

ПРИРОДА И РОЛЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ И ВДАЛИ ОТ НЕГО

© 2008 г. В. И. Вигдорович¹, Л. Е. Цыганкова²

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

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

Поступила в редакцию: 12.07.2008 г.

Аннотация. Рассмотрена классификация наноразмерных частиц по характеру проявления наноразмерного эффекта. Предложен подход к объяснению возникновения новых процессов, запрещенных в условиях взаимодействия массивных образцов, при реагировании наночастиц. Показана возможность резкого изменения констант скоростей реакций в условиях диспергирования до наноразмеров реагирующих веществ как результат изменения ΔS^* , ΔH^* и трансмиссионного коэффициента.

Ключевые слова: наноматериалы, наноэффекты, химическое равновесие, диспергирование, скорость реакции, отсутствие равновесия.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование технологии получения и наноразмерных свойств наноструктурированных материалов, начатое, по существу, не более 30 лет назад, проводится чрезвычайно интенсивно. Это касается практически всех многочисленных классов подобных объектов [1—6]. Систематически публикуются обширные обстоятельные обзоры, касающиеся проблемы получения, изучения свойств и применение наноматериалов [7—12]. К сожалению, подавляющее количество публикации принадлежит зарубежным исследователям, число отечественных авторов весьма ограничено.

Одним из наиболее важных вопросов, определяющих возможности практического использования наноматериалов, являются наличие и условия реализации наноразмерных эффектов. Существующие данные подобного рода весьма ограничены и не имеют единой теоретической трактовки. Согласно [11], скачкообразное изменение свойств таких материалов возможно в нанометровом диапазоне от 1 до 100 нм. Различные типы взаимодействий: электрон — электронные, электрон — фононные, фонон — фононные значимы на разных расстояниях при постоянстве природы вещества. В связи с этим в конкретном веществе они могут проявляться при разных размерах частиц. Таким образом, не может быть фундаментального размера наночастиц как для одного (при разных условиях), так и для разных веществ (при постоянных давлении и температуре).

КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Из самых общих соображений все наноструктурированные материалы или образующие их частицы можно разделить на три группы:

1. Наноструктурированные частицы, не проявляющие наноразмерного эффекта.

В таком случае функции размер — свойство или размер — эффект имеют единый вид зависимости без каких-либо характеристических изломов.

2. Наночастицы, проявляющие опосредованный размерный эффект, определяемый исключительно стериическим фактором.

С эти связаны, в частности, процессы интеркаляции, разработка зондов и наконечников атомных силовых микроскопов.

3. Нанообразования, эффект существенного изменения термодинамического и кинетического влияния которых на физико-химические процессы обусловлен исключительно размерным фактором.

Последний случай в [1] рассматривается в двух вариантах:

1. Внутренний эффект, обусловленный специфическими изменениями в поверхностных (объемных) свойствах нанообъектов.

2. Внешний — как ответ на постороннее раздражение. Однако, первый случай невозможно

зафиксировать без участия внешнего раздражителя, в связи с чем он может рассматриваться только в модельном теоретическом варианте.

Конечно, возможны различные промежуточные формы, касающиеся второго и третьего типов представленной классификации.

Примером коллоидно-химического размерного эффекта служит зависимость поверхностного натяжения σ от радиуса кривизны межфазной поверхности [13], когда работает уравнение Толмена

$$\sigma_r / \sigma_0 = 1 / (1 + 2d/r). \quad (1)$$

В (1) σ_r и σ_0 — соответственно поверхностное натяжение при радиусах кривизны r и $r \rightarrow \infty$ (плоская поверхность), d — толщина слоя между поверхностями натяжения и эквимольной с $\Gamma = 0$ и $d \approx 1$ нм.

Рассмотрим другой пример. Согласно уравнения Юнга применительно к смачиванию

$$\cos \theta_0 = (\sigma_{т/г} - \sigma_{т/ж}) / \sigma_{ж},$$

т.е. $\cos \theta_0 \neq f(r)$. Но $\sigma_{ж} = f(r)$, где r — радиус кривизны и тогда

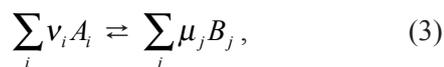
$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \alpha / r\sigma, \quad (2)$$

В (2) α — избыток свободной энергии на единицу длины контактной линии. Однако (1) и (2) — гиперболические функции, никак не объясняющие скачкообразный или достаточно резкий наноразмерный эффект. В доказательство наличия такого эффекта приведем следующее: в слое воды толщиной 2—3 молекулы (до 0,3 нм) слабее выражен автопротолиз, чем в толстом слое H_2O [14]. Такой слой менее подвижен и слабее сольватирует ионы за счет гидрофильности самой поверхности [14]. В его присутствии подавлено протекание парциальных электродных реакций, в частности, на Fe.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ

Повышение физико-химической активности и реакционной способности ультрадисперсных систем обычно связывают с возрастанием вклада поверхностной энергии, энергии дефектов и теплоты фазовых переходов [15].

Для реакции



$$\Delta G = -kT \ln K_p \quad (4)$$

и

$$\Delta G^0 = \sum_j \mu_j G_{B_j}^0 - \sum_i \nu_i G_{A_i}^0 = G_{кон}^0 - G_{нач}^0.$$

Пусть в массивном образце $\Delta G^0 > 0$ (т. е. самопроизвольный процесс невозможен). Со снижением радиуса частиц от массива (условие ∞) до R концентрация вакансий определяется выражением [5]

$$C_R = C_\infty \exp[(2\sigma/R)(\Delta V/kT)], \quad (5)$$

где ΔV — изменение объема при замене атома в решетке вакансией, k — константа Больцмана, остальные обозначения определены ранее, либо общепринятые.

При $R < 10$ нм вклад роста концентрации вакансий весьма существенен [15], а R в них играет роль температуры, как термодинамического параметра. Согласно [15], при диспергировании

$$\delta G_i = (2M\sigma/\rho_i) \cdot N_A \cdot R_i - kT(C_R - C_\infty), \quad (6)$$

где σ — поверхностное натяжение, M — молярная масса, ρ — плотность, C_R — плотность вакансий на атом по (5), N_A — число Авогадро.

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum_j \mu_j \delta G_j - \sum_i \nu_i \delta G_i \quad (7)$$

и

$$G_{кон}^0 < G_{исх}^0,$$

т.е. $\Delta G^0 < 0$ и наблюдается скачок, обуславливающий самопроизвольное протекания (3) вправо.

Таким образом, диспергирование — причина появления новых процессов, запрещенных для массивных образований. Как следует из [15], сочетание (6) с (7) и их продукта (4) позволяет выяснить связь константы равновесия с дисперсностью

$$K_p = K_{p,\infty} \left\{ \frac{2}{N_A} \left[\sum_i \nu_i \frac{\sigma_i M_i}{\rho_i R_i} - \sum_j \mu_j \frac{\sigma_j M_j}{\rho_j R_j} \right] \frac{1}{kT} \right\} - \sum_i \nu_i (C_{R,i} - C_{\infty,i}) + \sum_j \mu_j (C_{R,j} - C_{\infty,j})$$

Индекс ∞ , как и ранее, относится к массивной фазе.

Согласно оценкам [15], для наночастиц с $R < 100$ нм δG_i находится в пределах $10 \div 100$ кДж/моль, т.е. такой энергетический барьер преодолевает реакция типа (3) самопроизвольно при диспергировании реагентов.

Вместе с тем, K_p — термодинамическая величина, не определяющая кинетические характеристики процесса. Таким образом, рассмотренный подход годится для интерпретации условия

возможен \rightleftharpoons невозможен,

но в среде «возможен» он ничего не говорит о влиянии диспергирования на скорость процесса.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ
В УСЛОВИЯХ, УДАЛЕННЫХ
ОТ СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСИЯ**

В этом случае речь идет о константах скоростей K_c химических реакций, которые, согласно уравнения Аррениуса, при прочих равных условиях, определяются величиной энергии активации

$$d \ln K_c = (E_a / RT^2) dT \text{ или } K_c = \rho \exp(-E_a / RT).$$

Таким образом, если энергия активации процесса многократно снижается с диспергированием, то соответственно возрастает константа скорости ($T = const$). Вместе с тем, в силу энергетической неоднородности поверхности твердой фазы (ПТФ) [16] влияние различий в энергетике адсорбционных центров (АЦ) столь велико, что на единой ПТФ, но на разных АЦ существенно различаются механизмы ионизации металлов [17] и реакции выделения водорода [18]. Тогда, в первом приближении, если на наноразмерных частицах концентрируются преимущественно АЦ с наибольшей энергетической активностью, то протекающие на них процессы могут существенно ускоряться, либо, напротив, замедляться в зависимости от характера протекающих взаимодействий. Если менее активные, то картина будет обратной. В отсутствие подобного концентрирования АЦ наноразмерный эффект отсутствует. Этот вывод весьма важен, т.к. АЦ активны по отношению к реагентам вполне определенной природы и, следовательно, адсорбционной способности. Изменение природы реагирующих частиц может при постоянстве структуры и адсорбционной способности адсорбента привести к появлению или, напротив, устранению наноразмерного эффекта.

Для интерпретации возможных эффектов используем подходы теории абсолютных скоростей реакции, связывающей константы скоростей со структурой вещества и его теплотами активации [19, 20]. Согласно постулата Эйринга, скорость химической реакции равна скорости перехода активного комплекса (АК) через потенциальный барьер. Для упрощения без снижения информативности, рассмотрим, как обычно принято, некоторый конечный интервал δ вдоль координаты реакции, включающий потенциальный барьер. Пусть $\tau = \bar{u} / \delta$, где τ и \bar{u} — соответственно среднее время жизни и скорость прохождения АК через его вершину. Согласно [19, 20], число актов удельных взаимодействий, т. е. скорость (v) реакции, равны:

$$v = C_{AB^*} / \tau;$$

$$v = \chi C_{AB^*} \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}. \quad (8)$$

C_{AB^*} — концентрация АК; χ — трансмиссионный коэффициент, меньший или равный 1. Учтем, что для прямого направления реакции типа (3) при $v_i = \mu_i = 1$

$$v = K_c C_A C_B. \quad (9)$$

Для простейшего процесса образования активного комплекса



v также описывается (9).

Тогда

$$K_c = \chi [C_{AB^*} / (C_A C_B)] \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}, \quad (10)$$

m^* — приведенная масса реагирующих частиц. Вблизи состояния равновесия

$$K_c = \chi [C_{AB^*,p} / (C_{A,p} C_{B,p})] \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (11)$$

Константа равновесия процесса (9a), согласно статистической термодинамики, равна [19, 20]:

$$K_p = (f_{AB^*} / f_A f_B) \exp(-E_0 / RT),$$

где E_0 — энергия активации при абсолютном нуле, f_i — статистическая сумма состояний i -той частицы. Не вдаваясь в детали, изложенные детально в [19, 20], имеем уравнение:

$$K_p = (f_{AB^*} / f_A f_B) (2\pi m^* kT)^{1/2} (\delta/h) \exp(-E_0 / RT),$$

которое можно упростить

$$K_p = (2\pi m^* kT)^{1/2} (\delta/h) K^*. \quad (12)$$

В (12) K^* — свободная энергия активации, h — постоянная Планка

Выразив δ из (12)

$$\delta = (K_p h) / (2\pi m^* kT)^{1/2} K^*$$

и подставив в (10), получим:

$$K = [\chi(kT)/h] (f_{AB^*} / f_A f_B) \exp(-E_0 / RT). \quad (13)$$

В случае изобарно-изотермического процесса K^* может быть легко найдена. С этой целью учтем наличие зависимостей:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*,$$

$$-\Delta G^* = RT \ln K_p^*,$$

где верхний индекс указывает, что рассматриваются члены последних уравнений применительно к процессу активации.

Тогда

$$K_p^* = e^{\Delta S^*/R} - e^{\Delta H^*/RT} \quad (14)$$

и окончательно для оценки константы скорости, сочетая (14) с уравнением (13), имеем

$$K = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$$

При постоянстве предэкспоненциального множителя и, следовательно, трансмиссионного коэффициента, рост константы скорости реакции определяется величиной экспоненты $e^{(\Delta S^* - \Delta H^*/T)/R}$. Ее увеличение имеет место при $\Delta S^* > \Delta H^*/T$ и соответственно снижение — при обращении неравенства.

Пусть процесс протекает при изобарно-изотермических условиях, $\chi = \text{const}$ и $T = 293$ К. Очевидно, что рост ΔS^* повышает скорость соответствующих реакций, увеличение ΔH^* вызывает обратный эффект. В таблице приведены величины $\Delta\Delta S^*$ и $-\Delta\Delta H^*$, необходимые для увеличения констант скоростей реакции на несколько порядков ($\chi = \text{const}$).

Таблица. Влияние изменения ΔS^* и ΔH^* на величину константы скорости реакции при $\chi = \text{const}$ и $T = 293$ К

$\Delta\Delta S^*$, Дж/моль	$-\Delta\Delta H^*$, кДж/моль	Возрастание K_c , раз
19,1	0	10
38,2	0	100
57,3	0	1000
0	5,6	10
0	11,2	100
0	16,8	1000

Подобный подход позволяет оценить, при прочих равных условиях, и влияние температуры на K_c . Вместе с тем, нужно иметь в виду, что χ может меняться, по крайней мере, в пределах четырех порядков ($\chi \leq 1$). Таким образом, изменение ΔS^* , ΔH^* и трансмиссионного коэффициента могут явиться причиной проявления наноразмерного эффекта наночастиц или кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Университет, 2006. 336 с.
2. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодispersных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 309 с.
3. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки (строение, свойства, применение). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 293 с.
4. *Харрис П.* Углеродные нанотрубки и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. 336 с.

5. Основы золь-гель технологии нанодispersного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — 208 с.
6. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.
7. *Сергеев Г.Б.* // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 915—933.
8. *Петрий О.А., Цирлина Г.А.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 330—344.
9. *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731—763.
10. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123—156.
11. *Ремпель А.А.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474—500.
12. *Вигдорovich В.И., Мищенко С.В., Ткачев А.Г.* // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2007. Т. 13. № 4. Рубрика 02. Препринт 22. 40 с.
13. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* // Вестник Московского университета. М.: Серия «Химия». 2001. Т. 42. № 5. С. 300—305.
14. *Стрекалов П.В.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 6. С. 565—581.
15. *Лидоренко Н.С. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 257. № 5. С. 1114—1116.
16. *Рогинский С.З.* Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1979. 416 с.
17. *Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е.* // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 9. С. 1—7.
18. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1984. 519 с.
19. *Герасимов Я.И. и др.* Курс физической химии. М.: Химия. 1966. Т. 2. 656 с.
20. *Краснов К.С. и др.* Физическая химия. М.: Высшая школа. 1995. Т. 2. 319 с.

Вигдорovich В.И., д.х.н., профессор Тамбовского государственного технического университета.

Цыганкова Л.Е., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина.

Vigdorovich Vladimir I., doctor of chemical science, professor, professor of chair «Chemistry» of Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova L. E., doctor of chemical science, professor, head of chair of Analytical and Inorganic Chemistry of Tambov G.R. Derzhavin State University; e-mail: vits21@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИОННОЙ И ОСМОТИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОЛОВА СЕРНОКИСЛОГО НА ДВУХКАМЕРНОЙ ДИФФУЗИОННО-ОСМОТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

© 2008 г. С. В. Ковалев, С. И. Лазарев, Г. С. Кормильцин, К. С. Лазарев

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

Поступила в редакцию: 30.07.2008 г.

Аннотация. В данной работе представлены экспериментальные данные по влиянию концентрации раствора и температуры на диффузионную и осмотическую проницаемость мембраны МГА-95 в водном растворе олова сернокислого. Опыты проводились на экспериментальной диффузионно-осмотической ячейке. Исследования проведены при изменении концентрации олова сернокислого в исходном растворе 0,2; 0,3; 0,75; 1 кг/м³ при температурах 295; 303; 311; 318 К.

Ключевые слова: диффузионная и осмотическая проницаемость, мембраны, водные растворы.

ВВЕДЕНИЕ

В расчетах мембранных аппаратов плоскокамерного типа используют коэффициент диффузии вещества в мембране. Однако данные величины экспериментально определить сложно, поэтому в расчетах используют коэффициенты диффузионной и осмотической проницаемости. Зная коэффициенты диффузионной и осмотической проницаемости можно оценить вклад диффузионного и осмотического потока в массоперенос. Коэффициент диффузионной и осмотической проницаемости можно определить опытным путем. Наиболее простой является плоскокамерная ячейка рис. 1 [1].

Диффузионная проницаемость мембран является аналогом диффузии, которая характеризуется коэффициентом диффузионной проницаемости P_{δ} . Взаимосвязь между коэффициентом диффузии и коэффициентом диффузионной проницаемости характеризуется следующей зависимостью:

$$P_{\delta} = Dk; \quad (1)$$

где P_{δ} — коэффициент диффузионной проницаемости; D — коэффициент диффузии растворенного вещества в мембране; k — коэффициент распределения растворенного вещества между мембраной и растворителем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Установка состоит из термостатируемой ячейки (I—II), измерительных капилляров (13, 14),

емкостей для исходных (2, 4) и отработанных (3, 5) растворов.

Основным элементом установки является ячейка. Она состоит из двух камер (I) и (II), которые разделены исследуемой мембраной (1).

При исследовании диффузионной и осмотической проницаемости, мембрана, во избежания прогиба под действием давления и температурных напряжений, зажималась между решетками (15), выполненными из полиметилметакрилата.

Перемешивание раствора в камерах (I) и (II) осуществлялось магнитной мешалкой (6, 7). Для поддержания необходимой температуры растворов, в камерах ячейки были встроены теплообменники (16), (17), в которых циркулировала вода из термостатов (12), которые были подключены к устройству подвода электрического тока (11). Контроль температуры в камерах (I) и (II) осуществлялся с помощью термодатчиков (8), (9), подключенных к потенциометру (10). Объем камер ячейки — $0,6 \cdot 10^{-3}$ м³, рабочая площадь мембран с учетом экранирования составляла $6 \cdot 10^{-4}$ м². Камеры ячейки были изготовлены из полиметилметакрилата.

Методика проведения исследований по определению коэффициентов диффузионной и осмотической проницаемостей сводилась к следующему. Исследуемая мембрана предварительно подготавливалась к работе и собиралась измерительная ячейка (рис. 1). Камера (I) заполнялась раствором определенной концентрации, а камера (II) дистил-

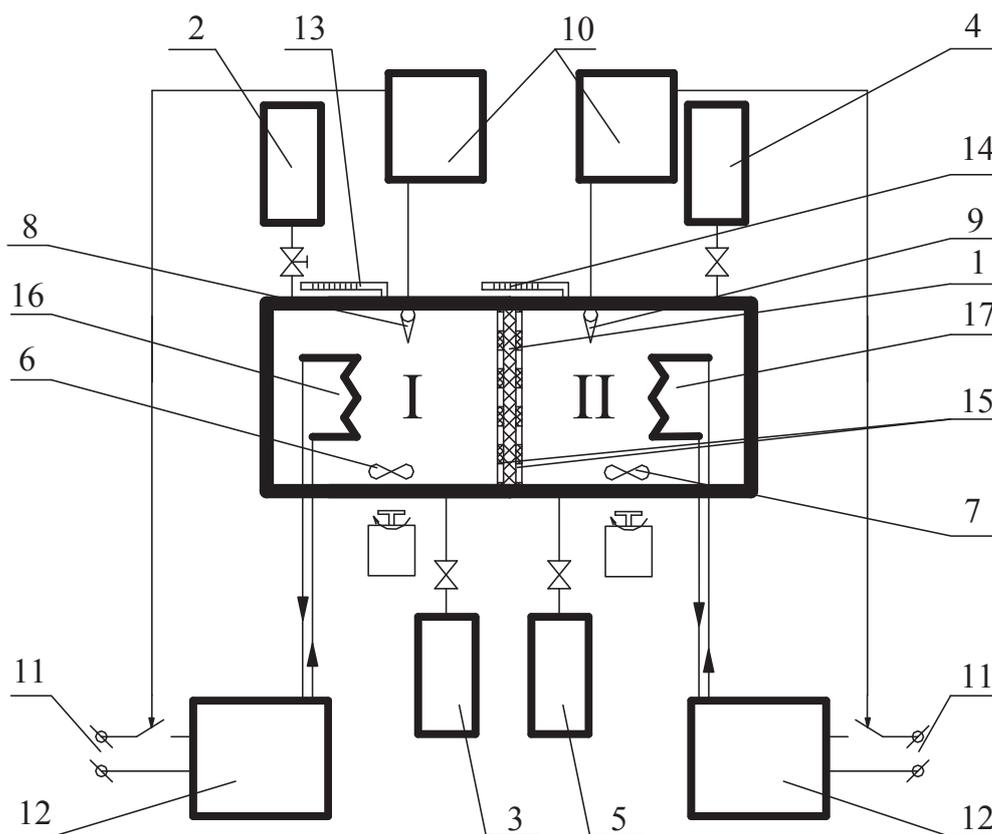


Рис. 1. Схема двухкамерной диффузионно-осмотической ячейки. 1 — мембрана; 2, 4 — емкости для исходных растворов; 3, 5 — емкости для отработанных растворов; 6, 7 — мешалки; 8, 9 — термопары; 10 — потенциометр; 11 — устройства подвода электрического тока; 12 — термостат; 13, 14 — измерительные капилляры; 15 — решетка; 16, 17 — теплообменники.

лированной водой. Для установления стационарного диффузионного и осмотического потока, растворы оставались в камерах продолжительное время (11—13 часов), а затем сливались. После этого камеры ячейки в течение 15 минут промывались дистиллированной водой. Затем проводили заполнение камер, как и в предшествующем опыте: камеру (I) заполняли раствором той же концентрации, а камеру (II) дистиллированной водой. Далее проводили отбор проб из камер через емкости отработанных растворов (3) и (5) и пополняли камеры (I) и (II) из емкости исходных растворов (2) и (4), и проводили опыт по определению диффузионной и осмотической проницаемости. Время опыта составляло 5 часов.

По количеству перенесенного растворенного вещества рассчитывали коэффициент диффузионной проницаемости по формуле: [2]

$$P_d = \frac{C_2 \cdot V_2 \cdot \delta}{(C_1 - C_2) \cdot S \cdot \tau}, \quad (2)$$

где P_d — коэффициент диффузионной проницаемости, $\text{м}^2/\text{с}$; C_1 — концентрация растворенного вещества в исходном растворе, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_2 — концентрация растворенного вещества перешедшего через мембрану, $\text{кг}/\text{м}^3$; V_2 — объем исследуемого раствора, м^3 ; δ — толщина мембраны, м ; S — рабочая площадь мембраны, м^2 ; τ — время проведения эксперимента, с .

Осмотическая проницаемость мембран P_{oc} может быть оценена по коэффициенту самодиффузии $D_{с.д}$ [3]. При этом следует учитывать, что вода в полимере может находиться в связанном и свободном состоянии. К связанной воде относят воду, входящие в гидратные оболочки полимерной матрицы. К свободной воде относится вода, не участвующая во взаимосвязи с полимерной матрицей. Между этими состояниями нет четкой границы. Кроме того, между связанной и свободной водой происходит непрерывный обмен.

Количество воды, прошедшее через мембрану, и интенсивность ее осмотического переноса в камеру

(I) измерялось по увеличению объема V в измерительном капилляре (13).

Осмотический поток растворителя через единицу площади мембраны определяется по следующей формуле [2]:

$$V_{oc} = \frac{P_{oc}}{\delta} (C_{nep} - C_{ret}), \quad (3)$$

где V_{oc} — осмотический поток растворителя; δ — толщина мембраны; C_{nep}, C_{ret} — концентрации пермеата и ретентата, соответственно; P_{oc} — коэффициент осмотической проницаемости.

При практических расчетах удобнее пользоваться коэффициентом осмотической проницаемости воды через единицу площади мембраны при градиенте концентрации, равным единице [4].

$$P_{oc} = \frac{V \cdot \delta}{(C_1 - C_2) S \cdot \tau}, \quad (4)$$

где P_{oc} — коэффициент осмотической проницаемости, $\text{м}^5/\text{кг} \cdot \text{с}$; V — объем перенесенного растворителя, м^3 ; δ — толщина набухшей мембраны, м ; S — рабочая площадь набухшей мембраны, м^2 ; $(C_1 - C_2)$ — разность концентраций растворенного вещества, $\text{кг}/\text{м}^3$; τ — время проведения эксперимента, с .

По объему перенесенного растворителя и рабочим параметрам рассчитывали коэффициент осмотической проницаемости по формуле (4) приведенной выше.

Данная установка предназначена для исследования диффузионной и осмотической проницаемо-

сти полимерных мембран для двух, трех и многокомпонентных растворов и показателей отравления и отработки. Также на ней можно проводить эксперименты по изучению влияния наложения магнитных, электрических и температурных полей на разделяемый раствор.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были проведены эксперименты по определению коэффициентов диффузионной (P_d) и осмотической ($P_{ос}$) проницаемости на мембране МГА-95 для водного раствора олова серноокислого с исходными концентрациями соли в растворе 0,2; 0,3; 0,75; 1 $\text{кг}/\text{м}^3$ при температурах 295; 303; 311; 318 К. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 2—7.

Анализируя зависимость коэффициента диффузионной проницаемости от концентрации приведенную на рис. 2. Необходимо иметь в виду, что растворимое вещество может диффундировать в мембране как через поровое пространство, заполненное раствором, так и через аморфные области набухшей мембраны. С увеличением концентрации раствора олова серноокислого протекает процесс сужения и далее закупоривания пор мембраны, вызванный сорбционными процессами, что приводит к снижению коэффициента диффузионной проницаемости [5]. Очевидно, раствор олова серноокислого не пластифицирует мембрану или пластифицирует ее незначительно, поэтому снижение коэффициента диффузионной проницаемости наблюда-

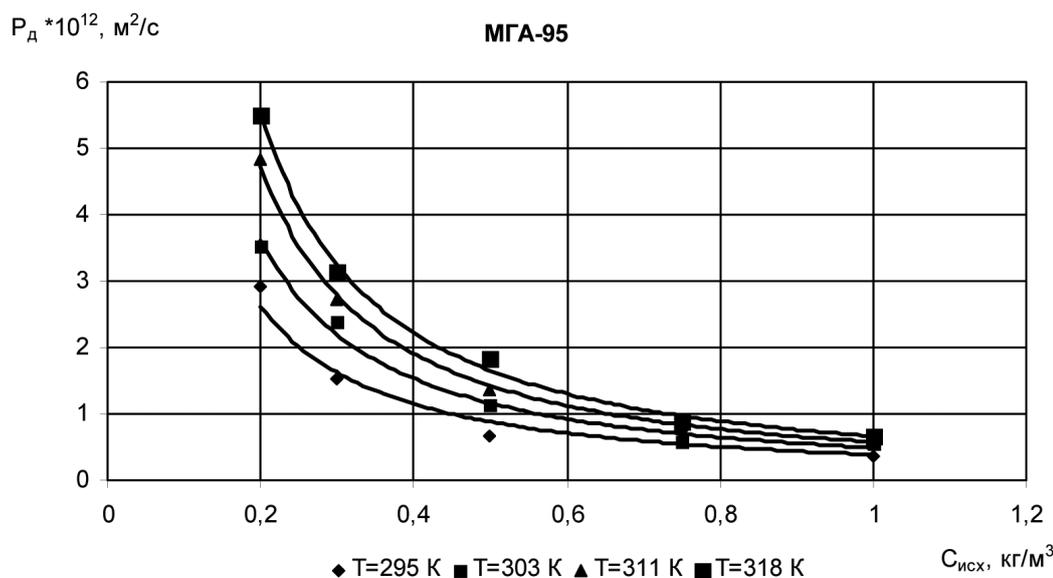


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости от исходной концентрации олова серноокислого в растворе.

ется на всем исследуемом интервале изменения концентрации раствора олова сернокислого.

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость коэффициента осмотической проницаемости от концентрации, и с увеличением ее из-за сорбции мембранами растворимых веществ происходит процесс изменения пористости структур (из-за набухаемости мембран, сужения диаметра пор) и, как следствие, снижение коэффициента осмотической проницаемости. А для зависимости осмотического потока растворителя от исходной концентрации рис. 4, можно сделать вывод о том, что растворитель (вода) при переходе через мем-

брану всегда пытается разбавить раствор с большей концентрацией олова сернокислого, т.е. осмотический поток увеличивается с ростом концентрации в соседней камере. Из экспериментальных зависимостей коэффициента диффузионной и осмотической проницаемости от температуры рис. 5 и рис. 6, видно, что осмотическая и диффузионная проницаемость увеличивается с ростом температуры. А с ростом осмотического потока от температуры рис. 7, действует тоже утверждение, что и в описании ранее. Так же стоит отметить, что характер кривых может меняться, исходя из условия, что мембраны имеют разные заряды поверхностей.

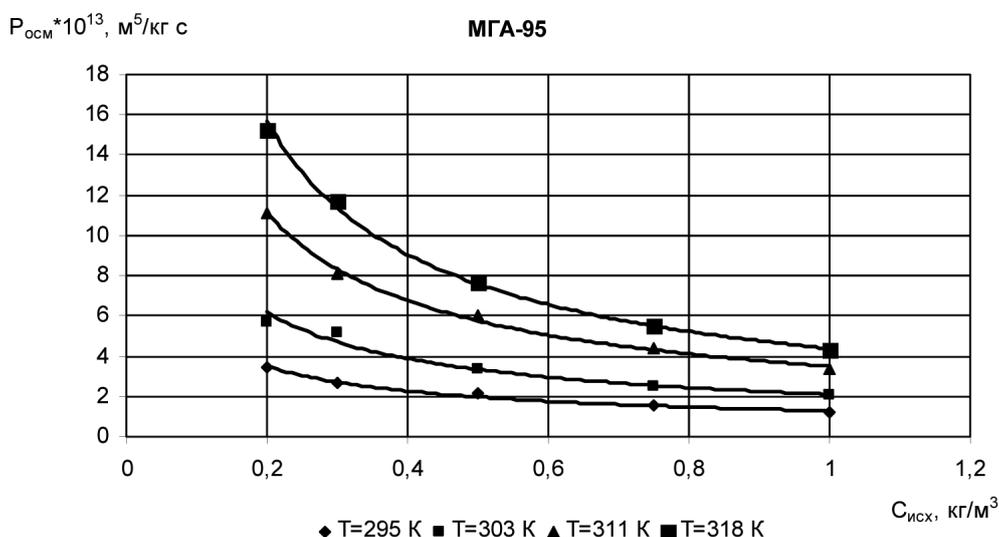


Рис. 3. Зависимость коэффициента осмотической проницаемости от исходной концентрации олова сернокислого в растворе.

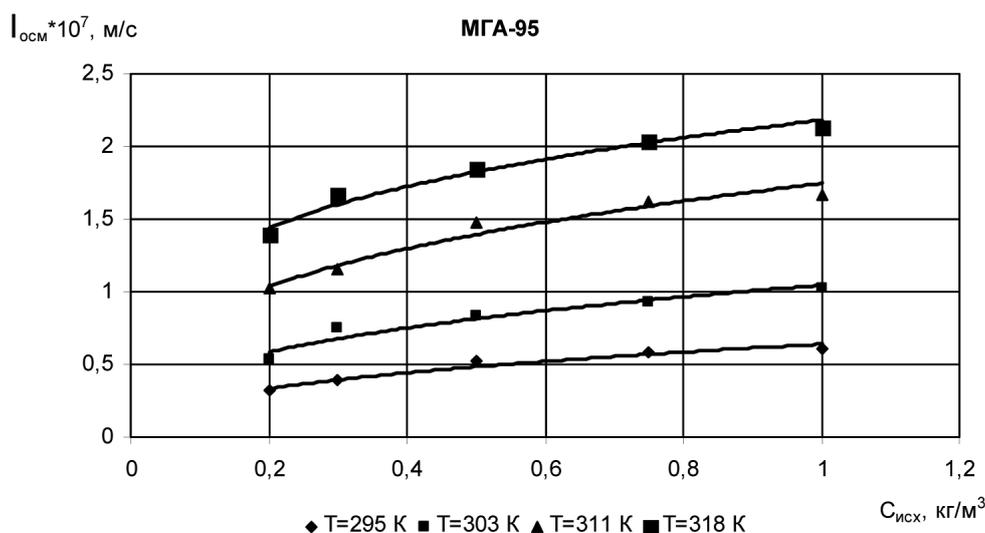


Рис. 4. Зависимость осмотического потока растворителя от исходной концентрации олова сернокислого в растворе.

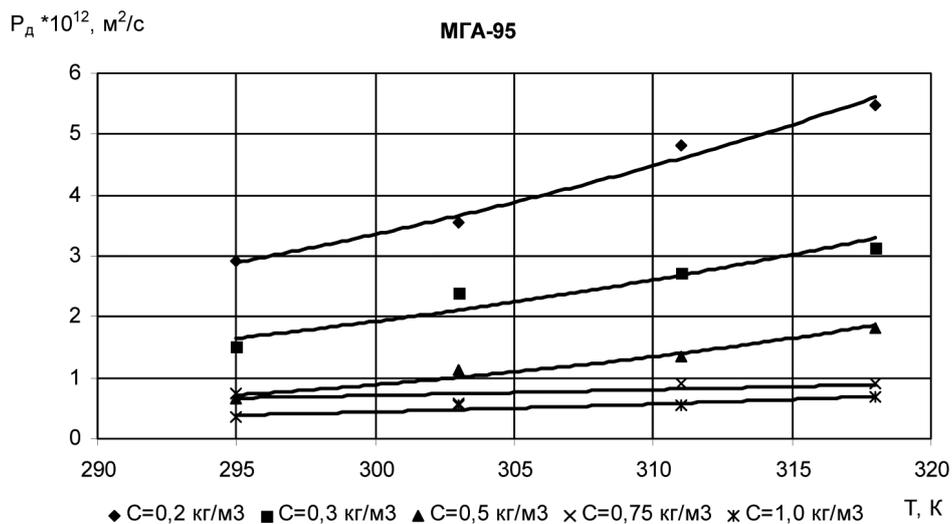


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости от температуры исходного раствора.

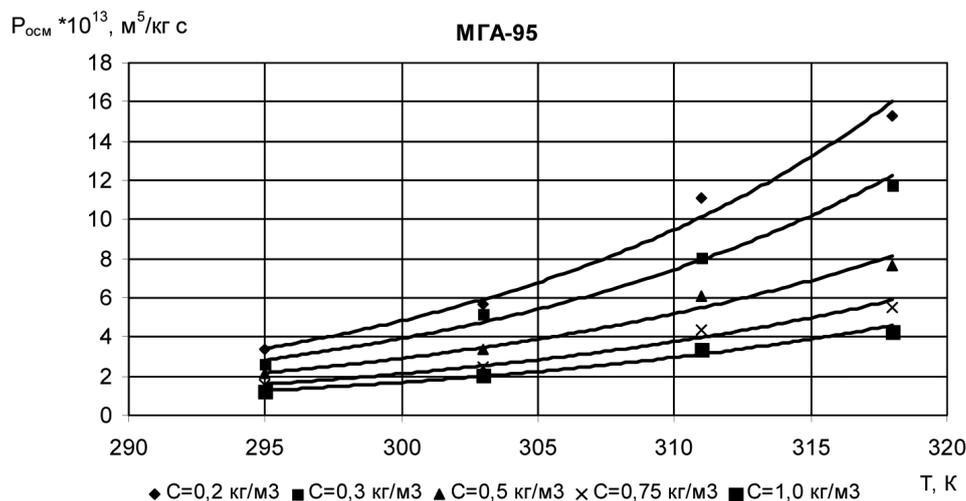


Рис. 6. Зависимость коэффициента осмотической проницаемости от температуры исходного раствора.

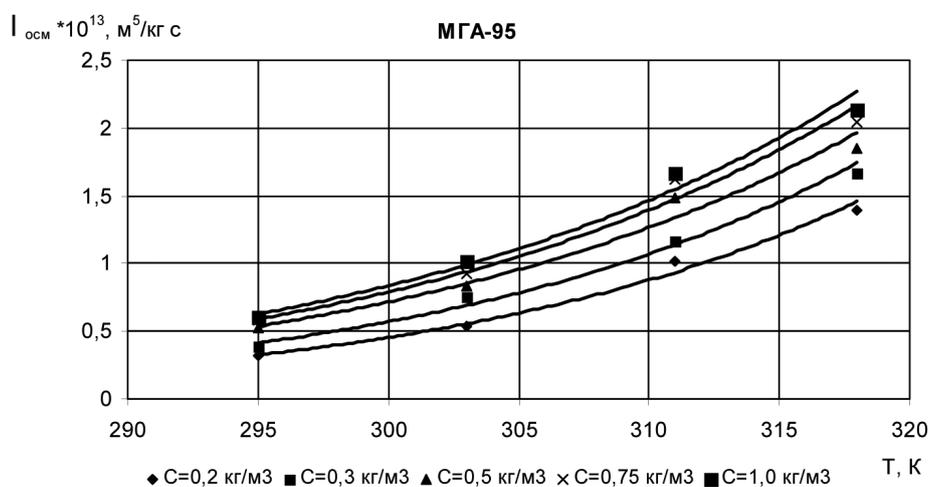


Рис. 7. Зависимость осмотического потока растворителя от температуры исходного раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что с повышением температуры раствора олова серноокислого значение коэффициента диффузионной и осмотической проницаемости увеличивается. Это соответствует общепринятым представлениям о влиянии температуры на коэффициент диффузионной проницаемости воды в полимерах [3, 6]. Так же из работы видно, что растет осмотический поток растворителя с ростом температуры.

ВЫВОДЫ

Проанализированы и получены экспериментальные данные по коэффициенту диффузионной и осмотической проницаемости олова серноокислого на мембране МГА-95 в зависимости от концентрации и температуры раствора. Установлено, что с увеличением исходной концентрации олова серноокислого в растворе значение коэффициента диффузионной и осмотической проницаемости уменьшается, а с повышением температуры раствора значение коэффициента диффузионной и осмотической проницаемости по олову серноокислому увеличивается. Так же увеличивается осмотический поток растворителя на всем исследованном интервале концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лазарев С.И., Коробов В.Б.* Диффузионная, осмотическая и электроосмотическая проницаемость обратнoосмотических мембран. Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 2. С. 244—249.
2. *Лазарев С.И., Коробов В.Б., Коновалов В.И.* Исследование диффузионной и осмотической проницаемости полимерных мембран. Тамбов. Тамб. Ин-т хим. машиностр., 1989. 12 с.
3. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
4. *Лазарев С.И., Горбачев А.С.* Исследование диффузионной и осмотической проницаемости водного раствора сульфанилата натрия через обратнoосмотические мембраны. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 113—115.

5. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения / Пер. с англ./ Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. 464 с.

6. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.

Лазарев Сергей Иванович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой прикладной геометрии и компьютерной графики Тамбовского государственного технического университета, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Ковалев Сергей Владимирович, аспирант кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики Тамбовского государственного технического университета, e-mail: sseedd@mail.ru

Кормильцин Геннадий Сергеевич, к.т.н., доцент кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики Тамбовского государственного технического университета, e-mail: 6mbb1982@mail.ru

Лазарев Константин Сергеевич, студент кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики Тамбовского государственного технического университета, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Kovalev Sergey V., post-graduate student of chair of Applied geometry and computer graphics of Tambov State Technical University; e-mail: sseedd@mail.ru

Lazarev Sergey I., doctor of technical science, professor, head of chair of Applied geometry and computer graphics of Tambov State Technical University; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Kormiltsin Gennady S., candidate of technical sciences, associate professor of chair of Applied geometry and computer graphics of Tambov State Technical University; e-mail: 6mbb1982@mail.ru

Lazarev Konstantin S., chair of Applied geometry and computer graphics of Tambov State Technical University; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА И ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ДИАГРАММ ПУРБЕ

© 2008 г. Н. А. Муратова¹, С. А. Калужина²

¹ Воронежский государственный технический университет, Московский проспект 14, 394026 Воронеж, Россия

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

Поступила в редакцию: 26.06.2008 г.

Аннотация. В работе представлены данные по термодинамическому описанию анодного поведения железа и высокоуглеродистой стали в слабощелочном растворе. С помощью анализа диаграммы Пурбе определена структура пассивного слоя сплавов Fe-C, которая представлена внешним гидратированным оксидом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и внутренним оксидом Fe_3O_4 . Доказана возможность применения термодинамического подхода к описанию нестационарных электрохимических процессов в системе Fe-H₂O.

Ключевые слова: углеродистые стали, пассивация, диаграммы E — pH.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в области изучения пассивного железа накоплен большой объем экспериментальных данных [1—3], которые многообразны, и зачастую, противоречивы, т.к. в средах, близких к нейтральным, развиваются сложные процессы гидролиза ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , приводящие к образованию полимеров, их старению, гелеобразованию, дегидратации и осаждению гидроксидов, состав и строение которых изменяется в широких пределах. Поэтому при интерпретации природы нерастворимых продуктов окисления железного электрода, наряду с современными физическими методами (которые могут оказать неконтролируемое действие на изучаемый объект), необходимо использовать традиционные электрохимические методы определения природы защитного слоя, включающие термодинамические и кинетические подходы. В связи с этим целью настоящей работы явилось сопоставление количественных характеристик анодных поляризационных кривых железа и высокоуглеродистой стали с диаграммой E -pH системы Fe-H₂O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и подготовка поверхности. В качестве объектов исследования были выбраны железо-армко (содержание углерода $g_C = 0.005\%$) и высокоуглеродистая сталь ($g_C = 0.910\%$). Подготовка поверхности заключалась в механической полировке пастой MgO, обезжиривании этанолом и промывке в дистиллированной воде. Исследова-

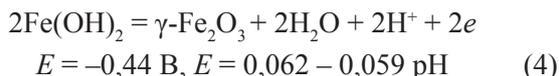
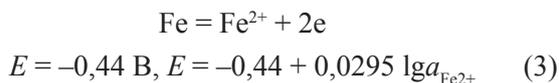
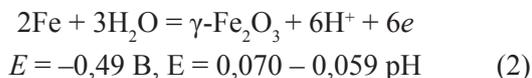
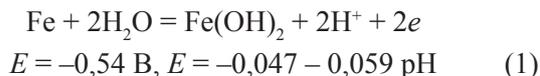
ния проводили в боратных буферных растворах (pH = 7.0—9.5), ацетатных буферных растворах (pH = 4.5—6.0).

Методы исследования. Эксперименты осуществлялись в специально сконструированной электрохимической ячейке со свободным доступом воздуха [4]. Вспомогательным электродом служила платина. Электродные потенциалы измерялись в сравнении с хлорид-серебряным электродом ($E = -0,200$ В). Все приведенные в работе потенциалы пересчитаны на шкалу нормального водородного потенциала. Вольтамперограммы снимались на потенциостате П-5827 в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 0,2В/мин после предварительной катодной предобработки ($E = -0, 800$ В, $\tau = 10$ мин) для удаления естественных оксидных пленок на электроде и воспроизводимости начального состояния его поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

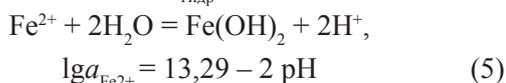
Ранее [5] при потенциодинамическом исследовании кинетики пассивации серии углеродистых сталей ($g_C = 0.005 \div 0.910\%$) в боратном буферном растворе pH = 8.4 было обнаружено, что анодные поляризационные кривые (АПК) имеют один анодный пик, потенциал которого изменяется от $E_{A1} = -0,400$ В для железа до $E_{A1} = -0,300$ В для высокоуглеродистой стали. Одновременно на АПК выделен потенциал начала пассивации $E_{\text{пп}}$ — перегиб на поляризационной кривой [1]. Согласно диаграмме Пурбе в системе Fe-H₂O при pH = 8.4 в зоне

потенциалов пика A1 и $E_{\text{нп}}$ возможна следующая серия окислительных процессов:



При этом все представленные в ней равновесные потенциалы находятся вблизи пика A1, и выделить предпочтительную реакцию, ответственную за этот пик, оказалось затруднительным. В связи с этим в настоящей работе для более точной идентификации образующегося нерастворимого анодного продукта железа был проведен цикл специальных экспериментов на сплавах с минимальным и максимальным содержанием углерода ($g_c = 0,005$ и $0,910\%$) при 25°C в растворах с различным значением $\text{pH} = 5.0 \div 9.5$. При этом были проанализированы зависимости потенциала анодного пика E_{A1} и потенциала начала пассивации (перегиб на АПК) (рис. 1) от pH раствора.

Полученные результаты показали, что зависимость E_{A1} — pH имеет два линейных участка (рис. 2). Первый участок, имеющий наклон $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,55 \text{ В}$ в пределах $\text{pH} = 7.0 \div 9.5$, располагается близко к линии 1 на диаграмме Пурбе, отвечающей реакции (1), т.е. равновесию $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ (рис. 2). Значение pH гидратообразования для реакции (5) составляет $\text{pH}_{\text{гидр}} = 6,65$.



При $\text{pH} < (\text{pH})_{\text{гидр}}$ зависимость E_{A1} — pH проходит практически горизонтально (с наклоном $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,005 \text{ В}$), параллельно прямой 3, отвечающей равновесию реакции (3) Fe/Fe^{2+} (рис. 2). Вместе с тем, если бы пик A1 соответствовал реакции (2), то зависимость E_{A1} — pH имела бы один линейный участок с наклоном $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,059 \text{ В}$, а при соответствии пика A1 реакции (4) — два линейных участка с наклонами $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,059 \text{ В}$ и $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,117 \text{ В}$.

Таким образом, поскольку реакции (2) и (4) исключаются из рассмотрения, а реакция (3) возможна только в кислых растворах ($\text{pH} < 6.65$), то в базовом фоновом электролите при $\text{pH} = 8.4$ обра-

зование $\text{Fe}(\text{OH})_2$ по реакции (1) является основным анодным процессом, что подтверждается также литературными данными [1].

Вместе с тем было обнаружено количественное различие ($0,100 \text{ В}$) между экспериментально полученными кривыми E_{A1} — pH для железа и высокоуглеродистой стали. Подобный эффект может быть связан со смещением равновесного потенциала реакции (1) в положительную сторону с уменьшением активности электроотрицательного компонента (феррита $\alpha\text{-Fe}$) в сплаве или с увели-

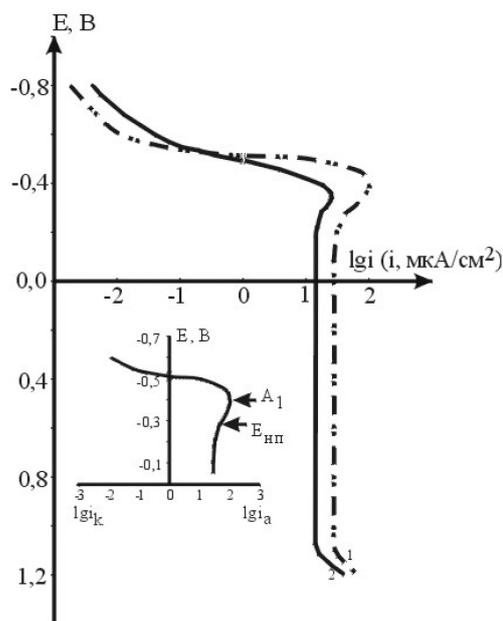


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые углеродистых сталей в $0,2\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pH} = 8,4$). $t = 20^\circ\text{C}$. 1 — $g = 0,005\%$, 2 — $0,910\%$.

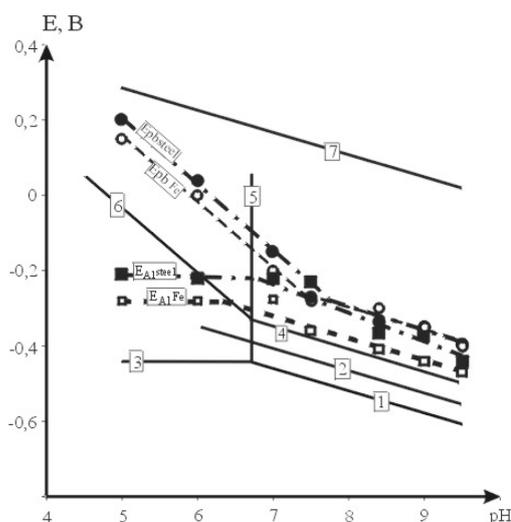


Рис. 2. Диаграмма E- pH системы $\text{Fe-H}_2\text{O}$ при 20°C : \square — E_{A1} Fe-армко, \blacksquare — E_{A1} высокоуглеродистая сталь с $g_c = 0,910\%$, \circ — $E_{\text{нп}}$ Fe-армко, \bullet — $E_{\text{нп}}$ высокоуглеродистая сталь с $g_c = 0,910\%$

чением перенапряжения образования фазы гидроксида. Термодинамический расчет равновесного потенциала реакции (1) (с учетом содержания углерода в сплаве) показал, что уменьшение массовой доли феррита от 100 до 99,1% приводит к смещению равновесного потенциала реакции (1) E_p на 0,100 В в положительную сторону, как это и наблюдается в исследуемых системах.

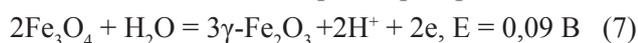
Кривая зависимости потенциала начала пассивации $E_{\text{нп}}$ от рН (рис. 2) представляет сочетание двух прямых с наклонами $d(E_{\text{нп}})_1/d(\text{pH}) = -0,060$ В и $d(E_{\text{нп}})_2/d(\text{pH}) = -0,118$ В, хорошо согласующимися с уравнениями (4) и (6):

$$2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} \\ E = 0,64 \text{ В}, E = 0,85 - 0,117\text{pH} - 0,0591\text{lg}a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (6)$$

Следует отметить, что полученные экспериментально зависимости $E_{\text{нп}}$ от рН для железа и стали практически совпадают между собой (в отличие от зависимости $E_{\text{А1}}$ — рН). Объяснение этого факта может быть получено, если учесть, что $E_{\text{нп}}$ соответствует реакциям (4) или (6), в уравнения которых не входит чистое Fe. Поэтому изменение активности электроотрицательного компонента в сплаве при переходе от железа к высокоуглеродистой стали не должно влиять на значение потенциала начала пассивации $E_{\text{нп}}$ (т.е. равновесные потенциалы реакций (4) и (6)).

В то же время было зафиксировано количественное различие (около 0,200 В) между экспериментально полученными кривыми $E_{\text{А1}}, E_{\text{нп}}$ — рН и теоретическими данными (линии 1—6), связанное, вероятно, с тем, что равновесные потенциалы реакций на диаграмме Пурбе вычислены для негидратированных оксидной и гидроксидной фаз, в то время как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в реальной системе сильно гидратированы [1].

Таким образом, в фоновом электролите при рН = 8,4, то есть в области устойчивости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, потенциал перегиба на АПК ($E_{\text{нп}}$) отвечает потенциалу формирования оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из гидроксида, покрывающего поверхность железа и стали в интервале потенциалов $E_{\text{А1}} < E < E_{\text{нп}}$. Полная электрохимическая устойчивость $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по отношению к превращению (7) достигается положительнее потенциала $E = 0,09$ В для раствора с рН = 8,4:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по данным термодинамического анализа был определён состав пассивирующих слоев системы Fe-H₂O. Подобный подход является

полуколичественным из-за сопоставления нестационарных электрохимических процессов с равновесными окислительно-восстановительными потенциалами. В связи с этим, интерпретация пассивного состояния железа данным методом должна проводиться в сочетании с современными физическими методами и известными литературными данными. Применяя такой анализ, в настоящей работе было получено, что структура пассивного слоя сплавов Fe-C является сложной и представлена внешним гидратированным оксидом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и внутренним оксидом Fe_3O_4 . Такая структура обеспечивает пассивацию углеродистых сталей вплоть до потенциалов выделения кислорода ~ 1,1 В. Роль содержания углерода в сплаве заключается в смещении в положительную сторону равновесного потенциала электрохимических реакций с участием чистого железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. 1989. Л.: Химия, 320 с.
2. Turky A.R., Abdul Azim A.A., Anwar M.M. // Corros. Sci. 1965. № 5. P. 301—307.
3. Szklarska-Smialowska Z. Pitting Corrosion of Metals. Houston, 1986. P. 224—255.
4. Калужина С.А., Богданова Г.П., Малыгин В.В. Метод ВДТЭ для исследования коррозии металлов в различных термических и гидродинамических условиях // Физико-химические процессы в гетерогенных структурах. 1985. С. 38.
5. Muratova N.A., Kaluzhina S.A., Muratova N.A. Passivity of Carbon Steels in Near Neutral Solutions at the Different Temperatures /// Book of Abstr. Of VIII Int. Frumkin Symp. "Kinetics of Electrode Process" Moscow, 18—22 October, 2005.

Муратова Наталья Александровна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры «Технология обеспечения гражданской обороны в чрезвычайных ситуациях» Воронежского государственного технического университета, e-mail: muratova_natasha@mail.ru

Калужина Светлана Анатольевна, д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Muratova Natalia A., senior lecturer of chair «Civil defence technology in emergency situations» of Voronezh State Technical University; e-mail: muratova_natasha@mail.ru

Kaluzhina Svetlana A., professor of Voronezh State University; e-mail: kaluzhina@vmail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ И РЕЗИСТИВНЫХ СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ХРОМО-МАРГАНЦЕВЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 5÷300 К

© 2008 г. Л. Н. Паль-Валь¹, Ю. А. Семеренко¹, П. П. Паль-Валь¹,
Л. В. Скибина¹, Г. Н. Грикуров²

¹ Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
пр. Ленина 47, 61103 Харьков, Украина

² Институт металлургии и материаловедения им. Ф. Н. Тавадзе АН Грузии,
пр. Казбеги 15, 380113 Тбилиси, Грузия

Поступила в редакцию: 03.08.2008 г.

Аннотация. В области температур 5÷300 К изучены температурные зависимости декремента колебаний, динамического модуля Юнга и удельного электросопротивления перспективного для криогенного машиностроения стабильно-аустенитного сплава $Fe_{100-x-y}Cr_xMn_y$ ($x = 5 \div 10$ %, $y = 30 \div 40$ %; N \approx 0.05%; C; S; P < 0.1%; Si < 0.3 %).

Ключевые слова: декремент колебаний, динамический модуль Юнга, удельное электросопротивление криогенное машиностроение, сплав.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современного криогенного, атомного и химического машиностроения тесно связано с растущим потреблением свариваемых, коррозионно-стойких нержавеющей сталей. Прогресс в области материаловедения позволяет использовать в криогенной технике наряду с аустенитными нержавеющей сталями также и высокопрочные аустенитно-мартенситные и мартенситные стали [1, 2]. Тем не менее, сохраняется неослабевающий интерес к стабильно-аустенитным сталям, что объясняется сочетанием достаточно высокой прочности с высокой пластичностью при низких температурах, гарантирующих надежную и долговечную работу изделий криогенной техники. Широко распространенные нержавеющей стали типа X18H10T обладают удачным комплексом пластичности и вязкости, однако они характеризуются относительно низкими прочностными свойствами, обусловленными метастабильностью аустенита при криогенных температурах. Традиционным путем достижения стабильности аустенитной структуры при криогенных температурах является повышение содержания никеля. Так например, в рекомендованной для криогенного машиностроения стабильно-аустенитной стали 03X20H16AG6 достаточно высокая пластичность и вязкость достигается за счет введения большого количества

никеля, однако это приводит к снижению предела прочности до 65 кгс/мм² и предела текучести до 34 кгс/мм². Это значительно повышает стоимость и вес металлоизделий и делает стали подобного типа малоперспективными для авиакосмической промышленности. Использование традиционных хромо-никелевых сплавов в атомной промышленности ограничено по причине образования под действием нейтронного облучения долгоживущего β -радиоактивного изотопа $^{63}_{28}Ni_{35}$ имеющего период полураспада $T_{1/2} \approx 91.6$ лет. Перспективным направлением решения этой проблемы является применение хромо-марганцевых нержавеющей сталей, экономно легированных или не содержащих никель, поскольку у хрома и марганца нет долгоживущих радиоактивных изотопов [3]. При создании криогенных устройств, использующих эффект сверхпроводимости, важное значение приобретает обеспечение немагнитных свойств конструкционных материалов.

Перспективным направлением создания малодефицитных дешевых (содержание марганца в земной коре в 11 раз превышает содержание никеля; в настоящее время марганец дешевле хрома в 2.8, а никеля в 9.3 раза) высокопрочных при криогенных температурах и более легких (марганец в 1.2 раза легче никеля) нержавеющей сталей является использование аустенитной области системы Fe-Cr-

Мп. Работы в этом направлении начались еще в 30-х годах XX века в СССР и Германии [4—8]. На основе этой системы в СССР был разработан ряд новых перспективных безникелевых сталей повышенной прочности, рекомендованных для использования в статически нагруженных изделиях, работающих в области температур от криогенных до 573 К — 03X13AG19 (ЧС-36), 03X12AG24 (ЧС-44), 07X13AG20 (ЧС-46), 07X13N4AG20 (ЧС-52), применяемых выше 63 К, и стабильно-аустенитная до 4 К сталь 03X13N9G19AM2 (ЧС-37). Предел прочности сплава ЧС-36 в 1.5 раза, а ЧС-37 в 1.8 раза превышает прочность сплава X18N10T [9, 10]. На основе этих сталей в СССР было освоено производство тонкого 1÷5 мм и толстого 6÷20 мм листов, периодического проката, трубных заготовок Ø 90÷180 мм (ЧЭМК), а также горячекатаных и холоднодеформированных цельнотянутых труб (Первоуральский новотрубный завод). Из сплавов ЧС-36 и ЧС-52 в НПО КриогенМаш изготовлен ряд барокамер и резервуаров, успешно эксплуатируемых на космодромах, из сплава ЧС-37 изготовлен ротор первого в мире криотурбозлектрогенератора с гелиевым охлаждением. Серьезной причиной снижения пластичности и вязкости перечисленных сталей является метастабильность даже в закаленном состоянии их основы — Cr 12—15%, Mn 18—21%, для обеспечения ее стабильности необходимо легирование азотом и никелем в значительных количествах, что является нежелательным. Другой причиной снижения пластичности и вязкости перечисленных выше сильно легированных хромом сталей при сверхнизких температурах является наличие в структуре закаленного и отпущенного аустенита, карбидов и нитридов, а также характер их выделений по границам зерен. Поэтому в сталях для криогенного машиностроения обеспечивают минимальное содержание углерода (менее 0.05%) и вводят дозированное содержание азота — элемента внедрения, который повышает коррозионную стойкость, стабилизируя и упрочняя γ -аустенитную фазу, повышает прочность, но снижает пластичность и вязкость, а также повышает чувствительность к концентраторам напряжений при низких температурах [11].

В работах [12, 13] исследовано распределение пластичности и вязкости при криогенных температурах в безникелевых аустенитных сплавах с содержанием 0—15% Cr, 20—50% Mn и менее 0.03 % C и менее 0.05 % N. **Найденные закономерности** (см. рис. 1) позволили определить оптимальный состав стабильно-аустенитного при темпера-

турах выше 20 К сплава: $Fe_{100-x-y}Cr_xMn_y$ ($x=5\div 10\%$, $y=30\div 40\%$, $N\approx 0.05\%$). Стали этого состава обладают высокой пластичностью, прочностью и малой склонностью к коррозии в малоагрессивных средах (в атмосферных условиях), они могут быть произведены в промышленных воздушных электродуговых печах. Сплавы с содержанием 5—10 % Cr и 40—45% Mn **также обладают высокой пластичностью** и ударной вязкостью, однако они не коррозионностойки и сложны в производстве в промышленных электродуговых печах, в связи с чем они являются малоперспективными.

Исследованию фазового состава, запаса прочности и пластичности сплава $Fe_{100-x-y}Cr_xMn_y$ ($x=5\div 10\%$, $y=30\div 40\%$, $N\approx 0.05\%$) в широком интервале температур посвящены работы [9, 12—17]. Настоящая работа посвящена изучению неисследованных ранее акустических и резистивных свойств этих сплавов.

ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В области температур 5÷300К изучены температурные зависимости логарифмического декремента колебаний δ , динамического модуля Юнга E и удельного электросопротивления ρ перспективного для криогенного машиностроения сплава $Fe_{100-x-y}Cr_xMn_y$, где $x=(5, 10\%)$ и $y=(30, 35, 40\%)$. Основными примесями внедрения были $C\leq 0.03\%$, $N\leq 0.05\%$, $S, P < 0.02\%$ и $Si < 0.3\%$. **Изучены образцы** двух типов: 1) цилиндрические стержни диаметром ~ 1 мм и длиной ~ 30 мм, которые были отрезаны электроискровой резкой от более длинных отрезков холоднокатаной проволоки и выровнены прокаткой при комнатной температуре; 2) образцы в виде прямоугольных стержней с размерами 3×3×30 мм, которые были вырезаны из массивных заготовок электроискровой резкой и притерты на абразивных порошках до достижения требуемой формы и геометрических размеров. Торцы образцов для акустических экспериментов притирались в специальных шаблонах на алмазной пасте с целью достижения необходимых плоскостности, параллельности между собой, перпендикулярности к продольной оси и окончательных размеров.

Согласно данным работ [12, 13] (см. рис. 2) образцы имели структуру γ -аустенита, которая была получена отжигом в течение 1 часа при 1273 К с последующей закалкой в воду. Образцы содержащие 30% Mn и 5—10% Cr **находятся в пограничной области** фазовой диаграммы и могут содержать

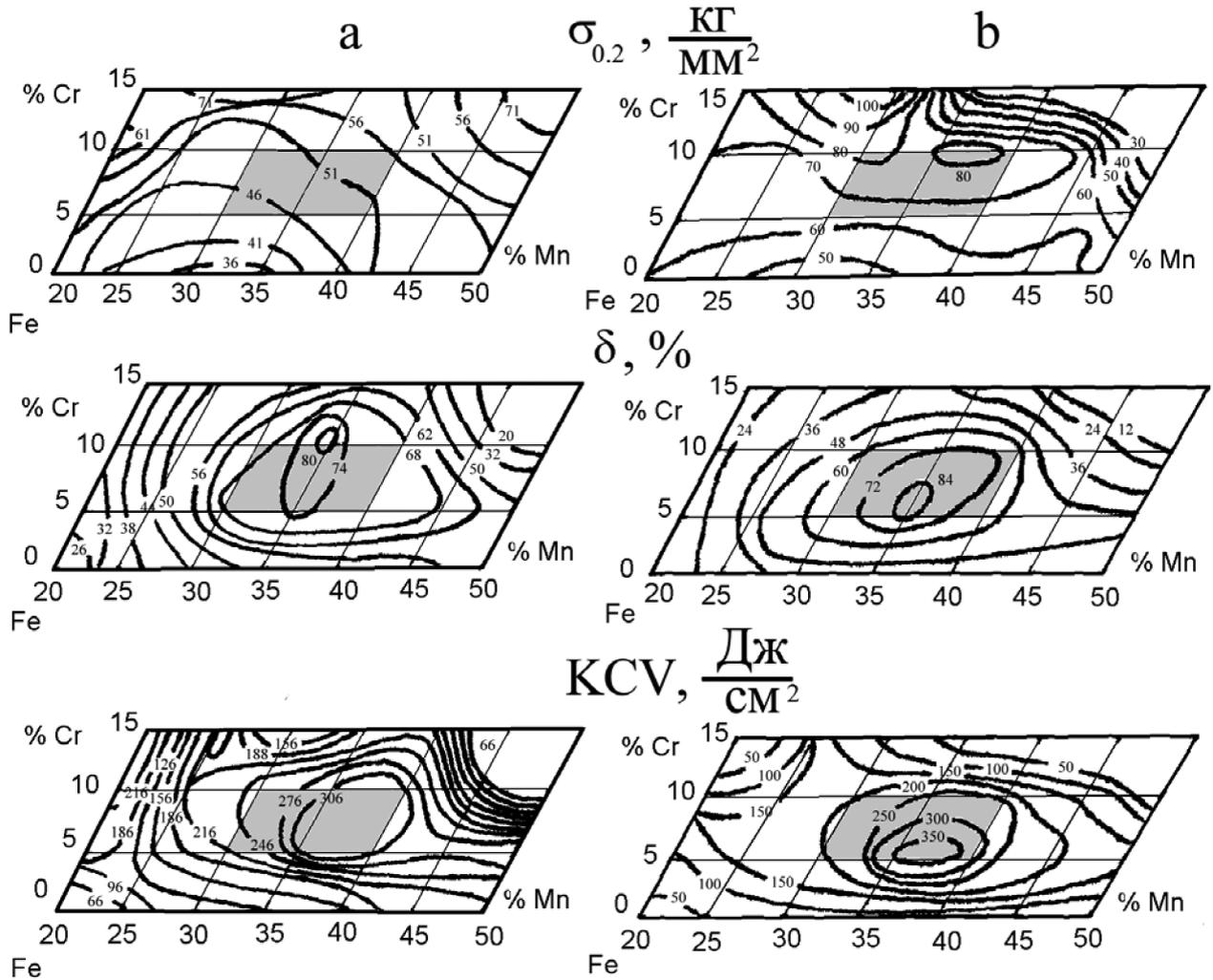


Рис. 1. Диаграммы распределения предела текучести при допуске на деформацию 0.2% $\sigma_{0.2}$, относительного удлинения δ и ударной вязкости KCV сплавов Fe-Cr-Mn по данным работ [12, 13]: *a* — при 77 К, *b* — при 20 К после пластической деформации до разрушения при той же температуре. Штриховкой показана область концентраций, соответствующая сплавам, изученным в настоящей работе.

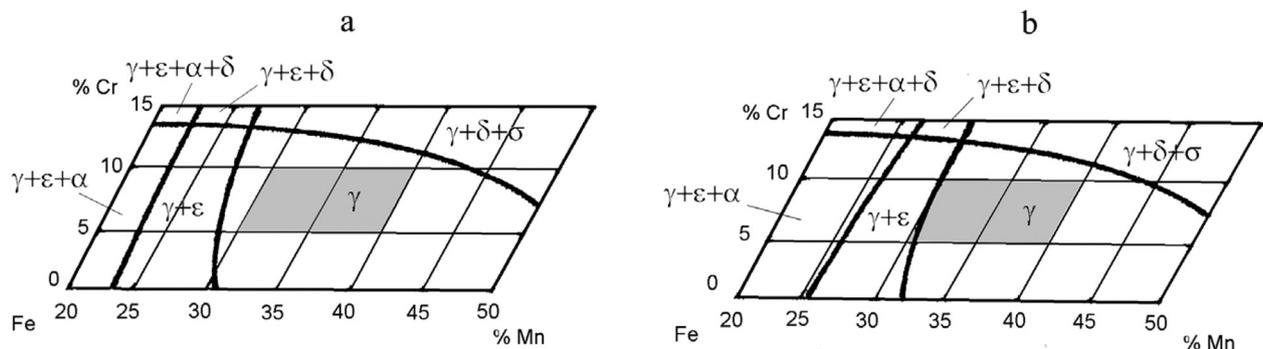


Рис. 2. Структурно фазовые диаграммы сплавов Fe-Cr-Mn по данным работы [13]: *a* — при 20 К, *b* — при 20 К после пластической деформации до разрушения при той же температуре. Штриховкой показана область концентраций, соответствующая сплавам, изученным в настоящей работе. *a* — марганцевый феррит (ОЦК мартенсит); γ — аустенит (ГЦК); ε — мартенсит (ГПУ); δ — феррит (ОЦК); σ — химическое соединение FeCr (элементарная ячейка тетрагональная из 30 атомов типа β -урана [35, 36]).

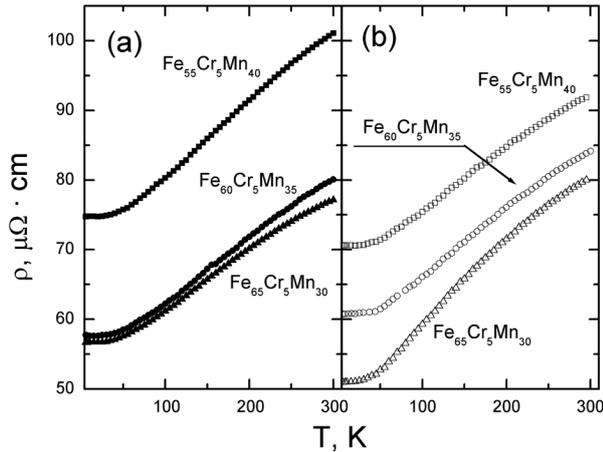


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электро-сопротивления сплавов $Fe_{95-x}Cr_5Mn_x$: *a* — массивные образцы, *b* — проволочные образцы.

некоторое количество ϵ -мартенситной фазы, доля которой может увеличиваться под действием пластической деформации.

АКУСТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Акустические измерения проводились методом двойного составного вибратора, который сочетает высокую структурную чувствительность, избирательность и точность определения внутреннего трения и упругих характеристик материалов в широком интервале температур и позволяет эффективно решать задачи неразрушающей акустической спектроскопии твердых тел [18, 19].

Измерения производились на резонансных частотах составного вибратора в режиме вынужденных колебаний при частоте продольных колебаний ~ 75 кГц в амплитудно независимой области при амплитуде ультразвуковой деформации $\epsilon_0 \sim 10^{-7}$ в интервале температур 5—300 К.

РЕЗИСТИВНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Резистивные измерения проводились на постоянном токе стандартным четырёхзондовым методом. Токовые контакты припаивались к концам образцов с помощью свинцово-оловянного припоя. Потенциальные контакты приваривались к образцам. Образцы располагались в измерительной ячейке перпендикулярно оси электронагревателя, что сводило к минимуму температурный градиент вдоль образцов. Измерения проводились при транспортном токе 20 мА, рассеиваемая на образце мощность при этом не превышала $8 \cdot 10^{-6}$ Вт. Для исключения влияния паразитных ЭДС, измерения проводилось при двух противоположных направлениях транспортного тока (рис. 3, 4).

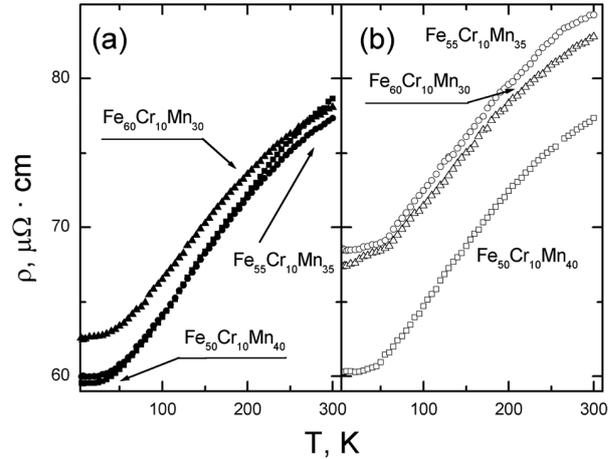


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электро-сопротивления сплавов $Fe_{90-x}Cr_{10}Mn_x$: *a* — массивные образцы, *b* — проволочные образцы.

Скорость изменения температуры в процессе акустических и резистивных измерений составляла ~ 1 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные можно разделить на две группы, каждая из которых относится к образцам с фиксированным содержанием Cr: 5 % и 10 %, соответственно. Внутри каждой из групп измеренные зависимости имели ряд общих закономерностей, которые обсуждаются ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ АКУСТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 5 *a*, 5 *c* и 6 *a* приведены температурные зависимости логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ и динамического модуля Юнга $E(T)$, измеренные в интервале температур 5.5—300 К. Видно, что исследованные сплавы характеризуются сравнительно невысокими значениями декремента $\delta < 6 \cdot 10^{-4}$ и значительной величиной модуля Юнга E . При этом поглощение в проволочных образцах в 2—3 раза выше, а модуль упругости на 5—10% меньше, чем в массивных образцах.

Температурные зависимости логарифмического декремента колебаний

В случае сплава с 5 % Cr на зависимостях $\delta(T)$ (см. рис. 5 *a*, 5 *c*) обнаруживается серия пиков внутреннего трения P_1 , P_2 и P_3 , локализованных при температурах $T_{P1} \approx 20$ К, $T_{P2} \approx 155$ К и $T_{P3} \approx 256$ К. При этом пик P_1 наблюдается только в проволочных образцах. Наблюдаемое уменьшение амплитуды пиков P_1 и P_3 при переходе от проволочных образ-

цов к массивным вероятно связано с различиями в структуре проволоочных и массивных образцов. При увеличении концентрации Mn высота пика P_1 понижается и пик трансформируется в плато значительной по температуре протяженности. Параметры остальных пиков изменяются не так сильно, а их изменение не носит систематического характера. В образцах с 10 % Cr на зависимостях $\delta(T)$ также регистрируются пики внутреннего трения, локализованные при $T(P'_1) \approx 31$ К, $T(P'_2) \approx 140$ К и $T(P'_3) \approx 223$ К. Пик P'_1 регистрируется только в проволоочных образцах, амплитуда пиков P'_1 и P'_3 существенно ниже, чем в образцах с 5 % Cr (см. рис. 6с). Наибольшая высота пиков P'_2 и P'_3 наблюдается в образцах с 40 % Mn, а наименьшая — в образцах с 35 % Mn. Пик P_2 наблюдается как в проволоочных, так и массивных образцах с 5% и 10% Cr. Перечисленные пики наблюдаются на фоне достаточно сильного роста поглощения при повы-

шении температуры. Принимая во внимание высокую температурную чувствительность фонового поглощения, можно считать его частично обусловленным неконсервативным вязким движением дислокаций [20, 21] с энергией активации процесса U_{BG} , величина которой не совпадает с величиной энергии активации процесса, ответственного за появление α -пики:

$$\delta_{BG} = A_1 + A_2 \exp\left(-\frac{U_{BG}}{kT}\right) \quad (1)$$

Коэффициенты A_1, A_2 и параметр U_{BG} являются подгоночными параметрами, величины которых изменяются при изменениях дефектной структуры образца; в частности, величина коэффициента A_1 может существенно изменяться при изменении магнитной структуры образцов [22]. При значениях параметров A_1, A_2 и U_{BG} , приведенных в табл. 1, графики функции для исследованных образцов

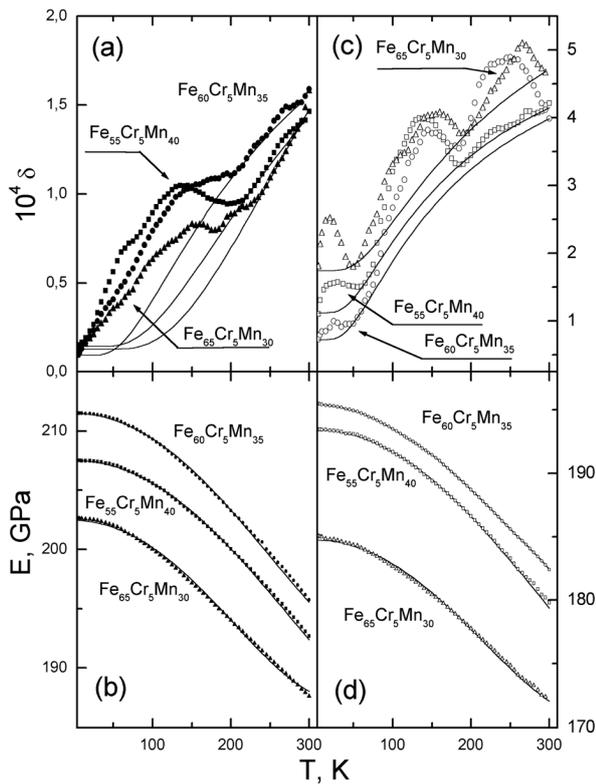


Рис. 5. Температурные зависимости логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ — *a, c* и динамического модуля Юнга $E(T)$ — *b, d* в сплавах $Fe_{95-x}Cr_5Mn_x$: *a, b* — массивные образцы, *c, d* — проволоочные образцы. Сплошные линии на рисунках *a, c* — теоретические температурные зависимости фона акустического поглощения, рассчитанные по формуле; сплошные линии на рисунках *b, d* — теоретические зависимости модуля упругости от температуры, рассчитанные по формуле.

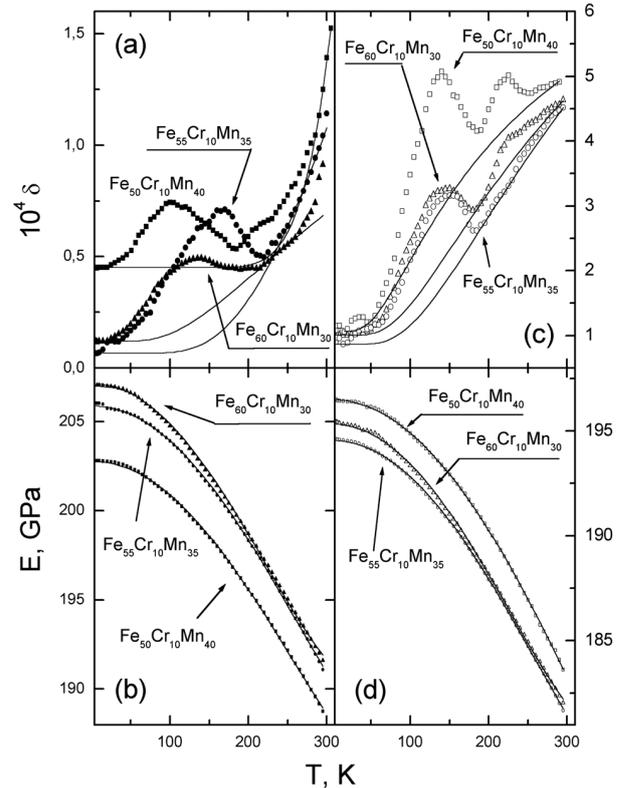


Рис. 6. Температурные зависимости логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ — *a, c* и динамического модуля Юнга $E(T)$ — *b, d* в сплавах $Fe_{90-x}Cr_{10}Mn_x$: *a, b* — массивные образцы, *c, d* — проволоочные образцы. Сплошные линии на рисунках *a, c* — теоретические температурные зависимости фона акустического поглощения, рассчитанные по формуле; сплошные линии на рисунках *b, d* — теоретические зависимости модуля упругости от температуры, рассчитанные по формуле.

показаны на рис. 5а, 5с и 6а, 6с сплошными линиями. Вид температурных зависимостей декремента после вычитания фонового поглощения показан на рис. 7а, 7с и 8а, 8с. Видно, что в образцах с 5% пики P_2 и P_3 имеют субструктуру и состоят по крайней мере из двух пиков. Природа зарегистрированных пиков поглощения остается невыясненной, возможно они связаны с некоторыми релаксационными процессами в дислокационной подсистеме образцов.

Температурные зависимости динамического модуля Юнга

Динамический модуль Юнга E монотонно увеличивается с понижением температуры (см. рис. 5b, 5d и 6b, 6d).

Как известно, температурная зависимость модуля упругости простых кристаллических материалов в теории, развитой Борном, Лейбфридом и Бернштейном [23—25], объясняется исходя из того, что модуль упругости $M(T)$ определяется как вто-

Таблица 1. Эмпирические параметры температурной зависимости фона акустического поглощения в проволочных и массивных образцах хромомарганцевых сталей

Проволочные образцы						
Концентрация хрома	5 %			10 %		
Концентрация марганца	30 %	35 %	40 %	30 %	35 %	40 %
$A_1 \cdot 10^5$	17.0	7.0	11.0	10.0	9.0	11.0
$A_2 \cdot 10^4$	5.1	5.5	6.0	10.3	13.3	7.4
U_{BG} , эВ	0.014	0.013	0.018	0.027	0.032	0.016
Массивные образцы						
Концентрация хрома	5 %			10 %		
Концентрация марганца	30 %	35 %	40 %	30 %	35 %	40 %
$A_1 \cdot 10^5$	1.00	0.93	1.43	1.21	0.67	4.85
$A_2 \cdot 10^4$	7.50	3.20	4.30	2.40	17.60	6.13
U_{BG} , эВ	0.044	0.020	0.031	0.037	0.074	0.023

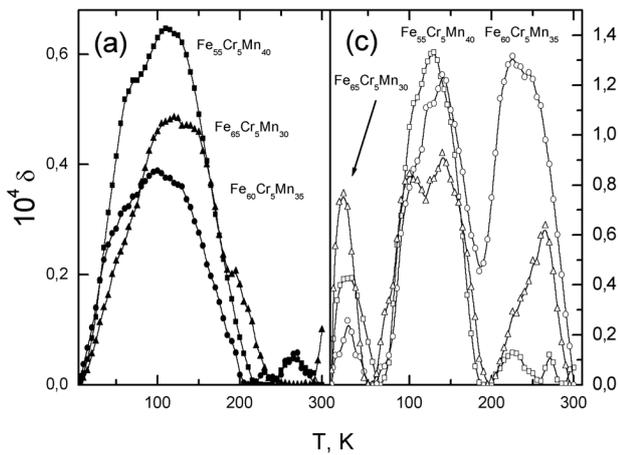


Рис. 7. Температурные зависимости логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ в сплавах $Fe_{95-x}Cr_5Mn_x$ после вычитания фона: *a* — массивные образцы, *c* — проволочные образцы.

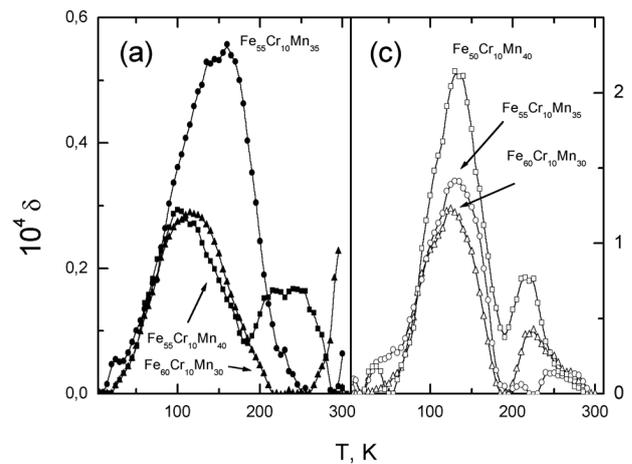


Рис. 8. Температурные зависимости логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ в сплавах $Fe_{90-x}Cr_{10}Mn_x$ после вычитания фона: *a* — массивные образцы, *c* — проволочные образцы.

рая производная от внутренней энергии $W(T)$ по соответствующей деформации [26—30]:

$$M(T) = \frac{d^2 W(T)}{d\varepsilon^2}. \quad (2)$$

В общем случае внутренняя энергия $W(T)$ металла может быть записана в следующем виде:

$$W(T) = W_0 + W_{ph}(T) + W_{el}(T), \quad (3)$$

где W_0 — внутренняя энергия кристалла при 0 К; $W_{ph}(T)$ — внутренняя энергия, связанная с тепловым возбуждением решетки; $W_{el}(T)$ — внутренняя энергия, связанная с тепловым движением электронов проводимости.

Поэтому:

$$M(T) = M_0^{AD} + \frac{d^2 W_{ph}(T)}{d\varepsilon^2} + \frac{d^2 W_{el}(T)}{d\varepsilon^2} + \frac{dM_0}{dV} \Delta V(T), \quad (4)$$

где M_0^{AD} — адиабатический модуль упругости идеального кристалла при $T \rightarrow 0$ К, а последнее слагаемое учитывает изменение модуля вследствие теплового расширения.

Известно [28], что

$$\Delta V(T) \sim \left(\gamma \cdot W_{ph}(T) + \frac{2}{3} W_{el}(T) \right),$$

где γ — параметр Грюнайзена. Обычно $\gamma \approx 1$, а электронный вклад в температурную зависимость теплового расширения существенен лишь при температурах, при которых электронный вклад во внутреннюю энергию сравним с решеточным вкладом.

В дебаевском приближении

$$W_{ph}(T) = W_1 \cdot f\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \quad (5)$$

где W_1 — некоторая константа, определяющая фононный вклад во внутреннюю энергию; Θ_D — температура Дебая, а

$$f\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) = \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 \cdot \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dx \frac{x^3}{e^x - 1};$$

при низких температурах $T \ll \Theta_D$ $W_{ph}(T) \sim T^4$, в случае высоких температур $T \gg \Theta_D$ $W_{ph}(T) \sim T$.

В приближении свободных электронов при достаточно низких температурах $T \ll T_F$ (T_F — температура Ферми):

$$W_{el}(T) = W_2 \cdot T^2 \quad (6)$$

где W_2 — некоторая константа, определяющая электронный вклад во внутреннюю энергию.

В металлах $T_F \gg \Theta_D$, что является следствием существенного различия в массах ионов и электронов ($\Theta_D^{Cr} = 460$ К, $\Theta_D^{Fe} = 420$ К, $\Theta_D^{Mn} = 400$ К, $T_F^{Fe} = 13.0 \cdot 10^4$ К, $T_F^{Mn} = 12.7 \cdot 10^4$ К [28]), поэтому для температур $T \leq \Theta_D$ можно записать следующее выражение для внутренней энергии:

$$W(T) = W_0 + W_1 \cdot f\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) + W_2 \cdot T^2 \quad (7)$$

Из (7) следует, что в интервале температур $T \leq \Theta_D$ температурная зависимость модуля упругости должна иметь следующий вид:

$$M(T) = M_0^{AD} - M_1 \cdot f\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) - M_2 \cdot T^2 \quad (8)$$

где $M_1 \cdot f\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)$ — дефект модуля, обусловленный тепловыми фононами; $M_2 \cdot T^2$ — дефект модуля, обусловленный тепловым движением электронов проводимости.

Пластическая деформация и воздействие термических напряжений в процессе приготовления образцов слабо влияют на параметры M_1 и M_2 , но могут существенно изменить параметр M_0^{AD} . Нужно отметить, что в общем случае M_1 и M_2 являются также монотонными функциями частоты ω : $M_1 = M_1(\omega)$ и $M_2 = M_2(\omega)$. Однако, эта зависимость слабая и не имеет существенных особенностей, если рассматриваются частоты колебаний, при которых длины свободного пробега фононов и электронов проводимости намного меньше длины волны упругой деформации, и не учитываются тонкие квантовые эффекты.

Формула проверена большим количеством экспериментальных данных [30, 31]. Учет конкретного вида потенциальной энергии позволяет связать параметры M_0^{AD} , M_1 , M_2 с константами межатомного взаимодействия [32].

Таким образом, в широком интервале температур фон температурной зависимости модуля упругости может быть описан выражением (8). Результаты анализа экспериментальных данных приведены в табл. 2.

На рис. 5b, 5d и 6b, 6d сплошными линиями показаны теоретические температурные зависимости модуля упругости, рассчитанные по теоретической формуле при значениях параметров теории, приведенных в табл. 2. Из этих рисунков видно, что наблюдаемое в эксперименте поведение температурных зависимостей модуля упругости исчерпывающе описывается в рамках предложенной модели.

Таблица 2. Эмпирические параметры температурной зависимости модуля упругости в проволочных и массивных образцах хромомарганцевых сталей

Проволочные образцы						
Концентрация хрома	5 %			10 %		
Концентрация марганца	30 %	35 %	40 %	30 %	35 %	40 %
M_0^{AD} , ГПа	184.77	195.52	193.59	195.33	194.55	196.50
M_1 , МПа·К ⁻⁴	57.33	31.00	18.66	45.89	29.86	10.00
M_2 , МПа·К ⁻²	950.10	759.05	866.12	1080.00	1026.00	984.86
θ_D	416.00	403.99	401.86	422.35	411.81	402.89
Массивные образцы						
Концентрация хрома	5 %			10 %		
Концентрация марганца	30 %	35 %	40 %	30 %	35 %	40 %
M_0^{AD} , ГПа	202.47	211.50	207.50	207.15	205.89	202.78
M_1 , МПа·К ⁻⁴	74.35	40.19	27.47	58.76	34.87	33.72
M_2 , МПа·К ⁻²	1569.04	1225.32	1165.29	1137.15	1001.16	980.47
θ_D	426.65	419.43	408.92	448.43	444.54	439.96

Установлено, что увеличение концентрации Cr приводит к повышению, а увеличение концентрации Mn — к уменьшению температуры Дебая сплава. Увеличение концентрации Mn и, соответственно, уменьшение концентрации Fe при неизменной концентрации Cr приводит к систематическому монотонному уменьшению фононного $M_1 \cdot f\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$ и электронного $M_2 \cdot T^2$ вкладов динамического модуля Юнга. Увеличение концентрации Cr при неизменной концентрации Mn как в случае проволочных, так и в случае массивных образцов приводит к увеличению параметра M_0^{AD} , что согласуется с литературными данными о концентрационной зависимости предела текучести (см. рис. 1). Нужно отметить, что параметр M_0^{AD} проволочных образцов меньше параметра массивных образцов аналогичного состава, при этом величина отклонения составляет 10÷7% для сплавов с 5 % Cr и 7÷3% для сплавов с 10 % Cr и систематически уменьшается в указанных пределах при повышении концентрации марганца.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕЗИСТИВНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ в образцах обеих серий показаны на рис. 3 и 4.

Обращает на себя внимание значительная величина электросопротивления изученных сплавов во всем интервале температур, включая самые низкие, где основной вклад в электросопротивление дает рассеяние электронов на несовершенствах кристаллической решетки.

В образцах с 5% Cr наблюдается систематическое увеличение ρ с повышением содержания Mn в сплаве. Такое поведение согласуется с литературными данными об электропроводности чистых металлов, составляющих сплав ($\rho_{Fe}^{298K} = 0.098 \mu\Omega \cdot m$, $\rho_{Mn}^{298K} = 0.380 \mu\Omega \cdot m$, $\rho_{Cr}^{298K} = 0.150 \mu\Omega \cdot m$ [37]) в рамках представлений Маттисена [28].

Основные особенности температурных зависимостей электросопротивления в проволочных и массивных образцах качественно подобны.

В сплавах с 10% Cr регулярное изменение величины электросопротивления при изменении концентрации Mn и Fe не наблюдается. При переходе от проволочных образцов к массивным поведение температурных зависимостей электросопротивления также меняется несистематически. Как и в случае с модулем Юнга, возможной причиной нерегулярного изменения ρ могут быть различия в структуре образцов, вызванные неидентичностью условий их приготовления, например, возможное наличие включений ϵ -мартенситной

фазы. Кроме того, нельзя исключить также и структурный фактор: пересыщение сплава марганцем и образование крупных кластеров с дальним упорядочением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что электросопротивление γ и ϵ фаз существенно отличается, при этом электросопротивление ϵ -мартенсита может быть как больше, так и меньше электросопротивления γ -аустенита в зависимости от наличия легирующих примесей (например, Si). Превращение $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ также сопровождается появлением пика поглощения, температура локализации которого соответствует температуре $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ превращения. Как правило, температуры прямого и обратного превращения не совпадают, и на температурных зависимостях электросопротивления и модуля упругости наблюдается гистерезисная петля, а температура локализации пика поглощения меняется при нагреве и охлаждении [33, 34]. Отсутствие на полученных температурных зависимостях электросопротивления, акустического поглощения и модуля упругости особенностей и гистерезисных петель, характерных для $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ превращения, свидетельствует о стабильности структуры изученных сплавов в исследованном интервале температур. Вместе с тем, наблюдаемый в сплавах с 10 % хрома несистематический характер зависимости акустических и резистивных свойств от состава образца может быть связан с наличием в структуре образца ϵ -мартенситной фазы, сформировавшейся в процессе получения образца. Для экспериментального подтверждения справедливости этого предположения целесообразно в дальнейшем изучить влияние на акустические, резистивные и магнитные свойства исследуемого сплава предварительной пластической деформации, которая может стимулировать $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ превращение и повысить концентрацию ϵ фазы в структуре образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каган Е.С., Потак Я.М., Сачков В.В., Козловская В.И., Грикуров Г.Н. *МиТОМ*. 1971. №10. С. 18.
2. Транцевич Я.В., Попова Л.С., Потак Я.М., Сухотин А.М., Грикуров Г.Н., Антропов Н.П. Проблемы прочности. 1971. № 10. С. 97.
3. Джеленов Б.С., Пекер Л.К. Схемы распада радиоактивных ядер. М.: Наука, 1966.
4. Шултин А.Н. *Металлург*. 1933. №4—5. С. 37.
5. Химушин Ф.Ф. *Авиапромышленность*. 1940. № 1.
6. Pomr A., Krisch A., Haupt G. *Mitt. K. W. I. Eisenforsch. Düsseldorf*. 1939. V. 21. P. 219.
7. Rapats F. *Stahl und Eisen*. 1941. V. 61. P. 1073.
8. Weister H.I. *Stahl und Eisen*. 1943. V. 63. P. 64.
9. Грикуров Г.Н., Тавадзе Ф.Н. Структура и свойства немагнитных сталей. М.: Наука, 1982.
10. Грикуров Г.Н., Тавадзе Ф.Н. *ФММ*. 1977. № 5. С. 211.
11. Грикуров Г.Н., Тавадзе Ф.Н., Антропов Н.П., Сухотин А.М. *ФММ*. 1975. №1. С. 99.
12. Grikuov G., Baratashvili I., Skibina L., Chernik M., Antropov N., Yushenko K. *J. Phys. IV France*. 2003. V. 112. P. 279.
13. Grikuov G., Antropov N., Baratashvili I., Skibina L., Chernik M., Yushenko K. *Adv. Cryog/ 2004*. V. 50.
14. Krainer H. *Arch. Eisenhutten Wesen*. 1957. V. 28. P. 81.
15. Shumann H., Dunrkor J. *Neue Hutte* 1972. V. 1. P. 18.
16. Miura R., Nakajima H., Takahashi V., Yoshida K. *Adv. Cryog. Eng*. 1984. V. 30. P. 245.
17. Zakei V. *Metal Progress*. 1978. V. 114. P.39.
18. Паль-Валь П.П., Кауфманн Х.-Й. *ФНТ*. 1983. V. 9. P. 326.
19. Нацик В.Д., Паль-Валь П.П., Смирнов С.Н. *Акустический журнал* 44. 1998. С. 640.
20. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: *Металлургия*, 1974.
21. Schoeck G., Bisogni E., Shyne J. *Acta Metall*. 1964. V. 12. P. 1466.
22. Паль-Валь П.П. *ФНТ*. 1999. Т. 25. С. 83.
23. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Мю: *Физматгиз*, 1963.
24. Bernstein T. *Phys. Rev*. 1963. V. 132. P. 50.
25. Born M., Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford U.P., Oxford (1954). (русский пер. М. Борн, Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решёток. М.: *Иностранная литература*, 1958.
26. Алерс Дж. в кн.: *Физическая акустика* Т. IVА. М.: *Мир*, 1969.
27. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: *Наука*, 1985.
28. Ашкрофт Н., Мермин Н. *Физика твердого тела* Т. I—II. М.: *Мир*, 1979.
29. Alers G.A., Waldorf D.L. *Phys. Rev. Letters*. 1961. V. 6. P. 677.
30. Лубенец С.В., Нацик В.Д., Фоменко Л.С. *ФНТ*. 1995. Т. 21. С. 475.
31. Jericho M.H., Simpson A.M., Tarascon J.M., Green L.M., Kinnon R.M., Hall G. *Solid State Commun*. 1988. V. 65. P. 987.
32. Gupta B.R.K, Kawald U., Johannsmann H., Pelzl J., Xu Y.C. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1992. V. 4. P. 6879.
33. Лысак Л.И., Николин Б.И. Физические основы термической обработки стали. Киев: *Техніка*, 1975.
34. Богачев И.Н., Еголаев В.Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. М.: *Металлургия*, 1973.

35. *Hansen M., Anderko K.* Constitution of binary alloys. London, 1958, русский пер.: М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. М.: Metallurgizdat, 1962.

36. Металлография железа/ под ред.: Ф.Н. Тавадзе. М.: Металлургия, 1972.

37. Физика низких температур/ под ред.: А.И. Шальникова. М.: ИЛ, 1959.

Паль-Валь Лидия Никитична, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник отдела физики реальных кристаллов Физико-технический института низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, e-mail: semerenko@ilt.kharkov.ua

Семеренко Юрий Александрович, к.ф.-м.н., младший научный сотрудник отдела физики реальных кристаллов Физико-технический института низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, e-mail: semerenko@ilt.kharkov.ua

Паль-Валь Павел Павлович, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник отдела физики реальных кристаллов Физико-технический института низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, e-mail: palval@ilt.kharkov.ua

Скибина Людмила Владимировна, к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела физики реальных кристаллов Физико-технический института низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, e-mail: semerenko@ilt.kharkov.ua

Грикуров Георгий Николаевич, ведущий научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. Ф. Н. Тавадзе АН Грузии, e-mail: ggrikurov@mail.ru

Pal-Val Lidia N., candidate of physical and mathematical sciences, senior researcher, department of real crystal physics of B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine, tel.: (0572) 300-331

Semerenko Yury A., candidate of physical and mathematical sciences, junior researcher, department of real crystal physics of B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine; e-mail: semerenko@ilt.kharkov.ua

Pal-Val Pavel P., doctor of physical and mathematical sciences, leading researcher, department of real crystal physics of B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine; e-mail: palval@ilt.kharkov.ua

Skibina Lyudmila V., candidate of physical and mathematical sciences, researcher, department of real crystal physics of B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine; tel.: (0572) 300-331

Grikurov George N., leading researcher, Institute of Metallurgy, Academy of Sciences of Georgia, Tbilisi, Georgia; e-mail: ggrikurov@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО КОМПОНЕНТА Al_2O_3 В КОМПОЗИЦИЯХ С ОКСИДАМИ-АКТИВАТОРАМИ (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2) НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ GaAs

© 2008 г. П. К. Пенской, И. Я. Миттова, В. Ф. Кострюков, Е. Ю. Кононова, Е. А. Реутова

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

Поступила в редакцию: 10.06.2008 г.

Аннотация. Исследовано хемостимулированное термическое окисление арсенида галлия под воздействием оксидов-активаторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 в композициях с инертным по отношению к окислению GaAs компонентом Al_2O_3 . Показано, что эффективность хемостимулирующего действия активаторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 в композициях с инертным разбавителем Al_2O_3 в широком интервале составов линейно зависит от содержания активатора. Однако вблизи ординат компонентов наблюдаются отклонения от аддитивности. Для Sb_2O_3 и Bi_2O_3 отмечено усиление хемостимулирующего действия вблизи ординаты Al_2O_3 . Для MnO_2 , наоборот, — заметное ослабление при добавлении 20 мол. % Al_2O_3 . Для Sb_2O_3 и MnO_2 отклонения от аддитивности усиливаются с ростом времени процесса. Для Bi_2O_3 эти отклонения заметны при малом времени процесса, а на развитых стадиях линейная зависимость наблюдается во всем интервале составов композиций Al_2O_3 — Bi_2O_3 . Результаты дериватографических исследований в сочетании с данными рентгенофазового анализа показали, что Al_2O_3 в композициях с оксидами-активаторами влияет на их поведение при нагревании на воздухе: тормозит окисление Sb_2O_3 до Sb_2O_4 , усиливает диссоциативное испарение Bi_2O_3 , способствует двухэтапному разложению MnO_2 — Mn_2O_3 — Mn_3O_4 .

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

ВВЕДЕНИЕ

Произвольная классификация изолирующих диэлектрических слоев, используемых для полевых транзисторов на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ с МДП-структурой, может быть создана на основе способов их получения или их макроскопических свойств. Слои, формируемые на поверхности различных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ путем электрохимического анодирования, термического или плазменного окисления или с помощью процессов ионной бомбардировки, называют гомоморфными диэлектрическими слоями. Такие слои зачастую неоднородны по своему составу и содержат непостоянное количество атомных компонентов соответствующих полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, кислорода и примесей, входящих в пленки во время их роста. Их кристаллическая фаза, степень упорядоченности и морфология изменяются в зависимости от способа получения. Естественные пленки оксидов не имеют стехиометрического состава, простран-

ственно неоднородны и обладают более высокой проводимостью, чем это допустимо для диэлектрических слоев [1].

Для преодоления этой трудности было предложено использовать при термоокислении $A^{III}B^V$ различные вещества, позволяющие повысить качество получаемых пленок. Эти вещества были впоследствии названы хемостимуляторами, а сам процесс с их участием получил наименование хемостимулированного термоокисления [2].

Каждый хемостимулятор своеобразно взаимодействовал с подложкой, вызывая те или иные изменения в характере протекающих на ней процессов. В связи с этим возник интерес к изучению процессов термоокисления с использованием композиций активаторов. Практика показала, что совместное воздействие хемостимуляторов не является линейной функцией состава композиции. В зависимости от физико-химической природы хемостимуляторов, входящих в композицию, имеет место положительное, отрицательное или знакопе-

ременное отклонение от аддитивности [3]. В таких многостадийных процессах появляются новые связывающие каналы, обусловленные взаимодействиями между хемостимуляторами как в твердой, так и в газовой фазах, с помощью которых и осуществляется воздействие на собственный, отрицательный канал связи между стадиями.

Основной теоретической концепцией, объясняющей наблюдаемые отклонения от аддитивности, была концепция химического взаимодействия активаторов в композиции [3].

Поскольку многочисленные эксперименты показали, что при наличии химического средства активаторов друг к другу имеют место нелинейные эффекты зависимости толщины растущего оксидного слоя от состава композиции активаторов, возник вопрос, как будет развиваться процесс, если компоненты-активаторы будут инертны друг к другу. На начальном этапе исследования данного вопроса предстояло выяснить, какое влияние на кинетику и механизм процесса окажет компонент, являющийся инертным как к самому хемостимулятору, так и к окисляемому полупроводнику.

Цель данной работы — исследование процесса термического окисления GaAs под воздействием композиций оксидов-активаторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 с инертным разбавителем Al_2O_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс окисления осуществляли на полированных монокристаллических пластинах GaAs марки АГЧЦ-1 (100). В качестве соединений-активаторов использовали порошкообразные оксиды Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 в композициях переменного состава с инертным разбавителем Al_2O_3 . Эффективность используемых хемостимуляторов, и их индивидуальное воздействие на процесс термоокисления GaAs было изучено ранее [3]. Каждый оксид подвергали механическому измельчению в вибраторе Ардэна в течение 15 минут и взвешивали на аналитических весах в количестве, необходимом для приготовления серии составов с шагом 10 мол. %. Навеску композиции заданного состава перемешивали и помещали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила окисляемая пластина GaAs (на расстоянии 10 мм от поверхности активатора). Контейнер помещали в горизонтальный кварцевый реактор, предварительно разогретый до заданной температуры в печи резистивного нагрева. Процесс осуществляли при температуре 530 °С в потоке кислорода со скоростью 30 л/ч в течение 10—40 мин методом доокисления. Автоматическая

регулировка температуры в печи обеспечивала точность ± 2 °С.

Толщину оксидного слоя на GaAs определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-3М) [4], состав слоев — методами ИК-спектроскопии (SPECORD-M80) [5] и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, CamScan) [6]. Превращения в композициях активаторов с инертным компонентом идентифицировали методами термогравиметрии (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey Q-1500D) [7] и рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-4) [8]. Оценку спекаемости композиций проводили по изменению площади удельной поверхности, определяемой методом тепловой десорбции азота (БЭТ, TRISTAR-3000) [9].

Выбор в качестве инертного компонента оксида алюминия обусловлен термодинамической невозможностью транзитной передачи кислорода от Al_2O_3 компонентам окисляемого полупроводника. Во избежание возможного влияния адсорбированной оксидом алюминия воды перед экспериментом порошок Al_2O_3 отжигали при 800 °С в течение 6 часов. Термогравиметрические и ИК-спектроскопические исследования показали, что в обработанном таким образом Al_2O_3 адсорбированная вода отсутствует. Контрольные эксперименты по собственному окислению GaAs в потоке кислорода и в присутствии Al_2O_3 показали полную идентичность кинетики процесса и отсутствие следов алюминия в полученных оксидных слоях (ИКС и ЛРСМА).

Кроме того, известно, что исследуемые активаторы в композициях с Al_2O_3 инертны по отношению друг к другу даже при более высоких температурах, чем используемые в эксперименте [10]. С целью проверки взаимной инертности в наших условиях композиции, а также индивидуальные оксиды, были подвергнуты отжигу при температуре 530 °С. Отожженные образцы были исследованы методом РФА. Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из результатов рентгенофазового анализа индивидуальных оксидов и композиций (табл. 1), оксид алюминия присутствует исключительно в виде $\gamma-Al_2O_3$. Оксид сурьмы существует в виде Sb_2O_4 . Оксид висмута не претерпевает никаких изменений. При отжиге композиций никаких совместных фаз не обнаружено. В процессе отжига диоксид марганца не истощается, а лишь претерпевает частичное превращение в Mn_2O_3 , что совпадает с литературными данными [11] и ранее опубликованными работами [12, 13]. Следует от-

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа индивидуальных оксидов и композиций с инертным компонентом в процессе термического окисления GaAs

Образец	Режим отжига	Определяемая фаза
Al ₂ O ₃	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃
Sb ₂ O ₃	530 °С, 1 час	Sb ₂ O ₄
Bi ₂ O ₃	530 °С, 1 час	Bi ₂ O ₃
MnO ₂	530 °С, 1 час	MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
Al ₂ O ₃	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃
Sb ₂ O ₃	530 °С, 10 мин.	Sb ₂ O ₄
Bi ₂ O ₃	530 °С, 10 мин.	Bi ₂ O ₃
MnO ₂	530 °С, 10 мин.	MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃ ; β-Sb ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,5} (Sb ₂ O ₃) _{0,5}	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃ ; β-Sb ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃ ; β-Sb ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,5} (Sb ₂ O ₃) _{0,5}	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,5} (Bi ₂ O ₃) _{0,5}	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,5} (Bi ₂ O ₃) _{0,5}	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃ ; Mn ₃ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,5} (MnO ₂) _{0,5}	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃ ; Mn ₃ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	530 °С, 10 мин.	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃ ; Mn ₃ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₃ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,5} (MnO ₂) _{0,5}	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₃ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	530 °С, 1 час	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₃ O ₄

метить, что в присутствии Al₂O₃ оксид сурьмы при небольшом времени отжига (10 мин) существует в виде β-Sb₂O₃ и Sb₂O₄. При увеличении времени отжига до 1 часа фаза Sb₂O₃ исчезает и остается только Sb₂O₄. Диоксид марганца в присутствии инертного компонента испытывает более глубокое превращение в Mn₂O₃ и Mn₃O₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по термическому окислению GaAs под воздействием рассматриваемых систем представлены на рис. 1. Как видно из приведенных зависимостей, для системы Al₂O₃—Sb₂O₃ можно выделить линейный участок в пределах 20—100 мол. % Sb₂O₃, т.е. на основном протяжении оси составов. Однако экстраполяция прямых (1—4) к ординате Al₂O₃ (пунктир на рис. 1, а) дает завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным окислением GaAs в аналогичных условиях. Для процесса окисления арсенида галлия под воздействием композиций Al₂O₃—Bi₂O₃ при времени окисления 10—20 минут (рис. 1, б) на протяжении составов 20—100 % Bi₂O₃ также имеет место линейная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции. Но, как и в предыдущем случае, экстраполяция линейной зависимости к ординате Al₂O₃ дает несколько завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с окислением GaAs в отсутствие активатора в аналогичных условиях. Однако на развитой стадии процесса (время окисления 30—40 мин.) аддитивность наблюдается во всем концентрационном интервале композиций Al₂O₃—Bi₂O₃.

Для композиции с участием MnO₂ (см. рис. 1, в), напротив, линейная зависимость сохраняется от чистого оксида алюминия (что аналогично собственному окислению) до 80 мол.% MnO₂, а экстраполяция к ординате диоксида марганца дает заниженные значения толщины по сравнению с окислением при индивидуальном хемостимулирующем воздействии MnO₂. При этом для малого времени окисления (кривая 1) аддитивность наблюдается во всем интервале составов, а с увеличением времени процесса отрицательное отклонение от аддитивности выражено все интенсивнее.

Количественной мерой отклонения от аддитивности является относительная интегральная толщина [14]:

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

где $d_i^0(\tau)$ — толщина, обусловленная индивидуальным действием каждого из активаторов, x_i —

мольные доли активаторов в композиции, $d(x, \tau)$ — толщина оксидного слоя, полученная под воздействием композиции активаторов. Рассчитанные значения относительной интегральной толщины как функции состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$ представлены на рис. 2.

Характер изменения относительной интегральной толщины оксидного слоя от состава композиции для систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ в определенной степени аналогичен. Вблизи ординаты инертного компонента наблюдаются отклонения от аддитивности. Экстраполяция полученной линейной зависимости к ординате Al_2O_3 приводит к завышенному «эффективному» значению d^R , в то время как в присутствии 100 % инертного разбавителя должно быть $d^R = 0$.

С увеличением времени процесса для композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ это отклонение существенно возрастает, в то время как для композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ отклонение от аддитивности отмечается лишь при малом времени окисления, а с увеличением времени (см. рис. 2, б, кривые 3, 4) зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции оказывается аддитивной во всем интервале составов.

Для композиции с участием оксида марганца (IV) ситуация принципиально иная относительно рассмотренных выше систем. Здесь, как видно из рис. 2., на графиках зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции экспериментально обнаружено отрицательное отклонение вблизи ординаты MnO_2 , в отличие от $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$, где в области близкой к ординате активатора наблюдалась аддитивность, а вблизи ординаты Al_2O_3 имело место положительное отклонение от аддитивности. Добавление оксида алюминия к оксиду марганца (IV) приводит к тому, что реально достигаемая толщина оксидного слоя меньше аддитивно возможной. Экстраполяция линейных прямых приводит к пересечению ординаты MnO_2 в некоторых фиктивных точках, лежащих ниже расчетных значений относительной интегральной толщины для индивидуального диоксида марганца. Можно отметить, что при времени окисления 10 мин во всем диапазоне составов прослеживается аддитивная зависимость.

Обнаруженные эффекты — аддитивность и отклонения от нее — качественно подтверждаются элементарным анализом полученных оксидных слоев (по данным ЛРСМА), результаты которого пред-

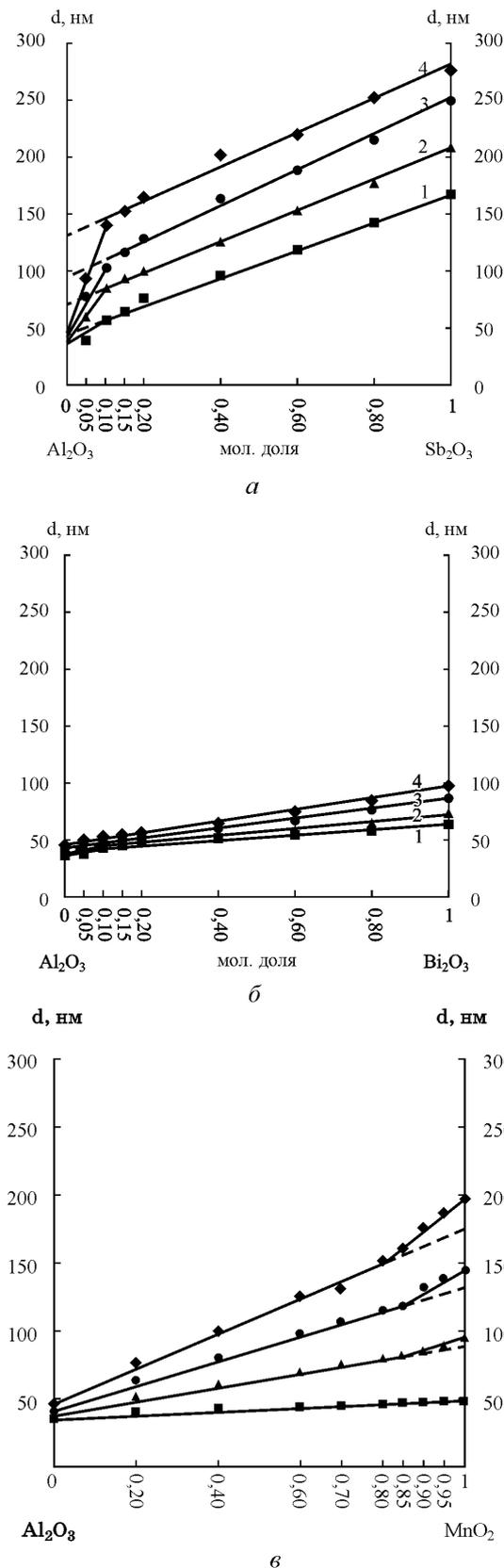


Рис. 1. Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ (а), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ (б), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$ (в) при 530 °C в течение: 1 — 10 мин.; 2 — 20 мин.; 3 — 30 мин.; 4 — 40 мин.

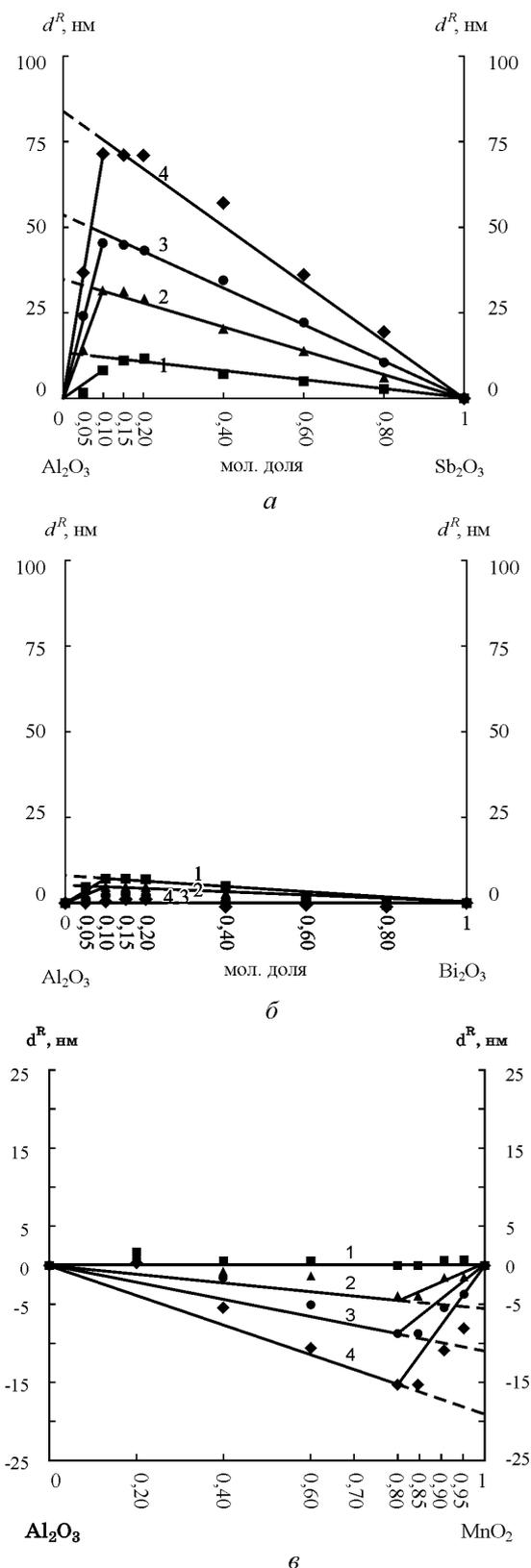


Рис. 2. Зависимость относительной интегральной толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава композиций $Al_2O_3-Sb_2O_3$ (а), $Al_2O_3-Bi_2O_3$ (б), $Al_2O_3-MnO_2$ (в) при $530\text{ }^\circ\text{C}$ в течение: 1 — 10 мин.; 2 — 20 мин.; 3 — 30 мин.; 4 — 40 мин.

ставлены в табл. 2. Для композиций с участием оксида висмута относительное содержание висмута в слоях совпадает с его содержанием в исходной композиции во всем исследованном интервале составов, и здесь (на развитой стадии процесса) соблюдается аддитивность (см. рис. 2, б). Для композиций с участием оксида сурьмы составу 20 % Sb_2O_3 соответствует повышенное содержание сурьмы в слое по сравнению с исходным составом, а для системы $Al_2O_3-MnO_2$, напротив, отмечено пониженное содержание марганца в слое по сравнению с его содержанием в композиции для состава 80 % MnO_2 .

Оксид алюминия в условиях процесса химически инертен по отношению к рассматриваемым активаторам (см. табл. 1), однако в его присутствии изменяется температурный диапазон и характер превращений оксидов-активаторов. Согласно результатам термогравиметрических исследований (табл. 3) в сочетании с данными РФА (см. табл. 1), Bi_2O_3 в интервале температур до $650\text{ }^\circ\text{C}$ не испытывает никаких изменений, а в присутствии Al_2O_3

Таблица 2. Содержание элементов-активаторов в оксидных слоях на поверхности GaAs (JPCMA), полученных термоокислительным процессом в присутствии композиций $Al_2O_3-Sb_2O_3$, $Al_2O_3-Bi_2O_3$, $Al_2O_3-MnO_2$ при $530\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 мин.

Состав композиции	Содержание элемента-активатора в оксидном слое, ат. %	Относительное содержание активатора в исходной композиции и в оксидном слое
	Sb	Sb(комп.) : Sb(слой)
$(Al_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	1,254	0,20 : 0,40
$(Al_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	2,507	0,80 : 0,81
Sb_2O_3	3,059	1 : 1
	Bi	Bi(комп.) : Bi(слой)
$(Al_2O_3)_{0,8}(Bi_2O_3)_{0,2}$	0,107	0,20 : 0,22
$(Al_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,2}$	0,383	0,80 : 0,81
Bi_2O_3	0,472	1 : 1
	Mn	Mn(комп.) : Mn(слой)
$(Al_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$	0,421	0,20 : 0,21
$(Al_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$	0,751	0,80 : 0,38
MnO_2	1,969	1 : 1

в интервале 460—550 °С наблюдается незначительная потеря массы, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, что интерпретировано как диссоциативное испарение. Таким образом, в присутствии оксида алюминия усиливается возможность диссоциативного испарения Bi_2O_3 [15].

Для индивидуального Sb_2O_3 при нагревании на воздухе в интервале 470—550 °С зафиксировано увеличение массы на 5 % с экзотермическим эффектом, что, в соответствии с литературными данными [16], а также результатами РФА, обусловлено частичным окислением до Sb_2O_4 . Для композиции с оксидом алюминия в интервале температур 460—510 °С — **небольшой экзотермический эффект**, сопровождающийся увеличением массы на 1 % (частичное окисление до Sb_2O_4), с последующим восстановлением исходной массы Sb_2O_3 и эндотермическим эффектом в интервале температур 510—580 °С. Из этого можно заключить, что добавление инертного компонента к оксиду сурьмы снижает вероятность перехода Sb_2O_3 в Sb_2O_4 .

Результаты термогравиметрических исследований (см. табл. 3) показали, что для оксида марганца в области температур 618—675 °С отмечен эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, и соответствующий, по данным РФА, превращению MnO_2 в Mn_2O_3 . Для композиции 40 мол. % Al_2O_3 + 60 мол. % MnO_2 при 480—567 °С также имеется эндотермический эффект, сопро-

ждающийся потерей массы. Следом за ним — еще один эндотермический эффект при 567—618 °С. Поэтому можно считать, что добавление оксида алюминия к MnO_2 приводит к смещению температуры перехода последнего в Mn_2O_3 примерно на 100 °С (см. табл. 3) и в присутствии Al_2O_3 понижение степени окисления марганца происходит более полно ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$).

Для состава композиции 20 % Al_2O_3 + 80 % MnO_2 , наряду с образованием малоактивного Mn_3O_4 , отмечено спекание активатора (табл. 4). Возможно, в результате этого хемостимулирующее действие активатора еще более ослаблено, и на графике зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции наблюдается отрицательное отклонение от аддитивной прямой. Для индивидуального MnO_2 методом РФА в составе исходной навески зафиксировано присутствие Mn_2O_3 за счет термической диссоциации, что качественно коррелирует с данными дериватографии. Mn_2O_3 является наиболее активным оксидом (давление пара $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-1}$ мм.рт.ст.) [11]. В присутствии же Al_2O_3 , как это следует из данных РФА, происходит более глубокое разложение MnO_2 ($p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.) до Mn_3O_4 ($p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.) [11]. Дериватографические исследования показывают двухэтапную потерю массы при более низких температурах (480—567 и 567—618 °С), характеризующую частичную более глубокую диссоциа-

Таблица 3. Результаты дериватографических исследований оксидов-хемостимуляторов и их композиций с инертными компонентами

Образец	$m_{\text{исх}}$, мг	Δm , мг	%	T , °С; характер эффекта
Al_2O_3	154	—	—	—
Sb_2O_3	230	+ 12	5	460—550 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$); экзотермический эффект
Bi_2O_3	300	—	—	—
MnO_2	304	— 4	1,4	567—618 ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$); эндотермический эффект
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ 50%—50%	148	+ 1	0,7	460—510 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$); экзотермический эффект
		— 1	0,7	510—580 ($\text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$); эндотермический эффект
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ 50%—50%	309	— 4	1,3	460—550 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_4\text{O}_6 + \text{BiO} + \text{Bi} + \text{O}_2$) эндотермический эффект
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$ 50%—50%	300	— 4	1,4	480—567 ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$); эндотермический эффект
		— 4	1,4	567—618 ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$); эндотермический эффект

Таблица 4. Результаты исследования удельной поверхности композиций $Al_2O_3-Sb_2O_3$, $Al_2O_3-Bi_2O_3$, $Al_2O_3-MnO_2$ и их индивидуальных компонентов

Образец	$s^0_{уд}$, м ² /г	$s^1_{уд}$, м ² /г
Al_2O_3	105,2572	104,5143
Sb_2O_3	0,7861	0,9476
Bi_2O_3	1,8441	1,8776
MnO_2	3,6098	3,5443
$(Al_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	19,3751	18,9461
$(Al_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	64,0981	64,1649
$(Al_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$	22,4332	21,9543
$(Al_2O_3)_{0,8}(Bi_2O_3)_{0,2}$	67,1215	66,9667
$(Al_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$	28,6647	16,5437
$(Al_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$	70,4467	69,3765

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

цию $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$. Соответственно, при небольших добавках Al_2O_3 этот эффект должен быть выражен менее явно, что ведет к существенному увеличению ускорения процесса термического окисления GaAs.

Таким образом, установлено, что инертный компонент Al_2O_3 изменяет активирующее действие хемостимуляторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 и MnO в ходе термического окисления GaAs.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании термического окисления GaAs под воздействием композиций-оксидов, в которых один из них химически инертен как по отношению ко второму, так и к окисляемой подложке, показано, что хемостимулирующее действие активаторов в композициях с инертным компонентом в основном интервале составов композиции линейно зависит от содержания активатора. Тем не менее, вблизи ординат компонентов наблюдаются отклонения от аддитивности: для композиций с оксидами *p*-элементов (Sb_2O_3 и Bi_2O_3) отмечено усиление хемостимулирующего действия вблизи ординаты инертного компонента. Данные эффекты обусловлены влиянием инертного Al_2O_3 на поведение хемостимуляторов при нагревании, в результате которо-

го для оксида сурьмы затрудняется переход $Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4$, а для Bi_2O_3 усиливается диссоциативное испарение. Для композиций с оксидами *d*-элементов (MnO_2), наоборот, имеет место ослабление эффективности вблизи ординаты активатора за счет двухэтапного разложения MnO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсенид галлия в микроэлектронике: Пер. с англ. с сокращ. и доп. / Под. ред. Н. Айнспрука, У. Уиссмана. М.: Мир, 1988. 555 с.
2. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А. // Докл. РАН 2002. Т. 386. № 4. С. 499—501.
3. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs: монография. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. 161 с.
4. Кольцов С.И., Громов В.К., Рачковский Р.Р. Эллипсометрический метод исследования поверхности твердых веществ. Л.: Наука, 1983. 248 с.
5. Накомото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
6. Голдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Пер. с англ. М. Мир, 1984.
7. Логвиненко В. А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 111 с.
8. X-ray diffraction date cards, ASTM.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
10. Диаграммы состояния тугоплавких оксидов. Справочник. Под ред. Ф. Я. Галахова. Л.: Наука, Вып. 5. Ч. 1—2. 1986.
11. Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца. М.: Изд. АН СССР, 1962.
12. Миттова И. Я., Пиняева О. А., Богданова О. Ю., Долгополова Э. А., // Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск. 13—18 октября 2002 г., С. 80—82.
13. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А., Пенской П.К., Пиняева О.А., Пшестанчик В.Р. // Журнал неорг. Химии. 2005. Т. 50. № 1. С. 19—23.
14. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 5. С. 641—643.
15. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над оксидами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
16. Аналитическая химия сурьмы (серия «Аналитическая химия элементов») А. А. Немодрук. М.: Наука, 1978. 223 с.

Пенской Петр Константинович, аспирант кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Миттова Ирина Яковлевна, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Кострюков Виктор Федорович, доцент кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Кононова Елена Юрьевна, студентка кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Реутова Елизавета Андреевна, студентка кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Penskoy Pyotr K., post-graduate student, chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Mittova Irina Ya., professor, head of chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Kostryukov Victor F., associate professor, chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Kononova Elena Yu., student, chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Reutova Elisaveta A., student, chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$

© 2008 г. Л. В. Плетнева, В. Г. Ключев, О. В. Овчинников

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

Поступила в редакцию 1.09.2008 г.

Аннотация. Получены экспериментальные зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции (АСЛ) от интенсивности возбуждающего света для микрокристаллов (МК) $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ без красителя и для МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсibilизированных органическим красителем. Концентрация c менялась в пределах 10^{-5} – 10^{-2} моль на 1 моль $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$. Проведена аппроксимация экспериментальных данных функцией вида: $I = A \times i^x$, где I — интенсивность АСЛ, i — сила тока возбуждающего источника, пропорциональная интенсивности возбуждающего света. Показатель степени x практически не зависит от изменения концентрации c и равен 1.4. Показано, что результаты эксперимента наиболее хорошо описываются моделью последовательной сенсibilизации с переносом энергии от красителя к кристаллу. Эту модель можно рассматривать, как наиболее вероятный способ преобразования ИК излучения в видимый свет в МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ и МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсibilизированных красителем.

Ключевые слова: антистоксовая люминесценция, микрокристалл, ИК излучение, видимый свет.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники с адсорбированным красителем имеют важное практическое значение. Они нашли применение в различных областях техники. С их помощью можно создавать системы преобразования световой энергии в электрическую, химическую и т.д. Сенсibilизация фотоэлектрической и фотохимической чувствительности в материалах используется для регистрации информации. Кроме того, явление сенсibilизации фотофизических и фотохимических процессов лежит в основе фотосинтеза и цветного зрения.

Исследование свойств антистоксовой люминесценции (АСЛ) микрокристаллов (МК) $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсibilизированных красителем в различной концентрации, имеет важное значение для выяснения механизма спектральной сенсibilизации в широкозонных полупроводниках.

Известно [1], что при поглощении сенсibilизированными галогенидами серебра света, существенно более длинноволнового, чем ширина запрещенной зоны кристалла, возникает люминесценция, причем, энергия поглощенных квантов света меньше энергии испущенных. При этом энергия квантов, возбуждающих люминесценцию, соответствует полосам поглощения красителя — сенсibilизатора [1]. Обнаруженное явление по-

лучило название АСЛ галогенидов серебра при поглощении света адсорбированным красителем. АСЛ возникает в результате поглощения излучения молекулярной системой. Далее возбужденная молекула передает кристаллу либо энергию возбуждения, либо возбужденный электрон.

В самом красителе энергия возбуждения накапливается либо последовательно через промежуточное (достаточно длительное) энергетическое состояние (последовательная сенсibilизация), либо в результате кумулирования энергии двух возбужденных молекул красителя на одной (кооперативная сенсibilизация). Эти два механизма были рассмотрены Овсянкиным и Феофиловым [2, 3]. В работе [2] они рассмотрели несколько альтернативных моделей АСЛ и получили, что критерием для выбора той или иной модели служит зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света. Из рассмотренных моделей следует, что возможны два случая этой зависимости: линейный и квадратичный.

В настоящей работе получены экспериментальные зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света. Эти зависимости не описываются ни линейной, ни квадратичной функциями. Поэтому для изучения механизма АСЛ рассмотрены модели, в которых, в отличие от моделей,

рассмотренных в [2], учены параметры кристалла и взаимодействие красителя с кристаллом [4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

АСЛ измерялась для МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ без красителя и для МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсibilизированных красителем № 5483 (соль 1.1'-диэтил-2,2'-хиноцианин 43,3'-ди (p-сульфапропила)-9 этил 4,5-бензо-4',5'-[4'',5''-диметилтиено-(2'',3'')]-тиазокарбодиаинбитаин) — спектральным сенсibilизатором (сс). Концентрация сс менялась в пределах 10^{-5} – 10^{-2} моль на 1 моль $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$. МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ получались методом сливания водных растворов KI, NaCl и AgNO_3 . Нужная концентрация красителя достигалась методом последовательного разбавления. В качестве разбавителя использовался этиловый спирт.

Спектры возбуждения АСЛ измерены при температуре 77 К. Для несенсibilизированных МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ АСЛ наблюдалась только после предварительного облучения образцов светом лампы ДРШ-250 через светофильтр УФ-6.

В качестве меры интенсивности излучения, возбуждающего АСЛ МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, принималась величина тока лампы накаливания — источника длинноволнового излучения света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр люминесценции исследуемых МК, как при стоковом, так и при антистоксовом возбуждении имеет одну и ту же форму узкой почти симметричной полосы. Максимум интенсивности в спектре люминесценции наблюдается при $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм [5]. Все измерения зависимостей интенсивности люминесценции измерялись для λ_{max} .

Для чистых МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, не подверженных облучению лампой ДРШ-250, АСЛ не наблюдается. При облучении чистых МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ УФ светом в течение 100 с появляется слабое свечение АСЛ, спектр возбуждения которого приведен на рис. 1 (кривая 1).

Нанесение на поверхность МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ красителя приводит к появлению АСЛ. На рис. 1 приведены спектры возбуждения АСЛ МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ с красителем для двух концентраций (кривые 2 и 3).

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности АСЛ в максимуме спектра люминесценции от концентрации красителя.

Типичные зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ и МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсibilизированных красителем, приведены на рис. 3.

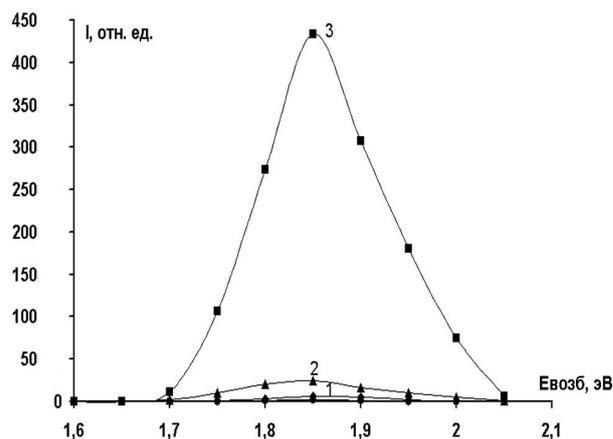


Рис. 1. Спектры возбуждения МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ с различной концентрацией красителя. 1 — AgCl(I) ; 2 — $\text{AgCl(I)} + \text{сс}(10^{-5})$; 3 — $\text{AgCl(I)} + \text{сс}(10^{-4})$.

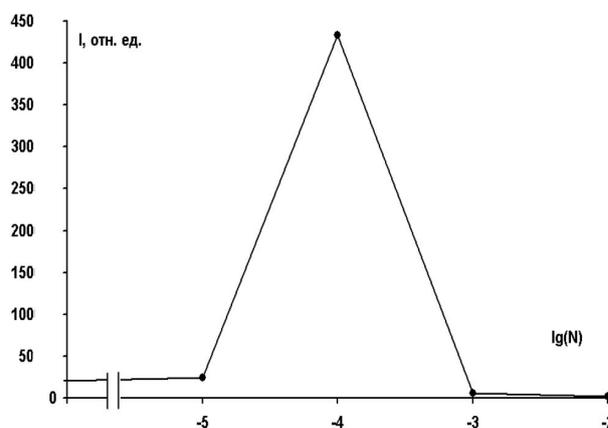


Рис. 2. Зависимость интенсивности АСЛ от $\lg(N)$, где N — концентрация красителя.

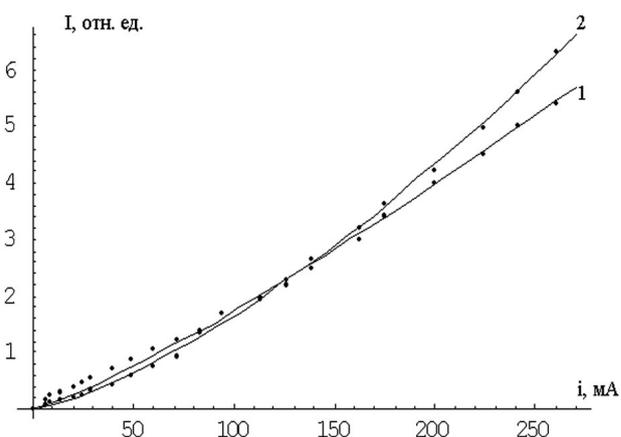


Рис. 3. Зависимость интенсивности АСЛ $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ от тока лампы — источника возбуждающего света. 1 — $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ без сс, 2 — $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05} + \text{сс}(10^{-3})$ мол. %. Точки соответствуют экспериментальным результатам, а линии — результатам аппроксимации функциями вида: $I = A \times i^x$.

Экспериментальные зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света можно аппроксимировать функцией вида: $I = A \times i^x$, где I — интенсивность АСЛ, i — ток возбуждающего источника, пропорциональный интенсивности возбуждающего света. В таблице 1 приведены значения A и x для различных концентраций красителя.

Таблица 1.

Концентрация красителя, моль%	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
A	6.9	9.86	79	2.6	0.79
X	1.2	1.4	1.5	1.4	1.4

Из таблицы видно, что показатель степени x при сенсibilизации АСЛ чистого МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ красителем увеличивается от 1.2 до 1.4—1.5 и практически не зависит от концентрации красителя.

В основе различных гипотез о механизме сенсibilизации АСЛ лежит один из двух возможных путей протекания процесса: а) фотовозбужденная молекула красителя передает кристаллу свой собственный электрон и затем регенерирует, б) фотовозбужденная молекула красителя передает кристаллу энергию электронного возбуждения, под действием которой образуется электронно-дырочная пара в самом кристалле.

Нами были рассмотрены несколько возможных моделей передачи возбуждения от красителя к кристаллу:

1) Последовательная сенсibilизация с переносом электрона. В этом случае электрон красителя под действием первого кванта света переходит на первый возбужденный уровень красителя и затем, подвергаясь воздействию второго кванта, переходит на второй возбужденный уровень красителя и далее — в зону проводимости кристалла.

2) Последовательная сенсibilизация с переносом энергии. Сущность процесса заключается в последовательном поглощении двух квантов света молекулой красителя, после чего она переходит во второе возбужденное состояние. Энергия возбуждения передается от красителя к кристаллу, в результате молекула красителя переходит в основное состояние, а в кристалле рождается электронно-дырочная пара.

3) Кооперативная сенсibilизация с переносом электрона. В этом случае два кванта возбуждают две рядом расположенные молекулы, энергии возбуждения суммируются на одном из возбужденных электронов и он через второе возбужденное состояние переходит в зону проводимости кристалла.

4) Кооперативная сенсibilизация с переносом энергии: а) — случай кумуляции энергии на одной из двух молекул красителя и б) — случай кумуляции энергии двух возбужденных молекул красителя на кристалле.

Зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для этих моделей представлены в таблице 2.

В результате аппроксимации экспериментально полученных точек расчетными зависимостями интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света, представленными в таблице 2, вытека-

Таблица 2.

	Последовательная сенсibilизация	Кооперативная сенсibilизация
С переносом электрона	1) $I = \alpha N_a$	3) $I = \frac{\alpha^2}{16k} \left(\sqrt{1 + \frac{8N_a k}{\alpha}} - 1 \right)^2$
С переносом энергии	2) $I = \frac{\gamma N_a \alpha^2}{(\gamma + \beta_1)(\delta_1 + \alpha)}$	4) а) $I = \frac{\gamma \delta_1^2}{16k \beta_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N_a \alpha k}{\delta_1^2}} - 1 \right)^2$; б) $I = \frac{\delta_1}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{8N_a \alpha \gamma^2}{\delta_1^2}} - 1 \right)$

где N_a — концентрация молекул красителя; α — вероятность перехода электрона на более высокое возбужденное состояние, $\alpha \sim i$; δ_1 — вероятность перехода электрона с первого возбужденного уровня красителя на основной; β_1 — вероятность перехода электрона со второго возбужденного уровня красителя на основной; k — вероятность кумуляции энергии; γ — вероятность передачи энергии от возбужденной молекулы красителя кристаллу.

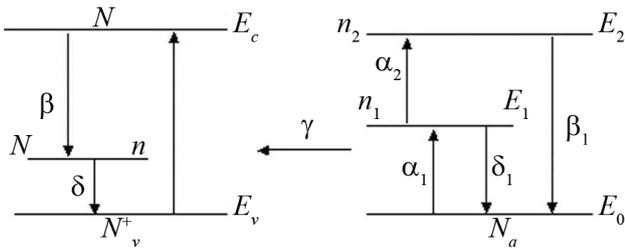


Рис. 4. Схема электронных переходов при последовательной сенсбилизации с переносом энергии. Здесь α_1 — вероятность перехода электрона, находящегося на основном уровне красителя с энергией E_0 ; α_2 — вероятность перехода электрона с первого возбужденного уровня с энергией E_1 на второй с энергией E_2 (в эксперименте $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$); n_1 — концентрация электронов в первом возбужденном уровне красителя; n_2 — концентрация электронов на втором возбужденном уровне; N_c — концентрация электронов в зоне проводимости; N_v^+ — концентрация дырок в валентной зоне кристалла; N — концентрация центров люминесценции; n — число дырок, локализованных на центрах люминесценции; b — коэффициент рекомбинации свободных электронов с ионизованными центрами люминесценции [4].

ет, что для объяснения механизма преобразования ИК света в видимый в МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ и МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ сенсбилизированных красителем, наиболее подходящей является модель 2 — последовательной сенсбилизации с последующей передачей энергии от красителя к кристаллу, схема которой представлена на рис. 4. Для нее полученная при расчетах зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света, имеющая вид:

$$I = \frac{\gamma N_a \alpha^2}{(\gamma + \beta_1)(\delta_1 + \alpha)} \quad (1),$$

наиболее оптимально согласуется с экспериментальными кривыми (см. рис. 5).

Обозначим $\frac{\gamma N_a}{(\gamma + \beta_1)} = A$, а $\delta_1 = B$, тогда формулу (1) можно записать в виде: $I = \frac{A\alpha^2}{B + \alpha}$.

На рис. 5 представлены результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света функцией, вида: $I = \frac{A\alpha^2}{B + \alpha}$ для МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ и МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ сенсбилизированных красителем.

В таблице 3 представлены результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света функцией, вида $I = \frac{A\alpha^2}{B + \alpha}$ для МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ и МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсбилизированных красителем различной концентрации.

Из таблицы 3 видно, что коэффициент B для концентраций красителя 10^{-5} , 10^{-3} , 10^{-2} моль на 1 моль $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ остается постоянным, что согласуется с теорией, так как B — это есть вероятность перехода электрона с первого возбужденного уровня красителя на основной. Для концентрации 10^{-4} моль красителя на 1 моль $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, что соответствует самому интенсивному свечению АСЛ, значение коэффициента B отличается от значения коэффициента B для остальных концентраций красителя.

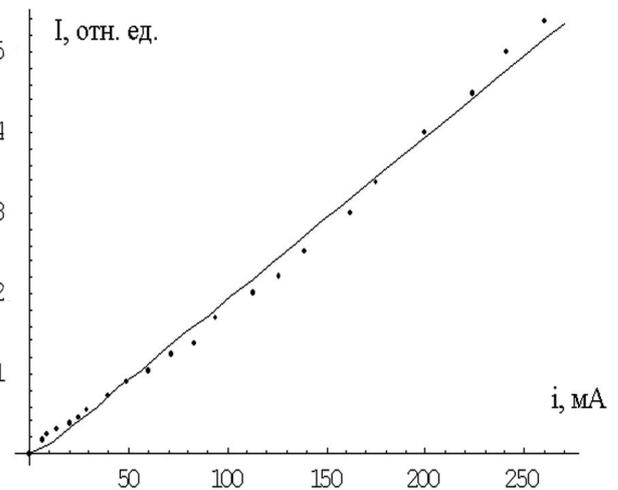
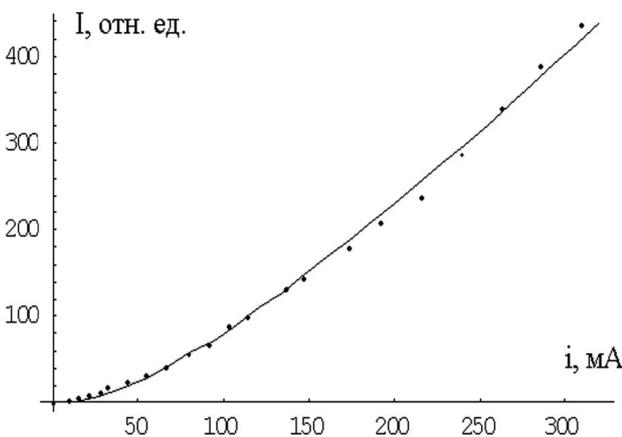


Рис. 5. Результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света функцией, вида: $I = \frac{A\alpha^2}{B + \alpha}$. Точки соответствуют экспериментальным результатам, линии — результатам аппроксимации.

Таблица 3.

Концентрация красителя, моль %	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Вид кривой	$20.24\alpha^2$	$103.4\alpha^2$	$2011.22\alpha^2$	$27.3\alpha^2$	$8.2\alpha^2$ $\alpha + 50$
	$\alpha + 5$	$\alpha + 50$	$\alpha + 150$	$\alpha + 50$	

ВЫВОДЫ

Из анализа результатов можно сделать следующие выводы:

1) Полученные экспериментальные зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ можно аппроксимировать функциями вида $I = A \times \alpha^x$. Введение в МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ красителя приводит к увеличению показателя степени x от 1.2, отвечающего чистому МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, до 1.4—1.5, соответствующего МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ сенсibilизированных красителем.

2) Экспериментальные результаты показали, что изменение концентрации красителя влияет на интенсивность АСЛ (рис. 2) и практически не влияет на показатель степени x .

3) Полученные экспериментальные результаты хорошо аппроксимируются кривой зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света, являющейся результатом модели последовательной сенсibilизации с последующей передачей энергии от красителя к кристаллу (рис. 5). Это позволяет рассматривать данную модель, как один из возможных способов преобразования ИК излучения в видимый свет в МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ и МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ сенсibilизированных красителем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. // ДАН СССР. 1967. Т. 174. С. 787.

2. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. // Молекулярная фотоника. Наука, 1970.

3. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. // ФТТ. 1975. В 4. Т. 17.

4. Плетнева Л. В., Холкина А. М., Клюев В. Г. // Труды молодых ученых. ВГУ. 2006.

5. Овчинников О. В., Евлев А. Б., Ефимова М. А., Клюев В. Г., Латышев А. Н., Утехин А. Н., Холкина А. М. // ЖПС. 2005. В 6. Т. 72. С. 738.

Плетнева Л.В., студент кафедры оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета

Клюев В.Г., д.ф.-м.н., профессор кафедры оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета

Овчинников О.В., к.ф.-м.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета

Pletneva Lyudmila V., student, chair of Optics and Spectroscopy of Voronezh State University

Kljev Victor G., doctor of physical and mathematical sciences, professor of chair of Optics and Spectroscopy of Voronezh State University

Ovchinnikov Oleg V., candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of chair of Optics and Spectroscopy of Voronezh State University

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА КВАРЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРАХ. ЭКСПЕРИМЕНТ И ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

© 2008 г. Д. С. Сайко¹, В. В. Ганжа¹, С. А. Титов¹, А. В. Костюченко²,
С. А. Солдатенко²

¹ Воронежская государственная технологическая академия, 394000 Воронеж, проспект Революции 22.

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

Поступила в редакцию: 30.07.2008 г.

Аннотация. В статье описано влияние ненасыщенных паров воды на кварцевые резонаторы, на поверхности которых путем магнетронного распыления были сформированы оксидные пленки. Описана методика высокоточных измерений влияния малых концентраций паров на изменение частот кварцевых генераторов. Предложено новое модельное описание процесса адсорбции на поверхности Al_2O_3 . Модель позволяет перечислить слои воды, образующиеся на поверхности, и установить число слоев в зависимости от условий эксперимента. Полученные оценки параметров адсорбции согласуются с известными экспериментальными данными и результатами, полученными в работах других авторов.

Ключевые слова: Кварцевые резонаторы, магнетронное распыление, оксидные пленки, адсорбция, ненасыщенные пары воды.

ВВЕДЕНИЕ

Знание закономерностей адсорбции влаги на различных поверхностях необходимо как с фундаментальной точки зрения, так и при конструировании приборов для измерения влажности материалов или концентрации водяных паров в атмосфере. В частности, довольно широкое распространение получили адсорбционные датчики влажности воздуха, основанные на изменении электрических или акустических свойств систем, подвергаемых действию водяных паров.

В качестве материалов, на которых происходит адсорбция влаги, часто выбирают оксиды переходных металлов, характеризующиеся с одной стороны высокой химической инертностью, а с другой — большими значениями энергии связи с молекулами воды. Однако адсорбционные датчики на основе оксидов проявляют наряду с высокой чувствительностью и некоторую нестабильность характеристик. Металлооксидные сенсоры, применяемые для обнаружения летучих веществ, имеют сильную помеховую нестабильность, сильно зависящую от влажности окружающей среды [1]. Необходимым условием проектирования данных датчиков является исследование механизма адсорбции воды на их поверхностях.

Кварцевые пьезорезонаторы используются для измерения влажности, так как при адсорбции паров воды увеличивается масса резонатора, определяющая его собственную частоту [2]. Наиболее чувствительной областью резонатора является металлический электрод, который с целью дальнейшего повышения чувствительности к водяным парам покрывают гигроскопическим слоем.

В настоящей работе исследовалась адсорбция влаги на поверхности кварцевых пьезорезонаторов, с покрытием, сформированным методом магнетронного высокочастотного распыления поликристаллического оксида алюминия. Анализ поверхности резонаторов и пластин-спутников проводился электрофизическими и оптическими методами, а также растровой и просвечивающей микроскопией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Магнетронное распыление Al_2O_3 проводилось в среде Ar ($1 \cdot 10^{-1}$ Па) при удельной мощности магнетрона 40—70 Вт·см⁻². Заземленный металлический столик с укрепленным на нем пьезоэлектрическим резонатором и пластинами-спутниками (монокристаллический кремний КЭФ ориентации (111), кристаллы NaCl) располагались на расстоя-

Таблица 1. Результаты электронно-зондового рентгеновского микроанализа.

Подложка	Расстояние до мишени, см	Время обработки в плазме, мин	Содержание элементов %					
			O	Al	Si	Ag	Cu	Cr
Кремний	5	35	16,81	1,14	82,05	—	—	—
Кремний	10	35	12,90	0,70	86,40	—	—	—
Серебряный электрод пьезоэлектрического резонатора, обработанного в плазме	5	35	56,91	3,68	18,50	20,50	0,23	—
Электрод резонатора, не обработанный в плазме	—	—	43,18	—	32,56	13,70	—	10,57

нии 5—10 см от зоны эрозии источника Al_2O_3 . Время напыления составляло 20—40 минут, температура металлического столика в зависимости от его положения имела величину 100—200°C. Кремниевые подложки и кристаллы NaCl находились в тепловом контакте со столиком.

Субструктуры пленок, напыленных на NaCl, исследовали на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100БР. Полученную пленку отделяли от подложки NaCl в дистиллированной воде. Электронограммы определялись в режиме микродифракции. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и электроннозондовый рентгеновский микроанализ (ЭЗРМА) проводился на электронном микроскопе DEOL-2SM-6380LV.

Изотермы сорбции измеряли на следующем приборе. Замкнутый сосуд, в котором находился исследуемый кварцевый пьезорезонатор, осушался с помощью серной кислоты. Затем емкость с серной кислотой изолировали от измерительного сосуда и в него напускали заданные объемы воздуха с относительной влажностью 100%. После напуска каждой порции определялась частота генерации пьезорезонатора. Как показали отдельные исследования, адсорбционное равновесие в системе влажный воздух—пьезогенератор с покрытием устанавливается в течении не более 10—20 сек. За это время не успевает произойти значительный дрейф частоты генератора, поэтому можно измерить уход частоты порядка нескольких герц, произошедший в следствии адсорбции влаги (частота колебаний генератора составляла 10 МГц). Определение массовой чувствительности пьезорезонатора проводилось путем нанесения термическим испарением в вакууме тонкого слоя Al на его поверхность и измерения толщины слоя методом атомно-силовой

микроскопии (АСМ). Значение массовой чувствительности составила 1200 Гц/мкг, в то время как рассчитанная по известному уравнению Соуербери [3], теоретическая величина равна 750 Гц/мкг. Отклонение экспериментального значения от теоретического обусловлено вкладом периферийной области резонатора в экспериментально определенную величину, в то время как уравнение Соуербери оперирует с покрытием, нанесенным только на область металлического электрода.

В ходе плазмохимической обработки некоторое количество вещества конденсируется на кварцевый резонатор, так как его частота после обработки изменяется на величину, соответствующую осаждению слоя Al_2O_3 толщиной 300—400 Å. Обработанные в плазме пластины кремния и кварцевые пьезорезонаторы исследовали методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа. Так как наиболее чувствительной областью пьезокварцевого резонатора является металлический контакт, то исследовалась именно его поверхность. Результаты исследований представлены в табл. 1. Для сравнения приведены значения ЭЗРМА поверхности аналогичных кварцевых резонаторов, не прошедших обработку в ВЧ-плазме. Как следует из табл. 1, после обработки на поверхности как кремниевых пластин, так и металлического электрода кварцевых резонаторов появляется алюминий или его соединения.

Появление в спектре рентгеновского излучения кварцевых пьезорезонаторов линий, соответствующих кремнию и кислороду, связано с тем, что размер области возбуждения (1—2 мкм) сравним с толщиной металлического электрода. Поэтому рентгеновское излучение испускает не только электрод, но и некоторая область кварцевой подложки под ним. Кажущееся нарушение стехиометрии SiO_2 , возмож-

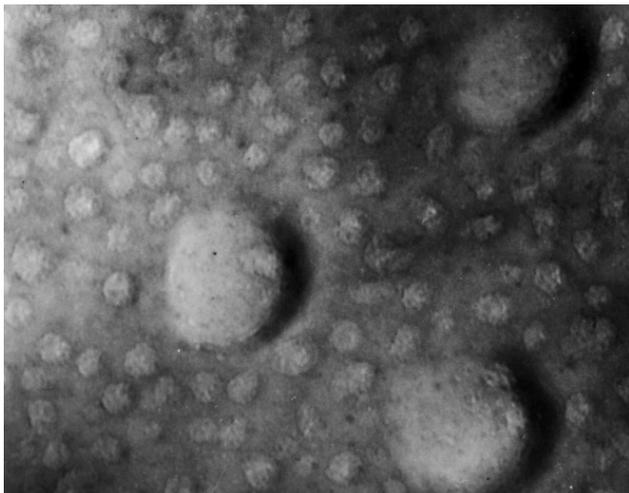


Рис. 1. Микроструктура тонких пленок Al_2O_3 , полученных высокочастотным реактивным магнетронным распылением из поликоровой мишени (увеличение $2 \cdot 10^5$ раз).

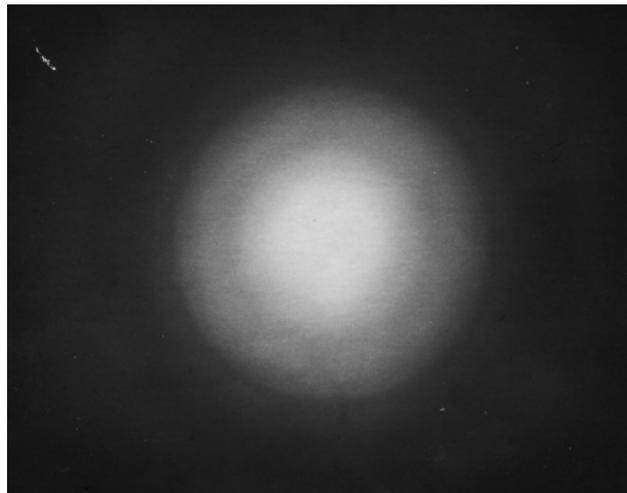


Рис. 2. Дифрактограмма пленок Al_2O_3 , полученных магнетронным ВЧ распылением (режим микродифракции).

но вызвано поглощением в металлической пленке излучения кислорода и кремния.

Большое содержание кислорода на поверхности кремния, по всей вероятности вызвано плазмохимическим окислением кремния, происходящим параллельно с осаждением Al_2O_3 , что подтверждается эллисометрическими и электрофизическими исследованиями полученных структур.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что на кристаллах NaCl в ходе плазмохимической обработки образуются сплошные пленки толщиной около 400 Å (толщина пленок оценивалась, исходя из микроскопии их торцевой части). На рис. 1 и 2 представлены микрофотографии и электронограммы, характеризующие морфологию и структуру слоёв, из которых видна их аморфная структура. Средний размер крупной моды куполообразных неровностей 0,1—0,3 мкм. По данным РЭМ, неровности с такими же характеристическими размерами появляются и на серебряном электроде после обработки в плазме, что дает основание предположить, что на поверхности обработанного в плазме металлического электрода образуются те же пленки, что и на NaCl .

Поскольку пленки оптически прозрачны, они неметаллические. Из табл.1 следует, что такими пленками могут быть либо слои Al_2O_3 , либо, что менее вероятно, SiO_2 с примесью алюминия, образующиеся на металлическом электроде в результате вторичного распыления кварца.

Так как по данным РЭМ исходная поверхность серебряного электрода является шероховатой с

размерами шероховатостей, большими толщины осажденных пленок, возможны разрывы их сплошности. Это подтверждается измерениями поверхностной дифференциальной проводимости полученных образцов.

Далее проводились адсорбционные измерения. Эксперимент проводился при нормальном давлении, при температуре 25 °С. Измерения начинались с относительной влажности равной 0,23%. После этого проводилась измерения на десяти образцах. Усредненное изменение частоты пьезорезонаторов при адсорбции показаны на рис 3. При вторичном

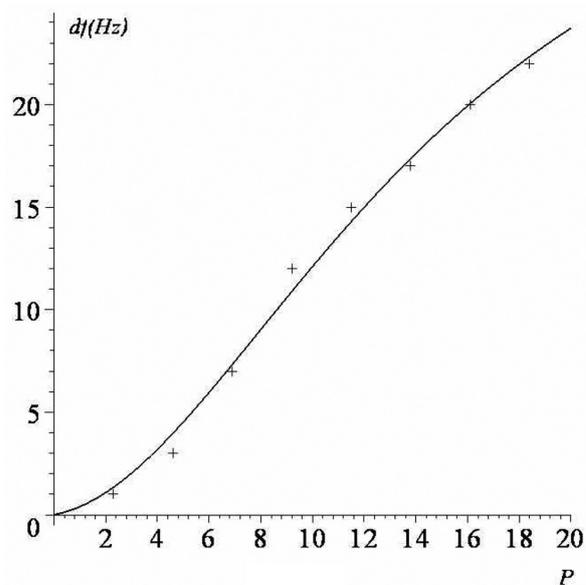


Рис. 3. Зависимость изменения частоты пьезорезонатора от давления паров воды («+» — данные эксперимента, сплошная линия отвечает модельным представлениям).

проведении эксперимента с тем же образцом, величина Δf несколько уменьшается.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Данные эксперимента дают основания полагать, что большую часть поверхности металлического электрода занимает осажденная пленка, которая гораздо активнее адсорбирует воду, чем исходная поверхность. Рассмотрим взаимодействие поверхности с водой. Будем руководствоваться следующими представлениями. Пусть вероятности присоединения молекулы к предыдущему i -тому слою есть p_i , $q_i = 1 - p_i$ (первым слоем считается поверхность). Аналогично выводу уравнения Ленгмюра [4,5], составим большую статистическую сумму, учитывая, что пока не заполнена «ячейка» предшествующего слоя, не может быть заполнена соответствующая «ячейка» следующего слоя. Для n слоёв получим

$$Z = \sum_{N_1+N_2+\dots+N_{n+1}=N} \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_{n+1}!} q_1^{N_1} (p_1q_2)^{N_2} \times \dots \times (p_1p_2q_3)^{N_3} \dots (p_1 \dots p_n q_{n+1})^{N_{n+1}} e^{\mu\beta(0N_1+1N_2+\dots+nN_{n+1})} \quad (1)$$

где $\beta = 1/kT$, μ — энергия, необходимая для того, чтобы извлечь молекулу из газа.

Сумма отвечает распределению молекул, когда в первом слое не занято N_1 мест, во втором — $N_1 + N_2$ мест, и т.д. В $(n+1)$ -ом слое нет занятых мест. Запишем сумму в виде

$$Z = \left(q_1 + p_1q_2e^{\mu\beta} + p_1p_2q_3e^{2\mu\beta} + \dots + \prod_{i=1}^n p_i q_{n+1} e^{n\mu\beta} \right)^N \quad (2)$$

Введём обозначения

$$\frac{q_i}{p_i} = \alpha P_i, \quad e^{\mu\beta} = \alpha P. \quad (3)$$

Известно [5], что $\alpha = \frac{1}{kT} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}$.

Заметим, что по постановке задачи $q_{n+1} = 1$. Тогда (2) примет вид

$$Z = \left(\sum_{m=1}^{n+1} \prod_{i=1}^{m-1} \left(\frac{q_i}{p_i} \right) q_m P^{m-1} \right)^N = \left(\prod_{i=1}^{n+1} q_i \right)^N \left(\sum_{m=1}^{n+1} \prod_{i=1}^{m-1} \left(\frac{P}{p_i} \right) \prod_{j=m+1}^{n+1} \frac{1}{q_j} \right)^N, \quad (4)$$

где параметры P имеют размерность давления.

Среднее число адсорбированных молекул определится выражением

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z = P \frac{\partial}{\partial P} \ln Z. \quad (5)$$

Выпишем выражения для доли занятых мест $\theta = \bar{N}/N$ при различных значениях n .

$$\theta_1 = \frac{P}{P + P_1} \quad (6)$$

$$\theta_2 = \frac{P_2P + 2P^2}{P_1(\alpha^{-1} + P_2) + P_2P + P^2} \quad (7)$$

$$\theta_3 = \frac{P_2(\alpha^{-1} + P_3)P + 2P_3P^2 + 3P^3}{P_1(\alpha^{-1} + P_2)(\alpha^{-1} + P_3) + P_2(\alpha^{-1} + P_3)P + P_3P^2 + P^3} \quad (8)$$

Величина θ_n есть среднее количество молекул в n слоях, расположенных над одной «ячейкой» на поверхности, площадь которой отвечает размерам 1 молекулы воды.

В случае, когда $P_i = P_1$, т.е. вероятности заполнения одинаковы для всех слоёв, имеем

$$\theta_n = P \left(\frac{n\alpha^{-1}P^{n-1} - (n+1)P^n}{P_1(\alpha^{-1} + P_1)^n + (\alpha^{-1} - P)P^n} + \frac{1}{\alpha^{-1} + P_1 - P} \right) \quad (9)$$

Из (9) следует $\lim_{P \rightarrow \infty} \theta_n = n$. Данное соотношение выполняется в общем случае и отвечает физическим представлениям о фазовом переходе. Заметим, что фазовый переход произойдет при давлении $P \ll P_1$. С учётом этого, формула (9) при больших значениях n соответствует уравнению БЭТ [4] (уравнению полимолекулярной адсорбции).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментального исследования процесса адсорбции воды показаны на рис. 3.

При исследовании процессов адсорбции формулы для величин θ_n позволяют определить число слоёв, принимающих участие в процессе адсорбции, и определить их характеристики. Для вычислений удобно перейти к безразмерным переменным $x_i = \alpha P_i = \frac{q_i}{p_i} = e^{\beta E_i}$, $x = \alpha P$. Тогда кривая изотермы адсорбции в трехуровневой схеме определится из формулы (8):

$$f(x) = 19 \frac{x(x_2 + x_2x_3 + 2x_3x + 3x^2)}{x_1(1 + x_2 + x_3 + x_2x_3) + x(x_2 + x_2x_3) + x^2x_3 + x^3}, \quad (10)$$

где коэффициент 19 определяется из эксперимента как значение, отвечающее образованию монослоя.

Квантовомеханические вычисления в рамках метода Хюккеля для молекул воды на поверхности Al_2O_3 приводят к значению энергии связи $|E_1| = 122.35$ кДж/моль. Зная эту величину, вычислим

$x_1 = 0.37 \cdot 10^{-21}$ при температуре $T = 298^\circ\text{K}$. Последовательно проводя оптимизацию по параметрам x_i ($i > 1$), получили следующие результаты.

В предположении, что процесс адсорбции происходит в одном или двух слоях (формулы (6) и (7)) полученная зависимость $f(x)$ качественно отличается от экспериментальных результатов. Для трех слоев на поверхности Al_2O_3 зависимость (10) представлена на рис. 3. Значения параметров $x_2 = 1.0 \cdot 10^{-14}$, $x_3 = 8.6 \cdot 10^{-6}$ при величине невязки равной 3 единицам в указанных на рис. 3 размерностях. Для четырех слоев воды параметр x_4 не определяется по аппроксимации данных эксперимента.

По указанным значениям параметров определим энергии связи для каждого из слоев: $E_2 = 79.61$ кДж/моль, $E_3 = 28.91$ кДж/моль. В электронвольтах энергии E_1 , E_2 , E_3 составляют соответственно 1.26, 0.83 и 0.3 эВ. Последовательность заполнения слоев определяется их энергией связи с предыдущим слоем.

Представляется очевидным недостаточность модели для адекватного описания процесса адсорбции при более высоких давлениях паров воды. По результатам эксперимента нельзя исключить возможность присутствия SiO_2 как на поверхности металлического электрода, так и на периферийной части резонаторов. Поэтому модель, учитывающая только один тип поверхности, адсорбирующей воду, является недостаточной. Для того чтобы уточнить границы применимости модели, были проделаны дополнительные вычисления. В рамках модели Хюккеля для молекул воды на поверхности SiO_2 вычислены энергии связи. Она оказалась порядка 12.5 кДж/моль. Если предположить, что поверхность покрыта слоем оксида кремния, то изотерма адсорбции, полученная в рамках предложенной модели, является линейной функцией давления паров воды, и при любом выборе параметров будет располагаться ниже экспериментальных точек в рассматриваемом диапазоне давлений. Из этих рассуждений следует физическая картина процесса. Пусть на поверхности имеется пленка Al_2O_3 с островками SiO_2 . В процессе адсорбции при малых давлениях паров воды сначала заполняются состояния с наибольшей энергией связи. По приведенным выше данным, эти состояния находятся на поверхности Al_2O_3 . По мере повышения давления состояния заполняются и на определенном этапе начинают давать вклад состояния на поверхности SiO_2 .

Приведенные выше оценки показывают, что до того как участки поверхности SiO_2 будут давать вклад в изотерму адсорбции, на поверхности Al_2O_3 образуется несколько слоев воды.

В указанной области модель вполне адекватна, а при более высоких давлениях необходимо учесть присутствие состояния другой природы.

ВЫВОДЫ

Опираясь на приведенные рассуждения, авторы предлагают следующую картину процесса. В указанной выше области давлений паров воды на поверхности оксидных пленок молекулы воды образуют три адсорбированных слоя, энергия десорбции которых существенно различается. Первый слой образуется в результате хемосорбции молекул воды. Третий слой имеет энергию десорбции, отвечающую вандерваальсову межмолекулярному взаимодействию. Второй слой должен иметь гибридную электронную структуру. По данным ИК-спектроскопии [6] энергия водородной связи молекул воды на поверхности Al_2O_3 составляет величину порядка 0.2 эВ (пик при ~ 1600 cm^{-1}), что вполне согласуется с полученными результатами. Несомненно, спектр энергий связи для адсорбированных молекул весьма размыт. Последовательная модель должна учитывать указанное размытие. Авторы полагают, что полученные результаты свидетельствуют о возможности ее применения для адекватного описания процессов адсорбции незаряженных молекул на поверхности твердых тел.

Полагается также, что достаточно оснований для утверждения, что процесс адсорбции при указанных условиях определяется тремя слоями воды на поверхности пленки, осажденной на кварцевом пьезорезонаторе в процессе плазмохимического распыления Al_2O_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. В.: изд. ВГТА, 2001. 280 с.
2. Neshkova M., Petrova R., Petrov V. // Anal. Chem. Acta. 1996. V. 332. № 1. P. 93—103.
3. Sauerbrey G. G. // Z. Phys. 1959. Bd. 155. S. 206—221.
4. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высш. Шк, 1990. 320 с.
5. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
6. Vlaev L., Damianov D., Mohamed M.M. // Colloids and surfaces. 1989. V. 27. P. 427—437.

Сайко Дмитрий Сергеевич, д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры высшей математики Воронежской государственной технологической академии, e-mail: alsajko@box.vsi.ru

Ганжа Владимир Владимирович, аспирант кафедры высшей математики Воронежской государственной технологической академии; e-mail: vsu810be@mail.ru

Титов Сергей Александрович, к.ф.-м.н., преподаватель кафедры общей физики Воронежской государственной технологической академии;

Солдатенко Сергей Александрович, старший научный сотрудник Воронежской государственной технологической академии; e-mail: cossack408@mail.ru

Костюченко Александр Вячеславович, к.-ф.м.н., Воронежской государственной технологической академии; e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Sajko Dmitry S., doctor of physical and mathematical sciences, associate professor, professor of chair of Higher mathematics of Voronezh State technological academy; e-mail: alsajko@box.vsi.ru

Ganzha Vladimir V., post-graduate student of chair of Higher mathematics of Voronezh State technological academy; vsu810be@mail.ru

Titov Sergey A., candidate of physical and mathematical sciences, lecturer of chair of General Physics of Voronezh State technological academy; tel.: 8(915)542-64-40

Kostjuchenko Alexander V., senior researcher of Voronezh State Technical University; e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Soldatenko Sergey A., post-graduate student of Voronezh State Technical University; e-mail: cossack408@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ СПЛАВОВ Sb_xAs_{1-x} И АНАЛИЗ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

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

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

Поступила в редакцию: 11.08.2008 г.

Аннотация. На основании анализа термодинамической устойчивости сплавов в двухкомпонентной системе $Sb — As$ с использованием «физической концепции твердого раствора» определены границы области возможного распада. Методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что воздействие слабого ИМП инициировало перераспределение компонентов, в процессе которого имеет место распад твердого раствора в системе $Sb — As$.

Ключевые слова: стабильность твердых растворов, термодинамические функции, импульсное магнитное поле, распад.

ВВЕДЕНИЕ

В системе $Sb — As$ образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимальной точкой, однако, в литературе имеются данные о том, что в сплавах $Sb_{1-x}As_x$, отожженных при $T = 473—673$ К в течение 100 дней, наблюдается чрезвычайно медленное превращение, заключающееся в распаде высокотемпературного твердого раствора на два других, содержащих примерно 20—25 ат. % As и 70 ат. % As [1, 2]. Однако, в связи с тем, что другими авторами, исследовавшими данную систему, подобные результаты не были воспроизведены, сведения [1, 2] требуют уточнения.

Результаты расчета, проведенного в [3], также указывают на возможность распада. Рассчитанный купол распада ассиметричен и имеет скрытый максимум при $\sim 0,65$ ат. д. As и температуре $\sim 923—973$ К. Концентрационный интервал, в котором твердые растворы распадаются, увеличивается с понижением температуры, и при температуре менее 600 К твердофазная растворимость не превышает 1% с обеих сторон. Столь обширная область распада в данной системе маловероятна, что позволяет считать данные [3] требующими уточнения.

В связи с этим интересным представляется анализ стабильности твердых растворов Sb_xAs_{1-x} , поскольку характер взаимодействия в указанной системе может оказывать влияние на твердофазную растворимость в многокомпонентных полупрово-

дниковых системах с участием мышьяка и сурьмы.

Ввиду низкой скорости процессов диффузии, достижение равновесного состояния в кристаллических телах затруднено. Слабые (< 1 Тл) импульсные магнитные поля (ИМП) влияют на механические, оптические и другие свойства кристаллов, а также на характер протекания химических реакций в конденсированных средах. Считается, что воздействие ИМП на вещество связано со снятием запретов для интеркомбинационных переходов внутри комплексов структурных дефектов [4]. Не исключено, что путем воздействия импульсного магнитного поля на дефектную структуру кристалла можно создать более благоприятные условия для диффузии компонентов, что, в свою очередь, может способствовать увеличению растворимости или же создаст условия для реализации термодинамически обусловленного распада твердого раствора.

Указанные выше обстоятельства определили интерес к выяснению возможности возникновения структурных изменений в твердых растворах $Sb_{1-x}As_x$ в результате воздействия ИМП.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе проведен термодинамический анализ стабильности твердых растворов в системе $Sb — As$ на основе «физической концепции твердого раствора», в соответствии с которой 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 [5,6]. Выражение для свободной энергии твердого раствора в этом случае имеет вид:

$$G(x, T) = H^0(x) + G_{def}(x, T) + G_v(x, T) + G_{el}(x, T) - TS_{konf}(x) \quad (1)$$

Каждый компонент свободной энергии уравнения (1) соответствует перечисленным выше независимым подсистемам. Все необходимые для расчета параметры представлены в табл. 1.

Результаты проведенного расчета свидетельствуют о наличии температурно — концентрационной области распада твердого раствора, которой соответствуют участки отрицательной кривизны на кривых $G_M — x$ (рис. 1). На основании полученных нами данных (рис. 2), значение критической температуры для системы Sb — As составляет 830 К (при содержании мышьяка 0.5 мол. д.), что близко к имеющимся в литературе экспериментальным данным [2].

Анализ значений термодинамических функций смешения в системе Sb — As (табл. 2), рассчитан-

Таблица 1. Тепловые и упругие характеристики Sb и As

Параметр	Sb	As
Θ_D , К [13]	210	285
E , ГПа	56,9*	55,7
a , нм [13]	0,43012	0,37595
α_n , 10^{-6} К [14]	8,5	4,7
γ_r [14]	0,86	0,16**
C_{12} [12]	24,8	19,7
C_{44} [12]	28,5	22,6

* — рассчитано методом Фогхта-Ройса-Хилла с использованием параметров c_{ij} из [13];

** — оценено по корреляционной зависимости «модуль Юнга — постоянная Грюнайзена».

ных на основе «физической концепции твердого раствора», указывает на то, что в этой системе имеет место положительное отклонение от идеальности преимущественно за счет деформационной энтальпии смешения (H_{def}^E), которая значительно превышает вибрационную составляющую (H_v^E) избыточной энтальпии смешения. Избыточная энтропия мала, тем не менее энтропийный фактор (TS^E) дает положительный вклад в величину G^E и определяет температурную зависимость избыточ-

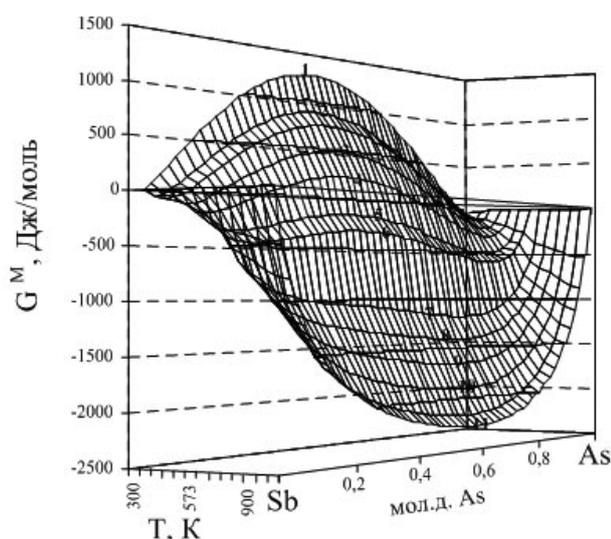


Рис. 1. Концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса смешения, рассчитанная на основе «физической концепции твердого раствора» в системе Sb — As при температуре T (К): 1 — 300, 2 — 350, 3 — 450, 4 — 500, 5 — 550, 6 — 600, 7 — 750, 8 — 800, 9 — 850, 10 — 900, 11 — 970.

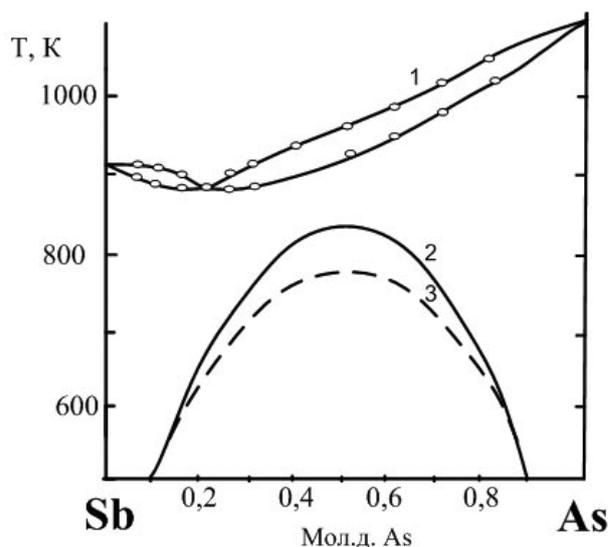


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Sb-As с куполом распада: 1 — диаграмма по данным [10, 11], 2 — бинадаль, построенная на основании «физической концепции твердого раствора», 3 — температурно-концентрационная область возможного распада твердого раствора по данным [2].

ной энергии Гиббса: с ростом температуры G^E увеличивается. Упругие (деформационные) составляющие как энтропии, так и энтальпии крайне незначительно изменяются с температурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования воздействия импульсного магнитного поля проводили на кристаллах твердого раствора $Sb_{0,8}As_{0,2}$, состав которого отвечает минимальной точке фазовой диаграммы системы сурьма — мышьяк.

Для синтеза в качестве исходных компонентов использовали сурьму Су-000, мышьяк ОСЧ-9-5,

предварительно очищенный от оксидов вакуумной сублимацией. Сплавление компонентов проводили однотемпературным методом в ампулах из особо чистого кварца. Для гомогенизации полученных твердых растворов проводили отжиг образцов при температуре 820 К в течение 100 ч.

Обработку образцов ИМП проводили при $T = 300$ К в низкоиндуктивном соленоиде, через который периодически разряжалась батарея конденсаторов. Воздействие осуществлялось серией из 3000 симметричных треугольных импульсов с амплитудой $B = 0,3$ Тл, длительностью $\tau = 3 \cdot 10^{-5}$ с и частотой следования $f = 50$ Гц. Обработанные

Таблица 2. Термодинамические функции (Дж/моль, S_i^E в Дж/(моль·К)) сплавов Sb_xAs_{1-x} при температурах 300 К и 750 К

x , мол.д. As	H_v^E	H_{def}^E	S_v^E	S_{def}^E	TS^E	G^E	G^M
$T = 300$ К							
0,02	-3,55	241,7	-0,027	-0,009	-10,8	252,14	7,72
0,10	-1,63	1096,2	-0,124	-0,043	-50,1	1144,50	334,07
0,20	-2,89	1918,0	-0,215	-0,085	-90,0	2005,14	757,64
0,30	-3,78	2477,5	-0,277	-0,121	-119,19	2592,94	1070,05
0,40	-4,34	2786,2	-0,310	-0,147	-137,12	2918,97	1241,15
0,50	-4,51	2855,4	-0,316	-0,162	-143,15	2994,35	1266,63
0,60	-4,33	2696,5	-0,298	-0,162	-138,07	2830,19	1152,37
0,70	-3,79	2320,5	-0,256	-0,147	-120,86	2437,62	914,73
0,80	-2,88	1738,2	-0,191	-0,115	-91,94	1827,71	580,21
0,90	-1,62	961,6	-0,106	-0,066	-51,54	1011,51	201,08
0,98	-3,53	206,6	-0,023	-0,015	-11,18	217,40	-27,07
$T = 750$ К							
0,02	-2,31	241,9	-0,008	-0,0393	-2,95	269,06	-341,97
0,10	-1,06	1096,7	-0,042	-0,1826	-136,95	525,82	-802,29
0,20	-1,87	1918,8	-0,083	-0,3286	-246,46	2146,52	-972,23
0,30	-2,46	2478,2	-0,119	-0,4356	-326,67	2780,26	-1026,95
0,40	-2,80	2786,4	-0,147	-0,5015	-376,16	3134,59	-1059,96
0,50	-2,91	2855,2	-0,162	-0,5252	-393,93	3220,58	-1099,98
0,60	-2,79	2696,0	-0,163	-0,5059	-379,42	3047,50	-1147,05
0,70	-2,43	2319,9	-0,149	-0,4432	-332,41	2627,92	-1179,29
0,80	-1,85	1738,0	-0,117	-0,3375	-253,10	1972,55	-1146,20
0,90	-1,04	961,1	-0,067	-0,1894	-142,01	1092,75	-933,31
0,98	-2,26	206,5	-0,015	-0,0411	-308,26	2350,29	-375,99

образцы между контрольными измерениями хранились при $T = 300$ К вместе с образцами, не подвергавшимися обработке ИМП.

Рентгенографические исследования сплавов проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН 4-07 с фильтрованным $Cu K_\alpha$ излучением.

Методами рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии исследовалось распределение химических элементов по поверхности образцов. Исследования проводили в растровом электронном микроскопе CamScan S4 с системой рентгеновского энергодисперсионного анализа Link AN10/55S.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) исходный образец представлял собой твердый раствор $Sb_{1-x}As_x$, о чем свидетельствует смещение характерных линий сурьмы в сторону меньших

значений межплоскостных расстояний, что соответствует твердому раствору, обогащенному Sb. Через 48 ч после обработки импульсным магнитным полем наряду с линиями твердого раствора, обогащенного сурьмой, появились линии, соответствующие твердому раствору, обогащенному мышьяком, что говорит о распаде исходного твердого раствора на два других.

Результаты исследования образцов $Sb_{0,8}As_{0,2}$ методом рентгеноспектрального микроанализа представлены на рис. 4.

Как видно из представленных данных, кратковременное (секунды) воздействие ИМП на кристаллы $Sb_{0,8}As_{0,2}$ инициирует долговременное (при $T = 300$ К) пространственное перераспределение компонентов твердого раствора. В результате чего на первом этапе происходит обогащение поверх-

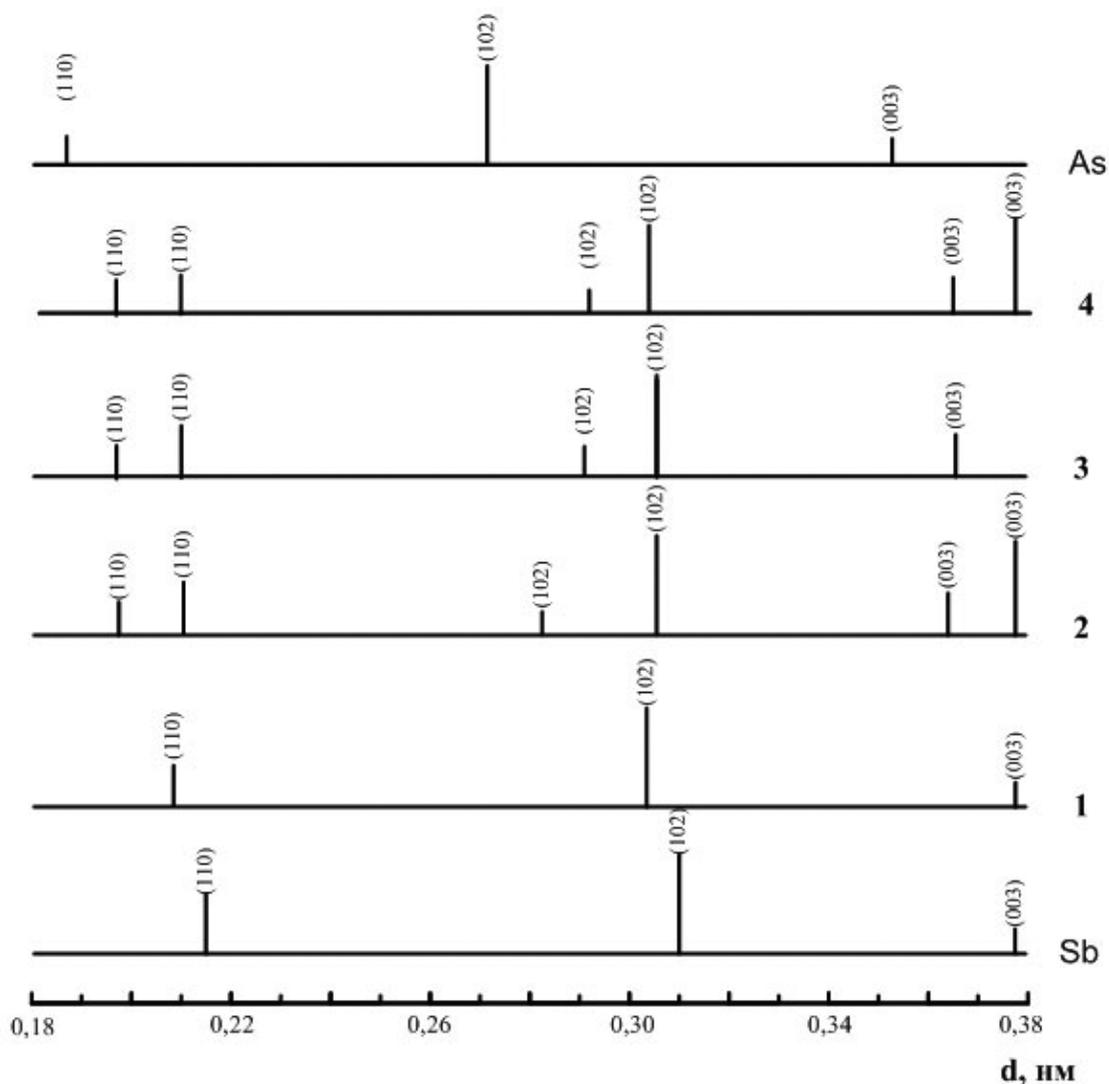


Рис. 3. Штрих-диаграммы сплава $Sb_{0,8}As_{0,2}$ (приведены наиболее интенсивные линии): 1 — до обработки; 2, 3, 4 — через 1, 2 и 12 дней после обработки ИМП.

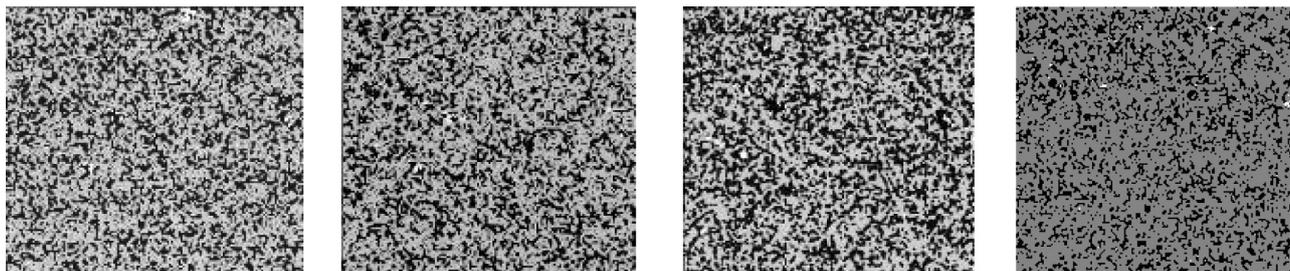


Рис. 4. Планарное распределение элементного состава приповерхностного слоя образца $\text{Sb}_{0,8}\text{As}_{0,2}$: *a* — до, *б* — через 6 дней; *в* — через 12 дней после воздействия ИМП, серый цвет — твердый раствор $\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x$, черный цвет — сурьма. Размер изображения 500×500 мкм.

ности кристалла сурьмой с выделением её в отдельные кластеры, что наглядно проявляется на картах планарного распределения элементного состава приповерхностного слоя образца $\text{Sb}_{0,8}\text{As}_{0,2}$ (рис. 4, *б*, *в*).

Процентное содержание скоплений Sb, As и твердого раствора $\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x$ в приповерхностном слое (~ 1 мкм) исследуемого участка кристалла в различные моменты времени после воздействия ИМП дано в таблице 3. Максимальная концентрация свободной сурьмы, выделившейся в кластеры, наблюдалась через 12 суток после воздействия ИМП, после чего концентрация сурьмы монотонно снижается (рис. 4, *з*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совокупность полученных экспериментальных результатов свидетельствует о том, что кратковременное (секунды) воздействие слабых ИМП на кристаллы твердых растворов в системе Sb — As приводит к долговременному низкотемпературному перераспределению компонентов.

Необходимо отметить, что для использовавшихся ИМП выполняется условие $\mu_n B \ll kT$, (где μ_n — магнетон Бора, B — индукция магнитного поля, k — коэффициент Больцмана), то есть изменение энергии электрона в магнитном поле за

Таблица 3. Относительное содержание сурьмы, мышьяка и твердого раствора (%) в приповерхностном слое образца $\text{Sb}_{0,8}\text{As}_{0,2}$

Компонент	До воздействия ИМП	Время после воздействия ИМП (сутки)	
		6	12
As	2,1	1,2	2,6
Sb	31,5	34,6	42,6
Sb + As	66,4	64,2	54,8

счет эффекта Зеемана пренебрежимо мало по сравнению с кинетической энергией теплового движения, приходящейся на одну степень свободы электрона. Другими словами энергетическое воздействие ИМП крайне мало и не может быть причиной наблюдавшихся эффектов. Напряженность электрического поля, индуцируемого магнитными импульсами, по ранее делавшимся оценкам [7] не превышает 50 В/см, что также недостаточно для радикальных изменений структуры кристалла.

Эффекты воздействия ИМП на кристаллы твердых растворов предлагается интерпретировать с учетом неизбежного присутствия собственных дефектов.

Точечные дефекты и их ассоциаты оказывают существенное влияние на структурночувствительные свойства кристаллических тел. Комплексы собственных точечных дефектов в диамагнитных кристаллах, которыми являются исследуемые твердые растворы, могут обладать магнитным моментом [8]. Возможно, внешние магнитные поля, воздействуя на такие комплексы, способны вызывать в них интеркомбинационные переходы, приводящие к ослаблению связей и распаду самих комплексов. Образующийся при этом поток быстродиффундирующих к местам стока (в том числе к поверхности) вакансий, приводит к обогащению поверхности одним из компонентов. Это должно приводить к релаксации дефектной структуры кристалла и изменению его структурночувствительных параметров.

Представления о спин-зависимых процессах ИМП-индуцированного распада примеснодефектных комплексов с высвобождением быстродиффундирующих точечных дефектов рассматривались в работах Левина М.Н. и сопр. [7, 9].

Таким образом, на основании совокупности полученных экспериментальных данных можно заключить, что результатом воздействия ИМП на

сплавы $Sb_{1-x}As_x$ является термодинамически обусловленный распад твердых растворов.

Известно, что присутствие вакансий в кристалле энергетически более выгодно не в изолированном состоянии, а в составе вакансионных комплексов. Диффузия вакансий мышьяка, образовавшихся при распаде комплексов под действием ИМП, к поверхности эквивалентна «залечиванию» их в объеме кристалла атомами мышьяка, диффундирующими навстречу своим вакансиям с поверхности. Уход атомов мышьяка вглубь кристалла приводит к обогащению приповерхностного слоя вторым компонентом твердого раствора — сурьмой. При этом в образце устанавливается равновесная концентрация вакансий, соответствующая температуре наблюдения. Далее следует диффузия атомов сурьмы из областей ее повышенной концентрации вглубь кристалла и снижение её концентрации в приповерхностном слое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Wretblad P.E.* blad // Geol. foren. Stockholm forhandl. 1941. V.63. P.19—48.
2. *Trzebiatowski W., Bryjak E.* // Z. Anorg. Chem. 1938. V.238. P.255—267.
3. *Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Козлова Ю.В.* // Журнал физической химии. 2002. Т. №9. С. 1600—1605.
4. *Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л.* // УФН. 1988. Т.155. №1. С.3—45.
5. *Удовский А.Л.* // Докл. АН СССР. 1973. Т.209. С.1377—1379.
6. *Удовский А.Л., Иванов О.С.* // Журнал физической химии. 1977. Т. 51. №4. С. 796—798.
7. *Левин М.Н., Зон Б.А.* // ЖЭТФ. 1977. Т.111, вып. 4. С. 1373—1397.
8. *Моргунов Р.Б.* // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. №2. С. 1312—153.
9. *Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П.* // Докл. Ак. Наук. Сер. Физика. 2003. Т. 388. № 1. С. 11—13.
10. *Mansuri Q.A.* // J.Chem.Soc. 1928. V.2. P.2107—2110.
11. *Shin C.H., Peretti E.A.* // Trans. Amer. Soc. Metals. 1956. V.48. №2. P.706—711.
12. *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* — Киев: Наукова Думка, 1982. — 286 с.
13. *Баранский П.И.* Полупроводниковая электроника. Киев: Наукова Думка, 1975. 704 с.
14. *Андерсон О.* Физическая акустика. Динамика решетки. М.: Мир, 1968. Т.3, ч. Б. 391 с.

Семенова Галина Владимировна, д.х.н., профессор кафедры общей химии Воронежского государственного университета, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Татьяна Павловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии ВГУ, тел. (4732) 208-610

Агапов Борис Львович, кандидат технических наук, доцент Воронежской государственной технологической академии, тел. (4732) 556-347

Шумская Ольга Николаевна, аспирант третьего года обучения кафедры общей химии Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208-610

Sushkova Tatiana P., candidate of chemical science, associate professor of chair of General Chemistry of Voronezh State University

Shumskay Olga N., doctor of chemical science, professor of chair of of General Chemistry of Voronezh State University; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Semenova Galina V., post-graduate student of chair of General Chemistry of Voronezh State University

Agapov Boris L., candidate of technical sciences, associate professor of Voronezh State Technological Academy

КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНГИБИТОРОВ СЕРИИ «ЭМ» И «ИНКОРГАЗ» В СИСТЕМЕ «ВОДНЫЙ РАСТВОР NaCl/Н-ГЕПТАН»

© 2008 г. А. И. Федотова¹, В. И. Вигдорович², К. О. Стрельникова¹

¹ Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392622 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 25.08.2008 г.

Аннотация. Из экспериментальных данных рассчитан коэффициент распределения ингибиторов ($C_{инг}$ — 100 мг/л) серий «ЭМ» (ЭМ-12, ЭМ-13, ЭМ-14 и ЭМ-20) и «ИНКОРГАЗ» (ИК-31, ИК-10, 11ТД и 11ТНТ) в системе «водный раствор NaCl / углеводородная фаза (н-гептан)» с объемным соотношением 10 : 1. Исходная величина водородного показателя водного раствора (50 г/л NaCl) — 2,0, 4,0, 6,0. Рассмотрено влияние концентрации ингибиторов (10—200 мг/л) на величину pH водных растворов. Изучена кинетика катодной и анодной реакции на стали Ст 3 в водной фазе (200 мг/л ингибитора ЭМ-12) этой двухфазной системы.

Ключевые слова: ингибитор, н-гептан, водный раствор, коэффициент распределения, влияние, катодный процесс, анодный процесс.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время трудно не согласиться с тем, что метод ингибиторной защиты является одним из важнейших в борьбе с коррозией металлов. Вместе с тем, в вопросах, связанных с его использованием, многое ещё далеко до желаемой ясности. В силу этих причин широким фронтом ведутся теоретические исследования. Всё глубже оценивается роль комплексообразования [1], эффективность смешанных ингибирующих композиций [2—4], что всегда связано с тремя возможными эффектами: аддитивностью, антагонизмом и синергизмом компонентов на всех этапах влияния на коррозионный процесс: адсорбцию, кинетику парциальных электродных реакций, локализацию поражения и защитную эффективность. Исследуется защитное действие различных классов химических соединений в специфических условиях в водных средах [5].

Одновременно на высоком теоретическом уровне широко решаются практические вопросы ингибиторной защиты технологического оборудования [6—8]. Изучается уровень корреляции между лабораторными и натурными испытаниями [9—11]. Интенсивно исследуется возможность синтеза [12] и применения универсальных ингибиторов коррозии [13], позволяющих одним индивидуальным соединением [14] или гомологической технологической смесью [13] защищать

сталь от различных факторов коррозионного воздействия.

Вместе с тем, есть вопросы, связанные с эффективностью ингибиторов коррозии, которые выпали из внимания исследователей. Это касается двухфазных систем вода / углеводород, как правило, высоко минерализованных, содержащих H_2S , CO_2 или этих стимуляторов коррозии одновременно и представляющих преимущественную коррозионно-агрессивную среду нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Ингибитор, вводимый в коррозионные среды, неизбежно распределяется между водной и неводной фазами, и его исходная расчетная усреднённая концентрация и содержание в каждой из них могут меняться, по крайней мере, следующим образом:

- практически весь замедлитель переходит в углеводородную среду. Защита в водной наиболее агрессивной фазе отсутствует;

- имеет место обратная картина, что наблюдается достаточно редко, если в качестве ингибиторов используются аминопроизводные или органические соединения других классов с длинными углеводородными цепями. В подобном случае, если он реализуется, $C_{инг}$ всё же фактически несколько ниже расчётного, рассматриваемого на суммарный объём среды. Исключение могут составлять случаи, когда функция «защитное действие — $f(C_{инг})$ » проходит через максимум или минимум.

Коэффициент распределения ингибитора близок к 1 или, во всяком случае, его концентрации соизмеримы. Тогда $C_{\text{инг, факт}}$ в водной фазе может отличаться от расчётного в 2—3 раза.

Этот вопрос серьёзно обсуждается в [15]. Авторы рассматривают не только защитный, но и экономический эффекты такого распределения. Дело в том, что при коэффициенте распределения γ , существенно меньшем или близком к 1, должен быть заметно изменён расход ингибитора как в ударном, так и технологическом режимах. Нижний индекс в первом случае соответствует концентрации в водной, во-втором — в углеводородной фазах. Под ударным режимом понимается исходное введение ингибитора в систему, в которой он первоначально вообще отсутствовал. Под технологическим — его стационарная концентрация, которая требует лишь корректировки. Данные по величинам γ для ингибиторов изучены слабо.

В связи с этим, целью настоящей работы является исследование коэффициента распределения ряда ингибиторов серий «ЭМ», синтезированных в ОАО «НИИХИМПОЛИМЕР», г. Тамбов [12] и «ИНКОРГАЗ» — продуктов ЗАО «АМДОР» г. Санкт-Петербург.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Так как все изученные ингибиторы представляют собой смеси аминпроизводных продуктов, коэффициент их распределения рассчитывали по результатам оценки аминных чисел, находящихся в равновесии водной и углеводородной фаз после введения замедлителя коррозии в систему (комнатная температура). Суммарная концентрация ингибиторов — 100 мг/л. Углеводородная фаза — н-гептан квалификации ч.д.а. Использована дистиллированная вода с минерализацией 50 г/л и

исходным pH раствора 2,0, 4,0 и 6,0 (после подкисления HCl). Соотношение объёмов водной и органической фаз 10 : 1. Аминное число фаз оценивали посредством потенциометрического титрования 0,1 N раствором HBr с хлорсеребряным и стеклянным электродами. С этой целью 0,10—0,15 г анализируемой пробы растворяли в 30...40 мл ледяной уксусной кислоте и титровали указанным раствором бромистоводородной кислоты. Объём раствора HBr, соответствует эквивалентной точке, которую оценивали методом второй производной (ТУ 5718-485-04872688-2006) и пересчитывали на HCl.

Изучен коэффициент распределения ингибиторов серии «ЭМ» — ЭМ-12, ЭМ-13, ЭМ-14, ЭМ-20 с аминными числами (а.ч.) соответственно 29,2; 26,0; 19,5 и 9,5 (г HCl/100 г продукта) и «ИНКОРГАЗ»: ИК-31; ИК-19; 11ТД и 11ТНТ с а.ч. в том же порядке: 2,9; 9,5; 2,7 и 4,9 (г HCl/100 г продукта). Аминное число определяли до введения и после органической (н-гептан) фазы при интенсивном перемешивании водной (раствор дистиллированной воды с 50 г/л NaCl) и углеводородной фаз в течение 30 минут (для установления равновесия) и последующего 2-х часового отстаивания для их разделения.

Методика электрохимических измерений на стали не отличалась от описанной в [16]. Для сравнения они проводились в исходной минерализованной водной среде и подобной фазе, полученной после введения н-гептана, отстаивания при комнатной температуре и её отделения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Согласно микроскопическим исследованиям с жиро- и маслорастворимыми красителями, изученные ингибиторы в водной фазе входят в состав

Таблица 1. Коэффициент распределения ингибиторов «ЭМ» в системе «водный раствор NaCl/н-гептан» при комнатной температуре.

Исходная величина pH водного раствора	Ингибитор			
	ЭМ-12*	ЭМ-13	ЭМ-14	ЭМ-20
Исходного водного раствора NaCl без подкисления	1,25	1,22	0,79	2,27
2,0	1,40	1,36	1,20	0,70
4,0	1,25	1,16	1,49	1,49
6,0	1,31	1,31	0,80	1,31

* — Состав ингибиторов приведён в [12].

эмульсий типа масло в воде, выступая в них в роли эмульгаторов.

Коэффициент распределения γ , равный, как уже отмечалось, отношению аминных чисел водной и углеводородной фаз в присутствии ингибиторов серии «ЭМ», как функция исходной величины рН водных растворов, приведён в таблице 1.

В случае ингибиторов ЭМ-12 и ЭМ-13 коэффициент распределения практически не зависит от рН, для ЭМ-14 функция $\gamma = f(\text{pH})$ проходит через максимум (рН = 4.0) и, наконец, $\gamma_{\text{ЭМ-20}}$ принимает наибольшее значение при рН = 2.0, кроме того, для зависимости в координатах γ , рН характерен минимум.

Соответствующие данные для ингибиторов серии «ИНКОРГАЗ» приведены в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициент распределения ингибиторов «ИНКОРГАЗ» в системе «водный раствор NaCl/н-гептан» при комнатной температуре (использован исходный раствор хлорида натрия в воде).

Ингибитор	γ через 24 часа отстаивания фаз
ИК-31	0,32
ИК-10	0,58
11ТД	0,69
11ТНГ	0,33

В целом распределение ингибиторов серии «ЭМ» в водной и углеводородной фазах сравнительно близко, т.к. γ находится в пределах 0,70—2,27.

Легко видеть, что ингибиторы второго типа распределяются преимущественно в углеводородной фазе, однако и в этом случае величина γ вполне приемлема для практического использования присадок, особенно учитывая, что часто относительный объём неводной фазы сравнительно невелик (пластовые воды нефтедобывающих предприятий).

Представляло интерес выяснить влияние перераспределения ингибитора при введении н-гептана (т.е. при наличии двухфазной системы) на кинетику катодной и анодной реакции. В качестве примера приведены данные, полученные на углеродистой стали Ст 3 в присутствии 200 мг/л ингибитора ЭМ-12 в рабочей минерализованной водной среде.

В растворах с исходной величиной рН = 6.0 после введения н-гептана при потенциалах вблизи

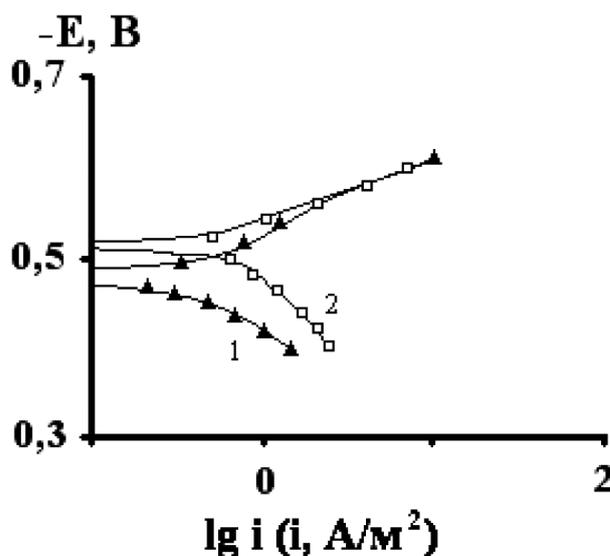


Рис.1. Скорость катодной и анодной реакции на стали Ст.3 в минерализованной среде при рН = 6,0 в присутствии углеводородной фазы (1) и без введения н-гептана (2). Ингибитор ЭМ-12 в концентрации 200 мг/л, воздушная среда, перемешивание отсутствует.

$E_{\text{кор}}$ (небольшая поляризация стали) скорость катодной и анодной реакции на стали возрастает (рис. 1). Очевидно это обусловлено снижением $C_{\text{инг}}$ и ингибирующего эффекта ЭМ-12 в результате его частичного перехода в углеводородную фазу.

При понижении рН_{исх} до 4.0 картина остаётся прежней (рис. 2), но эффекты стимулирования электродных процессов на стали при введении алкана заметно возрастают и проявляются в более широких областях катодных и анодных потенциалов. Однако, необходимо отметить, что в присутствии ингибитора исходная величина рН водного раствора возрастает на 2.5—3.0 единицы. Это обусловлено частичным протонированием молекулярной формы частиц ингибитора. Причём ингибиторным эффектом может обладать как молекулярная, так и катионная форма. Оценить, какая из них тормозит катодный или анодный процесс либо обе одновременно на основе этих экспериментальных данных, не представляется возможным.

Введение ингибитора в растворы с исходной величиной рН = 2 (рис. 3) не приводит к изменению их водородного показателя. Одновременно, в силу большой молярной массы ЭМ-12 [12], в этом случае $C_{\text{H}^+} \gg C_{\text{инг}}$. Можно полагать, что ингибитор присутствует преимущественно или практически полностью в катионной (протонированной) форме. При введении н-гептана скорость анодной реакции возрастает, а катодной остаётся без изменения. С

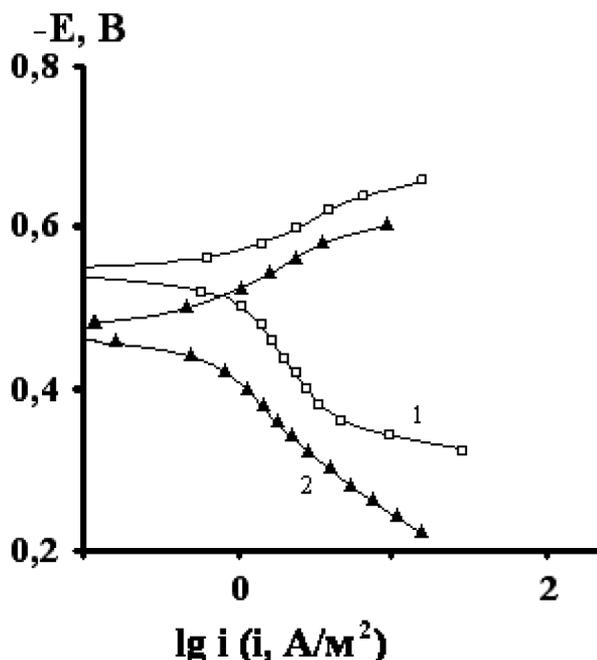


Рис. 2. Скорость катодной и анодной реакции на стали Ст.3 в минерализованной среде при pH = 4,0 в присутствии углеводородной фазы (1) и без введения н-гептана (2). Ингибитор ЭМ-12 в концентрации 200 мг/л, воздушная среда, перемешивание отсутствует.

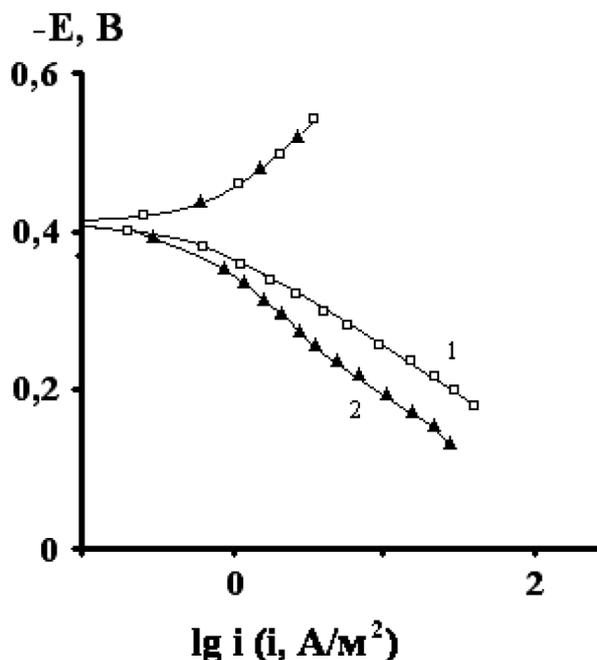


Рис.3. Скорость катодной и анодной реакции на стали Ст.3 в минерализованной среде при pH = 2,0 в присутствии углеводородной фазы (1) и без введения н-гептана (2). Ингибитор ЭМ-12 в концентрации 200 мг/л, воздушная среда, перемешивание отсутствует.

учёт экспериментальных данных, приведённых на рисунках 2 и 3, можно, в первом приближении, считать, что катодная реакция тормозится молекулярной формой веществ, входящих в состав ингибитора, анодная замедляется и протонированной, и молекулярной формами.

Характер изменения исходной величины pH водной фазы, как функции $pH_{исх}$ и концентрации ингибитора, показан в таблице 3.

ВЫВОДЫ

Коэффициент распределения изученных ингибиторов серии «ЭМ» в системе «минерализованный водный раствор/углеводородная фаза (н-гептан)»

находится в пределах 1,25—1,40, практически не изменяясь в растворах с pH = 2.0...6.0.

Коэффициент распределения ингибиторов серии «ИНКОРГАЗ» в той же системе ниже, чем «ЭМ» и находятся в пределах 0,32—0,69.

Ингибиторы серии «ЭМ» и «ИНКОРГАЗ» являются водомаслорастворимыми. Однако в водной фазе они входят в состав эмульсий типа вода / масло, в которых выступают в роли эмульгаторов.

Наличие двухфазной среды в результате перераспределения добавок между фазами заметно снижает их ингибирующее действие.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 08-03-97516 и 08-08-12034.

Таблица 3. Величина pH минерализованного водного раствора после введения в него ингибитора ЭМ-12.

Исходная величина pH водной фазы	Величина pH водной фазы при содержании ингибитора, мг/л				
	10	25	50	100	200
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
4.0	6.0	6.0	6.5	6.5	7.0
6.0	6.5	6.5	6.5	7.0	7.0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Ю.И. Роль концепции комплексообразования в современных представлениях об иницировании и ингибировании питтингообразования на металлах // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 5. С. 485—490.
 2. Кузнецов Ю.И., Лукьянчиков О.А., Андреева Н.П. Защита металлов смесями ароматических аминокислот и фенилундеканата натрия // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 7. С. 30—33.
 3. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Формирование адсорбционных слоёв органических анионов на поверхности железа из водных растворов // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 9. С. 2—6.
 4. Андреева Н.П., Бобер Я.Г., Кузнецов Ю.И. Об адсорбции на железе анионов ароматических аминокислот // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 10. С. 2—6.
 5. Кузнецов Ю.И., Фролова П.В., Томина Е.В. Защита стали от сероводородной коррозии четвертичными аммонийными солями // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 6. С. 18—21.
 6. Ефремов А.П., Ким С.К. Ингибиторная защита нефтепромыслового оборудования от коррозии в средах, содержащих сероводород и сульфатовосстанавливающие бактерии // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 10. С. 14—18.
 7. Моисеева Л.С. Об оценке эффективности ингибиторной защиты нефтепромыслового оборудования // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 6. С. 597—601.
 8. Моисеева Л.С., Чуров С.А., Айсин А.Е. Совершенствование технологии ингибиторной защиты от коррозии трубопроводов на месторождениях нефтяной компании «Юкос» // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 8. С. 18—24.
 9. Моисеева Л.С., Чуров С.А., Волошин А.И. Роль лабораторных исследований в решении проблемы выбора ингибиторов коррозии для защиты нефтепромысловых трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 4. С. 35—41.
 10. Киченко С.Б., Киченко А.Б. О коэффициентах запаса для предохранения от СКРН стальных изделий, эксплуатирующихся в контакте с сероводородсодержащими средами // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 1 (35). С. 47—60.
 11. Киченко С.Б., Киченко А.Б. Интерпретация и анализ использования параметра “задерживающий фактор” в методическом подходе для оптимизации ингибиторной защиты трубопроводов // Практика противокоррозионной защиты. 2008. № 2 (48). С. 8—17.
 12. Вигдорович В.И., Федотова А.И., Стрельникова К.О., Балакин В.С., Тростянецкая В.Л., Алёнкин А.В. Ингибиторы сероводородной коррозии серии «ЭМ». ч. I. Методы синтеза // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 6. С. 44—46.
 13. Вигдорович В.И. Универсальные ингибиторы сероводородной и углекислотной коррозии // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2006. № 3. С. 37—43.
 14. Вигдорович В.И., Синютин С.Е., Раева Л.А. Диметилбензиламмонийхлорид как универсальный ингибитор коррозии и наводороживания углеродистой стали Ст.3 в средах, содержащих H₂S и CO₂ // Химия и химическая технология 2008. Т. 51. № 3. С. 77—82.
 15. Киченко С.Б., Киченко А.Б. Об одном из возможных путей повышения эффективности ингибиторной защиты // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 3 (37). С. 19—23.
 16. Вигдорович В.И., Федотова А.И., Стрельникова К.О. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 7. С. 43—47.
-
- Федотова Алла Ивановна*, аспирант Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.
- Вигдорович Владимир Ильич*, д.х.н., профессор, профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета.
- Стрельникова Кристина Олеговна*, студентка химического отделения Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина
-
- Fedotova A.I.*, post graduate student of Tambov State University named after G.R. Derzhavin
- Vigdorovich V.I.*, doctor of chemical science, professor, professor of Department «Chemistry» in Tambov State Technical University
- Strelnikova K.O.*, student of the chemical division of Tambov State University named after G.R. Derzhavin

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ И ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ НЕОДНОРОДНОЙ СЕГРЕГАЦИИ НА МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

© 2008 г. Э. П. Фельдман^{1,2}, В. М. Юрченко¹, Л. И. Стефанович¹,
А. В. Крайников³, Д. Б. Вильямс⁴

¹ Донецкий физико-технический институт НАН Украины, ул. Р. Люксембург 72, 83114, Донецк, Украина

² Universidad Popular Autonoma del Estado de Puebla, Puebla, 72160, Mexico

³ Институт проблем материаловедения НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03142, Киев, Украина

⁴ Lehigh University, Bethlehem, PA 18015-3085, USA

Поступила в редакцию: 03.09.2008 г.

Аннотация. Теоретически исследовано влияния температуры закалки и объемной концентрации примесей на кинетику неоднородной сегрегации на межкристаллитных и межфазных границах. Установлено, что с повышением температуры закалки процесс неоднородной сегрегации ускоряется. При этом немонотонность эволюции основных характеристик вышеуказанного процесса сглаживается. Повышение объемной концентрации примесей в объеме образца также ускоряет процесс неоднородной сегрегации, но не оказывает влияние на немонотонность эволюции основных характеристик сегрегационного процесса.

Ключевые слова: Сегрегация, межкристаллитные и межфазные границы, кинетика, концентрация примесей.

Рассматривается полубесконечная среда, образующая твердый раствор внедрения, когда атомы металла (матрицы) располагаются в узлах решетки, а внедренные атомы распределяются по междоузлиям. Концентрация примесей в объеме матрицы, (c), зависит лишь от координаты z , а концентрация c_A примесей в граничном слое не зависит от z , ввиду малой толщины слоя адсорбции. Раствор примесей в объеме материала считается слабым, ($c \ll 1$), концентрация же примесей в адсорбционном слое может быть произвольной, т.е. $0 < c_A < 1$.

Поскольку, время встраивания примесей в границу, как правило, много меньше времени подвода материала, то, следуя Мак Лину [2], можно считать, что химические потенциалы примеси в границе и в ближайшем к границе слое матрицы выравниваются мгновенно. Отсюда вытекает связь между текущими значениями объемной концентрации примеси, и концентрацией примеси в адсорбционном слое, (изотерма Фаулера [3]):

$$c = \frac{c_A}{(1 - c_A)} \exp\left(-\gamma \frac{T_k}{T} - 4 \frac{T_k}{T} c_A\right). \quad (1)$$

Здесь $T_k = Z|u_{AA}|/4$ и $\gamma = (4/Z)\left|(u_A^0/u_{AA})\right|$, где u_A^0 — разность между энергией атома примеси в границе и в объеме; u_{AA} — энергия взаимодействия атомов примеси A друг с другом (в случае их притяжения $u_{AA} < 0$); Z — координационное число в данной зернограничной структуре. Для определенности считается, что $u_A^0 < 0$. Известно, что для таких остаточных примесей, как фосфор и сера в легированных сталях [3], критическая температура T_k порядка нескольких сотен градусов, а $1 < \gamma < 6$. На рис. 1 даны изотермы для $\gamma = 4$, соответствующие температурам ниже и выше критической: при $T > T_k$ они монотонно возрастающие, а при $T < T_k$ на изотермах имеется ниспадающий участок между точками:

$$c_A^{(1)}(T) = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - (T/T_k)}\right)$$

и

$$c_A^{(2)}(T) = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - (T/T_k)}\right) \quad (2)$$

Зависимости (2) на $T - c_A$ — диаграмме дают куполообразную кривую (спинодаль), максимум

которой отвечает $T = T_k$ при $c_A = c_A^* \equiv 1/2$ (рис.1), т.е. при температурах ниже T_k существует область составов:

$$c_A^{(1)} < c_A < c_A^{(2)}, \quad (3)$$

при которых система примесей в адсорбционном слое абсолютно неустойчива по отношению к расслоению на области с различными степенями обогащения c_A . Чтобы наблюдать неоднородную сегрегацию примесей на границе полубесконечной среды, необходимо систему тем или иным способом перевести «под спинопаль».

Пусть вначале сегрегация примесей происходила при $T > T_k$ (точка A_0 на рис. 1) и средняя степень обогащения примесью адсорбционного слоя \bar{c}_A к моменту закалки достигла большой величины. При резком охлаждении системы (точка A_1 , рис.1) подсистема примесей на границе оказывается в области (3), а ее распределение в адсорбционном слое будет случайной функцией двумерной координаты $\bar{\rho}$.

Как показано в [1], характерное время начального этапа сегрегации примесей из объема материала на поверхность порядка $t_{segr} \sim K^2 \delta^2 / D_V$, где $K(T) = \exp(|u_A^o|/T)$ — коэффициент обогащения границы примесями, δ — толщина слоя адсорбции, D_V — объемный коэффициент диффузии примеси A . Время спинопального распада в слое можно оценить, используя соотношение [4] $t_{SD} \sim R_{0S}^2 / \bar{c}_A D_S \times (c_A^{(2)} - c_A^{(1)})^2$ где D_S — поверхностный коэффициент диффузии примесных атомов, R_{0S} — характерный пространственный масштаб закаленных неоднородностей функции $c_A(\bar{\rho})$ в момент $t = 0$. Сравнение времен сегрегации и спинопального распада дает $(t_{segr}/t_{SD}) \sim (\bar{c}_A D_S K^2 \delta^2 (c_A^{(2)} - c_A^{(1)})^2 / D_V R_{0S}^2)$. Если

учесть, что в спинопальной области составов (3) средняя степень обогащения $\bar{c}_A \approx c_A^* = 1/2$, а $D_S \sim 10^2 D_V$, то, полагая (при $T = 0,8T_k$), что $K \sim 10^4$; $R_{0S} \sim 10^{-7}$ м; $\delta \sim 10^{-9}$ м, получаем $t_{segr}/t_{SD} \sim 10^5$, т.е. $t_{segr} \gg t_{SD}$ и можно рассматривать спинопальный распад как «быстрый» процесс, происходящий на фоне очень медленного изменения степени обогащения примесью адсорбционного слоя из объема по закону [1]:

$$\bar{c}_A(\tau) \approx \bar{c}_A(0) + 2\Delta c \sqrt{\tau/\pi}, \quad (4)$$

где τ — безразмерное время сегрегации (в единицах $t_* = \delta^2 / D_V$), $\Delta c = c(z, 0) - c(0, 0)$ — разность объемных концентраций примеси в глубине образца и в приграничной области в момент закалки $t = 0$; $\bar{c}_A(0)$ — средняя степень обогащения адсорбционного слоя примесью в тот же момент.

Решение поставленной задачи состоит в отыскании основных корреляционных характеристик случайной функции $v_A(\bar{\rho}, t) \equiv c_A(\bar{\rho}, t) - \bar{c}_A(t)$, где $\bar{c}_A(t)$ является известной функцией времени (4). В предположении, что система примесей в адсорбционном слое обладает статистической однородностью, ее можно описать, используя корреляционный подход, развитый авторами в [4]. В результате получаем систему уравнений вида:

$$\begin{cases} \frac{dr}{d\tau} = \frac{2\alpha(\tau)}{r} + \frac{2}{r^2} + 2\beta(\tau)g, \\ \frac{dg}{d\tau} = -\left(\frac{3\alpha(\tau)}{r^2} + \frac{6}{r^3}\right)g - \frac{12\beta(\tau)}{r^4}, \end{cases} \quad (5)$$

где $r(\tau) = R(\tau) / R_{0S}$ безразмерный средний «период» структуры для системы примесей в слое, R_{0S} — характерный пространственный масштаб распределения неоднородностей примесей в слое в момент закалки, $g(\tau) \equiv \langle v^3(\tau) \rangle / K_0^{3/2}$ — нормированная корреляционная функция третьего порядка, характеризующая асимметрию распределения случайной функции $v_A(\xi, t)$, $K_0 = \langle v^2(0) \rangle$ — коррелятор второго порядка в момент $t = 0$. В системе уравнений (5) введено безразмерное время $\tau = t/t_0$, где $t_0 = R_{0S}^2 / (D_S K_0)$. Начальные условия к (5): $r(0) = 1$; $g(0) = g_0$. Система уравнений (5) аналогична той, что получена для объемного спинопального распада в [4], но, в отличие от последней, содержит зависящие от времени коэффициенты: $\alpha(\tau)$ и $\beta(\tau)$. Их временная зависимость определяется «медленными» (по сравнению со спинопальным распадом) сегрегационными процессами, связанными с потоком примесей из объема и в безразмерных обозначениях имеет вид:

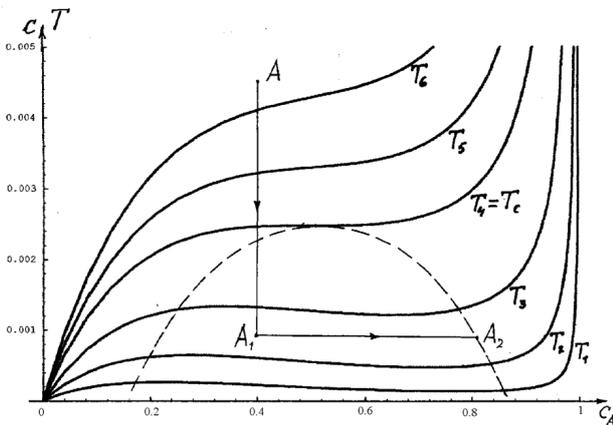


Рис. 1. Изотермы Фаулера, соответствующие $\gamma = 4$ для следующих относительных значений температуры: $T_1/T_k = 0,7$; $T_2/T_k = 0,8$; $T_3/T_k = 0,9$; $T_4 = T_k$; $T_5/T_k = 1,05$; $T_6/T_k = 1,1$; Пунктиром изображена $T - c_A$ — диаграмма фазового расслоения примесей на границе (спинопаль).

$$\alpha(\tau) = \frac{[\bar{c}_A(0)(1 + \theta\sqrt{\tau}) - c_A^{(1)}][\bar{c}_A(0)(1 + \theta\sqrt{\tau}) - c_A^{(2)}]}{K_0},$$

$$\beta(\tau) = \frac{\bar{c}_A(1 + \theta\sqrt{\tau}) - c_A^*}{\sqrt{K_0}}, \quad (6)$$

где θ определяется следующим выражением:

$$\theta = \frac{2\Delta c R_{0S} \sqrt{(D_V/D_S)}}{\sqrt{\pi K_0} \delta \bar{c}_A(0)}. \text{ Если температура закалки}$$

$T = 0,8T_k$, а начальная объемная концентрация $c = 0,0045$, то $\Delta c = 0,004$. Полагая далее $\bar{c}_A(0) = 0,4$; $K_0 \sim 0,01$; $R_{0S} \sim 10^{-7}$ м; $\delta \sim 10^{-9}$ м; $D_V \sim 10^{-2} D_S$, получаем оценку $\theta \sim 1$.

Если следить только за медленным процессом сегрегации примесей на границу, то задача сводится фактически к анализу эволюции квазистационарных структур, образующихся в результате спиnodального распада, т.е. особых точек вышеуказанной системы (5).

Пусть закалка рассматриваемой системы произошла в тот момент, когда граница уже достаточно обогащена примесями, т.е. средняя степень обогащения в момент закалки оказалась в спиnodальной области (3). Тогда параметры α и β системы (5) (по крайней мере, в начальный момент времени) оказываются отрицательными. А это означает, что рассматриваемая система уравнений имеет две особые точки: первая из них является седловой, а вторая — устойчивый узел. Их координаты на фазовой плоскости (r, g) уже не являются фиксированными, как это было в случае объемного спиnodального распада [4], а эволюционируют со временем по фазовой плоскости согласно уравнениям:

$$r_1(\tau) = \frac{4\beta^2(\tau) - 3\alpha(\tau) + \sqrt{(4\beta^2(\tau) - 3\alpha(\tau))^2 - 8\alpha^2(\tau)}}{2\alpha^2(\tau)}, \quad (7)$$

$$g_1(\tau) = -\frac{\alpha(\tau)r_1(\tau) + 1}{\beta(\tau)r_1^2(\tau)},$$

$$r_2(\tau) = \frac{4\beta^2(\tau) - 3\alpha(\tau) - \sqrt{(4\beta^2(\tau) - 3\alpha(\tau))^2 - 8\alpha^2(\tau)}}{2\alpha^2(\tau)}, \quad (8)$$

$$g_2(\tau) = -\frac{\alpha(\tau)r_2(\tau) + 1}{\beta(\tau)r_2^2(\tau)},$$

При этом достаточно проанализировать зависимости $r_2(\tau)$ и $g_2(\tau)$, отвечающие устойчивому узлу (8), поскольку именно эта особая точка отвечает за формирование и эволюцию квазистационарной неоднородной структуры примесей на границах раздела фаз и межкристаллитных границах. Это позволяет, например, установить, как из-

меняется со временем «средний» период пространственно-неоднородной структуры $r(\tau)$, которую образует подсистема примесей в адсорбционном слое в результате спиnodального распада, а также изучить эволюцию асимметрии функции распределения $g(\tau)$.

Для определения ясного физического смысла полученных результатов вместо величин $r_2(\tau)$ и $g_2(\tau)$ введем в рассмотрение одноточечную функцию распределения концентрации примесей в адсорбционном слое в виде двух резких S-образных максимумов:

$$p(v) = p_+ \delta(v_A - v_+) + p_- \delta(v_A - v_-), \quad (9)$$

где v_+ — отклонение концентрации от среднего значения в областях, обогащенных примесью, а p_+ — доля поверхности, приходящаяся на такие области; v_- — отклонение концентрации от среднего значения в областях, обедненных примесью, а p_- — доля поверхности, приходящаяся на такие области. Функция распределения $p(v)$ должна удовлетворять обычному условию нормировки. Используя связь корреляторов $\langle v^2 \rangle$ и $\langle v^3 \rangle$ с параметрами распределения (9) с одной стороны, а также функциональные выражения для вышеуказанных корреляторов через $r_2(\tau)$ и $g_2(\tau)$ — с другой, можно найти зависимости $p_+(r_2, g_2)$ и $p_-(r_2, g_2)$, которые выражаются соотношениями:

$$p_+ = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{g_2^2 r_2^3}{4 + g_2^2 r_2^3}} \right); \quad (10)$$

$$p_- = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{g_2^2 r_2^3}{4 + g_2^2 r_2^3}} \right).$$

Поскольку зависимости $r_2(\tau)$ и $g_2(\tau)$ известны (8), то можно непосредственно проследить за изменением со временем доли поверхности интерфейса, избыточно обогащенной примесями p_+ (рис. 2, 3). Зная «период» неоднородностей структуры $r_2(\tau)$ распределения примесей по интерфейсу, можно легко определить, как изменяется со временем поверхностная плотность «предвыделений» (рис. 4):

$$n(\tau) = (R_{0S} r_2(\tau))^{-1}. \quad (11)$$

Кроме того, используя выражения (8) и (10), можно найти зависимость от времени характерного среднего размера «предвыделения» $r_+(\tau)$ (рис. 5, 6):

$$r_+(\tau) = p_+(\tau) r_2(\tau) \quad (12)$$

С использованием выражения (12) были построены теоретические зависимости $r_+(\tau)$ как функ-

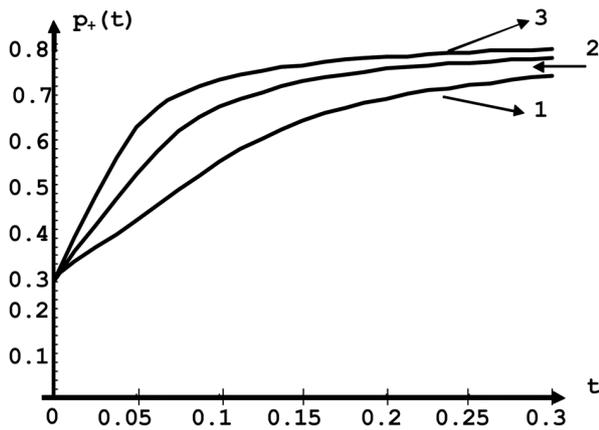


Рис. 2. Эволюция доли «предвыделений» p_+ примеси на интерфейсе в процессе сегрегации из объема при фиксированной температуре закалки $T = 0,8T_k$ и $\bar{c}_A(0) = 0,4$. Кривые 1—3 отвечают объемным концентрациям $c = \{0,0035; 0,0045; 0,0055\}$ соответственно.

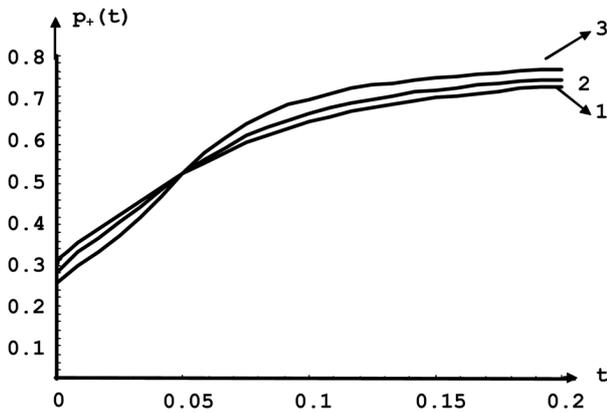


Рис. 3. Эволюция доли «предвыделений» p_+ примеси на интерфейсе в процессе сегрегации примеси из объема образца при $c = 0,0045$; $\bar{c}_A(0) = 0,4$. Кривые 1—3 отвечают температурам закалки $T = \{0,7T_k; 0,8T_k; 0,9T_k\}$ соответственно.

ции безразмерного времени τ (рис. 5, 6) для ситуации, когда температура закалки принимает следующие значения: $T = \{0,7T_k; 0,8T_k; 0,9T_k\}$, а средняя степень обогащения границы примесью в момент закалки $\bar{c}_A(0) = 0,4$, при этом объемная концентрация примеси A равна $c = 0,0045$. Оказывается, что характерные размеры «предвыделений» $r_+(\tau)$ изменяются со временем немонотонным образом.

Считая, что после закалки система находится в изотермических условиях ($T = const$), а, кроме того, (ввиду полубесконечности среды) можно считать, что в процессе сегрегации примесей на поверхность объемная концентрация примесей практически не меняется ($c \approx const$), единствен-

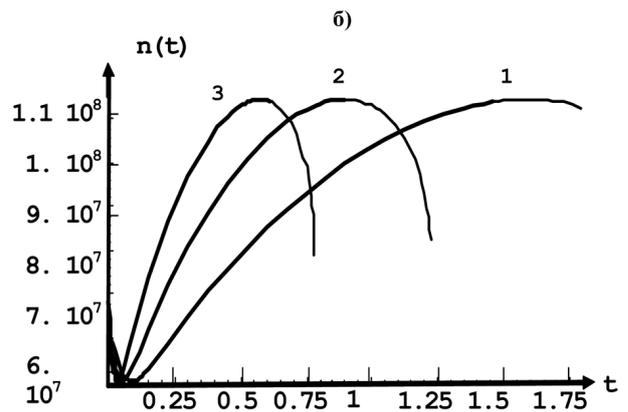
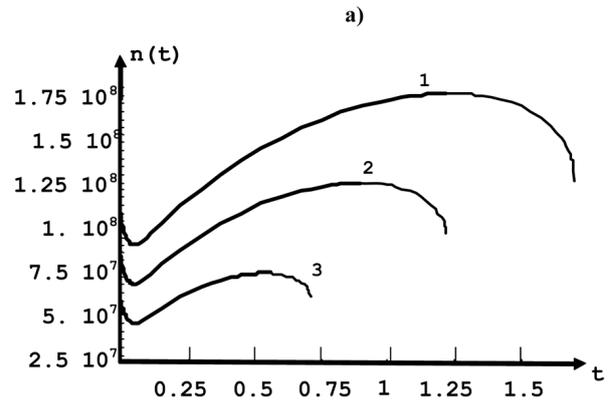


Рис. 4. Зависимость от времени плотности «предвыделений» примеси на интерфейсе $n = n(\tau)$: (а) — при фиксированной объемной концентрации примесей равной $c = 0,0045$; и средней степени обогащения примесью интерфейса $\bar{c}_A(0) = 0,4$. Кривые 1—3 отвечают температурам закалки $T = \{0,7T_k; 0,8T_k; 0,9T_k\}$ соответственно; (б) — при фиксированной температуре закалки $T = 0,8T_k$; и средней степени обогащения примесью интерфейса в момент закалки $\bar{c}_A(0) = 0,4$. Кривые 1—3 отвечают объемным концентрациям примесей равным $c = \{0,0035; 0,0045; 0,0055\}$ соответственно.

ным управляющим параметром спиноподобного распада примесей на интерфейсе оказывается средняя степень обогащения, $\bar{c}_A(t)$. В процессе сегрегации примесей эта величина, эволюционируя от точки закалки A_1 , проходит всю область под спиноподобью, достигая в итоге правой границы спиноподобной области (точка A_2 , рис.1). При этом термодинамическая сила, вызывающая спиноподобный распад, изменяется немонотонным образом, что, в конечном итоге, и приводит к немонотонности функции $r_+(\tau)$. Максимальный размер «предвыделений» наблюдается при $\bar{c}_A = c_A^* = 1/2$, т.е. в тот момент времени, когда степень обогащения $\bar{c}_A(t)$ проходит через середину спиноподобной

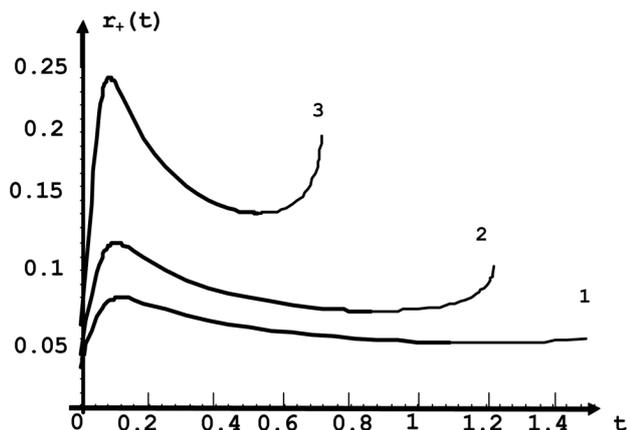


Рис. 5. Эволюция среднего размера «предвыделений» в адсорбционном слое в процессе сегрегации примесей из объема образца при фиксированной объемной концентрации примесей $c = 0,045$ и $\bar{c}_A(0) = 0,4$. Кривые 1—3 отвечают соответственно температурам закалки: $T = \{0,7T_k; 0,8T_k; 0,9T_k\}$.

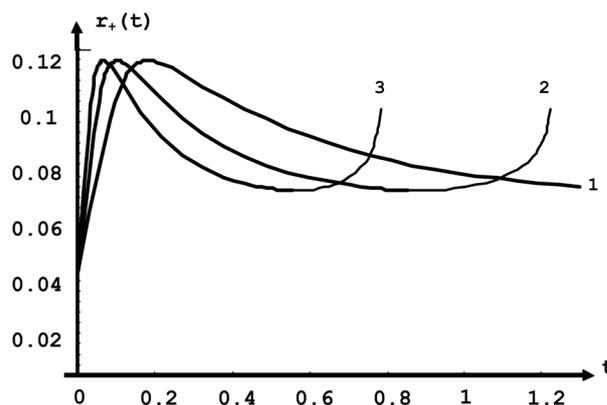


Рис. 6. Эволюция среднего размера «предвыделений» в адсорбционном слое в процессе сегрегации примесей из объема образца при $T = 0,8T_k$ и $\bar{c}_A(0) = 0,4$. Кривые 1—3 отвечают объемным концентрациям примеси $c = \{0,0035; 0,0045; 0,0055\}$ соответственно.

области (рис. 1), минимальный же их размер $r_+(\tau) = r_+^{\min}$ достигается на правой границе спинодальной области, т.е. при $\bar{c}_A = c_A^{(2)}$ (рис. 5, 6), однако плотность таких «предвыделений» достигает максимума, $n = n_{\max} \sim 10^8 \text{ см}^{-3}$ (рис. 4). Минимальная плотность «предвыделений» $n_{\min} \sim 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ (рис. 4) наблюдается в тот момент, когда средняя степень обогащения $\bar{c}_A(t)$ проходит через центр спинодальной области, т.е. при $\bar{c}_A = c_A^*$ (рис.1). В дальнейшем, по мере стремления величины $\bar{c}_A(t)$ к правой границе спинодальной области, доля «предвыделений» быстро нарастает (рис. 2, 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельник Т.Н., Фельдман Э.П., Юрченко В.М. // Металлофиз. новейшие технол., 1999. Т. 21. № 4. С. 28.
2. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат, 1960. 324 с.
3. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.П., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
4. Фельдман Э.П., Стефанович Л.И. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. Вып. 5. С. 1695.

Фельдман Эдуард Петрович, вед. научн. сотр., д.ф.-м.н., профессор, тел.: (0622) 55-77-26

Юрченко Владимир Михайлович, зав. отд., д.ф.-м.н., профессор, отд. электронных свойств металлов, e-mail: yurch@yurch.fti.ac.donetsk.ua

Стефанович Леонид Ильич, вед. научн. сотр., д. ф.-м.н., отд. электронных свойств металлов, e-mail: listef@mail.fti.ac.donetsk.ua

Крайников Александр Васильевич, вед. научн. сотр., д.ф.-м.н., 03142, г. Киев-142, ул. Кржижановского, 3, ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины, Служебный тел.: (044) 424-02-94, E-mail: krajnikov@gmx.net

Дэвид Бернар Вильямс, зав. отделением, д.ф.-м.н., профессор, e-mail: Inors@lehigh.edu

Feldman Eduard P., doctor of physical and mathematical sciences, professor, leading researcher, Donetsk Physics & Technics Institute of NAS of Ukraine; tel.: (0622) 557-726

Yurchenko Vladimir M., doctor of physical and mathematical sciences, professor, head of department of electronic properties of metals, Donetsk Physics & Technics Institute of NAS of Ukraine, e-mail: yurch@yurch.fti.ac.donetsk.ua

Stefanovich Leonid I., doctor of physical and mathematical sciences, professor, leading researcher, Donetsk Physics & Technics Institute of NAS of Ukraine; e-mail: listef@mail.fti.ac.donetsk.ua

Krajnikov Alexander V., doctor of physical and mathematical sciences, leading researcher, Institute of Material Science of NAS of Ukraine; e-mail: krajnikov@gmx.net

Williams David Bernard, doctor of physical and mathematical sciences, professor, head of department, Lehigh University, Betlehem, USA; e-mail: Inors@lehigh.edu

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В НЕМАТИЧЕСКОЙ И ЛАМЕЛЛЯРНОЙ ФАЗАХ ЛИОТРОПНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

© 2008 г. В. М. Чернов, М. И. Мердеев

Челябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных 129, 454021 Челябинск, Россия

Поступила в редакцию: 22.08.2008 г.

Аннотация. Методом импульсного спин-локинга сняты ориентационные зависимости времени ядерной магнитной релаксации T_{2ef} в водных растворах перфторнонаноата и 1,2-дигидрофторнонаноата цезия, находящихся в нематической и ламеллярной жидкокристаллических фазах. Предложена модель ограниченной вращательной диффузии структурных единиц рассматриваемых систем. Сравнение с результатами эксперимента показало, что опрокидывание мицелл, допускаемое теорией Майера-Заупе, невозможно.

Ключевые слова: Диффузия, мицеллы, жидкокристаллические фазы, метод импульсного спин-локинга, ядерная магнитная релаксация.

ВВЕДЕНИЕ

Движение структурных элементов жидких кристаллов определяет их поведение и фазовое состояние [1]. В большинстве лиотропных жидких кристаллов роль таких элементов выполняют мицеллы. В работах [2—4] показано, что в ламеллярной и нематической фазах системы перфторнонаноата цезия — вода время релаксации ядерной намагниченности T_{2ef} обусловлено движением мицелл. Целью данной работы является проведение дальнейших экспериментальных исследований по релаксации T_{2ef} в указанной и подобной ей системах лиотропных жидких кристаллов и построение различных моделей движения мицелл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования проводились на импульсном спектрометре ЯМР, работающем на частоте 25 МГц на резонансе ядер ^{19}F . В эксперименте измерено время релаксации поперечной намагниченности T_2 и сняты ориентационные зависимости времени T_{2ef} при различных температурах. Время релаксации T_{2ef} измерялось с помощью последовательности импульсного спин-локинга MW-4. Объектами изучения являлись 30%-ный водный раствор перфторнонаноата цезия CsPFN: $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-\text{COOCs}$ (образец 1) и 55%-ный раствор 1,2-дигидрофторнонаноата цезия (CsPFNH: $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2-\text{COOCs}$) в тяжелой воде (образец 2), образующие при повышении температуры ламеллярную,

нематическую и изотропную фазы [5]. Структурными элементами обеих систем служили дискотические мицеллы. Нематическая фаза ориентируется магнитным полем спектрометра так, что в равновесном состоянии директор кристалла параллелен полю [4]. Ламеллярная фаза получалась из упорядоченной в магнитном поле нематической фазы путем охлаждения. При проведении эксперимента в нематической фазе в целях исключения разупорядочения вследствие ориентационной релаксации исследуемый образец поворачивался на требуемый угол α непосредственно перед запуском импульсной программы. Раздвижка между импульсами последовательности τ_p выбрана малой настолько (20 мкс), чтобы вкладом процесса спиновой динамики [3] можно было пренебречь и считать, что T_{2ef} равно времени спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат $T_{1\rho}$ [6] с соответствующим значением круговой частоты импульсного спин-локинга $\omega_1 = \frac{\pi}{2\tau_p}$. На рис. 1 и 2

приведены полученные ориентационные зависимости времени T_{2ef} .

Благодаря тому, что амфифильная молекула в мицелле совершает очень быстрые качательно-прецессионно-вращательные движения [7], в спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат она эквивалентна ориентированному перпендикулярно к поверхности мицеллы жестко-

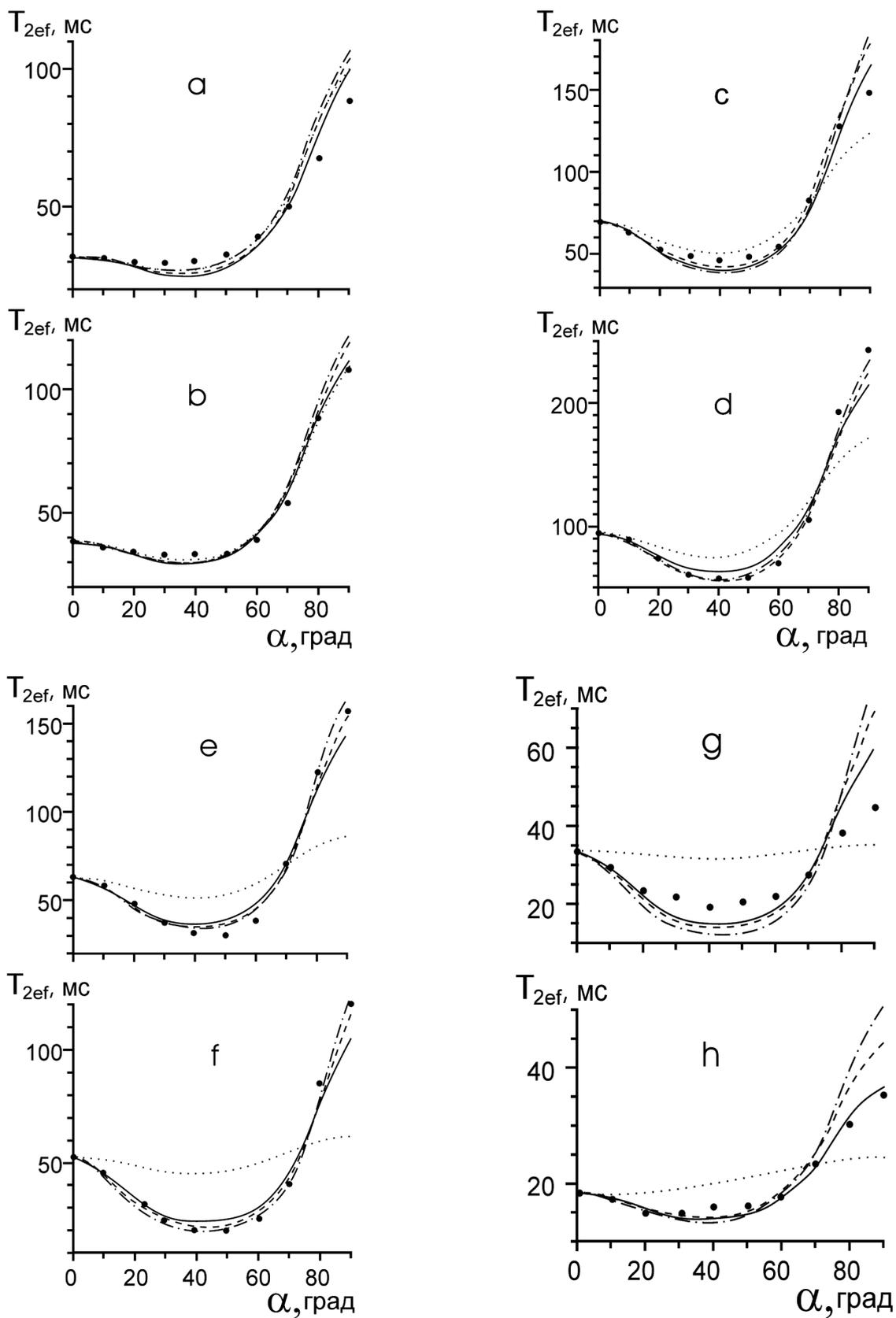


Рис. 1. Ориентационные зависимости времени T_{2ef} в образце CsPFN(30%)—H₂O для температур 30,4(a), 34,7(b), 43,3(c), 47,2(d), 49,9(e), 51,2(f), 53,3(g), 54,8(h). Точки — экспериментальные данные. Линии — расчетные функции согласно различным моделям движения (--- 1a и 2a; —·— 1b; ··· 1c; —·— 1d).

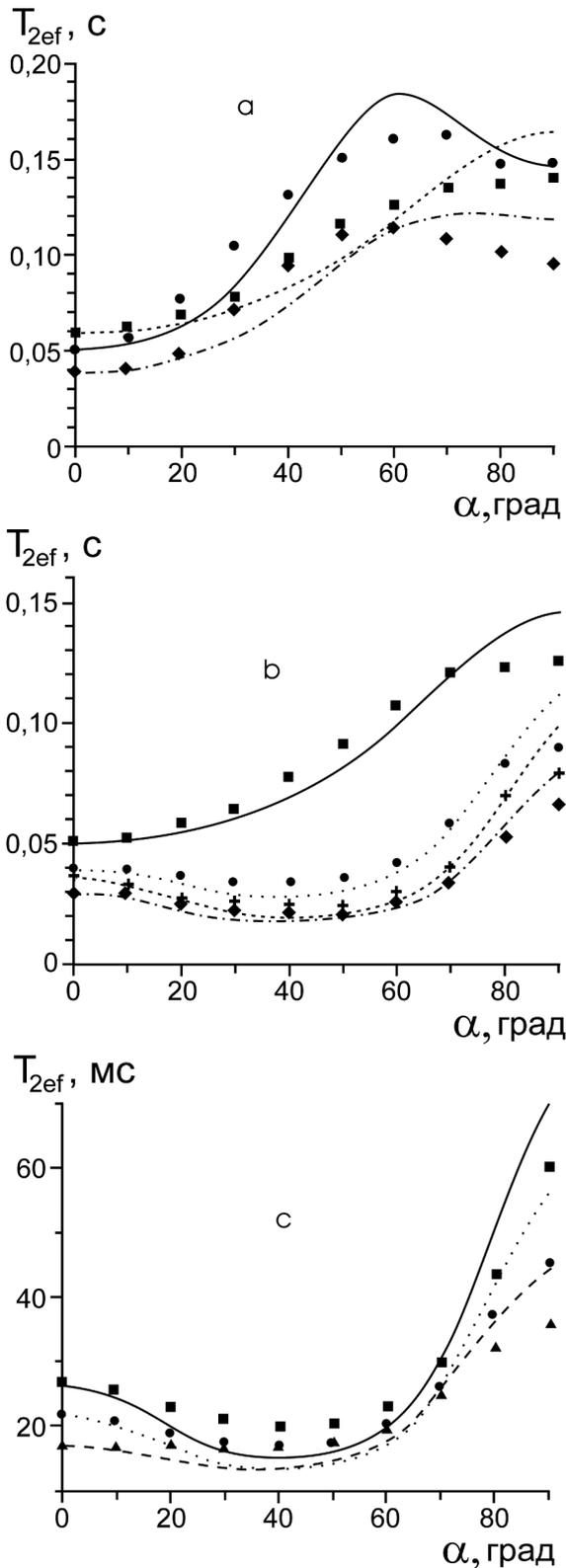


Рис. 2. Ориентационные зависимости времени T_{2ef} в образце CsPFNH(55%) — $^2\text{H}_2\text{O}$ для температур ($^{\circ}\text{C}$): а) 23,0(♦), 27,0(●), 31,7(■); б) 33,3(■), 34,2(●), 35,5(+), 36,9(♦); в) 37,6(■), 38,4(●), 38,6(▲). Точки — экспериментальные данные. Линии — расчетные функции согласно модели движения 1b.

му стержню с прикрепленными к нему ядерными спинами, связанными друг с другом диполь-дипольным взаимодействием. Вклад в T_{2ef} от молекул, расположенных на боковой поверхности мицеллы, как показано в [7], пренебрежимо мал. Поэтому будем считать, что мицелла имеет форму хоккейной шайбы, перпендикулярно к плоским поверхностям которой расположены молекулы-стержни. Далее примем, что в сферической системе координат с полярной осью вдоль директора мицелла вместе с межъядерным (м-я) вектором (расположенным вдоль молекулы) совершает ограниченные по амплитуде качательные движения, характеризующиеся изменением полярного угла θ , и неограниченные прецессионные движения, сопровождающиеся изменением азимутального угла ϕ . Согласно этой модели время T_{2ef} ($=T_{1\rho}$) будет описываться выражением [2]

$$\frac{1}{T_{2ef}} = \frac{1}{(T_{20}^0)^2} J_0(2\omega_1), \quad (1)$$

где T_{20}^2 — экстраполяционный предел времени поперечной релаксации в равновесной ориентации, $J_0(2\omega_1)$ — спектральная плотность, определяемая угловой частью функции корреляции $\langle F_0(t) \cdot F_0^*(t+\tau) \rangle$, где $F_0(t) = 1 - 3\cos^2\theta'(t)$, t — текущее время, τ — промежуток времени, отсчитанный от t , θ' — угол между м-я вектором и магнитным полем, а угловые скобки означают усреднение по времени. Для нахождения $J_0(2\omega_1)$ примем, что движения по углам ϕ и θ являются независимыми. В соответствии с этим функция корреляции $\langle F_0(t) \cdot F_0^*(t+\tau) \rangle$ разобьется на отдельные функции корреляции по ϕ и по θ . Предполагая, что движение по углу ϕ представляет диффузионный процесс с равной вероятностью любой ориентации, мы записали уравнение диффузии, решение которого для функций корреляции, включающих ϕ , дает

$$\langle e^{i\phi(t)} \cdot e^{-i\phi(t+\tau)} \rangle = e^{-\frac{\tau}{\tau_\phi}}, \quad \langle e^{2i\phi(t)} \cdot e^{-2i\phi(t+\tau)} \rangle = e^{-\frac{4\tau}{\tau_\phi}}, \quad (2)$$

где $\tau_\phi = D_\phi'^{-1}$, D_ϕ' — коэффициент вращательной диффузии по ϕ .

В первой модели движения мицеллы мы сделаем допущение, что функции корреляции, включающие угол θ , имеют вид функций корреляции для марковского процесса с постоянными времени, взятыми из решений для неограниченной диффузии:

$$\begin{aligned} \langle \sin \theta(t) \sin \theta(t + \tau) \rangle &= \\ &= \left(\langle \sin^2 \theta \rangle - \langle \sin \theta \rangle^2 \right) \cdot e^{-\frac{2\tau}{\tau_\theta}} + \langle \sin \theta \rangle^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \langle \sin^2 \theta(t) \sin^2 \theta(t + \tau) \rangle &= \\ &= \left(\langle \sin^4 \theta \rangle + \langle \sin^2 \theta \rangle^2 \right) \cdot e^{-\frac{6\tau}{\tau_\theta}} + \langle \sin^2 \theta \rangle^2 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \langle \sin 2\theta(t) \sin 2\theta(t + \tau) \rangle &= \\ &= \left(\langle \sin^2 2\theta \rangle + \langle \sin 2\theta \rangle^2 \right) \cdot e^{-\frac{6\tau}{\tau_\theta}} + \langle \sin 2\theta \rangle^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Корреляционные функции, включающие косинусы, имеют аналогичный вид.

В результате, в первой модели для T_{2ef} мы имеем

$$\frac{1}{T_{2ef}} = \frac{1}{(T_{20}^0)^2} F(A \sin^4 \alpha + B \cos^4 \alpha + C \sin^2 2\alpha), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{9}{8} e^2 e^{-\frac{4\tau}{\tau_\theta}} + \frac{9}{4} (a - b^2) e^{-\frac{6\tau}{\tau_\theta}} + \\ &+ \frac{9}{8} (a - b^2) e^{-\frac{6\tau}{\tau_\theta}} e^{-\frac{4\tau}{\tau_\theta}}, B = 9(a - b^2) e^{-\frac{6\tau}{\tau_\theta}} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} C &= -\frac{9}{4} (a - b^2) e^{-\frac{6\tau}{\tau_\theta}} + \\ &+ \frac{9}{8} (g - h^2) e^{-\frac{6\tau}{\tau_\theta}} e^{-\frac{\tau}{\tau_\theta}} + \frac{9}{8} h^2 e^{-\frac{\tau}{\tau_\theta}} \end{aligned} \quad (8)$$

$$a = \langle \cos^4 \theta \rangle, b = \langle \cos^2 \theta \rangle, e = \langle \sin^2 \theta \rangle,$$

$$g = \langle \sin^2 2\theta \rangle, h = \langle \sin 2\theta \rangle,$$

F — оператор Фурье-преобразования:

$$F(e^{-\tau/\tau_x}) = \frac{2\tau_x}{1 + 4\omega_1^2 \tau_x^2}. \quad (9)$$

Функцию (6) для T_{2ef} мы рассчитали для четырех различных вариантов модели 1: $P(\theta) \sim const$

(1a), $P(\theta) \sim \sin$ (1b), $P(\theta) \sim \exp\left(-\frac{\sin^2 \theta}{2\sigma_1^2}\right)$ (1c) и

$P(\theta) \sim \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\sigma_2^2}\right)$ (1d). В первом и втором слу-

чаях предполагалось, что $P(\theta)$ имеет конечные значения в пределах изменения θ от 0 до θ_m , и что $P(\theta) = 0$ вне этих пределов. Потенциальная яма, в которой находится частица-мицелла, имеет форму $W(\theta) \sim -\ln(\theta)$. В моделях 1a и 1b стенки этой ямы отвесные и бесконечно высокие. В модели 1c $W(\theta) \sim \sin^2 \theta$ (потенциал Майера-Заупе [1]) потенциал имеет максимум при $\theta = 90^\circ$ и везде

конечен. В модели 1d $W \sim \theta^2$ — парабола с резко поднимающимися стенками. В соответствии с этим в модели 1c мицелла может переворачиваться, а в других моделях — нет. Необходимые для расчетов функций a, b, e, g и h величины θ_m, σ_1^2 и σ_2^2 находились из функционально связанного с ними мицеллярного параметра порядка S_{mc} , вычисленного из экспериментальных значений T_2 . Время T_{20}^0 было принято равным 34 мкс [2]. Полученная функция T_{2ef} была подогнана под экспериментальную в каждом из вариантов для образца 1 (рис. 1) и в варианте 1b для образца 2 (рис. 2). Подгоночные параметры приведены в табл. 1. При расчетах был учтен вклад в T_{2ef} спин-решеточной релаксации, вычисленный по методике, изложенной в [7]. Поскольку время τ_θ определяет значение T_{2ef} при $\alpha = 0$, а τ_ϕ — при $\alpha = 45^\circ$, подгонка фактически была однозначной. Из рис. 1 видно, что кривые, построенные по моделям 1a, 1b и 1d, достаточно хорошо подгоняются под экспериментальную зависимость $T_{2ef}(\alpha)$, а по модели 1c — плохо. Этот факт служит убедительным доказательством того, что мицелла при совершении качательных движений не может опрокидываться, как предполагается в теории Майера-Заупе.

В следующей модели — модели 2 мы приняли, что движение, сопровождающееся изменением угла θ , представляет собой диффузионный процесс с отражением от границ в точках $\theta = 0$ и $\theta = \theta_m$, когда $P(\theta) = const$ (модель 2a) и $P(\theta) \sim \sin \theta$ (модель 2b) внутри интервала $0 < \theta < \theta_m$ и $P(\theta) = 0$ вне этого интервала. После решения диффузионных уравнений [8, 9], учитывающего начальное (δ – функция) и граничные условия, нами были вычислены (точно для модели 2a и приближенно для модели 2b) функции корреляции по углу θ и получены выражения для T_{2ef} . Последние по форме совпали с (6), однако множители перед $\sin^4 \alpha$, $\cos^4 \alpha$ и $\sin^2 2\alpha$ теперь стали представлять ряды затухающих экспонент. Эти ряды быстро сходятся и поэтому основной вклад в релаксацию вносят их первые члены. Анализ показал, что функции $T_{2ef}(\alpha)$, взятые попарно для моделей 1a и 2a и для моделей 1b и 2b очень близки друг к другу. Этот факт подтверждает рис. 1, на котором подгоночные кривые для моделей 1a и 2a полностью совпадают. Поэтому, поскольку функции $T_{2ef}(\alpha)$ в моделях 2 являются более громоздкими, чем в моделях 1a и 1b, и поскольку решения для $T_{2ef}(\alpha)$ в модели 2b являются приближенными, в практических расчетах предпочтительнее пользоваться решениями для $T_{2ef}(\alpha)$ моделей 1a и 1b. Из приравнивания

Таблица 1. Значения параметров $\tau_\theta, \tau_\phi, D_\theta^{-1}, D_\phi^{-1}$ в зависимости от температуры в образце 1

Модель	$\tau_\theta, \tau_\phi, D_\theta^{-1}, D_\phi^{-1}$	Температура, °C							
		30,4	34,7	43,3	47,2	49,9	51,2	53,3	54,8
1a	$\tau_\theta, \text{нс}$	835	473	136	89,8	106	102	130	201
	$\tau_\phi, \text{нс}$	44,3	33,9	20,8	14,9	24,5	39,4	64,5	62,7
	$D_\theta^{-1}, \text{мкс}$	6,24	2,83	0,567	0,359	0,341	0,273	0,282	0,357
	$D_\phi^{-1}, \text{нс}$	331	206	92,4	64,1	88,2	123	173	151
1b	$\tau_\theta, \text{нс}$	1920	1080	310	202	229	220	288	416
	$\tau_\phi, \text{нс}$	36,3	29,0	19,0	11,8	19,6	32,0	53,7	44,9
	$D_\theta^{-1}, \text{мкс}$	16,0	7,29	1,48	0,918	0,831	0,682	0,765	0,897
	$D_\phi^{-1}, \text{нс}$	267	175	84,3	50,4	69,0	88,4	145	105
1c	$\tau_\theta, \text{нс}$	488	249	74,9	48,8	59,6	63,1	86,6	148
	$\tau_\phi, \text{нс}$	58,6	62,2	97,8	50,0	139	173	251	239
1d	$\tau_\theta, \text{нс}$	402	231	73,5	50,0	61,8	65,3	91,5	159
	$\tau_\phi, \text{нс}$	76,7	57,6	39,6	23,5	42,1	69,3	123	142
2a	$\tau_\theta, \text{нс}$	44,3	33,9	20,8	14,9	25,3	39,4	64,5	62,7
	$D_\theta^{-1}, \text{мкс}$	6,57	2,94	0,580	0,371	0,347	0,278	0,288	0,359
	$D_\phi^{-1}, \text{нс}$	331	206	92,4	64,1	91,0	123	173	151

постоянных времени первых экспонент в функциях корреляции в моделях 2a и 2b и включающих τ_θ экспонент в (7) и (8) в моделях 1a и 1b, получается следующая связь между коэффициентом вращательной диффузии D_θ и временем корреляции $\tau_\theta : D_\theta^{-1} = \frac{\tau_\theta \pi^2}{6\theta_m^2}$ для моделей 1a и 2a и $D_\theta^{-1} = \frac{\tau_\theta (3,83)^2}{6\theta_m^2}$ для моделей 2a и 2b.

Строго говоря, движения по углам θ и ϕ не являются независимыми. Поэтому, чтобы сделать применение рассмотренных моделей более корректным, расчет коэффициента диффузии D_ϕ' будем производить по формуле $D_\phi^{-1} = \frac{\tau_\phi}{\langle \sin^2 \theta \rangle}$, где $\langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2}{3}(1 - S)$. В табл. 1 приведены рассчитанные по вышеприведенным формулам параметры D_θ^{-1} для моделей 1 и D_ϕ^{-1} для всех рассмотренных здесь моделей. В табл. 1 также помещена величина D_θ^{-1} для модели 2a, в которой она является подгоночным параметром.

На рис. 3 приведены зависимости D_θ^{-1} и D_ϕ^{-1} от температуры для образцов 1 и 2. Из рисунка

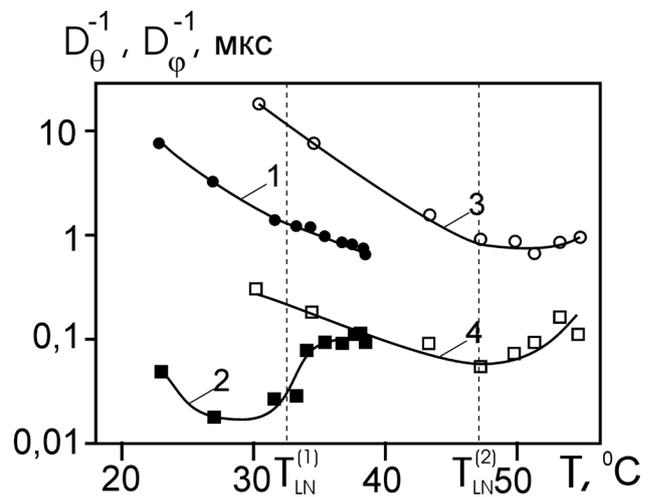


Рис. 3. Зависимость обратных коэффициентов вращательной диффузии D_θ^{-1} (1,3) и D_ϕ^{-1} (2,4) в образце CsPFNН(55%)— H_2O (1,2) и в образце CsPFN(30%)— H_2O (3,4) от температуры. Расчет произведен согласно модели 1b $T_{LN}^{(1)}$ и $T_{LN}^{(2)}$ — температуры перехода из ламеллярной фазы в нематическую (нижний предел) для образцов CsPFNН(55%)— H_2O и CsPFN(30%)— H_2O , соответственно.

видно, что в ламеллярной фазе в образце 2 прецессионные движения являются более быстрыми, чем в образце 1. Мы связываем этот факт с разницей в форме мицелл. Наблюдаемые на рис. 3 замедление падения и даже рост величин D_{θ}^{-1} и D_{ϕ}^{-1} в нематической фазе, как мы полагаем, происходят благодаря образованию мицеллярных кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
2. Чернов В.М. //Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 3. С. 68.
3. Чернов В.М. // Радиоспектроскопия. Пермь, 1993. Вып. 21. С. 102.
4. Chernov V.M. //Mol. Mat. 1994. V. 3. P. 245.
5. Василевская А.С., Генералова Э.В., Китаева Е.А., Сонин А.С. //Журн. физ. хим. 1988. Т. 62. С. 528.
6. Grunder W. //Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leip. Math. Naturw. 1974. B. 23.S. 466.
7. Чернов В.М. //Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2003. Вып. 2.С. 27.
8. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986. 528 с.
9. Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 576 с.

Чернов Владимир Михайлович, к.ф.-м.н., доцент Челябинского государственного университета, e-mail: chernov@csu.ru

Мердеев Марат Иршатович, к.ф.-м.н., доцент Челябинского государственного университета, e-mail: maratultra@list.ru

Chernov Vladimir M., candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of Chelyabinsk State University, e-mail: chernov@csu.ru

Merdeev Marat I., candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of Chelyabinsk State University, e-mail: maratultra@list.ru

ФОРМИРОВАНИЕ СЕТКИ ДИСЛОКАЦИЙ НЕСООТВЕТСТВИЯ ВБЛИЗИ ИНТЕРФЕЙСА ПЛЕНКА — ПОДЛОЖКА С УЧЕТОМ УПРУГОГО КОНТРАСТА

© 2008 г. В. М. Юрченко¹, Э. П. Фельдман^{1,2}, Л. Н. Гумен², А. А. Крохин^{2,3}, А. Е. Зюбанов⁴

¹ Донецкий физико-технический институт НАН Украины, ул. Р. Люксембург 72, 83114 Донецк, Украина

² Universidad Popular Autonoma del Estado de Puebla, Puebla, 72160, Mexico

³ Department of Physics, University of North Texas, P.O. Box 311127, Denton, Texas, USA

⁴ Донецкий национальный университет, ул. Университетская 24, 83055 Донецк, Украина

Поступила в редакцию: 12.09.2008 г.

Аннотация. В работе теоретически исследована релаксация псевдоморфных напряжений за счет формирования дислокаций несоответствия в системе пленка — подложка с учетом упругого контраста. Сформулированы условия появления дислокаций несоответствия в пленке или подложке для винтовых дислокаций. Доказано, что дислокации несоответствия появляются пороговым образом в пленке или подложке в зависимости от знака контрастной разности при достижении эпислоем критической толщины. Получены компактные аналитические выражения упругих полей, индуцированных антифазными деформациями в гетероструктуре пленка — подложка.

Ключевые слова: Релаксация псевдоморфных напряжений, дислокации несоответствия, гетероструктура пленка — подложка.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий позволяет получать гетероэпитаксиальные тонкопленочные системы с высокой степенью совершенства. Несоответствие параметров решеток эпислоя (эпитаксиального слоя) и подложки, составляющее, как правило, несколько процентов, приводит к накоплению в системе упругой энергии, которая пропорциональна толщине пленке d . Сброс энергии может осуществляться, в частности, по механизму Франка — Ван дер Мерве [1] путем генерации дислокаций несоответствия (ДН), образующих в общем случае сетку — вуаль, наброшенную на интерфейс. Плотность дислокаций ρ (обратно пропорциональна расстоянию h между ядрами дислокаций) формируется так, чтобы по возможности полно компенсировать энергию псевдоморфных деформаций. Генерация ДН осуществляется, когда толщина пленки d превышает критическую толщину d_c , а при $d > d_c$ рост эпислоя осуществляется беспрепятственно. В более ранних работах рассматривали либо предельно толстые слои ($d \rightarrow \infty$) [2,3], либо упрощенно оценивали влияние свободной поверхности эпислоя [4]. Кроме того, ранее нигде не учитывалось различие упругих модулей пленки и

подложки. Представляется, что, наряду со свободной поверхностью, существенное влияние на энергетику гетероструктуры оказывает вторая поверхность — интерфейс, если упругие модули слоя и подложки существенно отличаются. Местоположение зарождающихся вблизи от свободной поверхности дислокаций несоответствия [5] и подвергающихся действию сил “изображения” существенным образом определяются различием “жесткостей” контактирующих вдоль интерфейса слоя и подложки. Для упрощения выкладок и без ограничения общности физических результатов, ограничимся рассмотрением винтовых дислокаций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена схема расположения ДН вблизи интерфейса (xz — плоскость контакта). Пленка и подложка считаются упруго изотропными, модули сдвига соответственно равны μ_1 и μ_2 . Решетки пленки и подложки не соответствуют лишь по углу: параметр несоответствия θ — разность между углом, составляемым базисными векторами решетки в плоскости xz подложки, с нижней стороны интерфейса, и аналогичным углом

для пленки — с верхней стороны интерфейса. Вектор Бюргера b одинаков для всех дислокаций. С учетом симметрии задачи деформация будет антиплоской, характеризующейся лишь одной компонентой вектора смещения $u_z = u(x, y)$ и двумя компонентами тензора деформаций ε_{xz} и ε_{yz} . В линейной теории упругости, компоненты тензора напряжений определяются в соответствии с законом Гука [6]. Контактная задача теории упругости решается методом Фурье-преобразования по координате x при граничных условиях типа «жесткой склейки»: на границе пленка — подложка непрерывны нормальные компоненты тензора напряжений и тангенциальные компоненты деформаций.

При этом на свободной поверхности нормальные напряжения отсутствуют, а вдали от границы в подложке отсутствуют смещения, вызванные наличием интерфейса.

Вычисление деформаций, напряжений и полной энергии системы пленка — подложка производится в несколько этапов. На первом этапе отыскиваются упругие поля в этой системе (рис. 1), порождаемые одной (винтовой) дислокацией, параллельной интерфейсу и пересекающей плоскость xu в точке $(0, l)$ (аналог задачи [7]). Упругие поля удобно представить в виде суммы двух слагаемых, сингулярного и регулярного: $u_{tot} = u_o + u^{(v)}$ ($v = 1, 2$ — номер среды). Сингулярное слагаемое $u_o(x, y)$

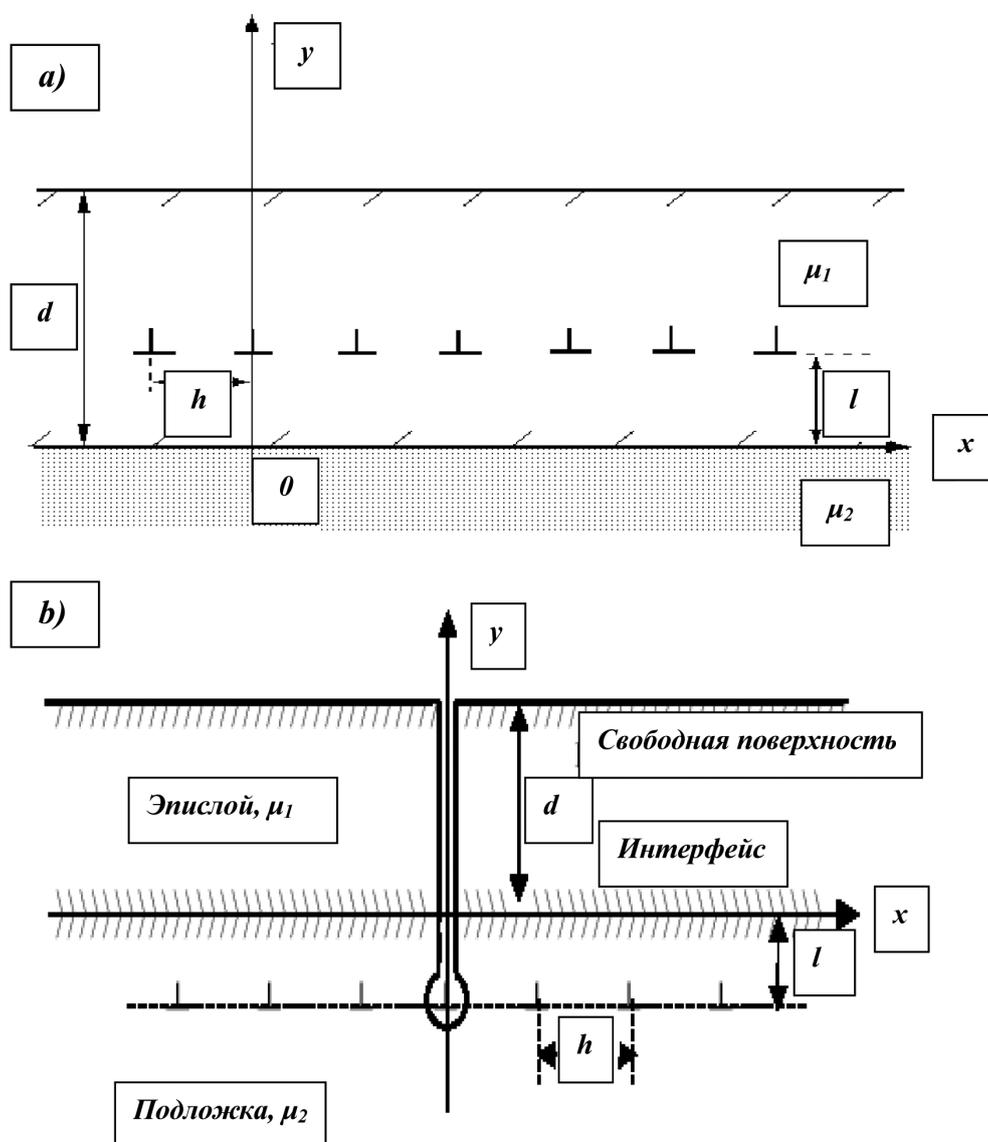


Рис. 1. Схема расположения дислокаций несоответствия вблизи интерфейса: a — дислокации формируются в эпислое; b — дислокационный ряд находится в подложке; геометрическое изображение контура интегрирования в плоскости $x - y$.

— смещения, порождаемые единичной дислокацией в неограниченной однородной среде, хорошо известно (для определенности: дислокация находится в подложке) [5]:

$$u_o(x, y+l) = \frac{b}{4\pi i} [\ln(x+i(y+l)) - \ln(x-i(y+l))] \quad (1)$$

Регулярные части упругих полей, как в пленке, так и в подложке, находящиеся путем решения двумерной антиплоской контактной задачи теории упругости, позволяют вычислить “силу изображения” $F = -b\sigma_{zx}(0, l)$, действующую на дислокацию, и полную энергию гетеросистемы $E = \frac{1}{2} \int \sigma_{ik} \varepsilon_{ik} dV$. При этом полная энергия разбивается на сумму трех частей: энергия деформаций несоответствия E_m , энергия взаимодействия деформаций несоответствия с дислокациями несоответствия E_i и энергия дислокаций несоответствия E_D . Первые два слагаемых хорошо известны [4, 8] и для случая, изображенного на рис. 1а, представляются в виде:

$$E_m = \frac{1}{2} \mu_1 d \theta^2; \quad E_i = -\mu_1 d \frac{b}{h} \theta \quad (2)$$

Энергия нормируется на единицу площади интерфейса. Третье слагаемое в энергии E_i получается в результате вычисления интеграла $E = \frac{1}{2} \int \sigma_{ik} \varepsilon_{ik} dV$, в котором напряжения σ_{ik} и деформации ε_{ik} формируются периодическим рядом дислокаций несоответствия. С математической точки зрения, вычисление этого интеграла осуществляется путем перехода от интегрирования по объему к интегрированию по поверхности. Наличие сингулярностей в местах расположения дислокаций требует “выкалывания” особых точек — ядер дислокаций. Учет граничных условий на бесконечности приводит к исчезновению интеграла на внешней поверхности, интегралы вблизи сингулярностей “обрезаются” путем введения радиуса r_c ядра дислокации. Оставшиеся интегралы по берегам разреза вычисляются с учетом того, что все разрезы физически эквивалентны. Часть энергии E_D , обусловленная регулярной частью суммарных напряжений, вычисляется при помощи формулы суммирования Пуассона. Считая радиус ядра дислокаций величиной порядка вектора Бюргера, $r_c \sim b$ (b выбирается в качестве масштаба длины так, что $d \Leftrightarrow d/b$, $l \Leftrightarrow l/b$) и вводя безразмерную линейную плотность дислокаций несоот-

ветствия $\rho \equiv b/h$, получаем в итоге вычислений полную энергию гетеросистемы в единицах $\mu_1 b/2$. В частности, для ДН, формирующихся в подложке, полная энергия системы представляется в виде:

$$\varepsilon(\rho, \lambda) = d(\rho - \theta)^2 + \frac{1+p}{2\pi(1-p)} \rho \times \left[\lambda - \ln(2\pi\rho) - \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-2\lambda m) \frac{p \exp(4\pi d \rho m) + 1}{m(p + \exp(4\pi d \rho \cdot m))} \right] \quad (3)$$

Здесь: $\lambda = 2\pi l/h = 2\pi l\rho$ — местоположение дислокаций от интерфейса, отнормированное на h , $\rho = (\mu_2 - \mu_1)/(\mu_2 + \mu_1)$ — упругий контраст.

Основные выводы работы состоят в следующем. Если среды являются упруго идентичными ($\rho=0$), то ДН появляются скачком точно на интерфейсе, т.е. энергия $\varepsilon(\rho, l)$ имеет минимум при $l=0$, что подробно исследовалось в [2, 4, 9]. При этом, при толщинах пленки d меньше критической $d_c = -\ln(2\pi\theta)/(4\pi\theta)$ появление ДН энергетически невыгодно, т.е. $\varepsilon(\rho, l)$ имеет минимум при $\rho = 0$. Для типичных значений параметра несоответствия $\theta \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$ критическая толщина изменяется от 10 до 10^2 параметров решетки. Для «толстых» пленок ($4\pi d \gg h$) на рис. 2 представлена зависимость энергии $\varepsilon(\lambda)$, численно построенная по формуле (3): сплошная кривая отвечает ситуации, когда подложка мягче пленки, пунктирная — соответствует случаю более жесткой подложки. Правая сторона соответствует ситуации, когда ДН появляются в эпислое (положительное λ), левая

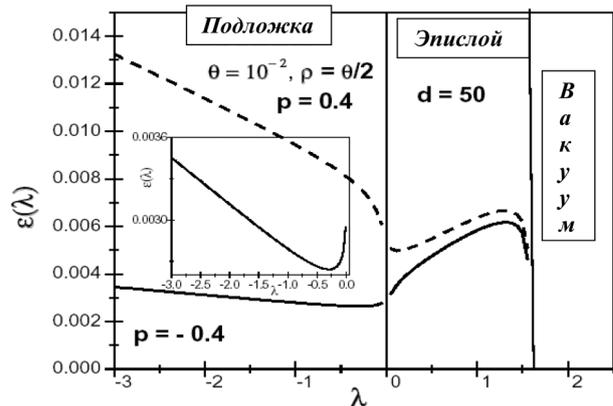


Рис. 2. График зависимости отнормированной энергии гетероструктуры в функции расстояния дислокационного ряда от интерфейса для положительного (пунктирная кривая) и отрицательного (сплошная линия) контраста ρ , нормированы на среднее значение $\rho = 1/2\theta$. Вставка демонстрирует увеличенное изображение минимума энергии, реализующегося в подложке для отрицательного контраста.

сторона (отрицательное λ) соответствует наличию ДН в подложке. В широкой области значений λ зависимость энергии от λ является линейной, вместе с тем, при приближении ряда ДН либо к свободной поверхности (жесткая подложка $l = d$), либо к интерфейсу (жесткая пленка $l = 0$) наблюдается логарифмическая расходимость (на вставке выделена область вблизи интерфейса). Это указывает на энергетическую невыгодность формирования сетки дислокаций на межфазных границах.

Если материал эпислоя мягче подложки ($p > 0$), то дислокации несоответствия формируются пороговым образом вблизи свободной поверхности, преодолевают локальный барьер и движутся к интерфейсу. Они не преодолевают интерфейс и останавливаются в минимуме энергии $\varepsilon(\lambda)$ в эпислое [9, 10]. Дислокации, имеющиеся в подложке, достигают равновесия в том же минимуме энергии, преодолевая при движении барьер конечной высоты на интерфейсе. Для мягкой подложки ($p < 0$, рис. 2, сплошная кривая), возникающие в подложке ДН достигают равновесного значения на конечном расстоянии от интерфейса в подложке. ДН могут также генерироваться и в эпислое вблизи свободной поверхности (в случае положительного упругого контраста), движутся к интерфейсу, преодолевают локальный барьер и формируют сетку ДН в подложке. Достижение точки равновесия в подложке, требует преодоления потенциального барьера, следовательно, этот источник ДН становится эффективным при достаточно высоких температурах.

Характерные расстояния λ_m , на которых формируется ряд дислокаций, соответствующие условию $\partial\varepsilon(\lambda, p)/\partial\lambda = 0$, определяются выражением:

$$cth\lambda_m = 1 + \frac{1}{|p|} \quad (4)$$

Поскольку $0 < |p| < 1$, то решение $\lambda_m = 2\pi l_m/h$, которое лежит в интервале $0 < \lambda_m < (\ln 3)/2 \approx 0,55$, дает равновесное значение положения дислокационного ряда или y — координату минимума энергии. Равновесная плотность дислокаций при этом:

$$\rho_m = \theta + \frac{1+p}{4\pi(1-p)d} \ln(2\pi\theta) \quad (5)$$

В пределе $d \rightarrow \infty$ (5) дает классический результат $\rho_m = \theta$. Равновесная плотность ρ_m уменьшается с ростом толщины пленки. Плотность дислокаций появляется при определенной критической толщине пленки $d_c \approx -(1+p)\ln(2\pi\theta)/4\pi(1-p)\theta$. Факт исчезновения ДН при $d < d_c$ хорошо известен [1, 4], при

этом пленка растет псевдоморфно. Полученное в работе выражение имеет явную зависимость от упругого контраста и обнаруживает тенденцию уменьшения критической толщины в сравнении с классическим результатом при возрастании упругого контраста. На рис. 3 показана зависимость $\rho_m(d)$ и $l_m(d) = \lambda_m/2\pi\rho_m$ для $\theta = 0,01$ и среднего контраста $p = -0,4$. Зависимость $\lambda_m(d)$ топологически подобна зависимости $\rho_m(d)$ (она показана во вставке). При $d < d_c = 16$ равновесные значения $\rho_m(d)$ и $\lambda_m(d)$ исчезают, т.е. эпислой свободен от ДН. При $d = d_c$ обе функции обнаруживают зависимость от разности $(d - d_c)$ в виде $(d - d_c)^{1/2}$ с бесконечной правосторонней производной. Координата $l_m(d)$ зависит от соотношения $\lambda/2\pi\rho_m$ и стремится к конечному значению при $d \rightarrow d_c$. В пределе $d \rightarrow \infty$ численные расчеты $\rho_m(d)$ и $\lambda_m(d)$, изображенные на рис. 3 описываются асимптотическими формулами (4) и (5) соответственно. Полученные асимптотические оценки d_c , $\rho_m(d)$ и $\lambda_m(d)$ справедливы лишь по порядку величины, точный результат, в частности для d_c , может быть получен только после численного анализа (3). Обычно плотность ДН оценивается как $\rho_m = \theta$. Однако, эта зависимость соответствует толстым пленкам, когда зависимость $\rho_m(d)$ выходит на насыщение. Для тонких пленок равновесная плотность ДН может быть занижена в несколько раз. Для пленок с толщинами близкими к критическим соответствующая плотность может отличаться на порядок по величине от оценки равной θ и должна

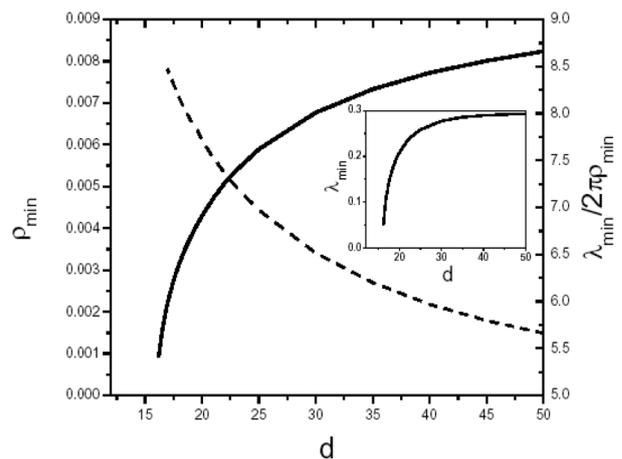


Рис. 3. Зависимость равновесной плотности дислокаций (сплошная линия, левая вертикальная ось) и местоположения дислокационного ряда от интерфейса (пунктирная кривая, правая вертикальная ось) в функции от толщины эпислоя, численно рассчитанная для толстых пленок. На вставке приведен график зависимости $\lambda_m = 2\pi\rho_m l_m$ в функции толщины пленки.

оцениваться численно, в соответствии с (3). Зависимость $\rho_m(d)$ типична для фазовых переходов второго рода. При этом плотность ДН может рассматриваться как параметр порядка: состояние без ДН ($d < d_c$) и с ДН ($d > d_c$) следует считать как две термодинамические равновесные фазы гетероструктуры. Фазовый переход имеет место при утонении пленки, а толщина пленки d играет при этом роль внешнего управляющего параметра.

Для мягких подложек пленка растет псевдоморфно, пока ее толщина меньше критической. На этой стадии упругая энергия пропорциональна толщине эпислоя и квадратична по параметру несоответствия. При достижении d_c псевдоморфный рост становится энергетически невыгодным, в подложке быстро нарастает плотность ДН (с бесконечной производной при $d = d_c$), стартуя с нуля, т.е. подобно фазовому переходу второго рода. Дислокации несоответствия формируют периодическую структуру на конечном расстоянии $l_m(d_c)$ от интерфейса. Это расстояние обратно пропорционально параметру несоответствия и обнаруживает сильную зависимость от упругого контраста, приближаясь к нулю при $p = 0$. Для среднего контраста, $|p| \approx 0.5$ и $\theta \sim 10^{-2}$ расстояние l_m составляет порядка 10 постоянных решетки. При росте пленки плотность $\rho_m(d)$ растет плавно и достигает значения $\rho_m(d \rightarrow \infty) = \theta/b$, одновременно при этом ряд приближается к интерфейсу. Для толстых пленок минимальное расстояние от интерфейса $l_m(d \rightarrow \infty) = b\lambda_m/2\pi\theta$ приблизительно в два раза меньше, чем $l_m(d_c)$. Это последняя стадия формирования периодической дислокационной структуры в подложке. Таким образом, эпислой остается свободным от ДН, однако имеются упругие деформации, которые сконцентрированы в слое $\sim d_c$ вблизи интерфейса. Область вблизи свободной поверхности не деформирована и формально не имеет факторов препятствующих дальнейшему росту эпислоя. Качественное подтверждение предложенного сценария наблюдается при росте пленки SiGe на мягкой подложке Si — SiGe [11], когда ДН появляются в мягкой подложке, а эпислой остается свободным от дислокаций несоответствия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank F.S. and van der Merwe S.H. // Proc. Roy. Soc. (London). 1949. A 198. 205.
 2. Van der Merwe J.H. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 117.
 3. Пастур В.А., Фельдман Э.П. // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 2689.
 4. Jesser W.A., Kullmann-Wilsdorf D. // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 19. P. 95.
 5. Владимиров В.И., Гуткин М.Ю., Романов А.Е. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 1581.
 6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
 7. Head A.K. // Phil. Mag. 1953. V. 44. P. 92.
 8. Jain S.C. et al. // Phil. Mag. 1992. A 65. P. 1151.
 9. Viguera E., Feldman E., Yurchenko V., Gumen L., Krokhin A. // Phil. Mag. 2001. A 81. 667.
 10. Gosling T.S., Sain S.C., Willis S.R., Atkinson A., Bullough R. // Phil. Mag. 1992. A 66. 119.
 11. Yugova T.G., Vdovin V.I., Midlidskii M.G., Orlov L.K., Tolomasov V.A., Potapov A.V., Abrosimov N.V. // Thin Solid Films. 1998. V. 336. P. 112.
-
- Юрченко Владимир Михайлович, зав. отд., д.ф.-м.н., профессор, отд. электронных свойств металлов, e-mail: yurch@yurch.fti.ac.donetsk.ua
- Фельдман Эдуард Петрович, вед. научн. сотр., д.ф.-м.н., профессор, тел: (0622) 55-77-26
- Зюбанов Александр Евгеньевич, доцент, к.ф.-м.н., каф. теоретической физики, Донецкий национальный университет, тел: (062) 335-46-70
-
- Yurchenko Vladimir M., doctor of physical and mathematical sciences, professor, head of department of electronic properties of metals, Donetsk Physics & Technics Institute of NAS of Ukraine, 83114, Donetsk, Ukraine; tel.: (0622) 55-22-33, e-mail: yurch@yurch.fti.ac.donetsk.ua
- Feldman Eduard P., doctor of physical and mathematical sciences, professor, leading researcher, Donetsk Physics & Technics Institute of NAS of Ukraine; tel.: (0622) 557-726
- Gumen L.N., Universidad Popular Autonoma del Estado de Puebla, Puebla
- Krokhin A.A., Universidad Popular Autonoma del Estado de Puebla, Puebla
- Zyubanov Alexander E., candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of chair of Theoretic Physics of Donetsk National University; tel.: (062) 335-4670