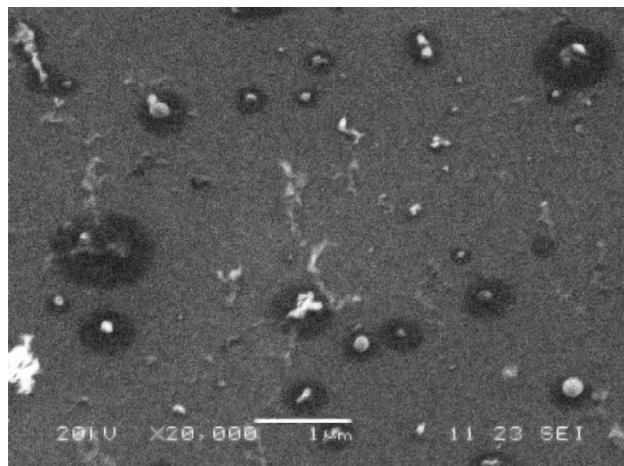
**Рис. 3.** Фотография электровзрыва платинового проводника с латеральным направлением съёмки ( $10^{-1}$  мм. рт.ст).



**Рис. 4.** Фотография образца, полученная методом растровой электронной микроскопии, после электровзрыва Pt-проволоки с нанесённым пентаоксидом ванадия в атмосфере кислорода при давлении 1 атм ( $\times 30000$ ).



**Рис. 5.** Фотография образца, полученная методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, после электровзрыва Pt-провода с нанесённым пентаоксидом ванадия в атмосфере кислорода при давлении 1 атм ( $\times 14400$ )



**Рис. 6.** Фотография образца InP с нанесённым пентаоксидом ванадия (и платиной), окисленного при  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 мин, полученная методом растровой электронной микроскопии ( $\times 20000$ )

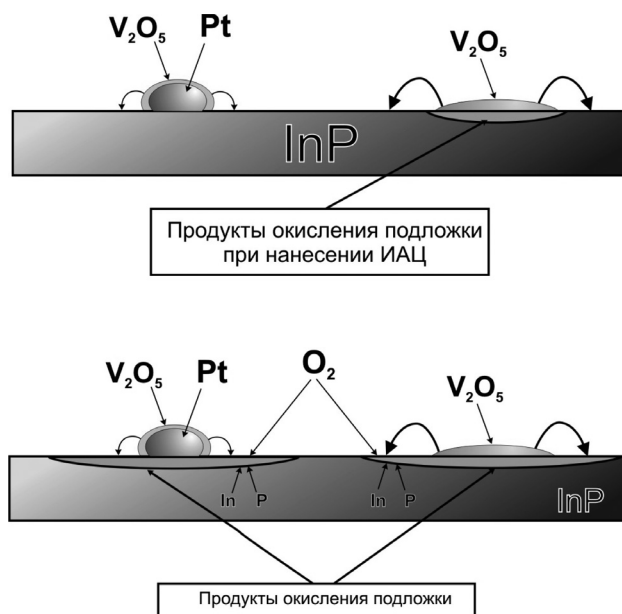
анализ образцов с нанесёнными активными центрами пентаоксида ванадия.

При окислении поверхности фосфида индия с нанесёнными островками пентаоксида ванадия наблюдается следующая картина (рис. 6). Вокруг наночастиц оксида ванадия и платины с нанесённым оксидом наблюдается ускоренный рост оксидно-фосфатной фазы. Особенно это хорошо заметно при регистрации рассеянных электронов под определённым углом к поверхности InP. В этом случае оксидная фаза становится темнее, чем поверхность монокристалла, из-за большей работы выхода электронов с поверхности.

Самые светлые области фотографии (островки нанесённого материала) видны за счёт топографического контраста, поскольку островки имеют форму, далёкую от плоской, и поэтому могут рассеивать как вторичные, так и отражённые электроны под разными углами. Тёмные образования обусловлены обогащением легким элементом поверхности подложки. Проще говоря, тёмный фон соответствует связыванию кислорода в продукты окислительно-восстановительной реакции вокруг ИАЦ (искусственные активные центры). Серый фон подложки также обусловлен излучением вторичных электронов.

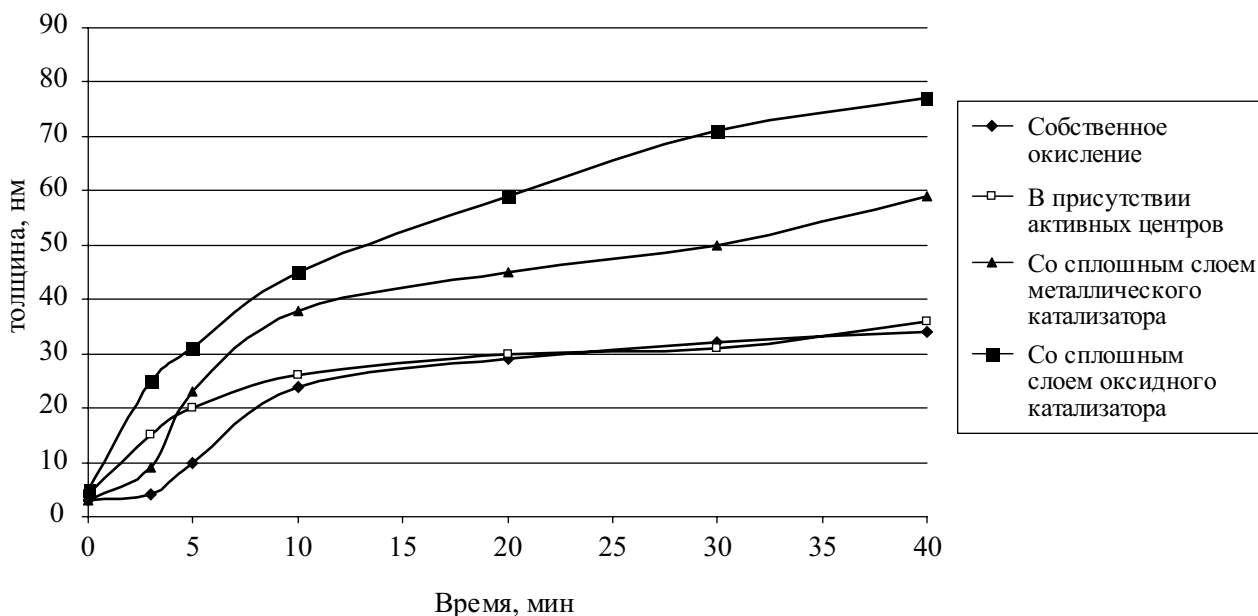
Используя всю полученную ранее информацию, можно предположить следующий механизм реакции (рис. 7), который является промежуточным между собственным окислением фосфида индия и окислением с нанесённым сплошным слоем катализатора.

После формирования ИАЦ на поверхности монокристалла присутствуют как застывшие наноклапты платины, несущие на себе катализатор, так и сам пентаоксид ванадия (дендритные агломераты на рис. 4). Помимо этого, согласно данным РФА-анализа, на поверхности уже имеются продукты частичного окисления подложки, причём в количестве, явно большем, чем естественное содержание за счёт окисления InP при комнатной температуре. Учитывая воздействие плазмы при нанесении и большую температуру наносимых частиц, оче-



**Рис. 7.** Схема реакций термического окисления поверхности фосфида индия в присутствии ИАЦ.





**Рис. 8.** Сравнение при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  кинетических кривых собственного окисления фосфида индия, окисления с нанесенными активными центрами и с нанесенными сплошными слоями металлического ванадия (15 нм) и пентаоксида ванадия (25 нм).

видно, что в месте нанесения уже успевает произойти окисление подложки. Эти центры в дальнейшем и служат центрами кристаллизации продуктов реакции и началом фронта реакции, продвигающегося в глубину подложки.

Далее при нагревании всей подложки до температуры начала термического окисления ( $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в зону реакции диффундируют компоненты подложки и окислитель. Если обратиться к рис. 8, то очевидно, что заметное отличие в кинетическом поведении реакционной системы с ИАЦ от системы без них существенно лишь в первые 10 мин термоокисления. При собственном окислении в достаточно мягких условиях получается S-образная кривая с латентным периодом вначале, что обусловлено трудностью хемосорбции окислителя на атомарно гладкой поверхности монокристалла. Аналогичная форма кинетической кривой для окисления InP с нанесенным ванадием подтверждает наличие переходного слоя на границе раздела металл/полупроводник, который затрудняет диффузию компонентов подложки в зону окисления. Ускорение термоокисления в этом случае наблюдается только после раскисления переходного слоя и нанесенного металла. Введение в систему nanoостровков катализатора снимает трудности возникновения центров реакции, и процесс начинает сразу идти с большой скоростью.

Таким образом, можно выделить несколько основных факторов влияющих на процесс термического окисления полупроводниковых гетероструктур. Во-первых, это, конечно, природа наносимого хемостимулятора, которая определяет механизм дальнейшего процесса термоокисления. Во-вторых, условия проведения реакции, способ нанесения и морфология активатора. И в-третьих, это состояние поверхности подложки, её дефектность, наличие примесей, проводимость и т.д. В совокупности, взаимодействие этих факторов и определяет картину развития процессов окисления полупроводниковых гетероструктур с нанесенными хемостимуляторами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены различные механизмы образования многокомпонентных слоев при окислении GaAs и InP с наноразмерными слоями оксидов p- и d-элементов и их композиций, где определяющим процессом являются твердофазные транзитные или каталитические взаимодействия нанесенных оксидов металлов с компонентами подложки и изучено влияние зародышеобразования на первичный этап реакции.

Выяснен характер влияния на термическое окисление гетероструктур на основе GaAs и InP таких факторов, как природа наносимого хемостимулятора, условия проведения реакции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *И.Я. Миттова, В.В. Свиридова, Е.В. Тихомирова.* / Кинетика термоокисидирования GaAs марки САГОЧ-1(111) в кислороде // Физикохимия материалов и процессов в микроэлектронике. Воронеж. Изд-во ВГУ, 1989. С. 166—170.
2. *И.Я. Миттова, Г.В. Борзакова, В.А. Терехов и др.* / Рост собственных оксидных слоев на фосфиде индия // Неорг. материалы. 1991. Т. 27, № 10. С. 2047—2051.
3. *Е.В. Томина, И.Я. Миттова, А.С. Сухочев, Б.В. Сладкопевцев.* / Термическое окисление арсенида галлия с модифицированной оксидами переходных металлов поверхностью // Физика и Химия стекла. 2008.
4. *И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик* / Каталитическое влияние оксида ванадия (V) на термическое окисление GaAs и InP // ДАН СССР. Сер. Физическая химия. — 1991. Т. 318, № 1. С. 139—143.
5. *И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик* / Химия процессов целенаправленного создания функциональных диэлектрических слоев на полупроводниках при их примесном термоокисидировании // Успехи химии. 1991. Т. 60, вып. 9. С. 1898—1919.
6. *И. Я. Миттова, А. А. Самсонов, А. Н. Лукин, С. П. Симонов* / Термическое окисление поверхности InP, модифицированной композициями оксидов NiO и PbO разного состава // Неорг. материалы. 2005. Т.41 №4. С. 391—399.
7. *Третьяков Ю.Д., Путляев В.И.* Введение в химию твердофазных материалов. Издательство МГУ. 2006. С. 400.
8. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. Пер. с франц. М.: Мир. 1976. С. 400.
9. *Миттова И.Я.* / Многоканальные реакции при хемостимулированном окислении полупроводников — транзит, сопряжение, катализ // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология. — 2000. — №2. — С. 5—12
10. *Морисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. Москва: Мир, 1980. — 488 с.

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВОДОРОДА

© 2008 г. А. М. Ховив<sup>1</sup>, А. А. Васильев<sup>2</sup>, А. В. Писляков<sup>2</sup>, А. В. Соколов<sup>2</sup>,  
А. В. Шапошник<sup>3</sup>, С. В. Рябцев<sup>1</sup>, А. А. Звягин<sup>3</sup>, И. Н. Назаренко<sup>4</sup>, В. А. Буслов<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> РНЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Россия

<sup>3</sup> Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина 1, 394087 Воронеж, Россия

<sup>4</sup> Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

<sup>5</sup> ФГУП «НИИЭТ», Ленинский пр. 119а, 394042, Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 22.04.2008 г.

**Аннотация.** Создание нового поколения газочувствительных полупроводниковых слоев с каталитическими наночастицами позволило снизить пределы обнаружения водорода примерно на порядок.

**Ключевые слова:** наночастицы, полупроводниковые наносенсоры, газочувствительность, водород

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем водородной энергетики является необходимость предотвращения возможных утечек водорода, что связано с поисками простых и надежных методов газового анализа. Для определения низких концентраций водорода обычно используют полупроводниковые сенсоры, предел обнаружения которых составляет примерно  $1 \div 10$  ppm (то есть  $10^{-6} \div 10^{-5}$  объемных долей). Например, характеристики известного водородного сенсора TGS 821 фирмы «Figaro» указываются для концентрации  $10 \div 10000$  ppm. Однако эффективный поиск утечек водорода нуждается в более чувствительных методах анализа. В настоящее время возникла потребность в создании сенсоров нового поколения, предел обнаружения которых составлял бы менее 1 ppm.

У полупроводниковых газовых сенсоров предел обнаружения может быть снижен за счет подбора оптимальных температурных режимов. Как правило, рабочая температура полупроводниковых сенсоров стационарна и составляет примерно  $300 \div 350$  °С. Увеличение рабочей температуры позволило бы повысить каталитическую активность газочувствительного слоя, снижение рабочей температуры может увеличить адсорбцию аналита. Чередование высокой и низкой температур способно в некоторые моменты времени совмес-

тить высокую каталитическую активность полупроводникового сенсора с большой величиной адсорбционного слоя аналита, и, тем самым, увеличить отклик.

Нестационарный температурный режим позволяет выявить индивидуальные особенности детектируемого газа. Эти особенности могут определяться кинетикой его адсорбции, кинетикой химического взаимодействия газа с находящимся на поверхности сенсора кислородом, а также кинетикой десорбции газа или продуктов взаимодействия его с кислородом. Таким образом, предоставляется возможность не только количественного, но и качественного определения аналита.

Важным достоинством нестационарного температурного режима является возможность увеличения стабильности, связанная с предотвращением «засыпания» сенсора. Эффект «засыпания», то есть уменьшения чувствительности, наблюдается при длительном нахождении сенсора в стационарных условиях. Термомодуляция способна «разбудить» датчик, поддерживая его чувствительность на достаточно высоком уровне.

Однако не все газочувствительные слои обладают способностью выдерживать резкие колебания температур. Например, тонкослойные датчики, полученные магнетронным распылением металла (олова, цинка, вольфрама) в вакууме или в кисло-

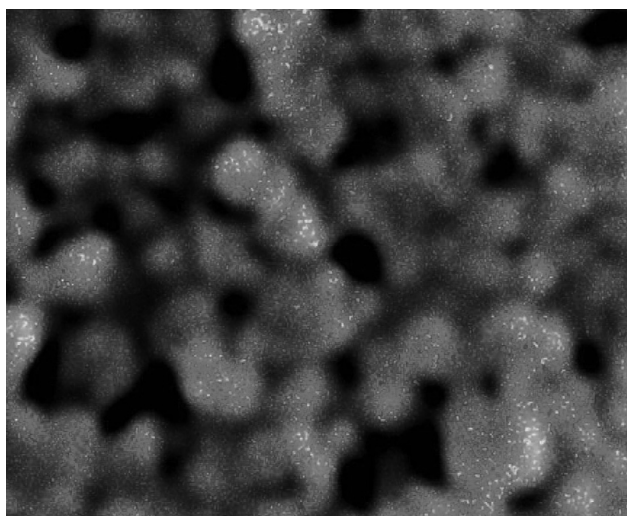
родной среде с последующим доокислением, как правило, не выдерживают нагревания свыше 350 °С, их характеристики необратимо ухудшаются вследствие воздействия температурных импульсов. В связи с этим были оптимизированы методы создания термоустойчивых газочувствительных слоев на основе золь-гельной технологии.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### *Получение газочувствительных слоев*

Для получения газочувствительных слоев исходный раствор сульфата олова (II) подвергался окислению и гидролизу в контролируемых условиях. Эти условия (концентрация, рН и температура раствора) позволяют получать образующуюся оловянную кислоту непосредственно в виде мелкодисперсного порошка. Полученный порошок осаждался в центрифуге, тщательно промывался дистиллированной водой, высушивался и прокаливался. Анализ размера частиц диоксида олова (20 нм) был проведен адсорбционным методом (ВЕТ), а также с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Для нанесения катализатора (палладия) полученный порошок диоксида олова вновь смешивался с водой. К полученной суспензии добавлялось необходимое количество раствора хлорида палладия, который затем восстанавливался формиатом натрия при температуре 60 °С. При этом частицы порошка диоксида олова служили центрами зародышеобразования кластеров палладия. Анализ электронных микрофотографий показал, что клас-



**Рис. 1.** Фотография газочувствительного слоя  $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ , сделанная на электронном микроскопе. На фоне более крупных агрегатов  $\text{SnO}_2$  (20—40 нм) видны частицы палладия (2—5 нм).

теры палладия равномерно покрывают частицы диоксида олова, их размер равен приблизительно 2—5 нм (рис. 1).

Порошок диоксида олова, покрытый палладиевым катализатором, промывался несколько раз дистиллированной водой до исчезновения следов хлорид-анионов, фильтровался и сушился. Из порошка приготавливалась толсто пленочная паста (для этого порошок перетирался в агатовой ступке с раствором этилцеллюлозы в терпинеоле). Паста наносилась на диэлектрическую подложку с платиновыми электродами, сушилась при 150 °С и отжигалась при температуре около 720 °С [1].

### *Методика измерений*

Эксперименты проводились в проточном режиме с помощью специально разработанной установки, соединенной с компьютером. Установка включала выполненную из политетрафторэтилена газовую камеру с сенсором, систему забора воздуха, а также электронные блоки, управляющие температурой сенсора и регистрирующие его электрическое сопротивление. Программное обеспечение позволяло выводить на монитор в режиме *on line* значения электрического сопротивления сенсора, записывать эти значения в виде файлов и обрабатывать.

Температурный режим (рис. 2) представлял собой периодически повторяющиеся «ступеньки», в которых резкий нагрев до 450 °С (3 секунды) чередовался с резким охлаждением до 100 °С (12 секунд). Для задания температурного режима и регистрации полученных данных использовалась специальная компьютерная программа. Некоторое время (2—4 минуты) требовалось для установления стабильных результатов.

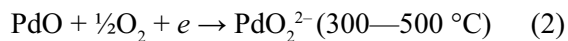
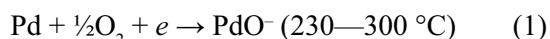
Реальное изменение температуры заметно отличалось от планируемого. Это связано в первую очередь с тем, что нагревательный элемент (который также выполняет функции термометра) и газочувствительный слой сенсора находятся по разные стороны диэлектрической подложки. Для измерения температуры газочувствительного слоя (рис. 2) использовался программно-аппаратный комплекс, состоящий из инфракрасной камеры ThermoCAM SC3000 (фирма FLIR systems, США) и программного обеспечения ThermoCAM Researcher (фирма FLIR systems, США).

Был определен характер изменения электропроводности сенсоров  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-Pd}$  и  $\text{SnO}_2\text{-Pd-Pt}$  в атмосфере водорода различных концентраций в режиме «ступенька» (на рис. 3 показан на примере

SnO<sub>2</sub>-Pd-Pt). Отклик определялся как относительная разность электропроводности в заданном моменте времени от начала цикла (при минимальной температуре сенсора).

Как показано на рис. 4, добавление палладия (3 % по массе) и особенно смеси палладия (3 %) и платины (1 %) приводит к снижению предела обнаружения водорода до 0.1 ppm.

Это связано с каталитическим воздействием палладия, который при высоких температурах окисляется:



Процессы окисления палладия (1, 2) катализируются платиной. Полученные оксиды палладия

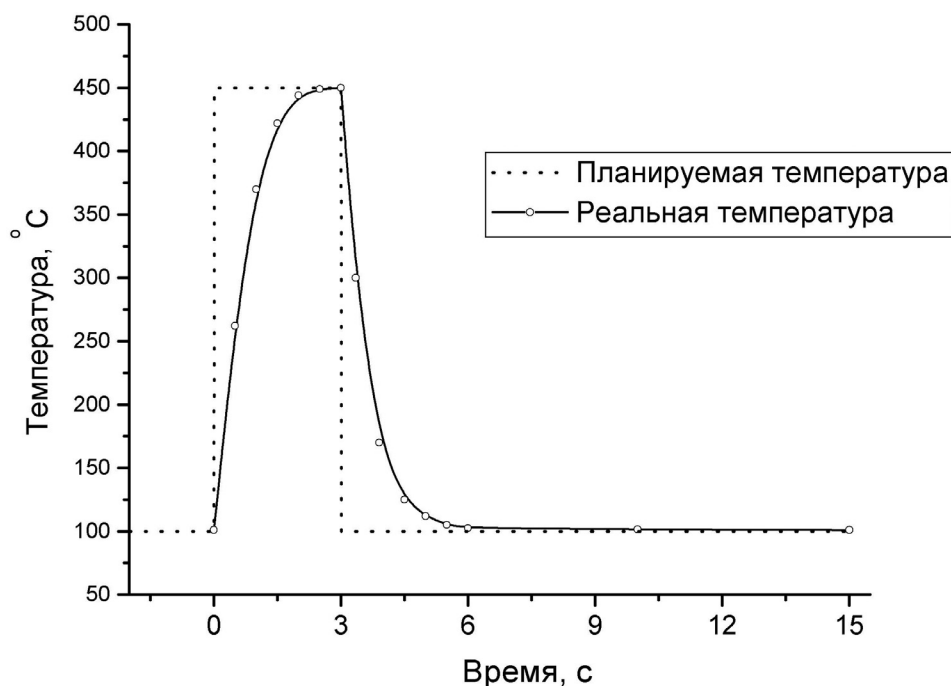


Рис. 2. Температурный режим полупроводниковых сенсоров.

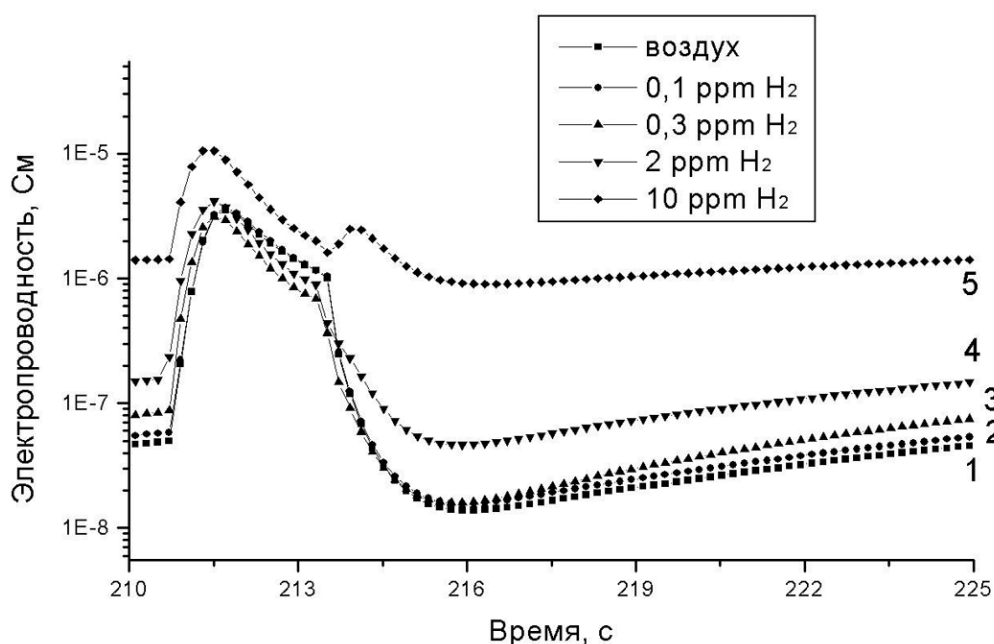


Рис. 3. Зависимость электропроводности сенсора SnO<sub>2</sub>-Pd-Pt от времени в течение 1 цикла температурной развертки при различных концентрациях водорода.

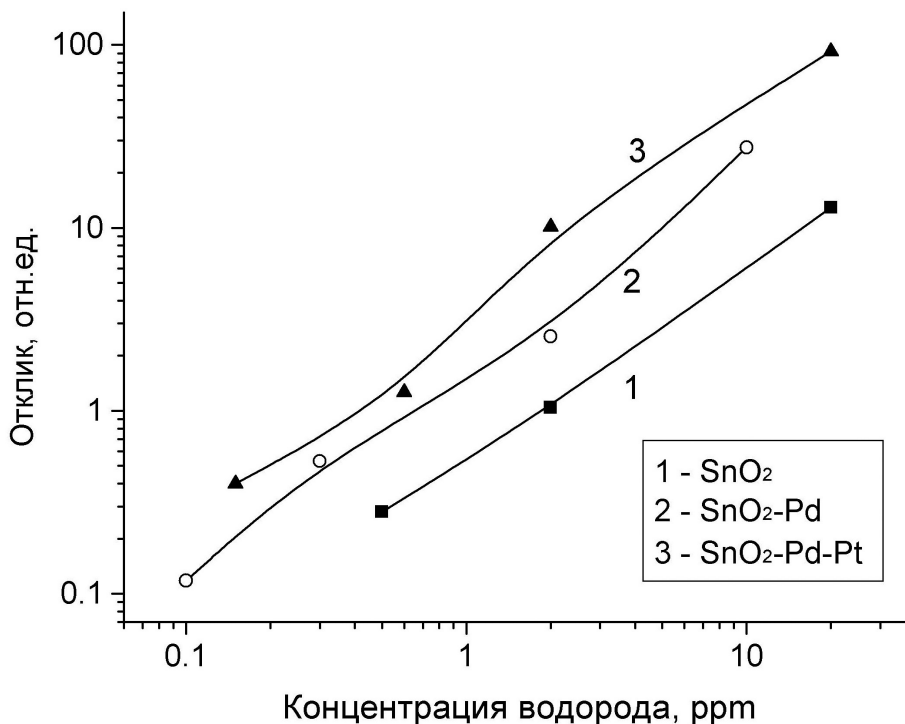
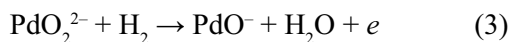


Рис. 4. Зависимость отклика сенсоров от концентрации водорода.

являются эффективными катализаторами окисления водорода:



Процесс (2) невозможен при температурах ниже 250 °С, поэтому необходимо резкое нагревание. В то же время температуры свыше 400 °С, оптимальные для реализации процесса (2), малоэффективны для детектирования водорода ввиду его незначительной сорбции. Таким образом, резкое охлаждение газочувствительного слоя создает возможность каталитического воздействия оксида палладия на сорбированный водород [2].

### ВЫВОДЫ

Было показано, что введение наномерных частиц благородных металлов существенно повышает чувствительность полупроводниковых сенсоров. Наиболее эффективным газочувствительным материалом для определения малых концентраций водорода является SnO<sub>2</sub>-Pd-Pt.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстродействие полупроводниковых металлоксидных толстопленочных сенсоров и их чувствительность к различным газам в воздушной газовой среде / В.В. Мильшев, А.В. Писляков // Сенсор. 2001. №1. С. 2—15.
2. The mechanism of the formation of selective response of semiconductor gas sensor in mixture of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CO with air / N.N. Samotaev, A.A. Vasiliev, B.I. Podlepetsky, A.V. Sokolov, A.V. Pislakov // Sensors and Actuators. 2007. B127. P. 242—247.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ $H_2O$ В НИЗКОПОРИСТЫХ МОНОЛИТАХ МЕТОДОМ ШИРОКОПОЛОСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2008 г. И. А. Чернов, А. Д. Червонный, Г. Ф. Новиков, Н. А. Червонная

*Институт проблем химической физики РАН, пр. Академика Семенова 1, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию: 28.04.2008 г.

**Аннотация.** Изучено влияние  $H_2O$  на диэлектрические свойства ряда синтетических низкопористых монолитов в области температур  $T = -100 \div +150$  °С. На основании анализа зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(T, f)$  от частоты приложенного электрического поля  $f = 10^{-2} \div 10^5$  Гц и температуры установлено протекание реакций гидратации в поровом объеме. Установлен вид зависимости радиуса пор образца от температуры, при которой наблюдается максимум  $\varepsilon'$ . Показано, что метод широкополосной диэлектрической спектроскопии может быть эффективным при исследованиях свойств порового объема низкопористых тел.

**Ключевые слова:** сорбция-десорбция, низкопористые тела, метод широкополосной диэлектрической спектроскопии

### ВВЕДЕНИЕ

Диэлектроскопия в последнее десятилетие в силу сравнительной простоты и оперативности стала привлекать все большее число исследователей не только при изучении электро-физических свойств готовых материалов, но и при изучении трансформационных переходов, через которые проходят различные системы при формировании конечного продукта. Однако, наибольшее количество работ в данной области посвящено изучению гомогенных систем, в частности, модельных полимерных смесей [1—3]. В то же время для изучения гетерогенных систем, систем с фазовым разделением, композитов и подобных им диэлектроскопия стала активно применяться лишь в последние годы [4]. Поэтому многие вопросы формирования и модификации, например, широкого класса объектов — дисперсных сред (ДС), как искусственных, так и природных — пока еще остаются мало изученными [5]. Хотя можно ожидать, например, что измерения диэлектрических характеристик твердых пористых тел могут быть интересны с точки зрения геофизических и гидрологических исследований, в том числе, для оценки влажности [6—9].

В данной работе широкополосная диэлектрическая спектроскопия применена для исследования процессов физической сорбции-десорбции  $H_2O$  в

поровом объеме керамик, изготовленных из синтетического кальциевого алюмосиликата (СКАС). Предполагается, что такие керамики могут быть использованы в качестве матриц-иммобилизаторов опасных отходов (в том числе и радиоактивных).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались образцы монолитов СКАС, представляющие собой полиминеральную стекло-керамику, отвержденную гелем гидросиликата кальция в различных условиях [10—12], в зависимости от которых монолиты различались по своей общей пористости и характерному размеру пор (см. табл. 1). В [4] СКАС-керамики характеризуются бимодальным распределением размера пор. С одной стороны — это внутривчастичные микропоры с радиусом  $r = 7\text{—}8$  Å, имеющиеся во всех ее разновидностях, с другой стороны — в каждом из образцов установлено наличие мезопор с различающимся в 2—4 раза радиусом.

Образцы готовились либо в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной 5 мм, либо в виде параллелепипедов толщиной 2—5 мм и площадью поверхности 150—400 мм<sup>2</sup>. Их обработка осуществлялась деминерализованной водой в течение 24 часов с последующей 12-часовой сушкой при комнатной температуре. Воду, используемую в

Таблица 1

Общая пористость и характерный размер микро- и мезопор образцов [13]

Образец	Пористость, %	Радиус микропор, Å	Радиус мезопор, Å
СКАС-1	9.1	7—8	17, 40, 100
СКАС-2	5.0	7—8	100
СКАС-3	3.0	7—8	17, 100

экспериментах, очищали на установке Milli Q Water Standard System (Millipore, France) до электропроводности не ниже  $1.82 \cdot 10^7$  ом·см (электрическая проводимость —  $5.5 \cdot 10^{-8}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>).

Ключевым параметром в диэлектрических измерениях является диэлектрический спектр  $\varepsilon^*(f, T, t)$  ( $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$  — комплексная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon'$  — действительная часть,  $\varepsilon''$  — мнимая часть,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $f$  — частота электрического поля,  $T$  — температура,  $t$  — время реакции) в широком диапазоне частот (см., например, [14—16]). В данной работе измерения проводили широкополосным диэлектрическим спектрометром «Broadband Dielectric Spectrometer — concept eight» фирмы «Novocontrol» в частотном диапазоне  $10^{-2}$ – $10^5$  Гц и в диапазоне температур от  $-100$  до  $+150$  °С. Точность температурной стабилизации  $\pm 0.15^\circ$ , скорость нагрева и охлаждения не превышала  $1.0$  °С/мин. Анализ экспериментальных данных проводился с использованием пакета программ WinFIT 2.90 (1996) фирмы «Novocontrol GmbH» [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Присутствие H<sub>2</sub>O в поровом объеме керамики СКАС-1 демонстрируется зависимостью  $\varepsilon'(f, T)$ , показанной на рис. 1. При  $T \approx 100$  °С наблюдается выраженный максимум. Положение этого максимума не зависит от частоты. Максимум исчезает после прогрева. Повторная обработка СКАС-1 в деминерализованной воде приводит к его восстановлению при более низкой температуре ( $T \approx 85$  °С), а прогрев — к исчезновению. При этом вновь наблюдается появление его в том же самом диапазоне частот и исчезновение в процессе прогрева.

Наблюдаемое обратимое влияние воды на диэлектрическую проницаемость естественно отнести к процессам физической сорбции-десорбции в поровом объеме монолита. Это предположение не противоречит результатам изучения диэлектрических свойств различных H<sub>2</sub>O-содержащих веществ в [18], где показано, что «связанная» (например,

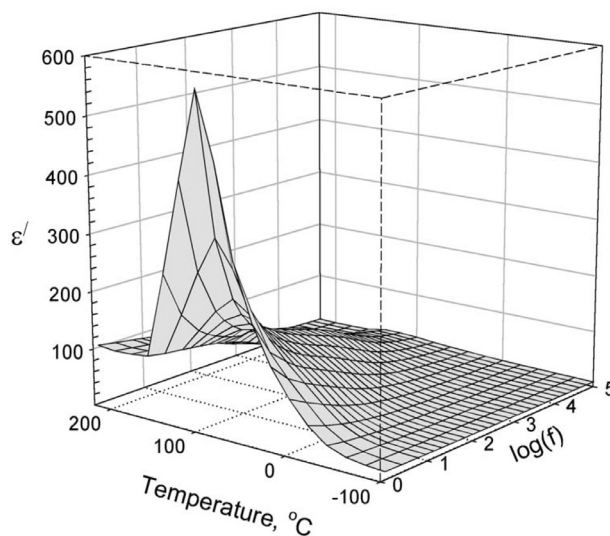


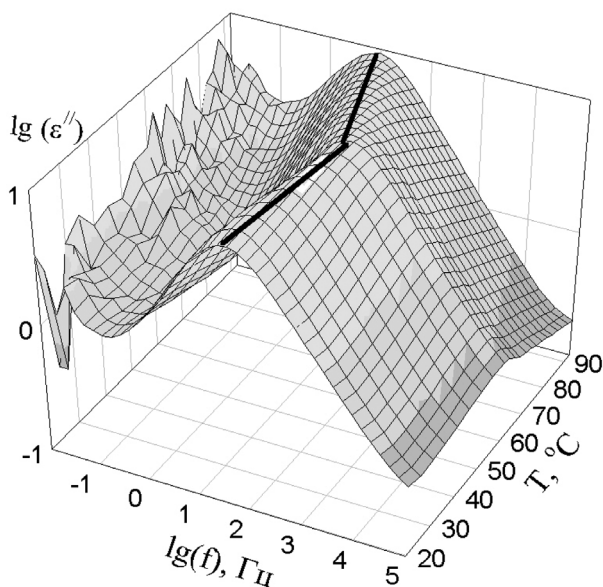
Рис. 1. Зависимость  $\varepsilon'$  от температуры и частоты для СКАС-1.

кристаллогидратная) вода проявляется в более высокочастотном ( $>500$  кГц) диапазоне. Предположение согласуется также с результатами [10, 11], что СКАС-1 — это керамика, которая лишь в начальные сроки выдержки отверждается за счет образования тоберморитоподобного геля гидросиликата кальция при необходимом количестве воды для ее взаимодействия с  $\beta$ -двухкальциевым силикатом ( $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). В последующие сроки заполнения порового объема осуществляется кристаллами полиморфных модификаций карбоната кальция (арагонита и кальцита) путем внутривидовой атмосферной карбонизации вышеупомянутого гидросиликата кальция. Отсюда следует, что основная часть воды в поровом объеме является физически адсорбированной. Кроме того, сделанное предположение согласуется также с результатами ИК-спектроскопических и дериватографических измерений [19].

Что касается снижения температуры максимума на кривой зависимости  $\varepsilon'$  после выдержки в деминерализованной воде, то это явление, вероятно, связано с трансформацией структуры порового объема. В [13], например, было установлено, что после 28-суточной выдержки в деминерализованной воде при  $90$  °С доля  $17\text{Å}$ -мезопор в СКАС-1 сильно падает, а  $40\text{Å}$ -мезопоры уменьшаются в размере. Их радиус становится равным  $32\text{Å}$ .

Более сложные зависимости наблюдались для СКАС-2. Возможно, это связано с тем, что эту керамику получали, используя качественно другие технологические приемы [12]. Начальное отвержде-





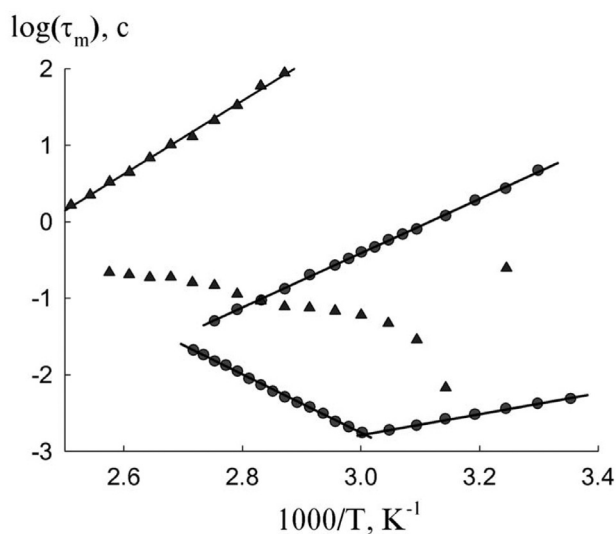
**Рис. 2.** Зависимости  $\epsilon''(f, T)$  от температуры и частоты для СКАС-2.

дение воздушно сухого СКАС проведено холодным прессованием. А дальнейший набор прочности проходил при всасывании воды в поровое пространство за счет капиллярных сил. В этих условиях внутрипоровое образование гидросиликата кальция проходило при неполном реагировании  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , а сам гидросиликат кальция недонасыщен по содержанию воды. Согласно данным [20], связующий гель гидросиликата кальция в такого рода условиях в одной своей структурной единице содержит  $(0.68\text{—}1.21)\text{H}_2\text{O}$ , тогда как в различных гидравлических вяжущих (цементях) наблюдается образование гелей, содержащих в несколько раз большее количество  $\text{H}_2\text{O}$  [18].

Процесс гидратации в монолитах продолжительный, он может быть активирован при возникновении таких стимулирующих факторов, как, например, тепловое воздействие. Это явление нами и наблюдалось при анализе зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от  $f$  и  $T$ . На кривой зависимости  $\epsilon''(T, f)$ , показанной на рис. 2, наблюдается максимум в районе 50 Гц, смещающийся в сторону высоких частот до температур порядка 60 °С. Дальнейший прогрев приводит к изменению направления смещения в сторону низких частот. Такой характер изменения наблюдаемого параметра связан с ростом «вязкости» системы. Среди возможных процессов, протекающих при тепловом воздействии и наличии воды в поровом объеме, могут быть следующие: (а) ре-

акция образования дополнительного количества геля гидросиликата, но уже при более высокой температуре и, следовательно, с отличающимися структурными характеристиками; (б) процесс водонасыщения ранее сформированного геля; (в) полимеризация силикатных цепей геля гидросиликата, о протекании которой уже упоминалось в [19] при интерпретации ИК-спектров СКАС-1.

Процессы последовательного нагрева/охлаждения СКАС-1 в интервале 20—90 °С и наблюдение за положением максимума  $\epsilon''$ , показало воспроизводимое его смещение по частоте, что указывает на релаксационный характер наблюдаемого явления. Это позволило рассчитать спектры времен диэлектрической релаксации  $G(\tau)$  при разных температурах. На рис. 3 представлены зависимости времен релаксации  $\tau_m$  в максимумах спектров  $G(\tau)$  от температуры, в процессах первичного и вторичного (после выдержки в деминерализованной воде) нагрева/охлаждения. Видно, что в первичном нагреве до температуры 60 °С наблюдается релаксационный процесс, описываемый уравнением Аррениуса с энергией активации  $E_a = 0.2$  эВ. Дальнейшее повышение температуры приводит к росту времен релаксации. При последующем охлаждении от 90 °С до 20 °С наблюдаются релаксационные процессы с  $\tau_m(T)$ , подчиняющиеся Аррениусовской зависимости с  $E_a = 0.72$  эВ. Обработка деминерализованной водой привела к росту  $\tau_m$  с ростом  $T$  до 150 °С (кривые ( $\blacktriangle$ ) на рис. 3), при  $T > 40$  °С. Такое поведение  $\tau_m(T)$ , вероятнее всего, обусловлено протеканием реакций гидратации. Последующее



**Рис. 3.** Зависимость времен релаксации  $\tau_m$  от температуры для СКАС-1 до ( $\bullet$ ) и после ( $\blacktriangle$ ) обработки водой.

охлаждение, как и повторный прогрев образцов, вновь позволило наблюдать картину, характерную для релаксационных процессов, описываемую уравнением Аррениуса с  $E_a = 1.09$  эВ. Дополнительная обработка деминерализованной водой в дальнейшем показала отсутствие изменений в спектрах  $G(\tau)$  в данном температурном диапазоне. Времена  $\tau_m(T)$ , наблюдаемые в процессе прогрева до 90 °С, полностью совпали с  $\tau_m(T)$  охлаждения. Это свидетельствует о прекращении химических превращений в данном диапазоне температур.

Близкие к SKAC-1 результаты были получены для образца SKAC-3, который как следует из данных табл. 1, имеет более низкое значение общей пористости и отличающийся размер мезопор. Эти параметры были получены после обработки образца SKAC-3 в выщелачивающем растворе (демине- рализованной воде) в течение 28-суток при 90 °С [13].

Дегидратация в низкопористых материалах — это многофакторный процесс, в котором, как правило, сложно получить данные, зависящие от одного параметра, тем более в условиях протекания побочных реакций. Однако в поисках закономерностей в рассматриваемом случае можно отталкиваться от результатов изучения поведения цеолитов [22, 23], многие из которых являются примерами материалов с совершенной структурой и порами, как правило, однородными по своим размерам. В частности, оказалось, что проявление эндотермических эффектов на термограммах зависит от размера пор цеолитов. При большем их размере эти эффекты проявляются в низкотемпературной области в виде широких пиков. Переход к цеолитам с меньшим размером пор приводит к более узким пикам, наблюдающимся уже в высокотемпературной области. Поэтому естественно было ожидать, что условия десорбции (дегидратации) в них зависят от размера пор.

Если предположить аналогию между цеолитами и изучаемыми образцами SKAC, то можно найти взаимосвязь между радиусом пор SKAC и температурой максимума,  $T_{\text{макс}}$ , действительной части проницаемости, опираясь на результаты табл. 1. Оказалось, что полученные значения  $T_{\text{макс}}$  и значения радиусов пор удовлетворительно с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.996$  укладываются на экспоненциальную кривую

$$r(T_{\text{макс}}) = r_1 \exp\{-T_{\text{макс}}/T_0\} + r_2$$

с параметрами:  $r_1 = 1194 \pm 371$ ,  $T_0 = 19.8 \pm 2,6$ ,  $r_2 = 5.1 \pm 4.3$ .

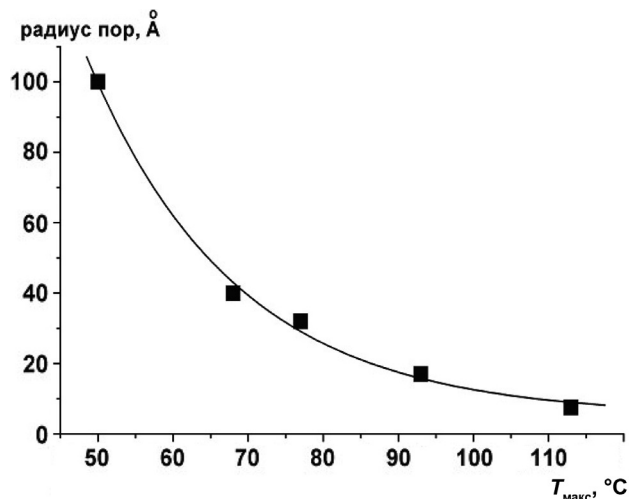


Рис. 4. Зависимость размера пор от температуры максимума  $\epsilon'$ .

Таким образом, наблюдение за процессами физической сорбции/десорбции H<sub>2</sub>O в исследуемых образцах указывает на возможность установить наличие химических реакций в поровом объеме и, таким образом, использовать диэлектрический метод для экспрессного анализа порового объема.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (Программа РАН «Органические и гибридные наноструктурные материалы для фотоники»).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johari G.P. Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Ed. by Ellis B. London: Blackie and Sons, 1993.
2. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.Н. и др. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42 № 7. С. 1228.
3. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В. и др. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42 № 8. С. 1288.
4. Чернов И.А., Новиков Г.Ф., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Диэлектрическая спектроскопия in situ. Термическая полимеризация акрилатов кобальта (II) и никеля (II) Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 428-437.
5. Филиппова Т.Г. Диэлектрические свойства увлажненных природных и искусственных дисперсных сред при криогенных температурах. Автореф. дисс. канд. наук, Москва, 2003.
6. Dirksen C., Dasberg S. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1993. V. 57. P. 660.
7. Kraszewski A.W. in: Kraszewski A.W. (Ed.), Microwave Aquametry Electromagnetic Wave Interaction with Water-Containing Materials, IEEE, Piscataway, NJ, 1996.
8. Hilfer R. // Phys. Rev. Ser. B. 1991. V. 44. № 1. P. 60.
9. Robinson D.A., Friedman S.P. // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 305. P. 261.
10. Червоный А.Д., Червоная Н.А. Синтез иммобилизирующей гидрокерамики методом сверхadiaбаты-

ческого горения. XIV Российское совещание по экспериментальной минералогии, 2—4 октября 2001 г, Черноголовка. Тезисы докладов. 2001. С. 311.

11. Червонный А.Д., Червонная Н.А. Формирование высокопрочного композита внутриволокнистой карбонизацией гидросиликата кальция, VIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов, Санкт-Петербург, 19—21 ноября 2002. С. 240.

12. Червонный А.Д., Червонная Н.А. Там же, Сверхадиабатическое горение и холодное прессование – главные стадии синтеза кальциевой алюмосиликатной керамики. С. 219.

13. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 2. С. 176.

14. Jonscher A.K. // Dielectric relaxation in solid. London: Chelsea Dielectric Press, 1996.

15. Mijovik // J. Dielectrics Newsletter. 1995. № 3. P. 5.

16. Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р. и др. Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 92.

17. WinFit 2.9. Owner's Manual. Germany: Novocontrol GmbH, 2000.

18. Robinson D.A., Friedman S.P. // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. B2. P. 2076.

19. Червонный А.Д., Червонная Н.А., Чуканов Н.В. // Неорган. Материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 469.

20. Li S., Roy D.M. // J. Mater. Res. 1988. V. 3. № 2. С. 380.

21. Richardson I.G. // Cement Concr. Res. 2008. V. 38. P. 137.

22. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 781.

23. Цицивили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985. С. 224.

## ВОДА И ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ. СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2008 г. О. Б. Яценко, А. В. Зубанова

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

Поступила в редакцию: 2.05.2008 г.

**Аннотация.** Показаны особенности воды и водных систем, используемые при направленном синтезе материалов с заданными свойствами. Вода выполняет одновременно роль исходной среды, «строительного материала» и «инструмента» в этом синтезе. Обсуждаются условия направленной кристаллизации и плавления льда, как основы для управления физико-химическими превращениями компонентов в водных системах. Рассматриваются новые методы исследования и использования водных систем — метод «плавающего реактора» и метод, основанный на использовании эффектов Пельтье и Зеебека.

**Ключевые слова:** вода, водные системы, лед, кристаллизация, плавление

### ВВЕДЕНИЕ

Тетраэдрическая модель молекулы воды [1] основана на представлениях об  $sp^3$ -гибридизации электронных орбиталей валентных электронов атома кислорода, взаимодействующего с двумя атомами водорода. В результате этого взаимодействия образуется тетраэдр, в центре которого находится атом кислорода, 2 вершины заняты атомами водорода, связанными с атомом кислорода прочными, направленными ионно-ковалентными связями, а две другие вершины в изолированной молекуле воды атомами не заняты, к ним направлена электронная плотность неподеленных валентных электронов атома кислорода. Высокая электроотрицательность кислорода приводит к тому, что обобществленные по ковалентному механизму валентные электроны кислорода и водорода в значительной степени смещают свою плотность в сторону кислорода, внося существенную долю ионности в эти связи. В результате своего уникального строения атомы водорода, потеряв значительную долю своей электронной плотности, «протонируются» и превращаются в исключительно реакционноспособные реагенты. Они, будучи связаны с «собственным» атомом кислорода прочными, направленными ионно-ковалентными связями, стремятся насытить свою реакционную способность, обусловленную высокой плотностью нескомпенсированного положительного заряда, в первую очередь, за счет взаимодействия с избыточной электронной плот-

ностью неподеленных валентных электронов атомов кислорода соседних молекул воды. Таким образом, каждая молекула воды получает потенциальную возможность образовать 4 водородные связи: две за счет собственных «протонизированных» атомов водорода — протонов, две за счет собственных, неподеленных внутри молекулы валентных электронов атома кислорода, с двумя протонами соседних молекул. Эти четыре возможных центра образования водородных связей — ЦОВС — по классификации [2], 2 донорных — (отдающих протоны) и 2 акцепторных — (получающих протоны) и определяют в значительной степени реакционную способность молекулы воды в её взаимодействиях с другими молекулами. Этот механизм обобществления протонов (перераспределения протонной плотности) — [3], неразрывно связан с перераспределением электронной плотности валентных электронов внутри молекулы воды, инициируется им и, в свою очередь, влияет на него. Такое взаимное влияние зарядов находит своё отражение, во-первых, в сложной картине распределения электрических моментов (диполей) внутри молекулы воды. Пытаясь сконструировать суммарный электрический момент этой молекулы разные авторы [1,3] рассматривают различные позиции центров тяжести электрических зарядов внутри неё, разные расстояния и углы между ними и разные направления отдельных векторов (диполей), соединяющих эти заряды. Не обсуждая каж-

дую конкретную электрическую модель, можно лишь отметить, что даже не учитывая сложные внутримолекулярные движения атомов и центров тяжести электрических зарядов, нельзя представлять молекулу воды как некий элементарный диполь, как это делается очень часто, например, при описании процессов формирования различных гидратных и других ассоциированных структур в различных водных системах. Современные представления о воде основываются, в первую очередь, на моделях, описывающих сложную трёхмерную, динамическую сетку водородных связей, охватывающую значительные объёмы системы и постоянно трансформирующуюся под действием теплового движения частиц и их химического взаимодействия. Эти трансформации осуществляются в конечном счете путем постоянного перераспределения неразрывно взаимно связанных между собой внутримолекулярной электронной и межмолекулярной протонной плотностей. Они носят сложный, коллективный, самоорганизующий характер [3]. Распределение электронной плотности внутри молекулы происходит в строго определенных направлениях, задающих несимметричную конструкцию тетраэдра. В результате химическая активность каждого такого тетраэдра, то есть способность образовывать межмолекулярную водородную связь, либо взаимодействовать по «электрическому» механизму, например, «ион-дипольному» или «диполь-дипольному», строго зависит от его взаимной ориентации, в первую очередь, с такими же тетраэдрами самой воды. Различаются два важнейших, принципиально разных варианта взаимодействий водных тетраэдров между собой, которые определяют, в первую очередь, структуру самой воды, размеры и форму ассоциатов, агрегатов (кластеров) из её собственных молекул.

Первый задается таким взаимодействием тетраэдров, при котором происходит «размножение» потенциальных ЦОВС [2] — определяет гидрофильность системы. Второй определяет гидрофобность — стремление к взаимному замыканию ЦОВС, их взаимному насыщению. В первом случае в воде формируются разветвляющиеся фрагменты трехмерной сетки связей, во втором — замкнутые, циклические структуры. Динамическое равновесие между ними определяется энергией теплового движения —  $kT$ , рост которой способствует разрушению циклов (разрыву связей), и характером химического взаимодействия между молекулами (ионами) как самой воды, так и растворенных в ней веществ (образование связей). Таким образом, и

сам характер взаимодействия молекул воды и растворенных в ней веществ — способность к растворению, гидратации, рН среды и так далее — определяются распределением протонов по сетке водородных связей. Кооперативный (коллективный) характер водородных связей определяется взаимной зависимостью внутри- и межмолекулярного характера распределения электронной и протонной плотностей. Две молекулы воды, образовавшие водородную связь, то есть ориентированные друг к другу определенным образом и зафиксировавшие эту ориентацию на какое-то время, уже представляют собой «критический зародыш» для формирования более крупного агрегата за счет присоединения других молекул, так как инициируют новые ЦОВС (см. выше) и транслируют эту возможность путём формирования и развития новых связей. Подобная инициация может быть эффективна и для участия во взаимодействии частиц других веществ, входящих в данную водную систему. Склонность к ассоциации, агрегатированию развивается по мере снижения температуры и при определенных условиях «гомогенные флуктуации», зародыши докритического размера [4] начинают гетерогенизироваться, обособляясь от исходной среды поверхностями раздела, что ведет в итоге к процессам кристаллизации. При этом резко меняется характер взаимодействия всех частиц, входящих в систему. Молекулы воды упрочняют, упорядочивают трехмерную сетку водородных связей, характерную для жидкой фазы, трансформируя её в кристаллическую решетку — лед. Её особенность состоит в том, что лёд не образует практически твердых растворов замещения, то есть замещения отдельных молекул воды в узлах кристаллической решетки молекулами (атомами, ионами) других веществ. Однако, даже совершенные монокристаллы льда могут активно захватывать примесь в пустоты решетки, и тем более эффективен этот захват в его поликристаллах. В [5] показано, как реализация этих двух факторов формирует сложную, периодическую структуру слитков льда, закристаллизованного из водных растворов различных веществ. Для «расшифровки» этой структуры и использования полученных результатов мы разработали способ фракционного плавления таких слитков льда [6].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Водный раствор исследуемого вещества заданного объема и концентрации охлаждается до температуры, гарантирующей превращение всей воды в растворе в лёд. Сформировавшийся слиток затем

выдерживают при температуре окружающей среды  $\sim 300\text{K}$  и по мере образования расплава его отбирают определенными порциями (фракциями), фиксируя при этом объём фракции и время её образования. После установления во всех фракциях расплава комнатной температуры в каждой из них определяют концентрацию растворенного в воде вещества. Для этого используют различные аналитические методы — рефрактометрии, потенциометрии и другие. По полученным данным строятся графики зависимости объёма образовавшегося расплава от времени нахождения слитка при комнатной температуре, и концентрации растворенного вещества во фракции от объёма образовавшегося расплава для исходных водных растворов разной концентрации. Характер кривых на этих графиках позволяет определить тип фазовой диаграммы соответствующей бинарной водной системы и условия разделения и выделения компонентов из раствора. По полученным данным можно также установить условия выращивания кристаллов этих компонентов с заданными свойствами [6]. Более того, методика фракционного плавления может быть использована для выращивания кристаллов растворенного в воде вещества непосредственно в процессе плавления слитка льда. Для этого исходный раствор, например, соли, фазовая диаграмма бинарной системы которой («соль-вода») носит эвтектический характер, должен отвечать определенному составу из заэвтектической области этой системы. То есть его концентрация в исходном растворе должна превышать эвтектическую. Такой раствор охлаждается до температуры ниже эвтектической, а затем сформированный слиток подвергается фракционному плавлению по методике, описанной выше. В процессе отбора фракций расплава оставшаяся еще не расплавленной часть слитка обогащается солью, так как отбираемые фракции расплава в начале плавления имеют концентрацию соли близкую к ее эвтектическому значению, то есть ниже исходной, заэвтектической концентрации. При определенном режиме формирования и отбора фракций расплава кристаллы соли начинают расти внутри еще не расплавленного слитка. При этом сам слиток выполняет одновременно роли «контейнера», «термостата» и исходного материала для роста кристаллов. В то же время внутреннее устройство слитка льда определяет условия роста кристаллов соли, их форму, состав, структуру. Причем, сам процесс плавления слитка неразрывно связан с процессом кристаллизации внутри него. Для того, чтобы осознанно

управлять описанными выше процессами кристаллизации и плавления и использовать их для синтеза материалов с заданными свойствами, необходимо, в первую очередь, контролировать и целенаправленно задавать температурно-временные параметры этих процессов: скорость охлаждения, нагрева, а также соответствующие изменения характера распределения концентрации компонентов в системе. С этой целью мы разработали комплекс методов, основанных на использовании эффектов Пельтье и Зеебека, а также метод «плавающего реактора» — метод физико-химических превращений в условиях гидростатирования.

Традиционные способы охлаждения основываются чаще всего на использовании фреоновой техники. При этом охлаждается определенный объем, в который помещается исходный раствор. Отвод тепла от него осуществляется с поверхностей, ограничивающих этот раствор. С этих поверхностей начинается кристаллизация льда, а растворенные в воде вещества вытесняются им в центр объема раствора. Такой характер кристаллизации льда в растворе снижает эффективность разделения компонентов и затрудняет контроль процессов, протекающих в системе. Мы разработали метод контролируемого охлаждения растворов с использованием хладопроводов, вводимых в заданную область объема раствора. Поток тепла через хладопровод задается и контролируется полупроводниковыми термоэлектрическими модулями, работающими с использованием эффектов Пельтье и Зеебека [7].

Принципиальным отличием этого способа является то, что кристаллизация льда в растворе начинается не с его поверхности, а с некоторого заданного объема, который определяется формой, размерами, материалом хладопровода. Интенсивность кристаллизации, структура льда при этом зависят от величины рабочего тока, протекающего через термоэлектрические модули. Изменяя направление тока, можно изменить направление потока тепла между модулями и раствором и тем самым в едином технологическом цикле комбинировать направленные процессы кристаллизации и плавления. Более того, так как термоэлектрические модули работают на эффектах Пельтье и Зеебека, хладопровод (теплопровод), соединяющий их с раствором (реакционным объемом), выполняет одновременно функции рабочего органа, передающего тепло, и датчика температуры. При фазовых превращениях, которые контролируются потоками тепла через хладопровод, например, при кристал-

лизации и плавлении льда (или иных компонентов раствора), выделяется либо поглощается тепло и соответствующие изменения температуры, фиксируемые хладопроводом в виде изменения потока тепла через него, влияют на электрические параметры работы полупроводниковых термоэлектрических модулей и питающего их источника. В нашем конкретном устройстве это влияние четко фиксируется скачком напряжения соответствующего знака на блоке питания, поддерживающего заданную величину рабочего тока через модуль. Причем, чувствительность устройства к фазовым превращениям столь высока, что позволяет контролировать их в объеме раствора менее 1 мл, например, при нанесении всего лишь одной капли раствора на поверхность хладопровода. Это позволяет изучать фазовые превращения очень эффективно сочетая точную фиксацию температуры превращения с визуальным контролем процесса.

Использование термоэлектрических устройств (модулей) для осуществления и контроля различных физико-химических превращений позволяет существенно повысить эффективность процессов разделения и выделения компонентов в растворах, направленного синтеза материалов, например, выращивания кристаллов с заданными свойствами [8]. Так, например, мы существенно модифицировали описанный выше метод фракционного плавления льда. Причем, модификация его осуществлялась в двух направлениях. Первое направление — разработка метода «плавающего реактора» или метода физико-химических превращений в условиях гидростатирования. Часто для контроля процессов, протекающих в растворах, необходим оперативный контроль характера распределения компонентов в объеме системы. Причем, иногда важнее контролировать динамику (кинетику) изменения, например, концентрации компонентов во времени и в пространстве, нежели абсолютные ее значения. Способ такого контроля был разработан нами в первую очередь для изучения характера распределения компонентов в процессе фракционного плавления слитков льда, сформированных в водных растворах с разной исходной концентрацией компонентов. Суть его состоит в том, что сосуд со слитком льда, после его извлечения из холодильной камеры, опускается в другой сосуд с жидкостью, дистиллированной водой в нашем случае, так что сосуд со льдом — «плавающий реактор» — свободно плавает в этой жидкости, а конструкция обоих сосудов позволяет, во-первых, фиксировать одновременно уровни жидкости в них, а во-вторых,

целенаправленно изменять массу веществ, находящихся в сосудах. При фракционном плавлении льда отбор каждой фракции расплава из внутреннего сосуда (см. выше) сопровождается фиксацией уровня жидкости во внешнем сосуде. Соотношение объемов отобранных фракций и соответствующих изменений уровня жидкости во внешнем сосуде позволяет определять плотность каждой фракции, а, следовательно, концентрацию растворенного вещества в ней и строить графически зависимость концентрации компонентов от времени в процессе плавления. Эти исследования, естественно, требуют соблюдения ряда условий. Необходимы контроль температуры, давления, а также предварительная градуировка системы по растворам с известной концентрацией и плотностью.

Область применения этого способа можно существенно расширить, например, для изучения процессов, связанных с испарением компонентов, адсорбцией, ионным обменом и др. Его можно также эффективно использовать в сочетании с описанным ранее способом физико-химических превращений, контролируемых термоэлектрическими модулями. Если ввести хладопровод в объем раствора в «плавающем реакторе», можно непосредственно в процессе кристаллизации или плавления контролировать концентрацию компонентов в тех фазах, которые испытывают соответствующие превращения, а изменение положения реактора относительно хладопровода, задаваемые изменением уровня жидкости во внешнем сосуде — для направленной кристаллизации или плавления компонентов раствора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 представлена типичная картина распределения концентрации растворенного в воде вещества (в данном случае NaCl) по фракциям расплава при фракционном плавлении слитков льда, сформированных из растворов NaCl с разной исходной концентрацией.

Для исходных составов из доэвтектической области (более разбавленных) системы «H<sub>2</sub>O–NaCl» первые фракции расплава обогащены солью по сравнению с исходной концентрацией. По мере увеличения исходной концентрации (приближения ее к эвтектической), степень обогащения снижается, а при исходной концентрации равной эвтектической распределение по фракциям расплава становится практически равномерным. Превышение эвтектической концентрации в исходном растворе приводит к принципиальному изменению характе-

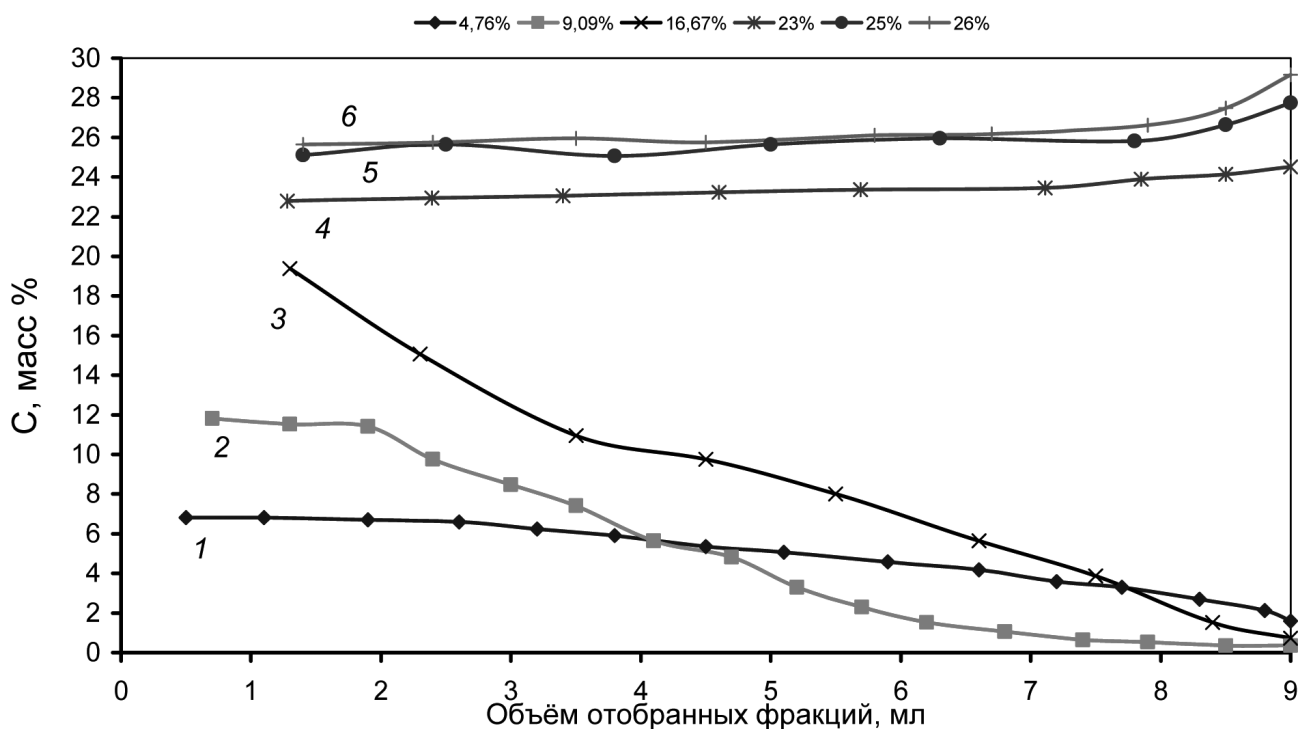


Рис. 1. Распределение концентрации NaCl по фракциям расплава для исходных растворов разной концентрации.

ра распределения соли по фракциям расплава. Наблюдается обогащение солью последних фракций. В [6, 8] показано, что такая картина распределения концентрации растворенного в воде вещества по фракциям расплава при фракционном плавлении характерна для всех исследованных нами веществ, фазовые диаграммы которых являются эвтектическими. Нами установлено, что к ним относятся не только водно-солевые системы, но и ряд систем «вода–аминокислота», «вода–глюкоза» и др.

Исследование водных растворов в системе «H<sub>2</sub>O–NaCl» по методу фракционного плавления в «плавающем реакторе» не выявило каких-либо существенных отличий в распределении концентрации соли по фракциям расплава по сравнению с классическим его вариантом (то есть в стационарном сосуде). В то же время определение плотности фракций расплава в процессе фракционного плавления в «плавающем реакторе» по методике, описанной выше (см. рис. 2), показало довольно сложную картину изменения плотности раствора у следующих друг за другом фракций. Интересно, что «прямое» определение плотности фракций путем их взвешивания на аналитических весах повторило эту картину с той лишь разницей, что абсолютные значения плотности в этом случае оказались несколько отличными от таковых для метода «плавающего реактора».

На рис. 3 представлены аналогичные результаты для системы «H<sub>2</sub>O–фруктоза».

По поводу сложного характера распределения плотности расплава по фракциям (рис. 2, 3) можно отметить следующее:

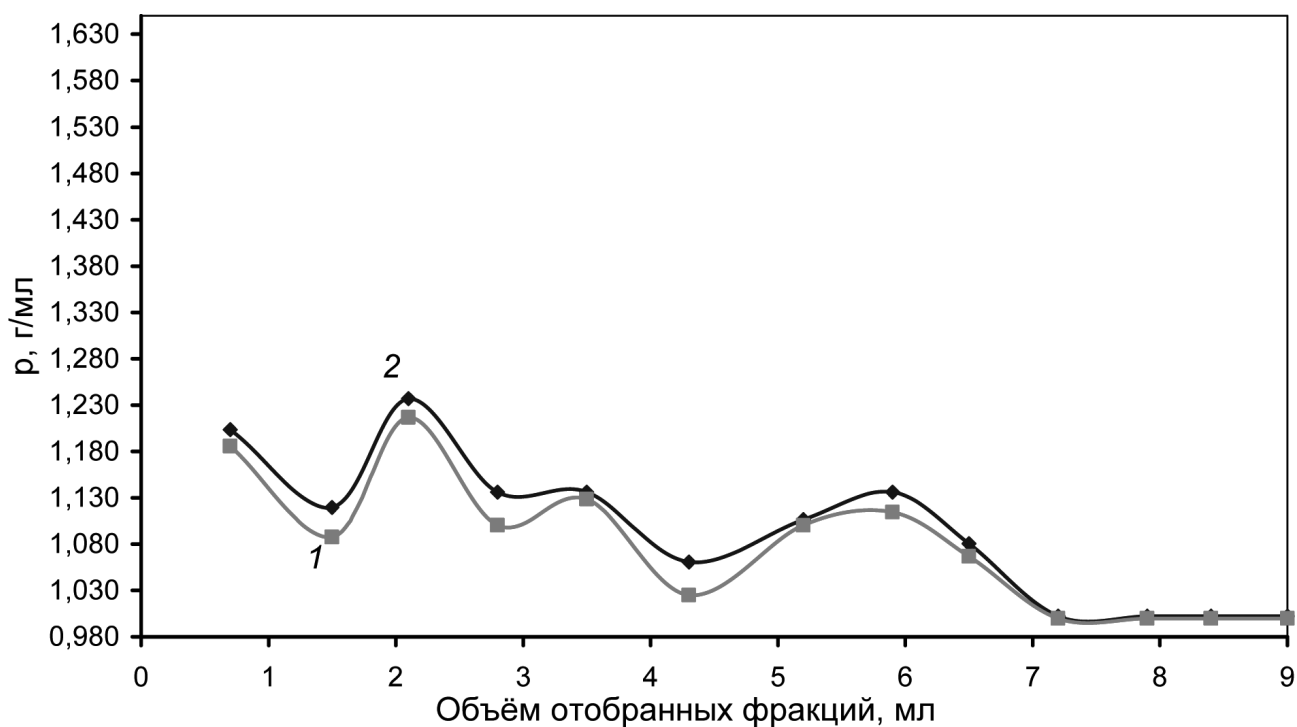
1. Периодическое изменение плотности не является исключительно результатом ошибок и погрешностей эксперимента, хотя они, естественно, не исключаются. Эти изменения отражают, в первую очередь, объективную картину;

2. Объективность результатов подтверждается хорошей корреляцией между зависимостями, которые получены двумя разными способами — методом «плавающего реактора» и «прямым» взвешиванием на весах;

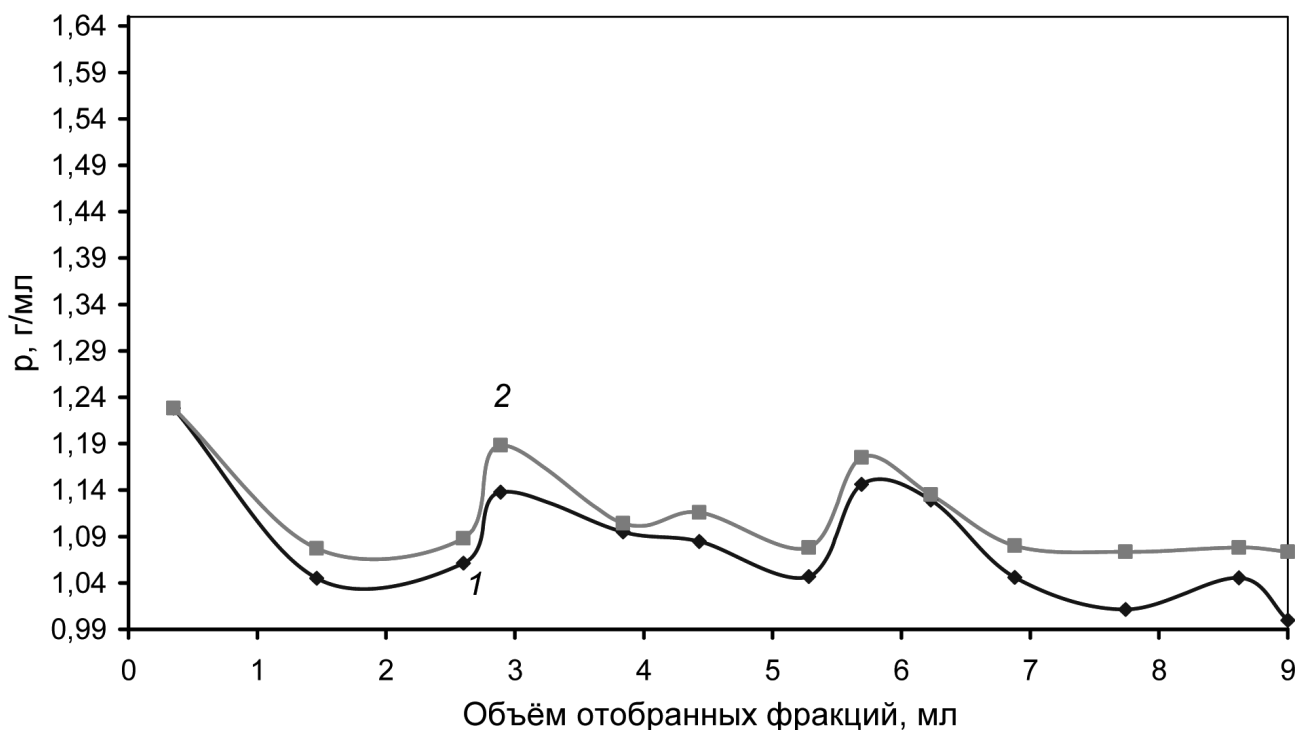
3. Периодичность изменения плотности следующих друг за другом фракций расплава определяется периодической картиной распределения компонентов в слитке льда, формируемой при его кристаллизации;

4. Плотность расплава зависит от температуры. Результаты, которые получаются в методе «плавающего реактора», отражают максимальное соответствие температуре плавящегося слитка. Процесс взвешивания отобранных фракций вносит в это соответствие неизбежные изменения. Поэтому, повторяясь качественно, несколько отличаются по абсолютным значениям полученных





**Рис. 2.** Плотность различных фракций расплава для исходного раствора 10% NaCl: 1 — пикнометрическое определение плотности; 2 — определение плотности методом «плавающего реактора».



**Рис. 3.** Плотность различных фракций расплава для исходного раствора 20% фруктозы: 1 — пикнометрическое определение плотности; 2 — определение плотности методом «плавающего реактора».

величин. Можно сказать, что расплав, отделенный от слитка, теряет «связь» с ним, которая существует в самом процессе плавления.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Направленный синтез, то есть синтез материалов с заданными свойствами, требует управления процессами распределения компонентов в заданном объеме — распределения их массы, плотности, концентрации. В водных средах главным «инструментом» управления является состояние воды, которое, в первую очередь, определяется температурой. Изменение температуры изменяет структуру воды, характер взаимодействия её молекул друг с другом и частицами других веществ. Очень показательными с этой точки зрения являются превращения в системах, описываемых фазовыми диаграммами эвтектического типа, например, «соль–вода». В [9] достаточно убедительно, на основе многих экспериментальных результатов и теоретических рассуждений показано, что хорошо всем известные растворы «NaCl–H<sub>2</sub>O» превращаются в коллоидные при снижении температуры до 0 °С и ниже — до точки эвтектики. Мы считаем, что такое явление не уникально, оно характеризует многие системы эвтектического типа, в чем нас убеждают, например, результаты наших собственных экспериментов по исследованию состава, структуры и свойств кристаллов глицина и триглицинсульфата — ТГС, выращенных из водных растворов при разных температурах [10]. Сравнивая комплекс физико-химических свойств этих кристаллов, выращенных в диапазоне температур вблизи комнатной и вблизи 0 °С (и ниже), мы пришли к выводу, что существенные и закономерные изменения этих свойств при снижении температуры роста обусловлены, в первую очередь, изменением состояния воды в тех водных растворах, в которых этот рост осуществлялся, а также состоянием воды в самих кристаллах в процессе и после их выращивания. По современным представлениям даже чистая вода — это микрогетерогенная система, построенная из агрегатов различного состава и структуры. Размеры этих агрегатов колеблются от молекулярных до коллоидно-дисперсных [3]. При снижении температуры доля и роль коллоидно-дисперсных состояний в воде нарастают. Такая же тенденция характерна и для водных растворов различных веществ. При комнатной и более высоких температурах их устройство вполне отвечает условиям существования истинных растворов, то есть растворов, в которых степень дис-

персности носит ионно-молекулярный характер, а отдельные ионы или молекулы растворенных веществ замещают отдельные молекулы воды в трехмерной сетке её водородных связей. Раствор максимально гомогенен. При снижении температуры в первую очередь сама вода гетерогенизируется, теряет свойства гидрофильности — стремление образовывать единую разветвленную сеть водородных связей. Происходит её гидрофобизация — стремление к samozамыканию водородных связей, образованию разобщенных агрегатов, которые, даже будучи тесно скомпонованными друг с другом, не создают между собой водородных связей. В такой структуре превалирует выталкивание частиц растворенных веществ из узлов трехмерной сетки в её пустоты, что способствует их объединению друг с другом в собственные агрегаты. Это и есть механизм образования коллоидно-дисперсных фаз, обособленных друг от друга — воды и ранее растворенных в ней веществ. Такой процесс развивается в интервале температур от комнатной до 0 °С и ниже, до точки эвтектики. Если сравнить условия кристаллизации самой воды и растворенного в ней вещества, то есть в до- и за-эвтектической областях системы, можно выделить два принципиально разных механизма зарождения и роста кристаллов [4], которые определяются как раз различием в структуре воды и водных растворов в этих областях.

В интересующих нас процессах кристаллизации эту разницу необходимо связывать в первую очередь с понятиями «насыщения» и «пересыщения» раствора, которые определяют условия зарождения, роста кристаллов, их состав, структуру, свойства. Графически, на языке фазовых диаграмм, эти состояния связываются с расположением линий «ликвидус». На фазовой диаграмме эвтектического типа они соединяют точку эвтектики с точками, соответствующими температурам плавления чистых компонентов, составляющих систему. Сама линия «ликвидус» определяет состояние насыщения раствора одним из компонентов при соответствующих его концентрациях и температурах. Состояние же второго компонента при этом — именно для систем эвтектического типа — закономерно изменяется вдоль этих линий, в прилегающих к ним областях, от далекого от насыщения, при более высоких температурах, до насыщенного вблизи эвтектики. Здесь перекрываются области насыщения и пересыщения системы по обоим ее компонентам. Если вдали от эвтектики состояния насыщения и пересыщения системы по каждому из её

компонентов не связаны друг с другом и независимы друг от друга, линии «ликвидуса» идут вдалеке друг от друга, то в эвтектической области они сближаются, пересекаясь (и заканчиваясь) в точке эвтектики, а области насыщения по обоим компонентам перекрываются, накладываются друг на друга, «интерferируют».

В этих областях, где раствор одновременно насыщается по обоим компонентам, резко, принципиально изменяются условия зарождения и роста кристаллов, их состав, структура, свойства. Рассмотрим, в первую очередь, поведение компонентов в ограниченных, локальных областях раствора как в эвтектической области температур и составов, так и вдали от неё. Как указывалось выше, при более высоких температурах (вдали от эвтектики) раствор является «истинным», то есть состоит из отдельных ионов и молекул, а образование агрегатов из них затруднено тепловым движением. При насыщении и пересыщении системы одним из компонентов, что необходимо для зарождения и роста его кристаллов, раствор остается далеким от насыщения вторым компонентом, по отношению к которому он по-прежнему строится как «истинный». В этом случае наиболее важным для построения кристалла является известный механизм послойного роста [4], при котором строительный материал присоединяется к кристаллу «поштучно», преимущественно в виде отдельных молекул или ионов, роль агрегатов, предварительно сформированных в растворе при этом, как правило, незначительна. В результате создаются условия для роста крупных, совершенных, плоскогранных монокристаллов. Захват компонентов раствора при этом растущим кристаллом сведен к минимуму (что, кстати, соответствует минимальной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, характерной для таких систем).

В области состояний, прилегающих к эвтектике, то есть при снижении температуры, раствор начинает насыщаться сразу по обоим компонентам (линии «ликвидус» сближаются). При этом, как уже указывалось выше, раствор начинает распадаться (микрорегетерогенизироваться) на отдельные микрообласти, построенные преимущественно из молекул воды или молекул (ионов) растворенного вещества. Эти области, в тоже время, связаны друг с другом. Каждая из них, «пересыщена» одним из компонентов. Этот компонент, стремясь сформировать сначала в виде некоего «прообраза» будущего кристалла собственную структуру, «фазу», выталкивает из этой области молекулы второго

компонента, так как в твердом состоянии они практически не растворимы друг в друге.

При этом области, соседние с данной, обогащаются, пересыщаются этим самым вторым компонентом, выталкиваемым из неё. Такой процесс при соответствующих условиях начинает развиваться лавинообразно, как цепная реакция, охватывая всё новые области системы. В этом и проявляется взаимная связь состояний (областей) пересыщенных сразу по обоим компонентам. Происходит распад «истинного», гомогенного раствора, который можно назвать эвтектическим распадом. Естественно, что условия для зарождения и преимущественного роста кристаллов одного из компонентов в этой области будут принципиально иными, чем при более высоких температурах, рассмотренных выше.

При некотором отклонении состава раствора от эвтектического, например, в заэвтектическую область, можно вырастить кристаллы вещества, растворенного в воде, но строиться они будут не из отдельных молекул или ионов, а из уже сформировавшихся агрегатов (при эвтектическом распаде раствора) по так называемому «блочному» механизму [11]. Их состав, структура и свойства будут существенно отличаться от тех, которые формируются при послойном росте. В качестве примера можно привести разницу в сегнетоэлектрических свойствах кристаллов ТГС, выращенных нами целенаправленно по обоим описанным механизмам [10].

Следует отметить также, что механизм «эвтектического» распада водных растворов по своей сути очень близок, по нашему мнению, к спинодальному распаду [12], характерному, в основном, для твердых растворов, но также наблюдаемому и в жидких фазах [13]. На возможность распада растворов эвтектического состава по спинодальному типу мы указывали ранее в [14].

В соответствии с нашими представлениями о спинодальном распаде эвтектических растворов можно произвести теоретическую оценку концентрации и температуры в точке эвтектики, то есть предсказать её в том случае, если она неизвестна в данной системе из других источников, и, соответственно, заранее смоделировать условия роста кристаллов и синтеза материалов с заданными свойствами. Для такой оценки необходимо сопоставить концентрации, плотности растворов и плотности их индивидуальных компонентов при разных температурах. На основании полученных результатов можно оценить объемы областей раствора, в кото-

рых могут одновременно, то есть по описанному механизму эвтектического, спинодального распада, сформироваться пересыщенные состояния системы по обоим компонентам.

Экспериментальной базой для таких оценок для нас в первую очередь являются результаты направленной кристаллизации и последующего фракционного плавления льда в исследуемых водных системах с использованием разработанных нами методов, описанных выше.

Считаем необходимым сделать некоторые замечания по поводу существующих представлений о состояниях «насыщения» и «пересыщения» системы. Как правило, они связаны с отклонением температуры и концентрации компонентов в системе от неких равновесных значений, которые соединяются между собой, например, линиями «ликвидус» или «солидус» на фазовых диаграммах этих систем. Понимая эти представления как чисто термодинамические, связанные с избытком свободной энергии системы над её равновесными, то есть минимальными значениями, обычно упускают из виду химический характер этих представлений, их кристаллохимический аспект, трактуемый в широком смысле, как аспект структуры. Приближение состояния системы к «насыщенному» и «пересыщенному» принципиально изменяет характер взаимодействия между собой частиц, составляющих её. Важнейшим фактором этого изменения является стремление частиц к «агрегатированию», «конденсации». Такое изменение зависит как от внутреннего устройства системы, так и от параметров внешнего воздействия на неё. При этом ключевыми в этом воздействии являются градиенты (то есть движущие силы) тех параметров, которые на систему воздействуют, и характер их распределения и изменения в пространстве и времени.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны два новых метода исследования фазовых превращений в воде и водных системах: метод «плавающего реактора» и метод, основанный на использовании эффектов Пельтье и Зеебека. Они позволяют контролировать распределение компонентов при направленной кристаллизации и плавлении льда и использовать эти процессы для синтеза материалов с заданными свойствами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. Москва, «Наука» 2003, 404 с.
2. С.В. Зенин, Б.В. Тяглов. Природа гидрофобного взаимодействия. 1. Возникновение ориентационных полей в водных растворах // Журнал физической химии, 1994, Т. 68. №3. 500—503.
3. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин. Основы физики воды. — Киев, «Наукова думка». 1991, 668 с.
4. Н.В. Белов. Процессы реального кристаллообразования. — М.: Наука. 1977. 234 с.
5. О.Б. Яценко, Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев, Я.А. Угай, А.А. Федорец. Особенности кристаллизации и плавления льда в водно-солевых системах // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1, №1. С. 87—91.
6. О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев, А.А. Федорец, Д.Л. Котова, И.А. Попова. Выращивание кристаллов различных хлоридов металлов в водных системах при низких температурах // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. №5. С. 617—621.
7. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Лебедев Ю.П., Селеменев В.Ф., Рошупкин О.А., Кучумов Е.М. Фазовые превращения в воде и водных растворах, контролируемые термоэлектрическими преобразователями // Третья Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2006». Т. 2. Воронеж 2006. С. 953—954.
8. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Попова И.А. Выращивание кристаллов солей и аминокислот из водных растворов при температуре ниже 0 °С // Тез. докл. Национал. конф. по росту кристаллов. М., 2000. С. 382.
9. В.М. Залкин. О превращении раствора NaCl в воде при низких температурах в коллоидный раствор // Журнал физической химии. 1995, Т. 69. №2, С. 379—382.
10. Ж.Д. Стеханова, О.Б. Яценко, Н.Г. Яценко, Э.А. Долгополова, Л.С. Азупова. Рост и свойства кристаллов ТГС на поверхности кремния // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. №3. С. 276—282.
11. Н.П. Юшкин. «Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах». АН СССР. Сыктывкар, 1971. 52 с.
12. А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов. — М.: Наука. 1974, 384 с.
13. В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. Спинодальный распад // УФН. 1979. Т. 128. вып. 2. С. 193—231.
14. О.Б. Яценко. Особенности фазовых превращений в растворах и рост кристаллов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. №4. С. 467—471.