

УДК 513.2

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОЙ ЧАСТИ СУЛЬФОНАТОВ НА ИХ ИНГИБИРУЮЩИЕ КОРРОЗИЮ ДЕЙСТВИЯ

© 2006 З.Р. Агаева, М.Х. Аннагиев, С.Д. Зейналов

Институт химических проблем НАН

Поступила в редакцию 11.10.04

В статье представлены результаты изучения ингибирующих свойств синтезированных алкилфенолсульфонатов с различной катионной частью (К, Na, Mg, Ba, Zn) в системе электролит-углеводород. Было установлено, что степень защиты стали возрастала в ряду $Zn > Mg > Ca > Ba > Na > K$.

Водо- и углеводорастворимые соли сульфокислот нашли широкое применение также и в качестве ингибиторов коррозии металлов. Механизм ингибирующего действия указанных соединений заключается в купировании поверхности корродирующего металла плотной пленкой, препятствующей проникновению влаги и кислорода воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследованы ингибирующие свойства синтезированных алкилфенолсульфонатов с различной катионной частью (К, Na, Mg, Ba, Zn). Исследования проводились в системах: 3% водный раствор хлористого натрия и 3% водный раствор NaCl + октан (при соотношении фаз 15:1) при концентрациях соединений 50-200 мг/л.

В результате исследований было установлено, что степень защиты стали увеличивалась с 82,3% до 94,5%, скорость коррозии стали уменьшалась соответственно с 1,8 г/м² час до 0,32 г/м² час и 1,64 г/м² час до 0,1 г/м² час.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов таблицы коррозионных исследований синтезированных сульфосолей с различной катионной частью была установлена динамика роста эффективности защиты стали в присутствии $RArSO_3Me$, степень защиты стали возрастала в ряду $Zn > Mg > Ca > Ba > Na > K$.

Анализ поляризационных кривых (рисунок), снятых в потенциодинамическом режиме (скорость развертки 12 мВ/мин) с помощью электронного по-

Таблица

Результаты коррозионных исследований синтезированных соединений при концентрациях $RArSO_3Me - 500$ мг/л

№ линии	T=1223 К		T = 1323 К		Фаза
	d, нм	I, и/с	d, нм	I, и/с	
1			0.804	100	$\delta - Al_2O_3$
2	0.502	80	0.507	200	$\delta - , \theta - Al_2O_3$
3	0.404	40	0.404	120	$\delta - , \theta - Al_2O_3$
4	0.343	След	0.343	160	C
5			0.308	След	$\delta - Al_2O_3$
6	0.271	1360	0.271	1700	$\delta - , \theta - Al_2O_3$
7	0.243	2240	0.243	2500	$\gamma(\eta) - , \delta - , \theta - Al_2O_3$
8	0.231	След	0.231	1600	$\delta - , \theta - Al_2O_3$
9	0.197	1550	0.197	1900	$\gamma(\eta) - , \delta - , \theta - Al_2O_3$
10	0.179	50	0.179	100	$\delta - , \theta - Al_2O_3$
11	0.162	След	0.162	280	$\delta - Al_2O_3$
12	0.153	800	0.153	900	$\delta - Al_2O_3$
13	0.145	След	0.145	1230	$\delta - , \theta - Al_2O_3$
14	0.140	8000	0.140	8200	$\gamma(\eta) - , \delta - , \theta - Al_2O_3$
15	0.128	150	0.128	260	$\delta - , \theta - Al_2O_3$

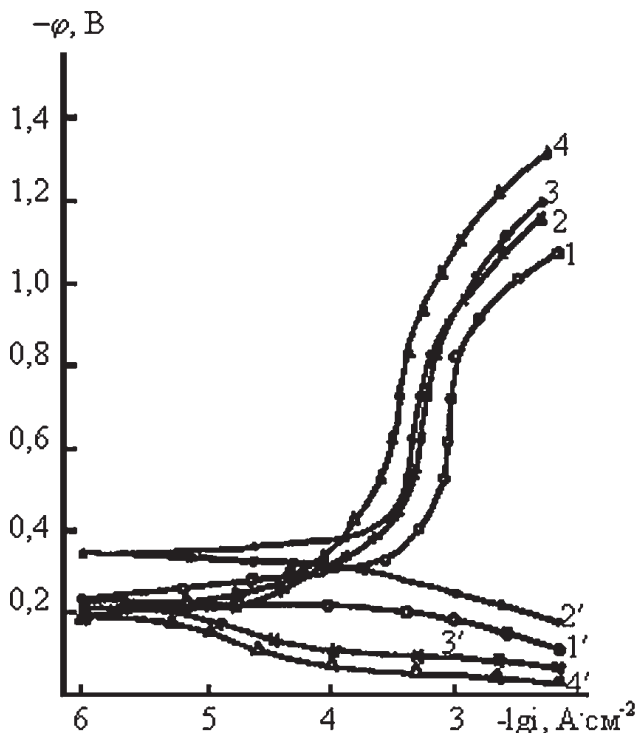


Рис. Поляризационные кривые стали-3 в присутствии различных сульфатов Na. 1 – б/ингибитора, 2 – RArSO_3Na , 3 – RArSO_3Ba , 4 – RArSO_3Zn .

тенциостата П-5827М показал, что синтезированные сульфосоли оказывают существенное влияние в основном на анодный процесс. Как показали измерения, электродные потенциалы во времени заметно менялись, плотность диффузионных токов уменьшалась в незначительной степени. В области стационарного потенциала (400 мВ) наблюдалось некоторое уменьшение скорости восстановления кислорода. Исключение составили Zn-соли сульфокислот, присутствие которых оказывало тормозящее действие, как на анодный, так и на катодный электрохимические процессы, вследствие блокирования катодных участков (кривая 4).

При ИК-спектральном исследовании синтезированных сульфатов были установлены идентичные широкие полосы поглощения с частотой 1600 см^{-1} , соответствующие ароматическому кольцу, а также интенсивные спектры поглощения соответствующие Н-С ($3030\text{--}3080\text{ см}^{-1}$) и СаС ($1300\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). Частота поглощения валентных симметричных

колебаний группы S=O в зависимости от валентности металлов перемещалась в область более низких частот в зависимости от ионного радиуса металла и степени ионности соединения, при этом оптическая плотность поглощения увеличивалась. В результате изучения спектральных кривых было установлено, что поглощение ОН-группы гидратированной воды в случае катионов K^+ , Na^+ были обнаружены при $3460\text{--}3480\text{ см}^{-1}$, а для двухвалентных катионов Ba, Mg, Ca, Zn полосы поглощения наблюдались при $3220\text{--}3240\text{ см}^{-1}$. Было установлено, что по мере увеличения полярности сульфосолей и радиуса ионов соответствующих катионов частота валентных колебаний группы –ОН сдвигалась в сторону меньших частот, соответственно уменьшалась гидрофобность и увеличивалась гидрофильность синтезированных соединений и их растворимость в воде. Катионы с большим ионным радиусом K^+ обеспечивали незначительную энергию гидратной воды катионно-анионной частью молекул, вследствие этого они легко поляризуются избыточной водой и легче растворяются в воде. В случае же соединений с двухвалентными катионами Ba^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} имеет случай усиления водородной связи гидратной воды, как с самим катионом, так и с кислородом анионной части молекулы. По-видимому, имело место взаимодействие неподеленной пары электронов с незанятыми орбиталями ионов соответствующих металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. М.: Химия. 1978. С. 301.
2. Агаева З.Р., Байрамов А.Х., Гаянов А.Ф. Влияние катионов некоторых металлов на ингибирующие свойства сульфата натрия. ЭИ серия «Защита от коррозии и охрана окружающей среды». М. 1990. С. 14.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. Под редакцией Ю.А. Пенчина М.: Издатинлит. 1967. С. 590.
4. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. М.: Недра. 1966. С. 103.

ДИНАМИЧЕСКОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ В СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ

© 2006 Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина, М.Ю. Хухрянский, А.В. Горлищев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.07.05

Изучена эволюция частотного спектра флуктуаций теплоты диссипации предплавления как индикатора структурирования фаз предплавления в стационарных режимах в материалах с различным типом химической связи KCl, Ge, Cu, Sb. Методом вейвлет-анализа проведена параметризация процессов формирования наноструктурированных фаз предплавления KCl, Ge, Cu, Sb. Сценарий эволюции нанокластерной структуры имеет колебательный характер по типу «порядок-хаос-порядок» и зависит от типа химической связи.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется изучению переходных фазовых состояний вблизи фазовых переходов. Вблизи T_m происходит возникновение особого типа фаз – фаз *premelting* (предплавления). О фазовом преобразовании вещества вблизи T_m свидетельствуют многочисленные экспериментальные исследования. Методами электронной микроскопии, рамановской спектроскопии неорганических и органических кристаллических веществ установлено, что в узких температурных интервалах вблизи точки фазового перехода образуются фазы предплавления, которые занимают промежуточное состояние между кристаллом и расплавом [1-4].

В теоретической модели Френкелем Я.И. [5] переходные процессы вблизи точки плавления трактуются как флуктуации локализованных состояний атомов с повышенной энергией, приводящей к статистически неупорядоченной локальной кооперативности с образованием жидкой фазы. В развитие идей кооперативности Френкеля Хайт Ю.Л. [6] в своей модели рассматривает условия возникновения коррелированных состояний в фононной подсистеме в температурном интервале предплавления. В пределах этого интервала происходит макроскопическое изменение структуры материала – кластеризация, что приводит в конечном итоге к переходу твердое тело-жидкость.

При изучении кинетики плавления металлов, полупроводников и диэлектриков в кинетических и стационарных режимах методом ДТА выше и ниже

точки плавления T_m нами выявлены термодинамические условия образования фаз предплавления. Кооперативные эффекты предплавления имеют экзотермический, скачкообразный, флуктуационный характер и являются новым типом неравновесных фазовых переходов, характеризующих кинетику плавления [7-9]. Выделяемая теплота на этапе пред- и постплавления рассматривается как теплота диссипации, а флуктуации выделяющегося тепла являются флуктуациями теплоты диссипации. В результате выделены три режима для переходных процессов: квазистатический ($v \sim 1$ К/мин); динамический ($v > 1$ К/мин) и стационарный. Флуктуации теплоты диссипации переходных процессов при плавлении связаны с возникновением в системе долгоживущих временных корреляций, приводящих к наноструктурированию вблизи T_m [10].

Целью настоящей работы является изучение эволюции частотного спектра флуктуаций теплоты диссипации как индикатора динамики структурирования фаз предплавления в стационарных режимах в материалах с различным типом химической связи.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ. МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ

Для исследования фазовопереходных процессов при плавлении в стационарных режимах была использована цифровая методика регистрации и обработки сигналов ДТА [8, 9], имеющая чувствительность по каналу «температура» 0.1 К и по каналу «разность температур» 0.01 К. Постоянная времени

регистрации ограничивалась инерционностью термопар и составляла 0.1-1 с, что позволяет фиксировать низкочастотные колебания (0.01-10 Гц). Установка цифрового ДТА обладает высокими информационными ресурсами и позволила получать временные ряды флуктуаций теплоты диссипации предплавления в стационарных режимах.

В экспериментах использовались модельные вещества с различным типом химической связи, не претерпевающие фазовых превращений до и после точки плавления – KCl, Ge, Cu, Sb. Термографирование проводилось в стандартных кварцевых сосудах Степанова, откачанных до вакуума 10^{-4} мм.рт.ст., в качестве датчика использовались Pt-Pt/Rh (10%) термопары. В отличие от классических калориметрических методик масса навески в наших экспериментах достаточно высока и составляет 2 г, т.к. переходные процессы и собственно эффект плавления имеют сильно различающиеся масштабы.

Стационарный режим эффекта предплавления осуществлялся как изотермические выдержки в условиях возбуждения при температурах $T^* \sim 0.9T_m$. Изотермические выдержки производились следующим образом. Сосуд с исследуемым веществом нагревался от комнатной температуры со скоростью $v=5$ К/мин. После фиксации эффекта предплавления производилась остановка при температуре на 10-15 К выше температуры начала предплавления. Время изотермической выдержки составляло от 35 минут до 6 часов. Во всех экспериментах дисперсия флуктуаций теплоты диссипации эффекта предплавления ($\sim 3-4$ мкВ) значительно превышала дисперсию шума аппаратуры, составляющего ~ 0.17 мкВ. Аппаратный шум определялся в режиме «холостого хода» для каждого опыта.

В результате получены массивы данных по фазовопереходным процессам предплавления в стационарных режимах в KCl, Ge, Cu, Sb, с числом отсчетов до 12000. Для всех исследуемых типов материалов в стационарных режимах предплавления возбужденное состояние сохраняется длительное время. Релаксация возбужденных состояний к равновесному не наблюдается даже после 6 часов высокотемпературных изотермических выдержек. Тепловые флуктуации в стационарных режимах и замедленная релаксация характерны для диссипативных переходных процессов и наблюдались другими авторами, например, при фазовом переходе кристалл-стекло в глицероле, в поливинил-ацетатных пленочных стеклах [11].

Параметризация фаз предплавления проводилась методом спектрального анализа временных рядов флуктуаций теплоты диссипации и по универсальному алгоритму самоорганизации структур при неравновесных фазовых переходах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Параметризация базы данных. Спектральные характеристики.

Временные ряды флуктуаций теплоты диссипации предплавления в стационарных режимах исследовались методом вейвлет-анализа с помощью программного пакета MatLab. В качестве базисной функции был выбран вейвлет Symlet8. Вейвлет-анализ обеспечивает двумерную развертку исследуемого сигнала, при этом частота (масштаб) и координата (время) рассматриваются как независимые переменные [12]. Это дает нам возможность анализировать флуктуации теплоты диссипации переходных процессов при плавлении одновременно в физическом (время) и частотном пространствах. Одной из особенностей вейвлет-анализа является возможность выявлять локальные особенности сигнала на разных масштабах, а, следовательно, изучать локальные свойства процесса, выделяя характеристические частоты флуктуационного процесса. Каждый масштаб содержит информацию о сигнале в виде вейвлет-коэффициентов $W(a,b)$.

Типичная вейвлет-диаграмма предплавления KCl в стационарном режиме при температуре изотермической выдержки $T^*=1010$ К представлена на рис. 1. По оси абсцисс отложено время t (или параметр сдвига b), по оси ординат — временной масштаб вейвлета a . Темные области соответствуют положительным, а светлые — отрицательным значениям коэффициентов $W(a,b)$, оттенками тона выделены диапазоны значений $W(a,b)$. На приведенной вейвлет-диаграмме отчетливо видна воспроизводимая на разных масштабах иерархическая самоподобная структура локальных экстремумов поверхности $W(a,b)$ — ветвящихся «арок», что демонстрирует масштабное самоподобие флуктуаций теплоты диссипации предплавления KCl. Такой тип ветвления и масштабного самоподобия характерен для случайных процессов типа броуновского шума. На вейвлет-диаграммах Ge, Cu, Sb также как и для KCl на разных масштабах воспроизводится иерархическая самоподобная структура локальных экстремумов $W(a,b)$ — ветвящихся «арок».

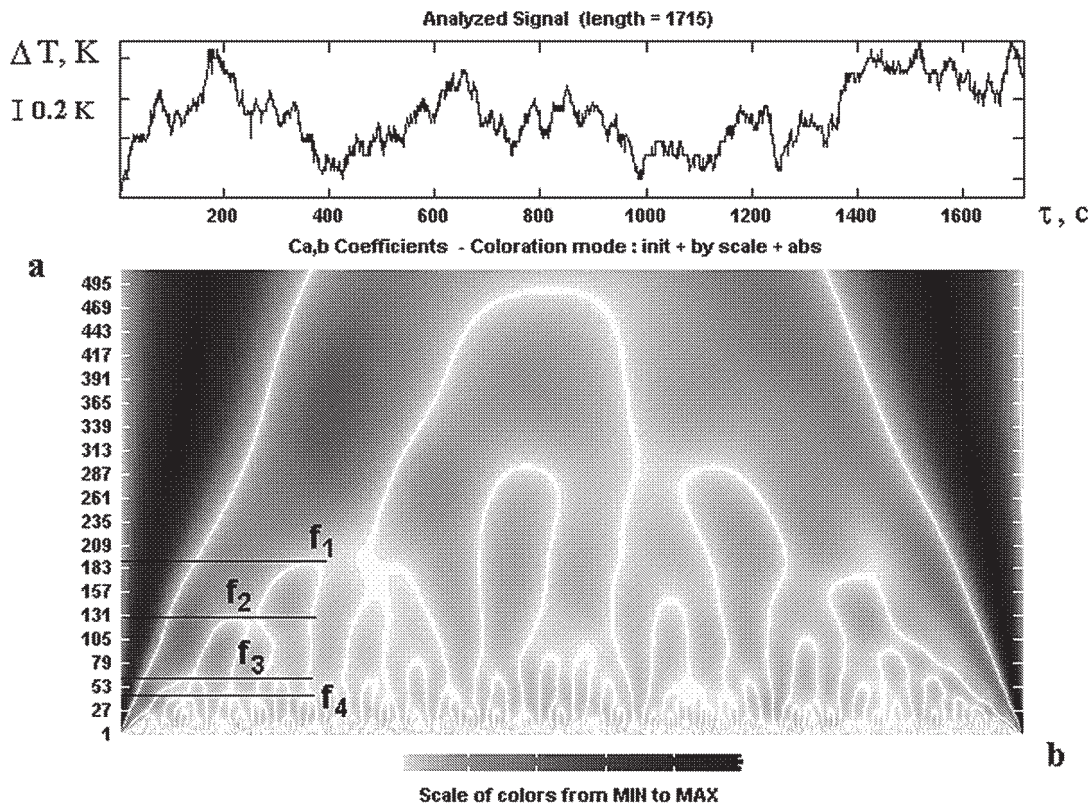


Рис. 1. Кривая ДТА эффекта предплавления KCl и вейвлет-диаграмма флуктуаций теплоты диссипации (стационарный режим, $T^*=1010$ K)

С помощью спектра энергии коэффициентов (интенсивности) вейвлет-преобразования $E_w(a,b)=W^2(a,b)$ – скейлограмм определяется коэффициент самоподобия β как угол наклона зависимости $\lg(E_w)$ к $\lg(a)$ (рис. 2). Скейлограмма соответствует сглаженному спектру мощности Фурье-преобразования. Коэффициент самоподобия указывает на степень коррелированности разных

частотных компонент.

По скейлограммам численно определялся коэффициент самоподобия для всей исследуемой группы веществ. Типичная скейлограмма (KCl) представлена на рис. 2. Не зависимо от типа химической связи коэффициент самоподобия $\beta \gg 2$. Это позволяет интерпретировать переходные флуктуационные процессы предплавления в стационарных

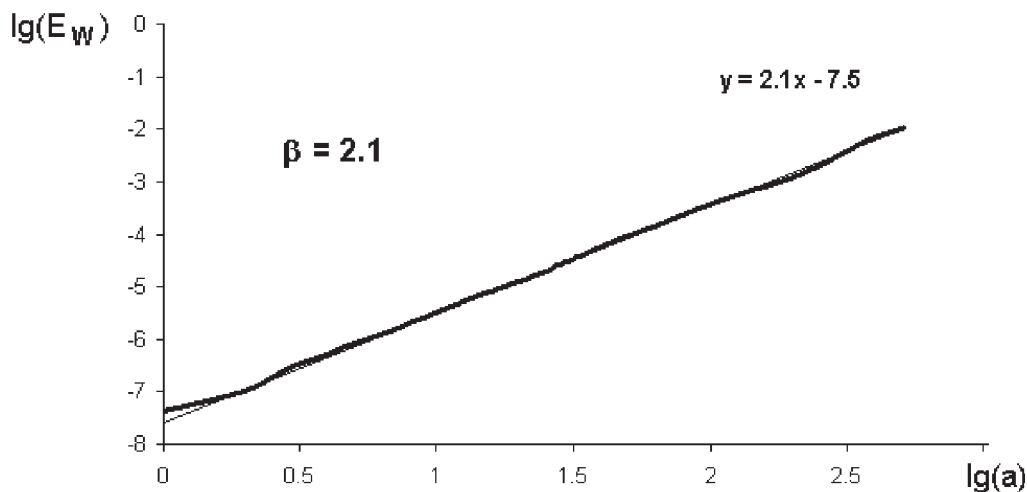


Рис. 2. Скейлограмма флуктуаций теплоты диссипации предплавления KCl (стационарный режим, $T^*=1010$ K)

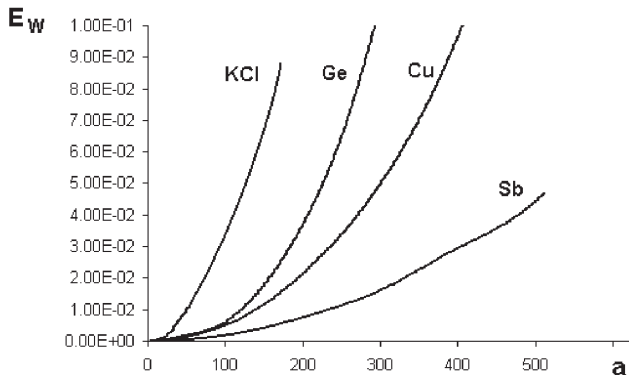


Рис. 3. Временная эволюция интенсивности флуктуаций теплоты диссипации эффектов предплавления в стационарных режимах веществ с различным типом химической связи

режимах как нелинейный броуновский шум [13]. Представление скейлограмм в линейном масштабе позволило выявить различие интенсивности процессов диссипации в исследуемых веществах (рис. 3). Полученные данные показывают, что с уменьшением энергии химической связи в ряду KCl, Ge, Cu, Sb интенсивность флуктуаций теплоты диссипации падает.

2. Устойчивость и адаптивность нанокластерных структур.

Впервые определяющая роль частотного фактора на образование наномасштабных фаз предплавления теоретически была показана Хайтом Ю.Л. [6], а затем развита в работах [7-9, 11]. Перераспределение энергии вблизи T_m происходит спонтанно в малых объемах dV_p , в результате возникновения коррелированных тепловых флуктуаций. Частота тепловых флуктуаций определяется через их время жизни:

$$f = \Delta t_{01}^{-1} \exp \left[-\frac{3A_i^3 z(T)}{2} \left(\frac{\delta T_{pre-m}}{T} \right)^2 \right], \quad \Delta t_{01} \approx \frac{A_i^2 a}{c_0}, \quad (1)$$

где t_{01} – время жизни тепловой флуктуации, A_i – характеристическая длина корреляции, z – теплоемкость на одну степень свободы, a – межатомное расстояние, $dT_{pre-m} = T_m - T'_{pre-m}$, c_0 – скорость перераспределения энергии.

При низких температурах Dt_{01} мало и существуют только единичные тепловые флуктуации. При возрастании температуры частота тепловых флуктуаций возрастает экспоненциально, в результате возникающих корреляций в фононной

подсистеме происходит частичное неравновесное плавление и формирование кластеров объемом $dV_i \gg (A_i a)^3$. Оценки параметров фаз предплавления f и Dt_{01} по формуле (1) для единичного объема при экспериментально определяемом нами $dT_{pre-m} = 30-60$ К дают следующие значения интервала частот тепловых флуктуаций $f \sim 0.05-10$ Гц. Эти оценки совпадают с результатами наших экспериментов, как в динамических, так и стационарных режимах. Таким образом, интегральная частота тепловых флуктуаций, регистрируемая методом ДТА, выступает как параметр устойчивости динамической нанокластерной структуры фаз предплавления.

Для количественного описания устойчивости и адаптивности наноструктурированных фаз предплавления к структурным перестройкам нами использован универсальный алгоритм самоорганизации структур в системах с управляемой обратной связью, предложенный Ивановой В.С. [14]:

$$A_m = x_i / x_{i+1} = \Delta_i^{1/m}, \quad (2)$$

где A_m – адаптивность системы к структурным перестройкам; x_i и x_{i+1} – предыдущее и последующее критическое значение управляющего параметра; D_i – мера устойчивости структуры (константа самоподобия структурных перестроек); m – показатель способности структуры к перестройке.

Функция самоподобия $D_i^{1/m}$ базируется на законе деления целого на части и законе кумулятивной обратной связи. В качестве константы самоподобия D_i , определяющей бифуркационные переходы, выделяется ряд универсальных мер устойчивости, отвечающих спектру чисел обобщенной золотой пропорции (обратные величины): 0.618, 0.465, 0.38, 0.285, 0.255, 0.232, 0.213. Функция самоподобия контролирует адаптивность структуры к внешнему воздействию при реализации линейной ($m=1$) или нелинейной ($m \neq 1$) обратной связи. Соотношение (2) по своей физической сути является алгоритмом самосборки кластеров на пути к максимальной устойчивости.

В качестве управляющего параметра выберем частоту флуктуаций теплоты диссипации в стационарных режимах f_i, f_{i+1} . В этом случае мера устойчивости кластерной структуры мезофазы предплавления представляется в виде:

$$A_m(f) = f_i / f_{i+1} = \Delta_i^{1/m}, \quad (3)$$

Характерные частоты определялись программно сечением вейвлет-диаграммы по экстремумам для

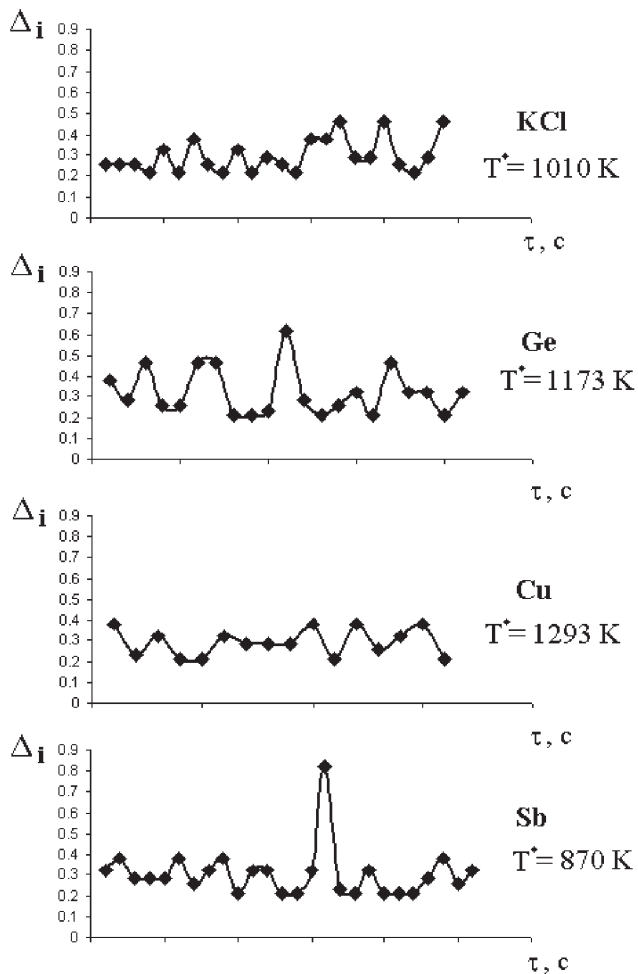


Рис. 4. Наномасштабная динамика меры устойчивости D_i поликластерной структуры фаз предплавления в стационарных режимах для веществ с различным типом химической связи

каждого временного интервала (рис. 1). Поскольку $f \sim A_p$, где A_p – характеристическая длина корреляции, определяющая диаметр кластеров, то изменение $A_m(f)$ будет характеризовать изменение устойчивости кластеров в стационарных режимах. Для базы данных, характеризующей стационарные процессы предплавления KCl, Ge, Cu, Sb, проведена оценка эволюции меры устойчивости, представленная на рис. 4. Как видно, значения меры устойчивости, характеризующее образование нанокластерной структуры предплавления, имеют колебательный характер. Показатель способности структуры к перестройке m с уменьшением энергии химической связи от KCl до Sb меняется от 1 до 8.

Таким образом, фазы предплавления в стационарных режимах веществ с различным типом химической связи характеризуются наномасштаб-

ной нелинейной динамикой. Характерные частоты флуктуаций теплоты диссипации предплавления, определяемые методом вейвлет-анализа, являются индикатором самоорганизованной нанокластеризации. Сценарий эволюции нанокластерной структуры по типу «порядок-хаос-порядок» зависит от типа химической связи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ «Р2003цпр_а», грант № 03-03-96501.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abramczyk H., Paradowska-Moszkowska, Wiosna G.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. №. 9. P. 4169-4175.
2. *Жукова Л.А.* // Расплавы. 1995. № 2. С. 95-98.
3. *Майборода В.П., Шпак А.П., Куницкий Ю.А.* // Успехи физ. мет. 2003. Т. 4. № 3. С. 123-233.
4. *Sapozhnikov G.V., Kholzakov A.V., Shabanova I.N.* // J. Electron Spectr. And Related Phenomena. 2004. V. 137. P. 559-564.
5. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкости. Л.: 1975. 592 с.
6. *Khait Yu.L.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 131. P. K19-K22.
7. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 57-61.
8. *Bityutskaya L.A., Mashkina E.S.* // Phase Transition. 2000. V. 71. P. 317-330.
9. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 7. С. 1189-1194.
10. *Битюцкая Л.А., Селезнев Г.Д.* // ФТТ. 1999. Т. 41. Т. 9. С. 1679-1682.
11. *Grigera T.S., Israeloff N.E.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V.83. № 24. P. 5038-5041.
12. *Астафьева Н.М.* // УФН. 1996. Т. 166. № 11. С. 1145-1170.
13. *Малинецкий Г.Г., Подлазов А.В.* // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1997. Т. 5. № 5. С. 89-106.
14. *Иванова В.С.* Синергетика: Прочность и разрушение металлических материалов. М.: Наука, 1992. – 160 с.

УДК 541.24

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ С УЧЕТОМ ГОМОГЕННОЙ И ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИИИ НЕЙТРАЛЬНОГО КОМПОНЕНТА

© 2006 Д.А. Воронков, Е.Н. Коржов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.10.04

В работе приведены результаты вычислительного эксперимента по исследованию математической модели электропереноса пятикомпонентной смеси взаимодействующих в объеме и на межфазной границе компонентов.

При моделировании процессов массопереноса через ионоселективные мембраны возникает необходимость учитывать химические взаимодействия переносимых ионов вблизи межфазных границ [1]. В некоторых случаях эти взаимодействия представляются гомогенными, т.е. происходящими внутри фазы раствора или мембраны, а иногда, – гетерогенными, протекающими на границе мембраны с раствором [2-4]. Общий подход к построению такого рода математических моделей представлен в [5]. В [6] рассмотрены особенности процессов переноса пятикомпонентной смеси, когда электронейтральный компонент диссоциирует внутри отдающего диффузионного слоя.

Цель настоящей работы заключается в исследовании основных закономерностей процесса переноса пятикомпонентной смеси через ионообменную мембрану с учетом диссоциации нейтрального компонента, происходящей как внутри отдающего диффузионного слоя, так и на межфазной границе раствор / мембрана.

Рассматривается трехслойная система, образованная отдающим и принимающим диффузионными слоями, а также разделяющей их ионоселективной мембраной (рис. 1).

Фиксированный электрический заряд матрицы мембраны распределён равномерно, и его концентрация значительно превосходит концентрацию

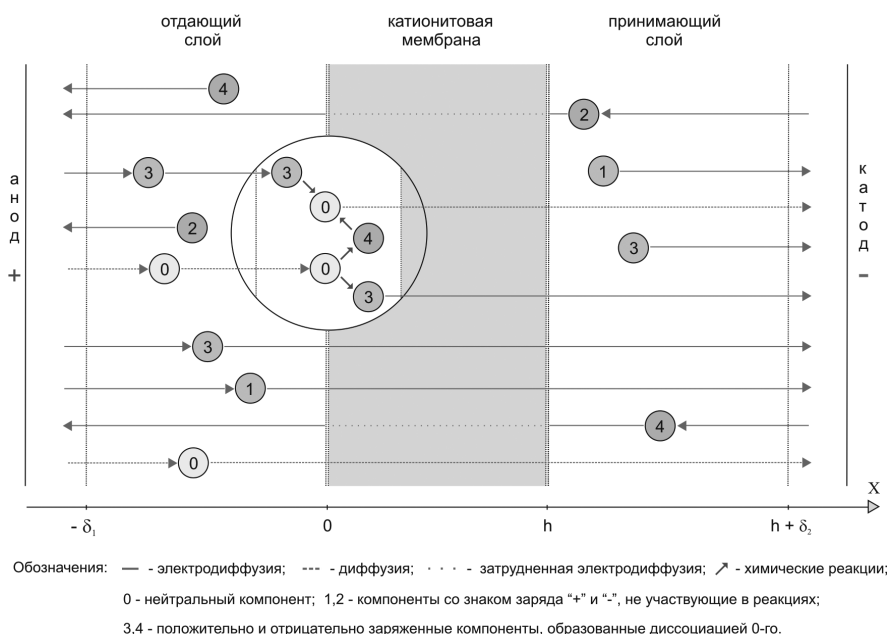


Рис. 1. Общая схема процесса переноса компонентов смеси в мембранной системе

заряженных компонентов вне мембраны. Под действием внешнего электрического поля в системе возникает электрический ток, вектор плотности которого ортогонален поверхностям мембраны. Мембрана преимущественно пропускает через себя положительно заряженные компоненты, а проход компонентов с отрицательным знаком заряда затруднен. Концентрация диссоциирующего компонента на несколько порядков превосходит концентрацию других компонентов и в этой связи считается постоянной. Начало оси координат x совмещено с границей отдающий слой – мембрана, а сама ось сонаправлена с вектором плотности электрического тока.

Математическая модель включает дифференциальные уравнения, описывающие изменение концентраций компонентов смеси и электрического потенциала.

$$-D_i \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} + \frac{z_i e}{kT} \frac{d}{dx} \left(c_i \frac{d\phi}{dx} \right) \right) = \kappa_i^v \quad (i=1, \dots, 4), \quad (1)$$

$$-D_i \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} + \frac{z_i e}{F} \frac{d}{dx} \left(c_i \frac{d\phi}{dx} \right) \right) = 0 \quad (i=1, \dots, 4),$$

$$0 \leq x \leq h + \delta_2,$$

где c_i, z_i, D_i – концентрация, зарядовое число и коэффициент диффузии i -го компонента; ϕ – электрический потенциал; $e = 1.6021892 \cdot 10^{19}$ Кл – элементарный электрический заряд; $k = 1.380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; $T = 293$ К – абсолютная температура, κ_i^v – удельные скорости приращения массы i -го компонента за счет гомогенных химических реакций, определяемые по формулам:

$$\kappa_i^v = 0 \quad (i=1, 2), \quad \kappa_i^v = k_1^v c_0 - k_2^v c_3 c_4 \quad (i=3, 4), \quad (2)$$

где k_1^v и k_2^v – константы скоростей прямой и обратной реакций диссоциации нейтрального компонента в объеме.

Добавляя к уравнениям (1) алгебраическое уравнение, выражающее собой условие локальной электронейтральности,

$$\sum_{i=1}^4 z_i c_i - Q \delta^* = 0, \quad (3)$$

получаем пять уравнений для пяти неизвестных функций, где Q – заданная концентрация фиксированного электрического заряда матрицы мембраны;

$$\delta^* = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 \leq x \leq h; \\ 0 & \text{при } -\delta_1 \leq x < 0 \text{ или } h < x \leq h + \delta_2. \end{cases}$$

На внешних границах диффузионных слоев концентрации компонентов считаются известными величинами

$$x = -\delta_1 : c_i = c_i^0 \quad (i=1, 2, 3, 4), \quad (4)$$

$$x = h + \delta_2 : c_i = c_i^* \quad (i=1, 2, 3, 4). \quad (5)$$

На границе отдающий слой – мембрана скачки плотностей молярных потоков компонентов определяются скоростями гетерогенных реакций, а на границе мембрана – принимающий слой они равны нулю:

$x = 0$:

$$\left[-D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + \frac{z_i e}{F} c_i \frac{d\phi}{dx} \right) \right] = \kappa_i^s \quad (i=1, 2, 3, 4), \quad (6)$$

$x = h$:

$$\left[-D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + \frac{z_i e}{F} c_i \frac{d\phi}{dx} \right) \right] = 0 \quad (i=1, 2, 3, 4). \quad (7)$$

Здесь в квадратных скобках записывается выражение для скачка какой-либо величины, κ_i^s – удельные скорости приращения массы i -го компонента за счет гетерогенных химических реакций:

$$\kappa_i^s = 0 \quad (i=1, 2), \quad \kappa_i^s = k_i^s c_0 - k_i^s c_3 c_4 \quad (i=3, 4). \quad (8)$$

Также на межфазных границах ставятся условия непрерывности электрохимических потенциалов:

$$x = 0, \quad x = h : \left[\mu_i^0 + F \int_0^x c_i + z_i F \phi \right] = 0 \quad (i=1, 2, 3, 4). \quad (9)$$

Замыкание краевой задачи осуществляется заданием величины падения напряжения или электрического потенциала в трёхслойной области $\phi(-\delta_1) - \phi(h + \delta_2) = \Delta\phi_0$

$$\Delta\phi_0 > 0$$

Вычислительный эксперимент для рассматриваемой системы проводился при следующих числовых значениях входящих в математическую модель параметров. В областях $-\delta_1 \leq x < 0$ и $h < x \leq h + \delta_2$ коэффициенты диффузии $D_1, D_2 \sim 10^{-9}$ м²/с, $D_3 = 0.9434 \cdot 10^{-8}$ м²/с, $D_4 = 0.528 \cdot 10^{-8}$ м²/с, константы прямых и обратных реакций $k_1^v = 2 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, $k_2^v = 1.3 \cdot 10^{-8}$ м³/моль·с; $k_1^s = 4 \cdot 10^{-9}$ м/с, $k_2^s = 2.6 \cdot 10^{-4}$ м⁴/моль·с; концентрации на внешних границах диффузионных слоёв $c_1^* = c_2^* = c_1 = c_2 = 10$ моль/м³, $c_3^* = c_4^* = c_3 = c_4 = 10^{-4}$ моль/м³; толщина

диффузионных слоев $\delta_1 = \delta_2$ принималась величиной порядка $\sim 10^{-5}$ м. В области $0 \leq x \leq h$ коэффициенты диффузии $D_1, D_2 \sim 10^{-11}$ м²/с, $D_3 = 1.85 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $D_4 = 0.528 \cdot 10^{-9}$ м²/с; плотность электрического заряда ионогенных групп мембраны $Q = 2 \cdot 10^3$ моль/м³; толщина мембраны $h = 5 \cdot 10^{-4}$ м. Численные значения для компьютерного эксперимента были взяты из области допустимых значений для соответствующих параметров.

Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 2 – 4. Здесь показана зависимость концентраций и эффективных чисел переноса компонентов смеси от скоростей гомогенных и гетерогенных химических реакций. Варьирование констант скоростей реакций осуществлялось умножением векторов $\mathbf{k}^k = (k_1^k, k_2^k)$ и $\mathbf{k}^s = (k_1^s, k_2^s)$ на величину c , которая принимала значения: $0^{-4}, 0^{-3}, \dots, 1$. На рис. 2 показаны концентрационные профили для всех компонентов смеси. Для невзаимодействующих компонентов они имеют вид, близкий к традиционному линейному, убывающему в области отдающего диффузионного слоя и возрастающему – в области принимающего. В фазе мембраны профили концентрации обоих компонентов выпуклые и представляются монотонно возрастающими функциями. Причём концентрация компонента, знак заряда которого совпадает со знаком фиксированного заряда матрицы мембраны, на порядок ниже, чем концентрация компонента с противоположным зарядом. Профили мало зависят от скоростей реакций – все кривые сливаются в одну линию.

Профиль концентрации положительно заряженного компонента, образующегося в результате реакции диссоциации, во всех трех слоях монотонно убывающий. В отдающем слое, с увеличением скоростей реакций он меняется от выпуклого до все более вогнутого. Градиенты концентрации вблизи границ растут, а в центральной части отдающего слоя развивается область, где концентрация меняется незначительно. В фазе мембраны и принимающего слоя профили концентрации выпуклые и скорость их изменения растет с увеличением интенсивности реакций. Для компонента с отрицательным электрическим зарядом, с ростом скоростей химических взаимодействий, градиент концентрации вблизи внешней границы отдающего слоя, увеличиваясь, меняет свой знак. В результате, область монотонного убывания смещается к межфазной границе областью монотонного возрастания. В фазе мембраны профиль – выпуклый

и монотонно возрастающий, а в принимающем слое – вогнутый и монотонно убывающий. В этих двух фазах фактор реакций незначительно влияет на значения концентрации.

На рис. 3 – 4 показаны графики распределения эффективных чисел переноса компонентов смеси.

Из них видно, что на невзаимодействующие компоненты приходится основная доля переносимого в системе электрического заряда. Числа переноса взаимодействующих компонентов на несколько порядков меньше. Для компонентов, не участвующих в реакциях, чем выше скорости реакций, тем меньше числа переноса, хотя эти изменения относительно небольшие.

Числа переноса взаимодействующих компонентов в отдающем диффузионном слое зависят от координаты, а на межфазной границе отдающего слоя с мембраной претерпевают скачок, что следует из уравнения (1) и граничного условия (6). С ростом влияния фактора реакций, профиль эффективного числа переноса положительно заряженного компонента, в отдающем слое, переходит от почти прямого к все более вогнутому. Вблизи границ, особенно межфазной, возрастает градиент числа переноса, что связано с большими значениями здесь функций скоростей реакций. В результате – величина числа переноса на межфазной границе слева (на рис. 3а штриховая линия) растет с увеличением интенсивности реакций. Также возрастает скачок, а значит и величина числа переноса на межфазной границе справа (рис. 3а сплошная линия). Для отрицательно заряженного компонента картина распределения числа переноса в отдающем слое аналогичная, только профили не вогнутые, а выпуклые. Межфазный скачок равен по модулю, но противоположен по знаку скачку для положительно заряженного компонента. Величина числа переноса в фазах мембраны и принимающего слоя снижается с ростом интенсивности реакций, но очень мало.

Также были получены распределения концентраций и чисел переноса для разных значений плотности тока, профиль электрического потенциала, и вольтамперная характеристика. Последняя имеет S-образную форму и почти не отличается от той, что была приведена в [6].

Результаты вычислений говорят о том, что влияние фактора гомогенных и гетерогенных химических реакций оказалось значительным лишь для взаимодействующих компонентов смеси.

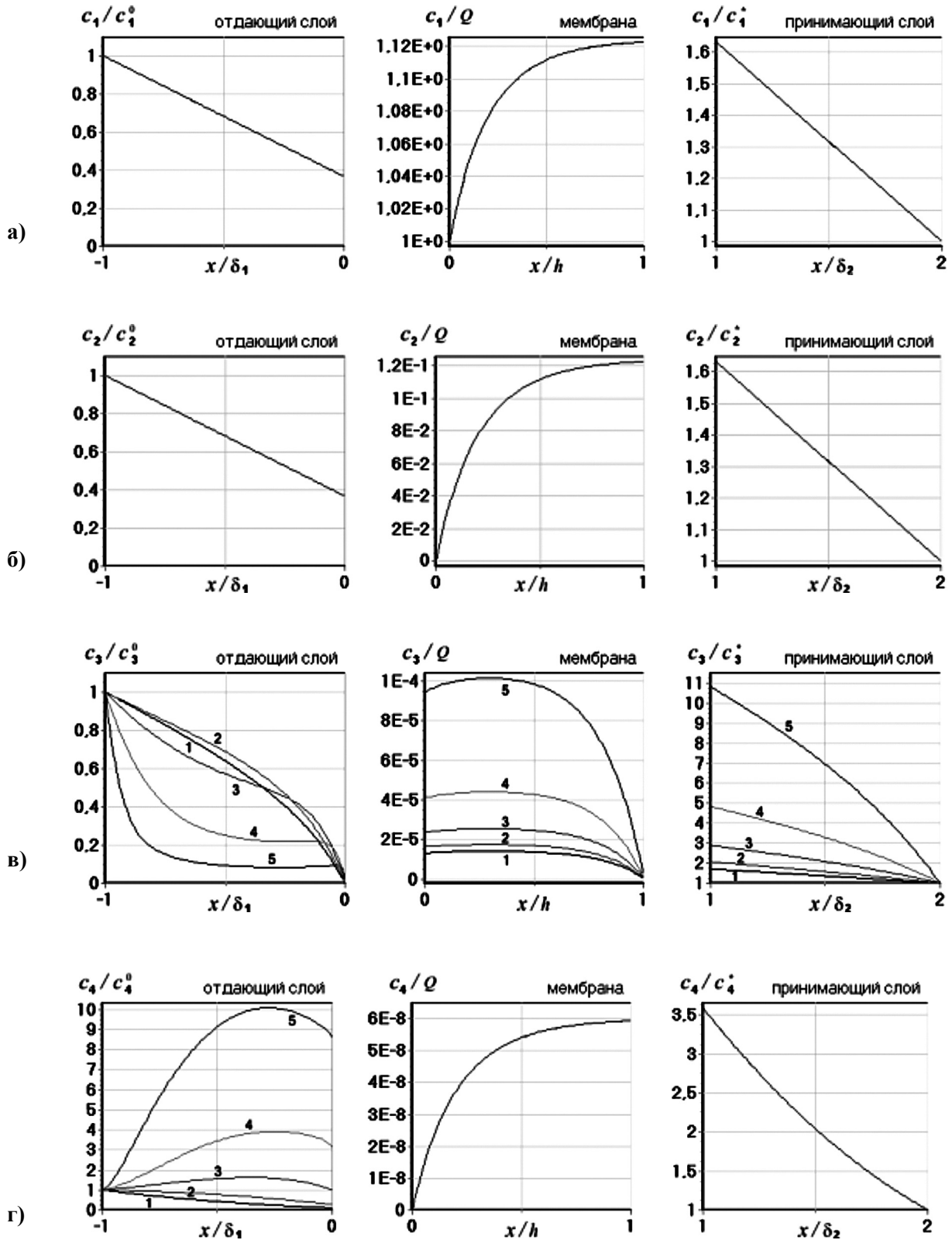


Рис. 2. Профили безразмерных концентраций не взаимодействующих компонентов: а) положительно заряженного, б) отрицательно заряженного, и взаимодействующих компонентов: в) положительно заряженного, г) отрицательно заряженного, для различных значений констант скоростей реакций: $k^v \cdot c$, $k^s \cdot c$, где: 1 – 10^{-4} , 2 – 10^{-3} , 3 – 10^{-2} , 4 – 10^{-1} , 5 – 1

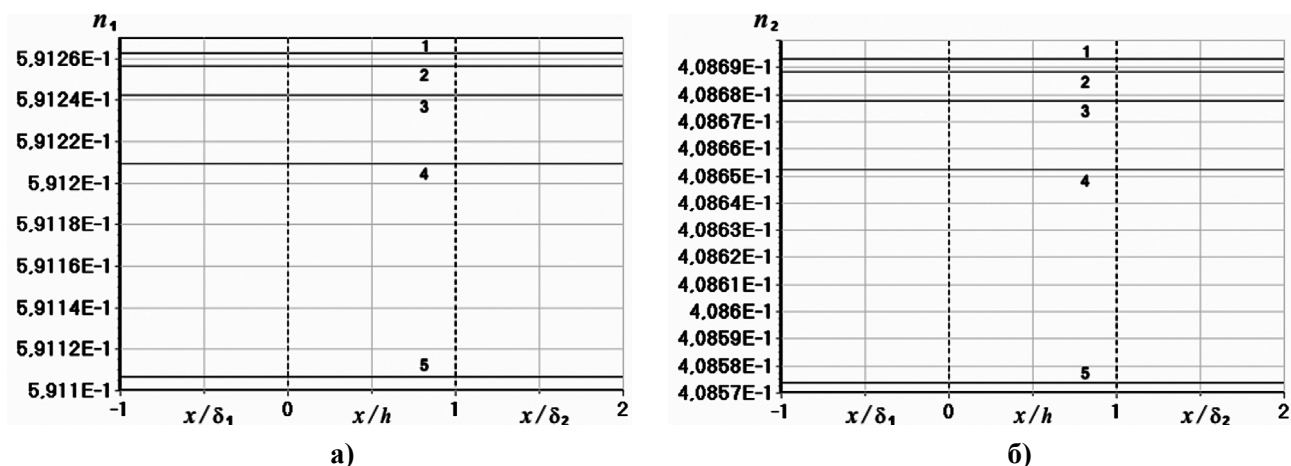


Рис. 3. Графики распределения эффективных чисел переноса не взаимодействующих компонентов а) положительно заряженного, б) отрицательно заряженного, для различных значений констант скоростей реакций: $k^v \cdot c$, $k^s \cdot c$, где: 1 – $c = 10^{-4}$, 2 – 10^{-3} , 3 – 10^{-2} , 4 – 10^{-1} , 5 – 1

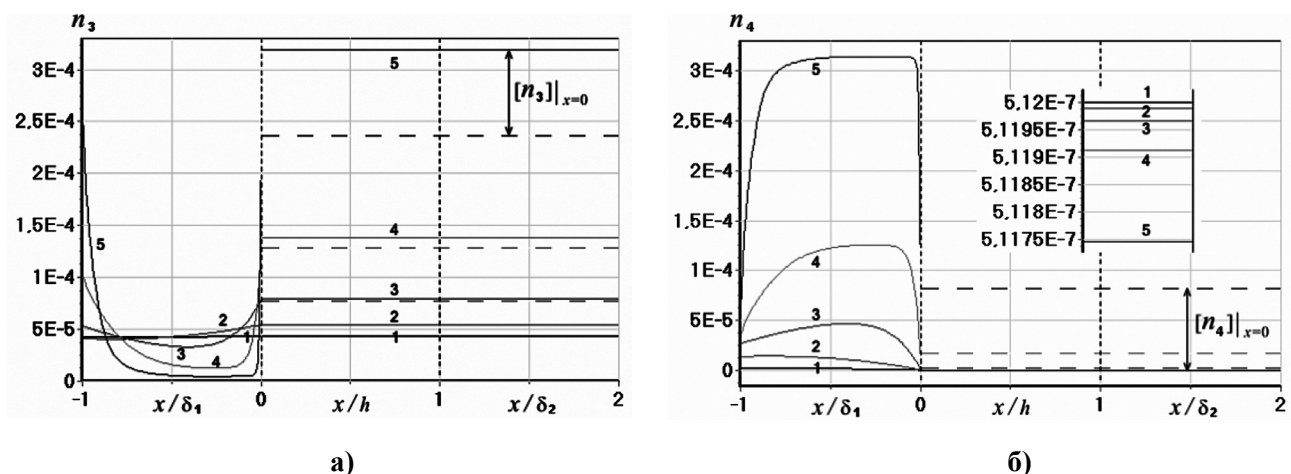


Рис. 4. Графики распределения эффективных чисел переноса взаимодействующих компонентов а) положительно заряженного, б) отрицательно заряженного, для различных значений констант скоростей реакций: $k^v \cdot c$, $k^s \cdot c$, где: 1 – $c = 10^{-4}$, 2 – 10^{-3} , 3 – 10^{-2} , 4 – 10^{-1} , 5 – 1

На не взаимодействующих компонентах смеси, определяющих поведение системы, оно почти не отразилось. Полученные в ходе компьютерного эксперимента характеристики переноса не взаимодействующих компонентов смеси, качественно согласуются с результатами полученными другими авторами. В то же время модель, предложенная в настоящей работе, учитывающая гомогенные и гетерогенные реакции, дает более детальную картину исследуемого процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант № А03-2.10-393).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996. 396 с.
2. Rubinstein I. A diffusional model of “water splitting” in electro dialysis. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 14. P. 1431-1436.
3. Kikuchi K.-I., Gotoh T., Takahashi H., Higashino S. Separation of amino acids by electro dialysis with ion-exchange membranes. J. Chem. Eng. Japan. 1995. V. 28. № 1. P. 103-109.
4. Аристов И.В., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Загородных Л.А. Учет гетерогенной химической реакции протонирования при переносе аминокислот через межфазную границу мембрана/раствор // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 2. С. 248-252.

5. *Воронков Д.А., Коржов Е.Н.* Математическая модель переноса многокомпонентных растворов в случае гомогенных и гетерогенных взаимодействий в электромембранных системах. // Материалы I Всероссийской конференции «ФАГРАН-2002». Воронеж, 2002. С. 405-406.

6. *Воронков Д.А., Коржов Е.Н.* Математическое моделирование процессов переноса многокомпонентных смесей в электромембранных системах с учетом диссоциации нейтрального компонента. // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. 2004. № 1. С. 38-45.

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ БИОСОВМЕСТИМОГО $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: СИНТЕЗ, ТЕРМООБРАБОТКА, СВОЙСТВА

© 2006 Н.А. Захаров*, Т.В. Беляевская*, А.Е. Чалых**, В.Т. Калинин*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Институт физической химии и электрохимии РАН

Поступила в редакцию 20.09.05

Изучено влияние условий синтеза на образование ультрадисперсных порошков гидроксипатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ в ходе осаждения его из раствора. Определены основные физико-химические характеристики продуктов синтеза, исследовано влияние термообработки на их фазовый состав и морфологию, проведена оценка возможности использования полученных материалов в качестве костных имплантатов в медицине.

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксипатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) сходен по составу с неорганической компонентой костной и зубной тканей млекопитающих и используется в медицинской практике для изготовления имплантатов [1, 2]. Биосовместимость ГА делает его наиболее распространенным материалом для применения в медицине в качестве порошков, плотной и пористой керамики [3]. ГА, кроме того, нашел применение в хроматографии, в качестве газовых сенсоров и лазерных сред [4]. Невысокая прочность имплантатов на основе ГА при использовании *in vivo* [5], к сожалению, затрудняет их использование в условиях механического нагружения. В наибольшей степени в связи с этим распространено применение ГА в медицине в качестве покрытий металлических имплантатов, составной части композиционных материалов (например, ГА/полимер), гранул для заполнения полостей поврежденной тканью организма [1-3].

Свойства ГА, включая его биоактивность, биосовместимость, растворимость, спекаемость, возможность принимать необходимую форму при обработке, прочностные характеристики и характеристики адсорбции, могут в широких пределах варьироваться за счет изменения его состава (например, введением соответствующих примесей) либо гранулометрических характеристик ГА [1-3, 6]. В связи с этим актуально создание доступных методов синтеза ГА, позволяющих контролировать размеры его частиц, химический состав синтези-

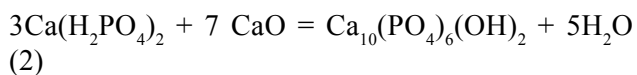
рованных продуктов и морфологические характеристики имплантатов.

Низкотемпературный синтез из растворов, проходящий в условиях низких температур, в наибольшей степени представляется доступным для управления перечисленными характеристиками продуктов синтеза. Путем незначительных изменений условий синтеза в водных растворах, суспензиях или гелях возможно существенное влияние на основные функциональные характеристики ГА [7-12]. Поскольку в условиях синтеза из раствора достижимо эффективное регулирование зародышеобразования, скорости роста кристаллов и условий образования требуемой фазы, возможна выработка стратегии создания материалов с заданными размерами частиц, морфологией и физико-химическими характеристиками, оптимальными для определенных условий применения.

В представленной работе изучено влияние двух реакций синтеза и термической обработки продуктов синтеза на их фазовый состав, кристаллографические и морфологические характеристики, обсуждена возможность использования полученных материалов в медицинской практике.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошкообразные образцы ГА были получены осаждением из водных растворов при комнатной температуре с использованием реакций $10\text{CaCl}_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8\text{NH}_4\text{OH} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 20\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ (1) (метод А) и



(метод Б).

В качестве исходных реактивов использовали CaCl_2 , CaO , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, NH_4OH квалификации «ОСЧ» и дистиллированную воду. Содержание исходных компонентов в растворе рассчитывалось из учета получения в ходе реакции стехиометрического ГА с соотношением $\text{Ca/P}=1,667$. Реакции в растворе проходили при комнатной температуре и постоянном перемешивании жидкости лепестком магнитной мешалки в продолжение 24 ч. В случае метода А к раствору CaCl_2 и аммиака в дистиллированной воде добавляли раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, затем дистиллированную воду ($\text{pH} = 10-11$). В случае метода Б проводили последовательное растворение CaO и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в интенсивно перемешиваемой дистиллированной воде. Значение pH в растворе при этом изменялось от сильнощелочного до нейтрального, характеризующего полноту протекания процесса.

Растворы отстаивали в продолжение 1-2 суток, осадок промывали декантацией до $\text{pH}=7$ и высушивали при 100°C (продукты синтеза А-ГА, Б-ГА). Выход продукта реакции для случаев А и Б составил соответственно 79% и 96%. Прокаливание продуктов синтеза А-ГА и Б-ГА проводили на воздухе при 900°C (в течение 1 ч), скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и охлаждении вместе с печью (отожженные образцы АТ-ГА, БТ-ГА, соответственно).

В ходе синтеза контролировали значение pH в растворе, содержание кальция (комплексометрический метод) и фосфора (весовой хинолинмолибдатный метод) в растворе [13].

Рентгеновские дифрактограммы получали с использованием автоматизированного дифрактометра Дрон-4 (Cu-K_α излучение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS). Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) использовали программы PHAN и PHAN% [14] (модифицированный полнопрофильный анализ, оценка размеров блоков D_{hkl} и величин микродеформаций кристаллической решетки). Размеры блоков и величины остаточных микронапряжений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ вычисляли с учетом различной угловой зависимости физического уширения дифракционных линий: $D_{\text{hkl}} \sim k\lambda/\beta_D \cos \Theta$; $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \sim \beta_{\langle \varepsilon \rangle} \text{ctg} \Theta$, где k – фактор формы, β_D , $\beta_{\langle \varepsilon \rangle}$ – блочное и деформационное физическое уширение, Θ – брегговский угол

дифракции [14].

ИК спектры поглощения образцов измеряли в диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$ с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer и объектов измерения в виде порошков, прессованных с КВг в форме дисков.

Морфологию образцов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CamScanS4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в результате использования методов А и Б продукты реакции после высушивания представляли собой порошки белого цвета. По данным химического анализа для А-ГА и Б-ГА справедливо отношение $\text{Ca/P}=1,68$.

Присутствие в рентгеновских спектрах А-ГА, Б-ГА характерных групп линий в областях 2Θ 25, 32 и 50 град. (рис. 1, 2) позволяет сделать вывод об образовании в ходе синтеза ГА. Слабое разрешение линий рентгеновского спектра свидетельствует о низкой степени кристалличности порошков А-ГА, Б-ГА. По данным рентгеновского анализа диаметры блоков Коши А-ГА и Б-ГА практически совпадают

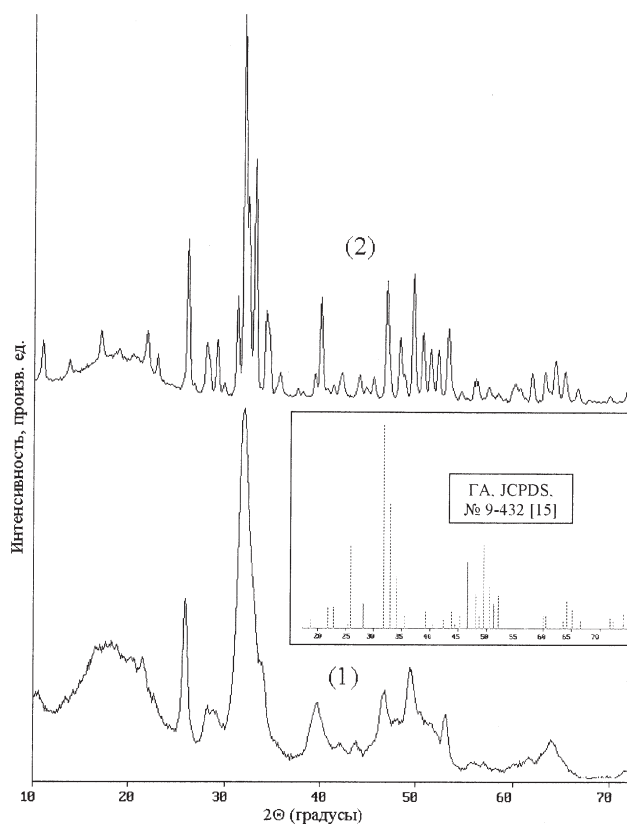


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов синтеза по методу А до (1) и после (2) термической обработки

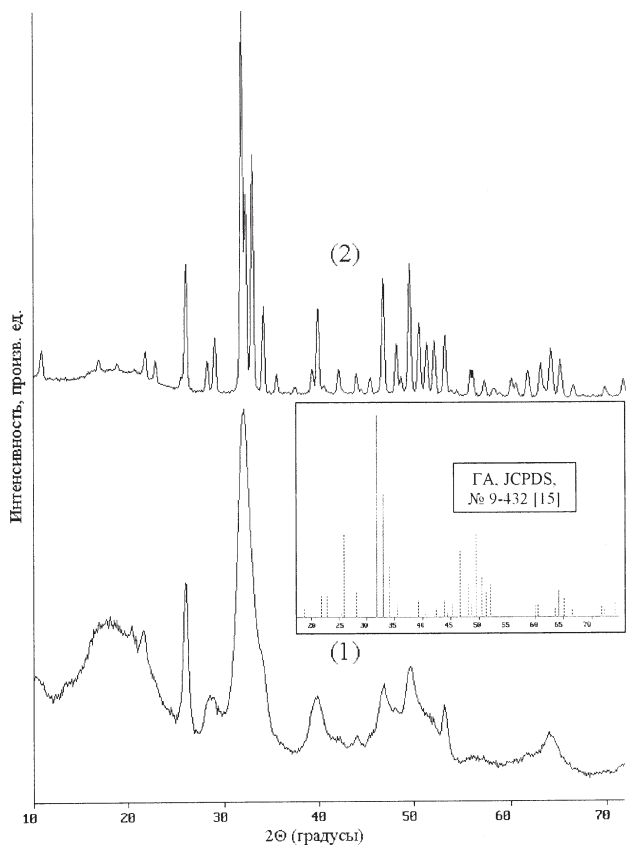


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов синтеза по методу Б до (1) и после (2) термической обработки

(13,1 и 10,5 нм, соответственно) (табл. 1) и близки по значениям к размерам нанокристаллов ГА нативной кости [15]. Образующиеся в ходе синтеза фазы идентифицированы в гексагональной сингонии, пр.

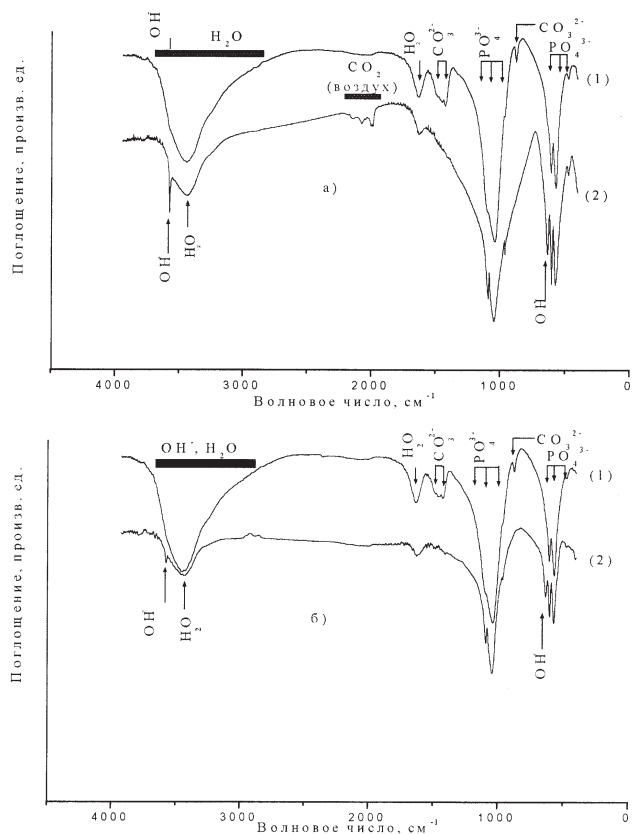


Рис. 3. ИК спектры поглощения продуктов синтеза по методу А (а) и Б (б) до (1) и после (2) термической обработки

гр. $R\bar{6}_3/m$. Параметры элементарных ячеек ГА А-ГА и Б-ГА (табл. 1) находятся в удовлетворительном соответствии с данными JCPDS (№ 9-432) [16]. Увеличение значений параметра a элементарной ячейки ГА для А-ГА и Б-ГА по сравнению с та-

Таблица 1.

Кристаллографические характеристики (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$) продуктов осаждения, полученных методами А и Б, до и после термической обработки

Метод синтеза	Без обжига			После обжига (900 °С, 1 ч)			Посторонняя фаза
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Размер блоков Коши, нм	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Размер блоков Коши, нм	
А	9,4223	6,8880	13	9,4180	6,8793	215	-
Б	9,4359	6,8843	11	9,4154	6,8797	126	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 23 вес. % $a=10,4172$; $c=37,3445$.
Данные JCPDS, № 9-432 [16]				9,418	6,884		

бличными можно, по-видимому, отнести за счет присутствия в них посторонних примесей (неполное прохождения реакции в растворе, присутствие ионов CO_3^{2-} и т.д.).

Уменьшение значений параметра a элементарной ячейки ГА после термической обработки в большей степени характерно для БТ-ГА (табл. 1). При этом в случае БТ-ГА происходит образование двухфазного композита на основе ГА и $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, где доля ТКФ превышает 20 вес. % (табл. 1,2). Фазы АТ-ГА и БТ-ГА обладают высокой степенью кристалличности, о чем свидетельствует хорошее разрешение линий рентгеновских спектров (рис. 1, 2).

Обжиг приводит к изменению гранулометрического состава синтезированных порошков. В большей степени рост кристаллов ГА характерен для продуктов реакции АТ-ГА. Диаметры блоков

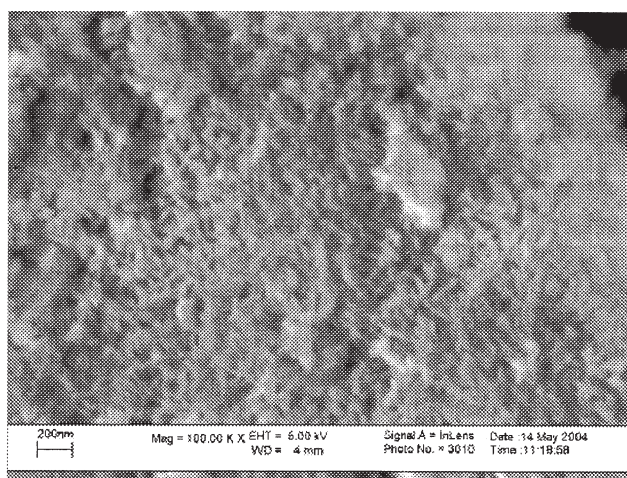
Коши БТ-ГА фосфатного композита приблизительно вдвое меньше таковых для АТ-ГА. Последнее, по-видимому, можно связать с уменьшением скорости реакции в твердой фазе при обжиге БТ-ГА за счет присутствия примеси ТКФ.

Спектры наноразмерных продуктов синтеза обоих типов характеризуются полосами поглощения основных структурных компонентов ГА (тетраэдров PO_4^{3-} и гидроксильных групп OH^-), а также адсорбированной воды H_2O и карбонатных групп CO_3^{2-} (за счет поглощения CO_2 окружающей атмосферы при синтезе (рис. 3 (1)) [17, 18]. Менее развитым кристаллам отожженного БТ-ГА отвечают и менее интенсивные, чем в случае АТ-ГА, пики поглощения в области колебаний OH^- – и PO_4^{3-} – групп (3582 и 952 см^{-1} , соответственно) (рис. 3).

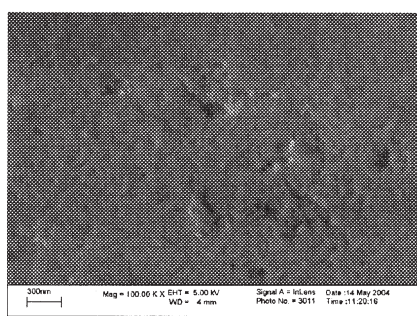
Таблица 2.

Химический состав продуктов синтеза по методу Б после термической обработки

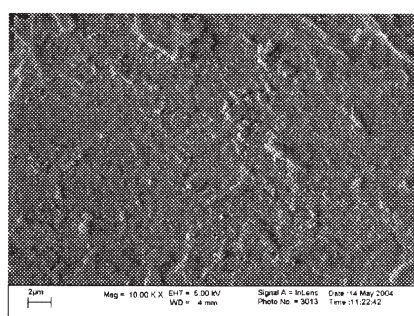
	О	Ca	P	H
Атомные %	59,6	22,8	14,0	3,5
Весовые %	41,4	39,6	18,8	0,2



200 nm



300 nm



2 μm

Рис. 4. ЭМ продуктов синтеза по методу Б до термической обработки

Колебательные частоты продуктов синтеза фосфатов кальция

Тип реакции	Термообработка	Структурные составляющие продуктов синтеза и их частоты (см ⁻¹) в колебательном спектре						
		PO ₄ ³⁻				ОН ⁻	H ₂ O	CO ₃ ²⁻
		νν ₁	νν ₂	νν ₃	νν ₄			
А	Нет	954	466	1041, 1095	563, 606	**	1627, 3441	867 (ν ₂), 1410-1490 (ν ₃) **
	900 ⁰ С, 1ч	954	466	1041, 1095	563, 606	650, 3583	1627, 3441	1996
Б	Нет	952	474	1039, 1093	561, 604		1638, 3441	876, 1420, 1474 ***
	900 ⁰ С, 1ч	952	474	1039, 1094	561, 604	637, 3582	1626, 3431	876 (ν ₂), 1496 (ν ₃)

* Частотам 650 и 3583 см⁻¹ образцов, не подвергавшихся термообработке, соответствует плечо на интенсивном пике поглощения.

** Для образцов, не подвергавшихся термообработке, в области 1996 см⁻¹ имеет место размытая полоса поглощения.

Особенности спектральных характеристик продуктов синтеза А-ГА и Б-ГА определяются их низкой степенью кристалличности, значительной удельной поверхностью и наличием адсорбированной воды. В частности, полосы поглощения ν₁ и ν₂ тетраэдров PO₄³⁻ А-ГА и Б-ГА (области 952 и 470 см⁻¹) имеют неявно выраженный характер и увеличивают свою интенсивность после обжига (рис. 3, табл. 3). В ходе термической обработки происходит формирование полос поглощения групп ОН⁻ АТ-ГА и БТ-ГА (650, 3582 см⁻¹), практически отсутствующих у образцов, не прошедших термической обработки.

Развитая поверхность нанопорошков А-ГА и Б-ГА способствует адсорбции значительного количества воды (полосы поглощения H₂O в спектрах в области 1630 и 3000 – 3700 см⁻¹) (рис. 3, табл. 3). В ходе термической обработки интенсивность этих полос поглощения уменьшается. В условиях применявшейся термической обработки полного удаления адсорбированной воды, однако, не происходит.

Характерные полосы поглощения карбонатной группы CO₃²⁻ продуктов синтеза тестируются в области частот 1490 – 1410 см⁻¹ для ν₃ – моды и 870 для моды ν₂. Этот факт можно трактовать [17] как образование в ходе синтеза КГА (биоапатитов) типа В, когда карбонатные группы CO₃²⁻ замещают тетраэдры PO₄³⁻. В соответствии с [18, 19], началу интенсивной потери CO₂ для синтезированных из

раствора ГА соответствует температура 500 °С. По данным ИК спектроскопии остатки карбонатных групп присутствуют после обжига только в случае БТ-ГА. Они проявляются в пиках слабой интенсивности в области частот 876 и 1496 см⁻¹ (рис. 3 б)). Известно [20], что биологические апатиты содержат до 7,4 вес. % карбоната. В связи с этим можно предположить, что синтезированные композиционные материалы БТ-ГА, содержащие в своем составе КГА, будут представлять интерес для медицинского применения в качестве костных имплантатов. Присутствие в качестве примеси ТКФ в отожженных продуктах синтеза Б-ГА способствует увеличению растворимости имплантационного материала, улучшая характеристики его биосовместимости [21].

Рост кристаллов ГА и агломерацию продуктов синтеза подтверждают результаты исследования образцов Б-ГА и БТ-ГА методом СЭМ (рис. 4, 5). Морфология порошков Б-ГА, не прошедших обжига, определяется наночастицами (~ 11 нм) ГА. Присутствие в продуктах синтеза Б-ГА образований большего размера методом СЭМ не фиксируется, что согласуется с результатами рентгеновского анализа (табл. 1).

Продукты обжига БТ-ГА характеризуются наличием зерен с формой, близкой к сферической, и размерами 100 – 200 нм. Причину агломерации

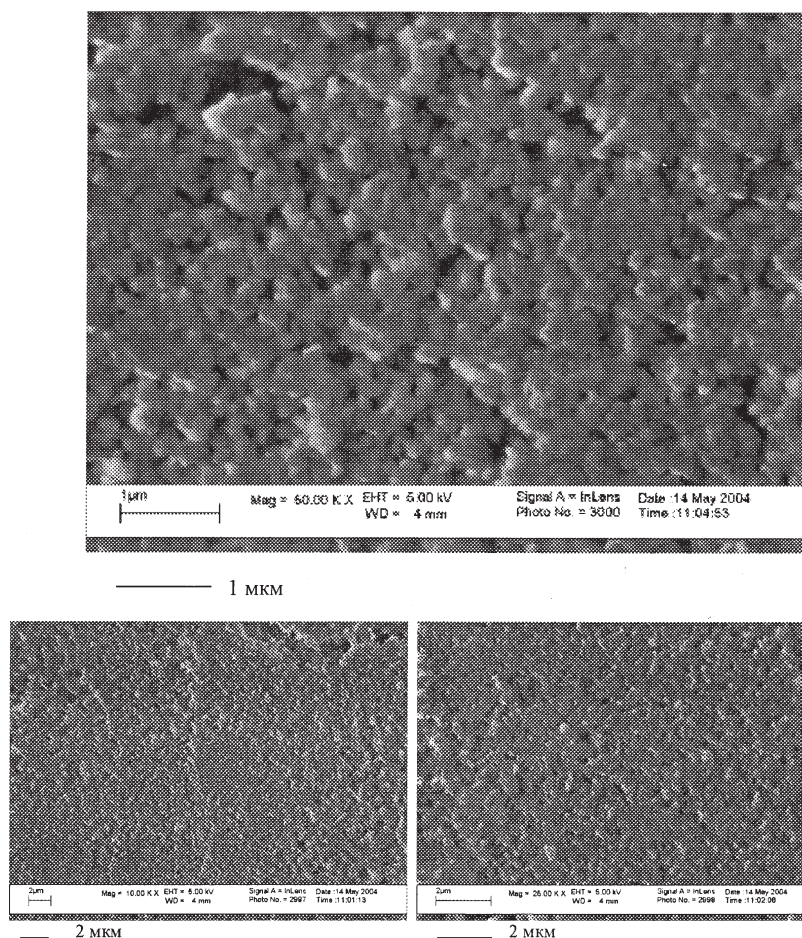


Рис. 5. ЭМ продуктов синтеза по методу Б после термической обработки (900 °С, 1ч)

ГА в ходе термической обработки объясняют [21] образованием на активной поверхности первичных наночастиц зарядов за счет OH^- групп ГА. Возникающая в случае БТ-ГА в ходе термической обработки примесная фаза ТКФ выступает, по видимому, в роли буферной среды. Она способствует уменьшению размеров зерен (~ 126 нм) композиционного материала БТ-ГА по сравнению с зернами АТ-ГА (~ 215 нм, табл. 1), затрудняя рост кристаллов ГА. Последнее свидетельствует о связи процессов агломерации в нанопорошках фаз на основе ГА с их составом.

ВЫВОДЫ

1. По данным рентгеновских исследований и ИК-спектроскопии в результате использования обоих (А, Б) приведенных методов синтеза из раствора (реакции (1) и (2), соответственно) имеет место образование гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА).

2. Высушенные на воздухе продукты реакций

(1) и (2) (А-ГА и Б-ГА, соответственно) представляют собой ультрадисперсные порошки ГА с приблизительно одинаковыми размерами частиц (10 – 13 нм), близкими к размерам нанокристаллов ГА биологических апатитов.

3. Продукты синтеза включают в свой состав ионы CO_3^{2-} , характерные для биологических карбонатгидроксиапатитов (КГА) (биоапатитов), содержание которых снижается в ходе термической обработки (900 °С, 1 ч). Методами ИК-спектроскопии карбонатные ионы в продуктах обжига тестируются только в случае БТ-ГА, позволяя сделать вывод об образовании в этом случае в ходе термической обработки КГА типа В (замещение ионами CO_3^{2-} тетраэдров PO_4^{3-}).

4. Термическая обработка продуктов синтеза Б-ГА приводит к образованию композиционного материала на основе ГА и $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (трикальцийфосфата, ТКФ), в котором содержание ТКФ превышает 20 вес. %.

5. Морфология отожженных порошков АТ-ГА и БТ-ГА определяется образованием в ходе термиче-

ской обработки зерен с формой, близкой к сферической, и размерами порядка 100 – 200 нм. Меньший размер зерен композиционного материала БТ-ГА вызван, по-видимому, инкорпорированной примесной фазой ТКФ, играющей роль буферной среды и замедляющей рост кристаллов ГА.

6. Для практики медицинского использования полученных материалов особый интерес могут представлять:

- ультрадисперсность полученных порошков биосовместимых материалов;
- образование КГА (биоапатита) в ходе синтеза;
- возможность синтеза с использованием описанных методов композиционных материалов на основе ГА и ТКФ.

Авторы признательны программам Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине» и «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе» за финансовую поддержку исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aoki H.* Science and Medical Application of Hydroxyapatite. Japan. Tokyo. Japanese Association of Apatite Science. 1991. 210 p.
2. *Hench L.L.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V.74. № 7. P. 1487-1510.
3. *Sachanek W., Yoshimura M.* // J. Mater. Res. 1998. V. 13. № 6. P. 94-99.
4. Inorganic Phosphate Materials. Ed. T. Kanazawa. Tokyo and Amsterdam. Kodausha and Elsevier. 1980. P. 15-18.
5. *De With G., Van Dijk H.J.A., Hattu N. et al.* // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 4. P. 1592-1596.
6. *Chang M. C., Ko C., Douglas W.H.* // Biomaterials. 2003. V. 24. № 11. P. 2853-2862.
7. *Byrappa K., Yoshimura M.*, Handbook of Hydrothermal Technology. New Jersey. William Andrews Publishing. LLC/Noyes Publications. 2001. 350 p.
8. *Harries J.E., Hukins D.W.L., Holts C. et. al.* // J. Cryst. Growth // 1987. V. 84. № 7. P. 563-570.
9. *Arends J., Christoffersen J., Christoffersen M.R. et. al.* // J. Cryst. Growth // 1987. V. 84. № 7. P. 515-532.
10. *Lerner E., Azoury R., Sarig S.* // J. Cryst. Growth // 1989. V. 94. № 3. P. 725-530.
11. *Cerreta M.K., Berglund K.A.* // J. Cryst. Growth // 1987. V. 84. № 7. P. 577-588
12. *Zakharov N.A., Polunina I.A., Polunin K.E.* // Inorganic Materials. 2004. V. 40. № 6. P. 641-648.
13. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М. Химия, 1970. С. 172.
14. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электроннооптический анализ. М. МИСиС, 2002. 360 с.
15. *Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Калинин В.Т., Чалых А.В.* // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 5. С.1-8.
16. Powder diffraction file (inorganic phases). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) File № 9-432, International Centre of Diffraction Data, Newton Square, PA, 1980.
17. *LeGeros R.Z.* Calcium Phosphate in Oral Biology and Medicine. Switzerland. Basel. Karger AG. 1991. 221 p.
18. *Elliott J.C.* Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Amsterdam. Elsevier. 1994. 150 p.
19. *Suchanek W.L., Shuk P., Byrappa K. et al.* // Biomaterials. 2002. V. 23. № 5. P. 699-710.
20. *Swisher S.D.* Surfactant Biodegradation. New York. Marcle Dekker Inc. 1970. 250 p.
21. *Ramachandra Rao R., Roopa H.N., Kannan T.S.* // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1977. V. 511. № 3. P. 511-518.

СПЕКТР ФОТОИОНИЗАЦИИ МОНОДИСПЕРСНЫХ КЛАСТЕРОВ Ag_2 , АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $AgCl$

© 2006 А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Д.А. Минаков, С.С. Охотников

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 18.09.05

Методом фотостимулированной вспышки люминесценции исследованы глубокие электронные состояния, возникающие при напылении в глубоком вакууме на поверхность монокристалла $AgCl$ молекулярных ионов серебра Ag_2^+ с последующим созданием условий для их нейтрализации. Получен спектр фотоионизации отдельных монодисперсных адсорбированных на поверхности монокристалла $AgCl$ кластеров Ag_2 , представляющий собой полосу с максимумом при 730 нм и полушириной 70 ± 5 нм. Из оценки величины сток сова сдвига для спектра полученных состояний сделан вывод о том, что адсорбированным на поверхности монокристалла $AgCl$ монодисперсным кластерам Ag_2 соответствуют электронные ловушки, отстоящие от дна зоны проводимости на величину 1.54 эВ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сформировалось целое научное направление, посвященное разработке методов получения и принципов построения наночастиц и наноструктур, а также исследованиям их физико-химических свойств [1-4]. Одним из интересных способов, впервые обсуждавшимся в работах [5-7], оказывается последовательная фотостимулированная сборка адсорбированных наночастиц из мигрирующих под действием света адатомов. Основной проблемой такого метода является воспроизводимость техники самосборки для элементов наноразмерных устройств с учетом возможных ошибок при укладке [4]. Преодоление этих трудностей возможно при наличии однозначного метода контроля на каждом этапе размеров образующих адсорбированных кластеров. Для исследований свойств кластеров подобного рода важное место занимают методы люминесцентной спектроскопии и, в частности, метод фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ), концентрационная чувствительность которого составляет миллионные доли от монослоя поверхности [9-11]. Последний факт является принципиальным с точки зрения исследования свойств адсорбированных не взаимодействующих друг с другом кластеров металлов строго определенного размера, чего можно добиться, создавая предельно низкие концентрации,

при которых исключено их попарное взаимодействие. В работе [11] предложен метод, основанный на исследовании спектров стимуляции ФСВЛ, и описана соответствующая экспериментальная техника, необходимая для получения спектров фотоионизации адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных монодисперсных кластеров благородных металлов заданного размера. Этим методом удалось детально исследовать спектральные свойства атома серебра, адсорбированного на поверхности кристалла $AgCl$ [9,10].

Данная работа посвящена исследованию спектральных свойств адсорбированных на поверхности кристалла $AgCl$ двухатомных кластеров серебра Ag_2 .

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЙ И АППАРАТУРА

Для получения на поверхности монокристалла $AgCl$ отдельных, монодисперсных кластеров Ag_2 использовалось специально разработанное и сконструированное устройство нанесения соответствующих молекулярных ионов в глубоком вакууме [11]. В основу устройства, генерирующего пучки молекулярных ионов определенного размера, положен классический способ масс-спектрометрического разделения пучков ионов серебра Ag_n^+ ($n=1,2,\dots$). Его подробное описание приведено в работе [11]. Устройство напыления размещалось в вакуумном оптическом криостате при давлении 10^{-7} мм.рт.ст.,

достигаемом с помощью турбомолекулярного насоса ТМН-500. Там же размещался исследуемый монокристалл AgCl, охлаждаемый до температуры жидкого азота. Выделение пучка молекулярных ионов серебра Ag_2^+ из общего потока ионов Ag_n^+ ($n=1,2,\dots$) осуществлялось при его энергии 708 эВ, в постоянном магнитном поле с индукцией 0.3 Тл. Плотность потока выделяемых ионизованных кластеров серебра Ag_2^+ составляла $10^7 \text{ с}^{-1}\text{см}^{-2}$. Устройство напыления было рассчитано и работало так, что при подлете к поверхности кристалла ионы Ag_2^+ обладали нулевыми кинетическими энергиями, что практически исключало их разрушение, либо дефектацию поверхности AgCl.

В качестве метода исследования спектральных свойств адсорбированных на поверхности люминесцирующего кристалла AgCl димеров серебра Ag_2 в работе использовался метод ФСВЛ. Фотостимулированная вспышка люминесценции возникает для люминесцирующих кристаллов при их облучении длинноволновым светом после некоторого темного интервала, за время которого затухает стационарная фотолюминесценция. После затухания стационарного свечения кристалл еще остается в возбужденном состоянии, и часть электронов локализована на глубоких ловушках, а эквивалентное количество дырок, (в случае, например, механизма Шена-Класенса), оказывается на центрах свечения. Стимуляция кристалла светом с энергией, необходимой для фотоионизации глубоких центров локализации электронов, приведет к их освобождению. Свободные электроны через зону проводимости рекомбинируя с дырками, локализованными на центрах свечения, вызывают вспышку люминесценции. Величиной характеризующей вспышку люминесценции является полная высвеченная светосумма S , пропорциональная количеству электронов, переведенных в зону проводимости, а, следовательно, концентрации исследуемых примесных состояний. Для каждой длины волны стимулирующего света можно измерить всю светосумму вспышки S , пропорциональную концентрации ловушек, с которых производится выброс электронов в зону проводимости. Зависимость светосуммы от длины волны стимулирующего излучения $S(\lambda)$, при учете распределения энергии по длинам волн этого излучения, отражает распределение плотности примесных состояний в запрещенной зоне. Это позволяет при соответствующем подборе условий эксперимента, под-

готовке поверхности кристалла путем вычитания из спектров стимуляции вспышки люминесценции после создания на поверхности монодисперсных кластеров, в том числе и димеров, первоначальных спектров ФСВЛ выделить спектры примесных центров определенной структуры.

Стимуляция фотостимулированной вспышки люминесценции осуществлялась светом лампы накаливания СИ400, прошедшим через монохроматор УМ-2. Измерение спектров ФСВЛ проводилось на автоматическом спектральном комплексе, представляющим собой высокочувствительный спектрофотометр на базе монохроматора МДР-4, работающим в режиме счета фотонов.

Стационарная фотолюминесценция у монокристаллов AgCl при температуре 77К, наблюдаемая в основной полосе с $\lambda_{\text{max}}=490$ нм, возбуждалась излучением ртутной лампы ДРК-120 с $\lambda_{\text{max}}=365$ нм. Свечение в этой полосе происходит вследствие рекомбинации свободных электронов с дырками, локализованными на центрах свечения, т.е. по механизму Шена-Класенса [12]. Вспышка люминесценции регистрировалась для энергий квантов стимулирующего излучения, лежащих в интервале 0.6 -2.0 эВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед напылением молекулярных ионов серебра Ag_2^+ поверхность монокристалла хлористого серебра с целью ее подготовки и очистки от поверхностных серебряных центров биографического происхождения была подвергнута воздействию атомарного хлора в глубоком вакууме. На рис. 1 (кривая 1) представлен спектр фотостимуляции такого образца, представляющий собой полосу, не содержащую ярко выраженных максимумов и минимумов, характерных адсорбированным примесным частицам серебра атомно-молекулярной дисперсности [5]. На подготовленную таким образом поверхность монокристалла AgCl производилось напыление молекулярных ионов Ag_2^+ в количестве $3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Спектр стимуляции вспышки после такого воздействия представлен на рис. 1 (кривая 2). В области энергий стимуляции 1.6 – 2.0 эВ наблюдается полоса с двумя максимумами при 1.7 эВ и 1.9 эВ, первый из которых наиболее ярко выражен. Используя данные работы [9], было выдвинуто предположение о том, что полоса с максимумом при 1.7 эВ соответствует энергетическим

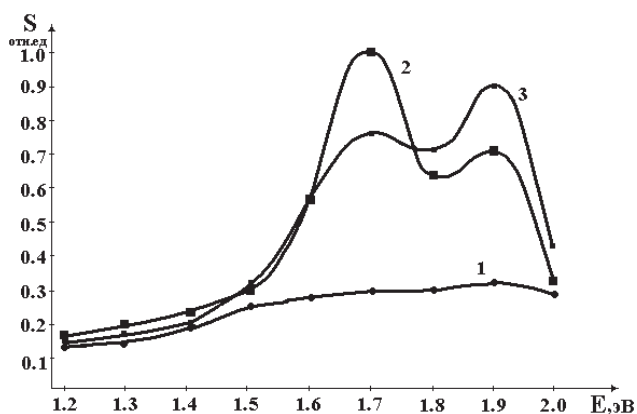


Рис. 1. Спектры светосуммы ФСВЛ, измеренные при температуре 77 К, для монокристалла $AgCl$, предварительно обработанного атомарным хлором (кривая 1), после нанесения молекулярных ионов Ag_2^+ в концентрациях $8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, обладающих нулевыми кинетическими энергиями (кривая 2), после нанесения молекулярных ионов Ag_2^+ в той же концентрации, при энергии пучка 5 эВ (кривая 2)

состояниям, обусловленным адсорбированным на поверхности монокристалла хлористого серебра монодисперсным кластерам Ag_2 , а возникновение второй менее интенсивной полосы с максимумом при 1.9 эВ связано с образованием на поверхности адсорбированных атомов серебра. При напылении молекулярных ионов Ag_2^+ одиночные атомы серебра могут, по-видимому, возникать в результате распада части ионизированных димеров серебра при столкновении с поверхностью на ионы и атомы серебра. Это может быть причиной увеличения светосуммы вспышки в области 1.9 эВ [10,11]. Это предположение проверялось путем увеличения энергии пучка напыляемых частиц на величину 3-5 эВ. Спектр стимуляции ФСВЛ при этом значительно менялся. Полоса стимуляции с максимумом при 1.9 эВ увеличивалась по интенсивности, в то время как полоса при 1.7 эВ становилась менее ярко выраженной. Такое поведение спектра стимуляции ФСВЛ полностью подтверждало предположение о том, что полоса при 1.9 эВ связана с адсорбированными атомами серебра, возникающими в результате распада при ударе о поверхность кристалла части молекулярных ионов Ag_2^+ , обладающих скоростями, превышающими тепловые для данного случая.

Молекулярные ионы Ag_2^+ , адсорбируясь на поверхности монокристалла $AgCl$, захватывая фотоэлектроны или электроны проводимости, ней-

трализуются, и в фотостимулированной вспышке люминесценции регистрируются уже адсорбированные кластеры Ag_2 . Поскольку осаждение молекулярных ионов серебра Ag_2^+ , впоследствии превращающихся в адсорбированные димеры серебра, идет при достаточно низких скоростях напыления ($\sim 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$), то даже для времени осаждения, составляющего десятки секунд, расстояние между ними на поверхности кристалла достигает тысяч межплоскостных расстояний. Поэтому вероятность осаждения двух или нескольких ионов вблизи друг друга и последующего образования крупного кластера очень мала. Вероятность встречи такого молекулярного иона с серебряным центром биографического характера минимизируется нами путем обработки поверхности кристалла в вакууме атомарным хлором.

Таким образом, следует считать, что кривая 2 на рис.1 свидетельствует об образовании на поверхности монокристалла $AgCl$ адсорбированных димеров серебра. Выделить спектр их фотоионизации удастся путем вычитания ординат спектров ФСВЛ до нанесения молекулярных ионов серебра Ag_2^+ (кривая 1) из спектров, полученных после их нанесения в концентрациях $8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (кривая 2). Из полученной разностной зависимости спектр фотоионизации адсорбированных кластеров Ag_2 выделялся путем разложения сложного контура на составляющие, используя параметры спектра фотоионизации атомов серебра, адсорбированных на поверхности $AgCl$, заимствованный из работы [9]. На рис. 2 представлен в окончательном виде

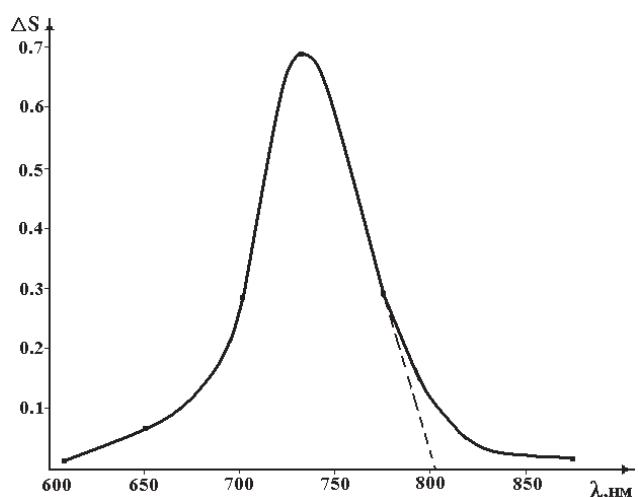


Рис. 2. Спектр фотоионизации адсорбированных на поверхности кристалла $AgCl$ димеров серебра Ag_2 , полученные вычитанием кр.1 из кр.2 (рис.1)



Рис. 3. Зонная диаграмма энергетических состояний, связанных с адсорбированными на поверхности монокристалла AgCl димерами серебра Ag_2

спектр адсорбированных на поверхности монокристалла AgCl кластеров Ag_2 .

Он представляет собой сравнительно узкую полосу с максимумом вблизи 730 нм и полушириной, составляющей 70 ± 5 нм. Следует считать, что эта полоса возникает за счет ионизации адсорбированного димера серебра и перехода электрона с соответствующего локального уровня в зону проводимости кристалла.

Красная граница этой полосы, полученной при прямолинейном продолжении длинноволнового ее участка (рис. 2), расположена вблизи 805 нм. Таким образом, стоксов сдвиг составляет в этом случае 75 нм, что в энергетической шкале соответствует 0.16 эВ. Это означает, что при создании на поверхности монокристалла AgCl адсорбированных кластеров Ag_2 наблюдаются глубокие локальные состояния, отстоящие на 1.54 эВ от дна зоны проводимости. При этом переходы с этих локальных центров осуществляются с большей вероятностью не в потолок зоны проводимости кристалла AgCl, а выше, на величину 0.16 эВ (рис.3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана методика создания и контроля методом ФСВЛ отдельных монодисперсных адсорбированных на поверхности монокристалла AgCl кластеров Ag_2 . Используя метод фотостимулированной вспышки люминесценции, обнаружено

образование после напыления в глубоком вакууме на поверхность монокристалла AgCl молекулярных ионов Ag_2^+ с плотностью потока $10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ глубоких электронных состояний с энергией фотоионизации в максимуме при 1.7 эВ. Спектр фотоионизации адсорбированных димеров серебра имеет максимум при 730 нм. Оценена величина стоксова сдвига для спектра полученных электронных состояний, составившая 75 нм. Это позволило сделать вывод о том, что адсорбированным на поверхности монокристалла AgCl монодисперсным кластерам Ag_2 соответствуют электронные ловушки, отстоящие от дна зоны проводимости на величину 1.54 эВ.

Работа поддержана грантом CRDF и Минобробразования РФ для молодых кандидатов наук в рамках проекта REC-10 (№У1-Р-10-07).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг Г.А., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.
2. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. Eds. By A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, J.N. Arrowsmith Ltd, Bristol. 1998.
3. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. Р. 899-923.
4. Андреевский Р.А. // Рос. хим. журнал. 2002. № 5. С. 50 – 56.
5. Latyshev A.N. // J.Inf.Recoding. 1996. V. 22 P. 339 – 343.
6. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Пржибельский С.Г. и др. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95. С. 830 – 837.
7. Андреев В.В., Игнатъев Д.В., Телегин Т.Г. // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. С. 125-130
8. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Клюев В.Г. и др. // Журн. научн. и прикл. фотогр. 2003. № 4. С. 25-30.
9. А.Н.Латышев, О.В.Овчинников, С.С. Охотников // Журнал Прикладной Спектроскопии. 2003. № 6. С. 721-724.
10. Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Okhotnikov S.S., etc. / Eurasian Phys. Techn. Journ. – 2005. V. 2. № 1(3). P. 6-15.
11. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Охотников С.С. и др. // Приборы и Техника Эксперимента. 2004. № 6. С. 119-124.
12. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С. // Журн. научн. и прикл. фотогр. 2003. № 5. С. 47-50.

УДК 628.543.4

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ (II) ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД КОМПОЗИЦИОННЫМ СОРБЕНТОМ DOWEX MARATHON C – ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА

© 2006 В.Ф. Марков, Н.И. Формазюк, Л.Н. Маскаева, Ю.Н. Макурин, Е.И. Степановских

ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет

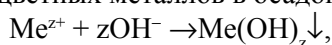
Поступила в редакцию 05.07.05

Расчеты ионных равновесий с использованием термодинамических констант устойчивости комплексов меди показали, что осаждение ее в виде гидроксидов не обеспечивает очистку сточных вод до требуемых остаточных концентраций. Показано, что обезвреживание промышленных стоков от меди (II) комбинационным сорбентом на основе катионита Dowex Marathon C – гидроксид железа, учитывая его селективность и высокую емкость, значительно эффективнее применения универсального сильнокислотного катионита.

Медь обладает высоким токсическим действием на живые организмы [1]. В связи с этим ПДК по меди для рыбохозяйственных водоемов составляет 0,001 мг/л. Основным поставщиком меди в систему водного хозяйства являются сточные воды гальванических цехов, которые имеются практически на каждом предприятии машиностроения и приборостроения. Поэтому к очистным сооружениям этих предприятий предъявляются высокие требования на предмет извлечения меди. В связи с изложенным, возникает необходимость физико-химического анализа процессов, положенных в основу функционирования традиционных очистных сооружений, с целью разработки оптимального варианта технологии обезвреживания промышленных стоков.

Термодинамический анализ эффективности очистных сооружений, работающих по технологии осаждения гидроксидов металлов

В основу обезвреживания больших объемов сточных вод (СВ) от тяжелых цветных металлов на большинстве предприятий положена идея осаждения гидроксидов металлов, т.е. обезвреживание стоков заключается в их нейтрализации 5%-ным раствором «известкового молока». При этом рабочая величина pH доводится до значения 7,0-8,5, что благоприятствует выпадению гидроксидов тяжелых и цветных металлов в осадок



и, следовательно, задача обезвреживания СВ сводится к отделению осадка гидроксида металла от

водной фазы.

Эффективность такой технологии очистки всегда обосновывалась малой величиной произведения растворимости (ПР) осаждаемого металла. В самом деле, для $Cu(OH)_2$ $ПР = 2,2 \cdot 10^{-20}$ [2]. Из уравнения, описывающего равновесие между твердой фазой осадка $Cu(OH)_2$ и водным раствором $Cu(II)$, следует

$$C_0 = \frac{ПР}{[OH^-]^2} = \frac{ПР \cdot [H_3O^+]^2}{Kw^2}$$

где C_0 – концентрация ионов Cu^{2+} , а Kw – ионное произведение воды. В табл. 1 приведены значения C_0 в зависимости от величины pH.

Из приведенных данных видно, что уже при $pH \approx 8$ концентрация меди (II) достигает концентрации ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Однако в данной модели совсем не учитывается свойство меди образовывать комплексные соединения в водных растворах.

У меди, как типичного 3d-элемента, способность к комплексообразованию выражена очень сильно [3,4]. Для нее известны соединения с кислородсодержащими лигандами, аммиакаты и аминаты, производные с серусодержащими лигандами, комплексы типа двойных солей и внутрикомплексные соединения. Эта особенность в частности обусловлена тем, что энергия образования иона Cu^{2+} очень велика, что способствует образованию в значительной мере ковалентных связей с соответствующими лигандами. Для комплексных соединений Cu^{2+}

Таблица 1

Зависимость остаточной концентрации ионов Cu^{2+} от величины рН

рН	5	6	7	8	9	10
$C_{\text{ост}} \text{ моль/л}$	0,056	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$
$C_{\text{ост}} \text{ мг/л}$	3560	35,6	0,356	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$3,56 \cdot 10^{-5}$

характерно к.ч. = 4 и к.ч. = 6, причем стереохимия последних характеризуется искаженным октаэдром с четырьмя лигандами, расположенными в одной плоскости (xy) с ионом Cu^{2+} , и двумя значительно более слабо связанными другими лигандами, расположенными по оси z.

Для растворов комплексных соединений меди (II) характерно многообразие ионных форм, которые необходимо учитывать, исходя из химического состава типичных промышленных стоков. Так, например, известны четыре гидроксокомплекса Cu^{2+} , которые характеризуются следующими константами нестойкости [5,6]: $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ ($\text{pK}_1 = 7,0$); $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ($\text{pK}_{1,2} = 13,68$); $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ ($\text{pK}_{1,2,3} = 17,0$); $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\text{pK}_{1,2,3,4} = 18,5$). С аммиаком медь (II) образует шесть комплексов: $[\text{CuNH}_3]^{2+}$ ($\text{pK}_1 = 3,99$); $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ($\text{pK}_2 = 7,33$); $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ($\text{pK}_3 = 10,06$); $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\text{pK}_4 = 12,03$); $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ($\text{pK}_5 = 11,43$); $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($\text{pK}_6 = 8,9$). Нужно учесть также один сульфатный комплекс меди (II): $[\text{CuSO}_4]$ ($\text{pK}_1 = 2,36$), а также один фторидный комплекс – $[\text{CuF}]^+$ ($\text{pK}_1 = 1,23$). Медь (II) образует четыре комплекса

с хлор-ионом: $[\text{CuCl}]^+$ ($\text{pK}_1 = 2,80$); $[\text{CuCl}_2]$ ($\text{pK}_{1,2} = 4,40$); $[\text{CuCl}_3]^-$ ($\text{pK}_{1,2,3} = 4,88$); $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ($\text{pK}_{1,2,3,4} = 5,62$). Известны также цианидные комплексы меди (II).

Для расчета равновесных состояний таких многокомпонентных систем с большим разнообразием ионных равновесий была специально разработана компьютерная программа, которая, имея на входе брутто-концентрации исходных компонентов и соответствующие константы нестойкости комплексных форм, дает на выходе долевые концентрации всех рассматриваемых ионных форм металла в зависимости от величины рН.

В табл. 2 приведены результаты расчета ионных равновесий для предельно простой системы ($\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$), т.е. учитывается образование только гидроксокомплексов меди (II). Результаты расчета приведены в виде долевых концентраций соответствующих ионных форм:

Таблица 2

Характеристика гетерогенной системы « $\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{OH})_2^{\text{TB}}$ »

Содержание меди	Величина рН						
	4	5	6	7	8	9	10
α_0	0,999	0,990	0,905	0,403	0,017	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
α_1	$1 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	0,090	0,403	0,169	0,020	0,002
α_2	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,004	0,194	0,812	0,960	0,826
α_3	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0,002	0,020	0,172
α_4	$3 \cdot 10^{-22}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$
C_{Σ}^{min} , моль/л	5,626	0,056	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
C_{Σ}^{min} , мг/л	357250	3556	39,37	0,889	0,210	0,178	0,178

$$\alpha_0 = \frac{C_0}{C_\Sigma} = \frac{1}{\beta}$$

$$\alpha_1 = \frac{C_1}{C_\Sigma} = \frac{K_w}{K_1 [H_3O^+] \beta}$$

$$\alpha_2 = \frac{C_2}{C_\Sigma} = \frac{K_w^2}{K_{1,2} [H_3O^+]^2 \beta}$$

$$\alpha_3 = \frac{C_3}{C_\Sigma} = \frac{K_w^3}{K_{1,2,3} [H_3O^+]^3 \beta}$$

$$\alpha_4 = \frac{C_4}{C_\Sigma} = \frac{K_w^4}{K_{1,2,3,4} [H_3O^+]^4 \beta}$$

$$\beta = 1 + \frac{K_w}{K_1 [H_3O^+] \beta} + \frac{K_w^2}{K_{1,2} [H_3O^+]^2 \beta} + \frac{K_w^3}{K_{1,2,3} [H_3O^+]^3 \beta} + \frac{K_w^4}{K_{1,2,3,4} [H_3O^+]^4 \beta}$$

Здесь (C_0, C_1, C_2, C_3, C_4), ($K_1, K_{1,2}, K_{1,2,3}, K_{1,2,3,4}$) – концентрации и константы нестойкости соответствующих ионных форм: $Cu^{2+}, [Cu(OH)]^+, [Cu(OH)_2], [Cu(OH)_3]^-, [Cu(OH)_4]^{2-}$; C_Σ – суммарная концентрация растворимых форм меди (II), определяемая соотношением:

$$C_\Sigma = C_0 + C_1 + C_2 + C_3 + C_4.$$

Для расчета минимальной суммарной концентрации меди (II) C_Σ^{min} , достижимой в рамках технологии осаждения гидроксида меди, нужно одновременно учитывать два типа равновесия: ионные равновесия в водном растворе и гетерогенное равновесие «водный раствор – твердый осадок $Cu(OH)_2$ ».

Величина C_Σ^{min} может быть рассчитана по уравнению

$$C_\Sigma^{min} = \frac{C_0^{кр}}{\alpha_0},$$

где величина $C_0^{кр}$ определяется гетерогенным равновесием «водный раствор – твердый осадок $Cu(OH)_2$ », а величина α_0 определяется ионными равновесиями в водном растворе.

Приведенные в табл. 2 значения C_Σ^{min} показывают, что очистные сооружения, построенные на принципе осаждения гидроксидов меди, по определению не могут обеспечить остаточную концентрацию меди (II) в стоках, сравнимую с ПДК. Из табл. 2 видно, что при $pH \geq 8$ остаточная

концентрация меди (II) становится постоянной (~ 0,2 мг/л) и дальнейшее повышение pH, вопреки ожиданиям не приводит к ее уменьшению. Ситуация еще более усугубляется, если в приведенном физико-химическом анализе учесть лигандный фон сточных вод, присутствие которого неизбежно по технологическим причинам.

Таким образом, схема обезвреживания сточных вод от меди (II), основанная на осаждении гидроксида меди, оказывается совершенно несостоятельной. В связи с этим возникает необходимость разработки альтернативных методов извлечения меди из сточных вод.

Сорбция меди комбинационным сорбентом: сильнокислотный катионит – гидроксид железа

Прежде всего, промышленные стоки, загрязненные медью, целесообразно обрабатывать на локальных очистных сооружениях непосредственно после технологического процесса, связанного с загрязнением промстоков медью. Это во много раз сократило бы объем обрабатываемых промстоков в соответствующих процессах обезвреживания. В качестве последних особенно перспективными выглядят ионообменные методы.

Большинство используемых на практике катионитов характеризуются недостаточной селективностью по отношению к меди и другим тяжелым металлам при сорбции их из вод сложного солевого состава. Так емкость сильнокислотного и наиболее распространенного катионита КУ-2×8 по меди при извлечении ее из шахтных вод в сотни раз уступает сорбируемости из них щелочноземельных элементов – кальция и магния [7]. В связи с этим универсальные катиониты не нашли широкого практического применения для избирательного извлечения меди из сточных вод с высоким солевым фоном, в том числе и из промышленных вод аммиачного травления. В то же время известна относительно высокая селективность к тяжелым металлам ряда труднорастворимых гидроксидов, в частности гидроксида железа [8]. Однако использование гидроксидных сорбентов в непрерывном технологическом процессе в динамических условиях требует перевода их в гранулированную форму. Применение для этой цели термической обработки гелей с последующим дроблением, а также метода криогранулирования [9, 10] либо резко снижает сорбционную способность гидроксида, либо при

относительной трудоемкости процесса приготовления путем замораживания приводит к получению гранул с невысокой механической прочностью. Эти недостатки могут быть устранены в композиционных сорбентах. Исследование сорбционного поведения таких ионообменников при поглощения меди и других тяжелых металлов известны [11, 12]. В приведенных работах основой их являлись гидратированный диоксид циркония и диоксид марганца, нанесенные на частицы активных углей. Однако данные по их эффективному применению в очистке сточных вод отсутствуют. Очень слабо освещается в литературе также вопрос использования в качестве основы композиционных сорбентов ионообменных смол.

Целью настоящей работы являлось исследование сорбции меди из нейтральных и щелочных аммиакосодержащих растворов и промывных вод композиционным сорбентом: сильнокислотный катионит – гидроксид железа.

Получение композиционного сорбента и исследование сорбции проводили в динамических условиях в колонках из стекла сечением $0,785 \text{ см}^2$ с предварительной загрузкой 1 г катионита Dowex Marathon C (Италия) в Na^+ форме (аналог катионита КУ–2×8). Высота слоя загрузки составляла 2,8 см. Крупность зерен ионита находилась в пределах $585 \pm 50 \text{ мкм}$.

Композиционный сорбент получали по следующей методике: через колонку с загруженной ионообменной смолой пропускали 150 мл 0,2 М раствора FeCl_3 со скоростью 1 мл/см²·мин, затем для удаления остатков соли железа сорбент промывали 100 мл дистиллированной воды. Далее ионит обрабатывался в динамических условиях 3 % раствором гидроксида аммония. Остатки щелочи удалялись дистиллированной водой до $\text{pH} = 8$. Композиционный сорбент после приготовления представлял собой гранулы темно-коричневого цвета. Массовая доля железа составляла в нем 12–13%. Фильтрацию рабочих растворов проводили со скоростью 2 мл/см²·мин. до достижения исходной концентрации меди в фильтрате. Фильтрат отбирался в мерные колбы фракциями по 100–500 мл. В качестве исходных для сорбции служили растворы CuSO_4 с различными значениями pH , а также промывные воды участка аммиачного травления предприятия ООО “Юниборд”. Величина pH устанавливалась путем добавления в раствор гидроксида аммония и контролировалась с помощью pH -метра “ pH

121” с точностью $\pm 0,02$ ед. Содержание меди в растворах определяли объемным иодометрическим титрованием [13], а при относительно низких концентрациях находили фотокolorиметрически с использованием диэтилдитиокарбамата натрия согласно [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В водноаммиачных растворах медь образует ряд устойчивых амино- и гидроксокомплексов. Расчеты ионных равновесий в этой системе на основе констант нестойкости комплексов показывают, что до $\text{pH} = 5-6$ (в зависимости от содержания свободного аммиака) медь преимущественно находится в растворе в форме CuSO_4 или ионов Cu^{2+} . При более высоких значениях pH начинают преобладать амино-комплексы. В диапазоне pH от 9,0 до 11,5 около 50–90 % меди находится уже в форме тетрааммиакатов вида $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$. В сильнощелочной области образуются отрицательно заряженные гидроксокомплексы меди. Все это в конечном итоге определяет поведение металла при его поглощении ионитами.

На рис. 1 приведены выходные кривые сорбции меди композиционным сорбентом, а также для сравнения катионитом Dowex Marathon C из 0,01 н. растворов $\text{CuSO}_4\text{--NH}_4\text{OH}$, отличающихся различными значениями pH . Их S-образный вид характеризует протекание сорбционного процесса в кинетической области.

Обращает на себя внимание, что, если погло-

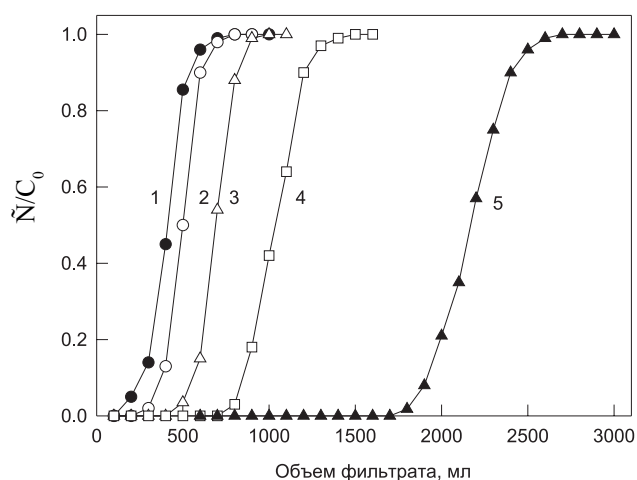


Рис. 1. Выходные кривые сорбции меди из 0,01 н раствора CuSO_4 катионитом Dowex Marathon C $\text{pH} = 5.1$ (1); комбинированным сорбентом: $\text{pH} = 5.1$ (2); $\text{pH} = 11.2$ (3); $\text{pH} = 10.7$ (4); $\text{pH} = 10.2$ (5)

Таблица 3

Влияние pH на динамическую и полную обменную емкость катионита Dowex Marathon C, криогранулированного гидроксида железа и композиционного сорбента при сорбции меди из 0,01 н. раствора CuSO_4

pH раствора	ДОЕ, мг Cu^{2+} /г			ПДОЕ, мг Cu^{2+} /г		
	катионит Dowex Marathon C	гидроксид железа	композиционный сорбент	катионит Dowex Marathon C	гидроксид железа	композиционный сорбент
5,1	5,8	63,2	66,8	123,0	130,1	135,8
10,2	90,5	123,5	284,5	152,0	134,3	356,0
10,7	66,3	83,7	209,2	122,1	168,9	297,5
11,2	50,4	67,2	133,2	99,7	120,8	213,1

щение меди в слабокислой среде (pH = 5,1) композиционным сорбентом и катионитом практически одинаково, то при pH = 10,2 первый из них имеет значительное преимущество в сорбции. В более щелочной области наблюдается снижение сорбируемости меди обоими типами сорбционных материалов. Найденные величины полной (ПДОЕ) и динамической (ДОЕ) обменной емкости сорбентов при различных значениях pH сведены в таблицу 3. Из нее видно, что при pH = 10,2 ПДОЕ и ДОЕ композиционного сорбента в 2,5–3,0 превышают аналогичные величины для Dowex Marathon C в контрольных опытах. По результатам химических анализов в фильтрах не было обнаружено увеличения фонового содержания железа. Снижение емкости по меди в более щелочной области может быть объяснено как изменениями в ионном состоянии металла, так и в характере его сорбционного взаимодействия с ионитами.

Для сравнительной оценки в таблице 3 приведены также результаты исследований по сорбции меди в аналогичных условиях на гранулированном замораживанием геля гидроксида железа, приготовленном по методике, приведенной в работе [10]. Особо следует отметить, что ПДОЕ и ДОЕ гидроксида железа по меди несколько превосходят соответствующие величины для взятой ионообменной смолы, но значительно уступают композиционному сорбенту. Полученные результаты требуют своего объяснения. Известно, что гидроксид железа, как амфотерный неорганический ионит, отличается сложным механизмом сорбции. По результатам потенциометрического титрования его гранулированной замораживанием геля формы [14] полная обменная емкость $\text{FeOON} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по катионам Na^+ составила 1,52 мг-экв/г, а анионам Cl^- – 2,45 мг-

экв/г. При этом при сорбции, как катионов, так и анионов установлена его бифункциональность. Однако результаты сорбции им тяжелых металлов в ряде случаев существенно превосходят эти величины [8]. Ранее нами [14] для объяснения сорбции металлов, склонных к образованию прочных гидроксо-комплексов в растворе, был предложен механизм координационной сополимеризации. В этом случае сорбируемый ион металла включается в состав гидроксида железа за счет образования на первом этапе поверхностного реакционного комплекса с гидроксильными группами ионита. При этом возможность образовывать такие комплексы будет больше у металлов, отличающихся более высоким сродством к ОН-группе. Этот факт подтверждают установленные ряды селективности сорбируемых металлов, коррелирующие со значениями констант устойчивости их гидроксо-комплексов [14]. Возникающие на начальном этапе слабые координационные связи сорбируемого иона металла с атомами полимерной структуры гидроксида железа за счет процесса оксоляции переходят в валентные с образованием либо основных солей, либо феррита металла. Предложенный механизм сорбции будет, вероятно, более выражен в щелочной среде, а также в области значений pH возможного образования гидроксида соответствующего металла. Ранее по результатам исследования сорбции меди из фторсодержащих растворов криогранулированным гидроксидом железа в работе [14] рентгенофазовым анализом было установлено, например, образование в фазе сорбента гидроксофторида (CuOHF).

Значительное увеличение сорбируемости меди композиционным сорбентом: катионит – гидроксид железа в сравнении с криогранулированным

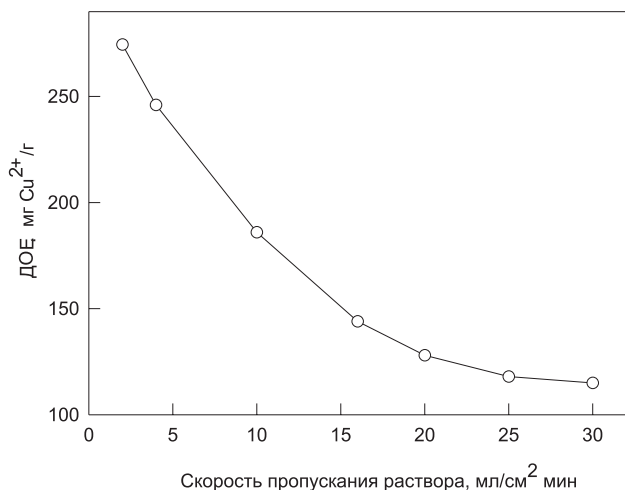


Рис. 2. Зависимость емкости до проскока от скорости пропускания 0,01 н. раствора сульфата меди

гидроксидом можно объяснить увеличением активной поверхности первого. Формирование фазы гидроксида железа при приготовлении сорбента происходит в объеме пор ионообменной смолы за счет взаимодействия сорбированных ионов Fe³⁺ с гидроксид-ионами. Известно, что удельная поверхность пор ионообменных смол может достигать 150-280 м²/г [15], что в несколько раз превышает аналогичную величину для гранулированного гидроксида железа, гель которого при замораживании подвергается значительному уплотнению, что приводит к снижению его пористости. Образовавшаяся в порах смолы сорбционно активная фаза гидроксида железа исключает из процесса наиболее узкие поры ионита, способствуя переводу процесса преимущественно в кинетическую стадию. Это подтверждают экспериментальные данные по сорбции меди в зависимости от скорости пропускания раствора. На рис. 2 приведено изменение емкости до проскока при увеличении объемной скорости пропускания раствора до 30 мл/см²·мин, что соответствует увеличению линейной скорости без учета загрузки с 1,5 до 23 м/час. Из рисунка видно, что с увеличением в указанных пределах скоростей фильтрации, ДОЕ уменьшается всего в 2,5 раза, составляя довольно значительную величину 114,8 мг Cu²⁺/г сорбента.

В работе была исследована также регенерация композиционного сорбента. Десорбция меди проводилась 5-10% растворами H₂SO₄. При этом одновременно происходило растворение гидроксида железа, составляющего активную часть ком-

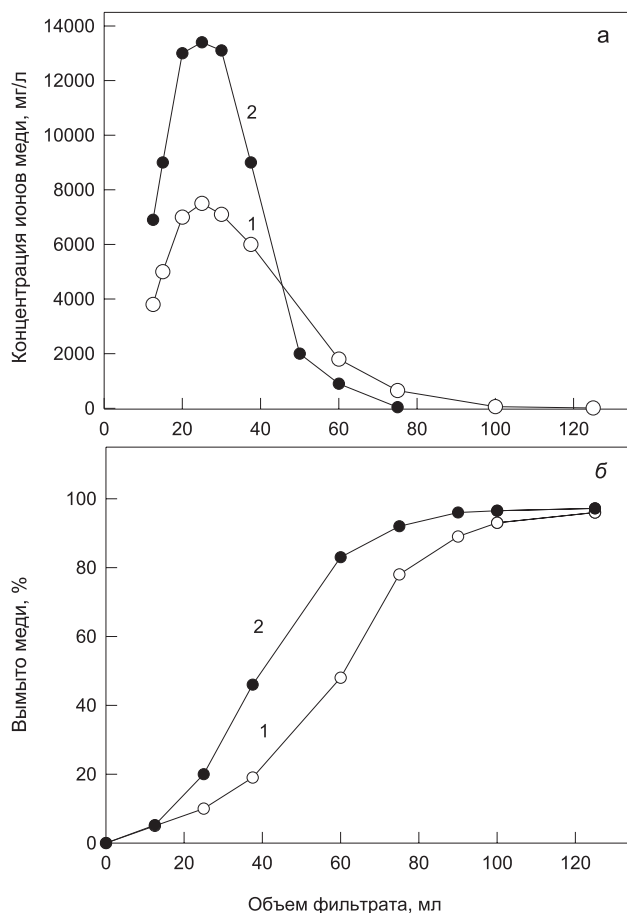


Рис. 3. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кривые десорбции меди раствором серной кислоты: 5 % H₂SO₄ (1); 10 % H₂SO₄ (2)

позиции, и вымывание его из катионита. Скорость фильтрации десорбирующих растворов поддерживалась постоянной и составляла 2 мл/см²·мин. Концентрация меди в элюатах в зависимости от объема регенерируемой смолы при использовании 10% H₂SO₄ достигала 13-25 г/л. Полнота десорбции составляла 96-98%. На рис. 3а, б приведены дифференциальные и интегральные кривые десорбции меди растворами серной кислоты, показывающие эффективность этого процесса.

При проведении сорбции меди из реальных сточных вод за счет наличия в них щелочных и щелочноземельных металлов, а также других примесей емкость используемой смолы, как правило, снижается. В этой связи для оценки избирательности разработанного в работе композиционного сорбента была исследована сорбция им меди из промывных вод модуля аммиачного травления печатных плат ООО «Юниборд». Стоки имели

следующий состав, мг/л: Cu^{2+} – 110; Cl^- – 2400; NH_4^+ – 1620; SO_4^{2-} – 76; Ca^{2+} , Mg^{2+} – 30; pH = 9,5. Емкость до проскока сорбента при скорости фильтрации 2 мл/см²·мин составила 288,5 мг/г, а полная обменная емкость – 391,8 мг/г. При регенерации смолы 10% серной кислотой было десорбировано 96,8% меди. Как следует из этих результатов, которые практически не отличаются от данных по сорбции меди из модельного 0,01 н. раствора CuSO_4 , исследуемый композиционный сорбент на фоне высокой концентрации иона аммония, а также присутствия кальциево-магниевого солей отличается чрезвычайной селективностью к меди.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных технологических схем сорбционной очистки от меди различных медьсодержащих сточных вод, pH которых находится в диапазоне 5,0-11,0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадман А.Л., Гудзовский Г.А., Дубейковская Л.С. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Л.: Химия. 1988. 512 с.
2. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. Л.: Химия. 1983. 392 с.
3. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия. 1971. 632 с.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир. 1979. 678 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 390 с.
6. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев. Наукова думка. 1974. 985 с.
7. Скороходов В.И., Аникин Ю.В., Радионов Б.К., Ашихин В.В., Акулич Л.Ф. // Цветные металлы. 2000. (11-12), 71.
8. Пахолков В.С., Марков В.Ф. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1976. № 6. С. 19.
9. Золотавин В.Л., Вольхин В.В., Резвушкин В.В. // Коллоидный журнал. 1969. Т. 22. № 3. С. 305.
10. Марков В.Ф., Пахолков В.С. // Журн. прикладной химии. 1977. № 2. С. 281.
11. Бекренев А.В., Пяртман А.К. // Журн. неорганической химии. 1995. № 6. С. 938.
12. Бекренев А.В., Пяртман А.К. // Журн. неорганической химии. 1995. № 6. С. 943.
13. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия. 1966. 790 с.
14. Пахолков В.С., Марков В.Ф. // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1976. № 5. С. 36.
15. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М., Пахолков В.С. // Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1975. 352 с.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ II. СУЛЬФАТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

© 2006 И.К. Маршаков, Л.Е. Волкова, Н.М. Тутукина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.09.05

Рассмотрено анодное поведение меди в щелочных растворах, содержащих сульфат-ионы от 0,01 до 0,75М. Введение сульфат-ионов облегчает анодное растворение меди как в активном, так и в пассивном состояниях. Этот эффект в активных состояниях объяснен конкурирующей адсорбцией гидроксид- и сульфат-ионов, что приводит к образованию адсорбционных комплексов, содержащих в координационном пространстве OH^- и SO_4^{4-} и поэтому обладающих повышенной способностью к растворению. В слабощелочных средах введение сульфат-ионов нарушает пассивное состояние и вызывает локальную анодно-анионную активацию, которая в последующем вызывает питтинговое разрушение электрода.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении влияния адсорбции анионов на анодное поведение металлов обычно используют водные растворы с добавками ионов галогенидов или сульфат-ионов, при этом считается, что эти анионы практически полностью десорбируют гидроксид-ионы. И только в отсутствие поверхностно-активных веществ, как полагали, происходит адсорбция гидроксид-ионов или воды [1]. Поэтому исследования по влиянию гидроксид-ионов на анодное растворение металлов проводятся только в чисто-щелочных средах [2-5]. Тем не менее, нет оснований считать, что влияние адсорбции гидроксид-ионов будет полностью подавлено присутствием ионов галогенидов или сульфат-ионов и особенно в щелочных средах. Вероятно, следует ожидать конкурентную адсорбцию всех присутствующих в растворе анионов, причем соотношение скоростей их адсорбции должно зависеть от значений электродного потенциала.

Для исследования влияния конкурентной адсорбции на анодное растворение меди были выбраны сульфатно-щелочные растворы. Сульфат-ионы весьма сильно ускоряют анодное растворение металлов. В частности, скорость растворения стали X13 в кислом растворе сульфатов больше чем в растворе хлоридов при одном и том же потенциале и одинаковой активности SO_4^{4-} и Cl^- [1]. Характер влияния сульфатов зависит от значений электродного потенциала. Например, анодное

растворение никеля в сульфатной среде с увеличением ее концентрации при потенциалах 0,15÷0,20 В тормозится, а при потенциалах 0,25÷0,35 В – ускоряется [6]. Следует ожидать что, при анодном растворении меди в сульфатно-щелочных средах, будет иметь место конкурирующая адсорбция OH^- и SO_4^{4-} -ионов, поэтому изучение закономерностей анодного поведения меди в данных условиях, бесспорно, представляет научный интерес. Методика исследований описана в [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В растворах с высоким значением pH, казалось бы, вся поверхность металлического электрода должна быть покрыта адсорбированными гидроксид-ионами, и поэтому сульфат-ионы не будут влиять на анодное растворение. Но оказалось, что даже в присутствии 0,5М NaOH сульфат-ионы заметно ускоряют анодное растворение меди, как в активном, так и в пассивном состояниях (рис.1). На первом участке активного состояния (-0,22 В) анодный ток в присутствии сульфат-ионов увеличивается с 35 до 111 мкА/см². На втором участке активного растворения (0,00 В) он возрастает с 289 до 744 мкА/см². В пассивных состояниях анодный ток тоже увеличивается: в первом случае на 23 мкА/см², а во втором – на 15 мкА/см². При переходе к растворам с меньшей концентрацией влияние сульфат-ионов становится менее

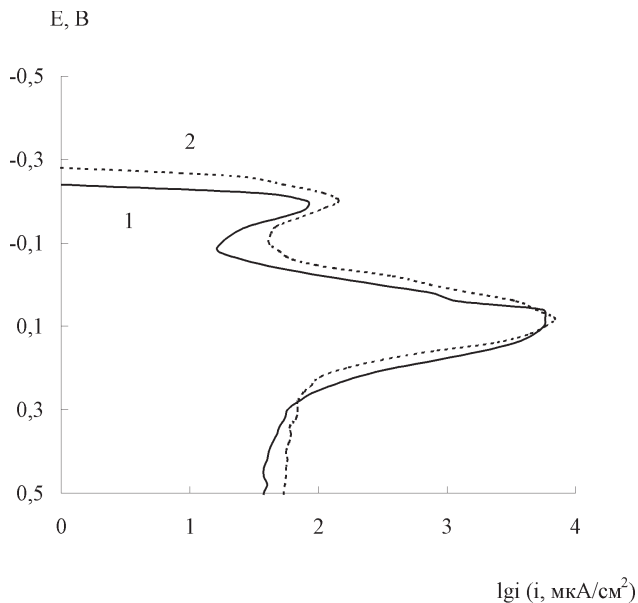


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированных 0,5М NaOH, pH 12,83, (1) и 0,5М NaOH+0,5МNa₂SO₄, pH 12,81, (2)

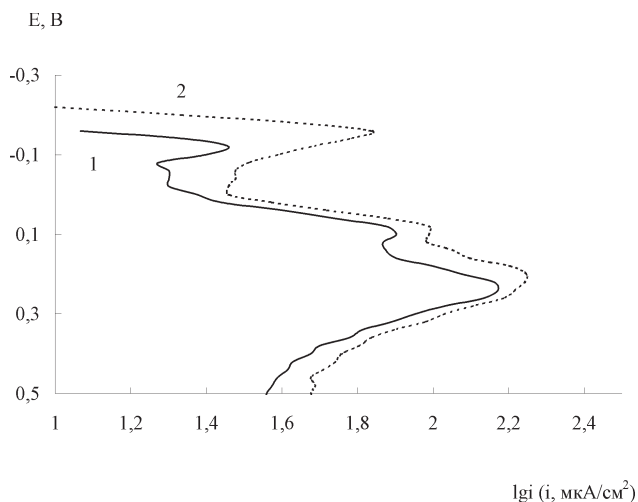


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированных 0,1М NaOH pH, 12,2 (1) и 0,1М NaOH+0,5МNa₂SO₄, pH 12,15 (2)

выраженным. Так, в 0,1М NaOH (рис.2) на первом участке активного растворения увеличение анодного тока составляет 35 мкА/см², а на втором – всего 10 мкА/см². В пассивной области различия токов не велики: 10 и 12 мкА/см². Влияние сульфат-ионов на анодное растворение меди в растворе, содержащем 0,01М NaOH (pH 11,27) также незначительно. Растворение в первой активной области в присутствии 0,5 Na₂SO₄ возрастает на 45, а во второй на 17 мкА/

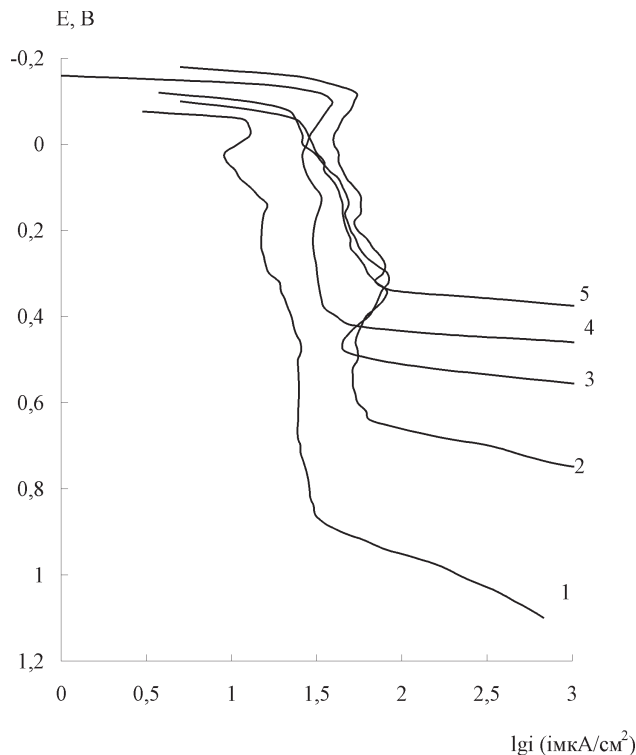


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированных 0,01М NaOH+ХМ Na₂SO₄ (pH 11,27), где Х= 0 (1); 0,05 (2); 0,25 (3); 0,5 (4); 0,75М (5)

см². В пассивном состоянии присутствие сульфат-ионов приводит к увеличению анодного тока, а, при определенных потенциалах, локальную депассивацию (активацию) с появлением на поверхности электрода питтингов. Как и следовало ожидать, потенциал активации с увеличением концентрации сульфат-ионов смещается в отрицательную сторону (рис. 3).

О характере продуктов анодного растворения меди в сульфатно-щелочных средах можно судить по результатам потенциаламперометрических исследований. На рис. 4 представлены циклические вольтамперометрические кривые для медного электрода в чисто-щелочном и сульфатно-щелочном растворах. Они практически идентичны, только анодные и катодные токи для сульфатно-щелочной среды больше, но потенциалы максимумов токов практически совпадают. Это говорит о том, что в обоих случаях образуются одни и те же нерастворимые продукты анодного процесса. Но в присутствии сульфат-ионов их больше, так как на их катодное восстановление затрачивается большее количество электричества.

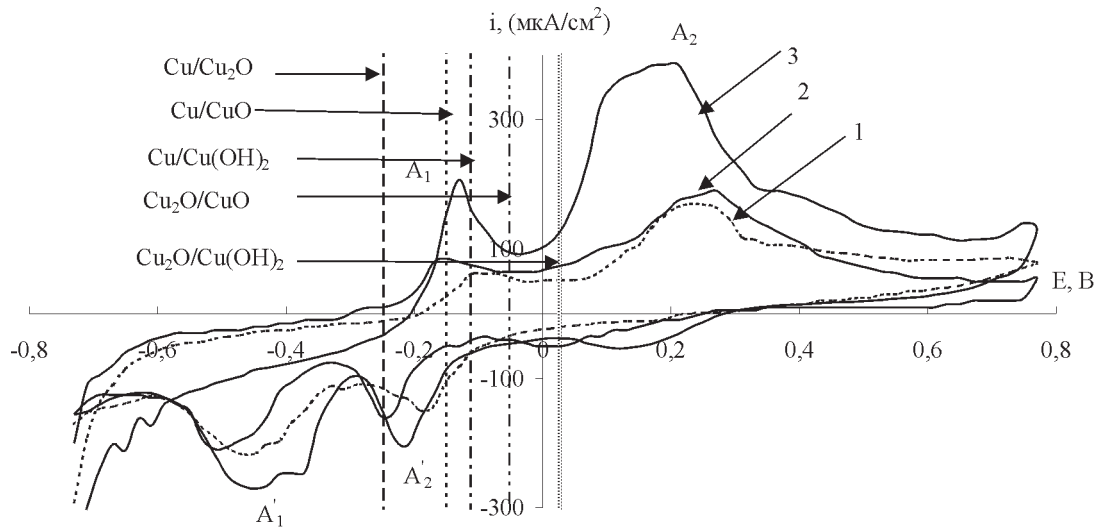


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (0,2 В/мин) стационарного (1, 2) и вращающегося (3) медного электрода в деаэрированных растворах 0,1М NaOH (1) и 0,1М NaOH+0,5М Na₂SO₄ (1, 2). Вертикальными линиями обозначены равновесные потенциалы меди рН 12,2

Вращение электрода так же, как и в чисто-щелочных растворах [7], смещает эти кривые в сторону больших токов, что указывает на диффузионный контроль анодного растворения меди. Однако зависимости анодного тока от корня квадратного из скорости вращения электрода не экстраполируется в начало координат (рис. 5). Следовательно, контроль анодного растворения меди в сульфатно-щелочных средах, как и в чисто-щелочных, является смешанным.

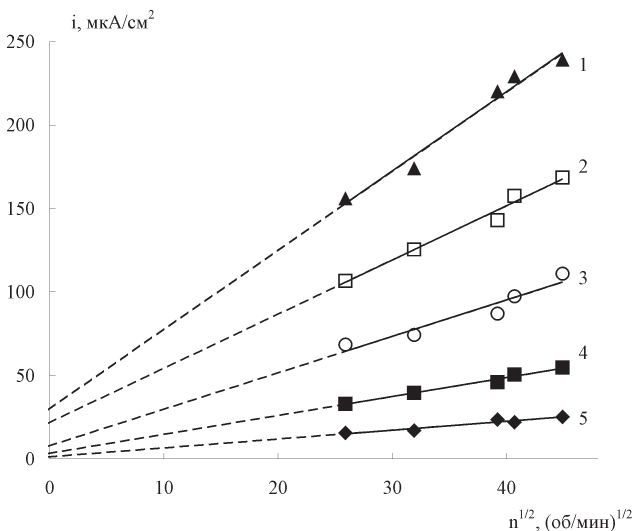


Рис. 5. Зависимость анодного тока от частоты вращения медного электрода в деаэрированном 0,1М NaOH +0,5 М Na₂SO₄ при потенциалах 0,08 (1); 0,06 (2); 0,05 (3); 0,035 (4); 0,025 (5)

При деаэрации сульфатно-щелочных растворов анодная кривая смещается в сторону больших токов (рис. 6). Это говорит о том, что кислород выступает только в качестве деполаризатора, а образующиеся при его восстановлении OH⁻ практически не изменяют активность адсорбированных гидроксид-ионов.

При обсуждении результатов эксперимента необходимо учитывать, что сульфат-ионы по сравне-

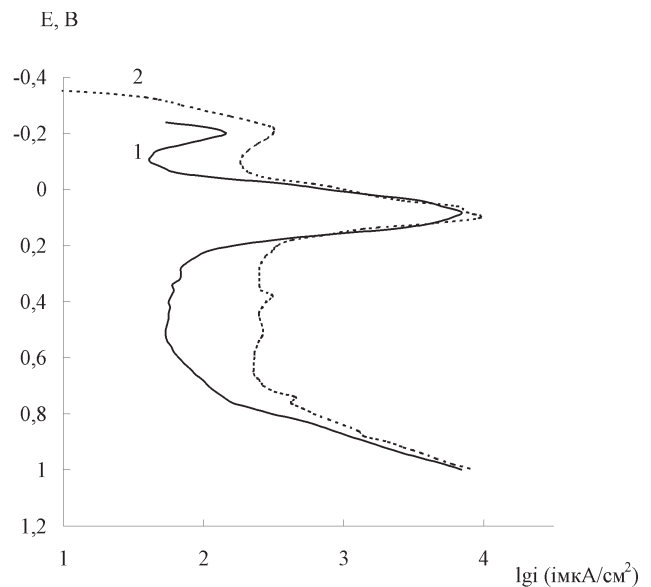


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированном (1) и деаэрированном (2) растворе 0,5М NaOH+0,5М Na₂SO₄, рН 12,15

нию с гидроксид-ионами, в большинстве случаев обладают большей адсорбционной способностью и могут либо частично вытеснять гидроксид-ионы из адсорбционных комплексов, либо полностью их разрушать. Так как анодное растворение меди в активных состояниях возрастает в присутствии сульфат-ионов, то это означает, что возникающие при этом адсорбционные комплексы должны иметь большую способность к гидратации и растворению. Можно предположить, что сульфат-ионы входят во внутреннюю координационную сферу адсорбционного комплекса, который возникает в чисто-щелочных растворах. Эти комплексы можно записать следующим образом: $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{алс}}$. Тогда первая стадия растворения меди при потенциалах первого участка активного состояния может быть представлена в виде:

$$\text{Cu} + \text{OH}^{\text{алс}} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{алс}} + e \quad (1)$$

Образовавшиеся адсорбционные комплексы с участием сульфат-ионов гидратируются, переходят в раствор и распадаются:

$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{алс}} + \text{aq} = [\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot \text{aq}]^{\text{S}} \quad (2)$$

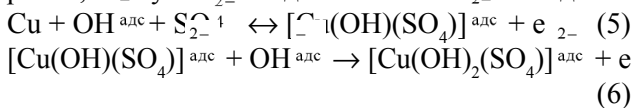
$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot \text{aq}]^{\text{S}} \leftrightarrow [\text{Cu}^+ \cdot \text{aq}]_{\text{S}} + \text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} \quad (3)$$

Затем ионы меди из приэлектродного слоя S диффундируют в объем раствора:



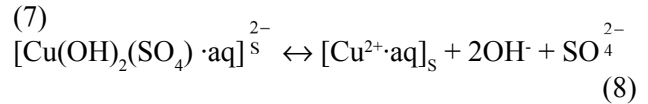
Эта стадия частично контролирует анодное растворение меди при потенциалах первого участка активного растворения, а стадия (1) составляет остальную часть контроля.

На втором участке активного растворения все вновь повторяется, только с тем отличием, что анодное растворение меди двухстадийное и образуются поверхностные комплексы, в которых степень окисления меди +2; они содержат, опять-таки, как гидроксид-, так и сульфат-ионы. Записываем эти комплексы в виде формул: $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{алс}}$ и $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]^{\text{алс}}$. Далее идут аналогичные превращения, как и на первом участке активного растворения, но с учетом стадийного окисления меди:



Контролирующей стадией, как обычно [1], является стадия (6) – отрыв второго электрона.

В последующем образовавшиеся комплексы в стадии (6) гидратируются, переходят в раствор и распадаются:

$$[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]^{\text{алс}} + \text{aq} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4) \cdot \text{aq}]^{\text{S}} \quad (7)$$


Ионы меди из приэлектродного слоя диффундируют в объем раствора:



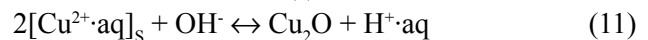
И эта стадия определяет диффузионную долю смешанного контроля анодного растворения второго участка активного растворения меди. Стадия (6) определяет кинетическую часть контроля анодного процесса.

Возможно также взаимодействие комплексов: $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{алс}}$ и $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]^{\text{алс}}$ с гидроксид-ионами, и образование соответствующих растворимых купритов и купратов.

Наряду с образованием растворимых продуктов окисления меди на поверхности электрода возникают осадки оксидов меди. Об этом свидетельствуют циклические вольтамперограммы (рис. 4). В районе максимума тока A_1 возникает Cu_2O по реакции дегидратации адсорбированного комплекса:

$$2[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{алс}} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \quad (10)$$

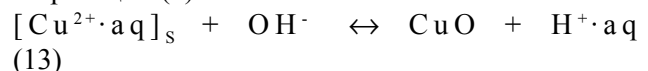
Возникает Cu_2O также в результате гидролиза собственных ионов меди:



В районе же максимума тока A_2 циклограммы (рис. 4) образуется CuO также по реакции дегидратации поверхностного комплекса меди (II):

$$[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]^{\text{алс}} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \quad (12)$$

Оксид меди (II) также появляется в результате гидролиза собственных ионов меди, появившихся по реакции (8):



При размешивании раствора или использовании вращающегося электрода диффузионный отвод собственных ионов меди из приэлектродного слоя по стадиям (4) и (9) облегчается, поэтому пересыщение приэлектродного слоя раствора, необходимое для образования Cu_2O и CuO соответственно по реакциям (11) и (13), достигается при значительно больших значениях анодного тока. Поэтому токи пассивации в первом и во втором пиках увеличиваются в 4 и 2 раза соответственно.

При дальнейшей анодной поляризации в области активного растворения из-за сдвига потенциала усиливается взаимодействие кислорода гидроксид-ионов, входящих в адсорбционные комплексы

[1,2]. Это приводит к анодной пассивации после максимумов токов A_1 и A_2 . Представим стадии, приводящие к пассивности следующим образом:

$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_{\text{адс}} \quad (15)$$

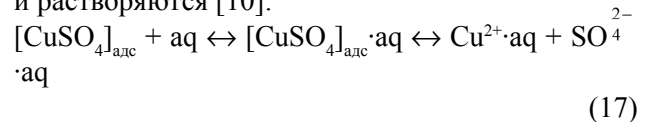
Увеличение анодных токов в присутствии сульфат-ионов, а также при облегчении диффузионного отвода продуктов окисления меди из приэлектродного слоя приводит к возрастанию количества оксидов на поверхности электрода. Об этом свидетельствуют большие катодные максимумы A^1 , A^2 на циклограмме (рис. 4).

Увеличение анодного тока в пассивных состояниях объяснить на основе имеющихся экспериментальных данных сложно, однако можно высказать некоторые соображения, исходя из общих представлений о строении пассивирующих слоев [8]. Наряду с образованием адсорбционных барьерных слоев, обуславливающих пассивацию, как уже отмечалось, возникают фазовые оксидные слои. При их утолщении появляются внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию этих слоев и образованию пор и трещин. Толщина внешнего менее сплошного фазового оксида может быть весьма большой. В некоторых случаях до десятых миллиметра. Но основная роль при торможении анодного процесса в пассивном состоянии принадлежит адсорбционному слою. С внешней стороны фазовый слой оксида подвергается химическому воздействию раствора электролита. В стационарных условиях скорость химического растворения оксида становится равной скорости анодного растворения металла. В присутствии сульфат-ионов в щелочном растворе скорость анодного окисления, как было установлено, несколько увеличивается и это должно привести к увеличению толщины фазового оксидного слоя, что с неизбежностью ведет к более сильным напряжениям и большему растрескиванию. Это и обуславливает увеличение скорости растворения металла в пассивном состоянии. Нужно также учитывать, что в присутствии сульфат-ионов изменяются условия образования фазы Cu_2O и CuO . Скорее всего, они образуются более мелкокристаллическими, а, следовательно, более растворимыми, что также увеличивает ток в пассивном состоянии. Следует заметить, что ток в пассивном состоянии с уменьшением концентрации щелочи уменьшается, а влияние сульфат-ионов становится более заметным (рис. 1, 2).

При определенных концентрациях NaOH добавка сульфат-ионов вызывает локальную депассивацию, такую же как в гидрокарбонатных и боратных растворах [9]. Так как поверхность в пассивном состоянии практически полностью закрыта слоем фазовых оксидов Cu_2O и CuO , то анодное растворение идет только на дне пор осадка или его трещин, заполненных раствором. Анодная пассивация меди при потенциалах положительнее 0,2 В, как полагалось ранее, обусловлено образованием согласно уравнению (15) труднорастворимого адсорбционного комплекса $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}$. Анодно-анионная активация меди (рис. 3) происходит при таких потенциалах, когда взаимодействие аниона SO_4^{2-} с медью становится столь сильным, что образованный пассивирующий комплекс по реакции (15) разрушается и возникает новый адсорбционный комплекс без участия гидроксид-ионов или с минимальным их присутствием:



Возникшие комплексы хорошо гидратируются и растворяются [10]:



В последующем в порах и трещинах происходит изменение состава раствора, что и обуславливает образование питтингов [11].

Увеличение концентрации сульфат-ионов в растворе приводит к возрастанию их концентрации в адсорбированном состоянии на медном электроде. Поэтому его депассивация происходит при менее положительных потенциалах (рис. 3). Наоборот, повышение щелочности раствора стабилизирует пассивирующие адсорбционные комплексы и предупреждает депассивацию. В растворах, где концентрация NaOH выше 0,01М, депассивация меди и образование на ее поверхности питтингов не наблюдается при концентрации сульфат-ионов равной или ниже 0,75М.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в щелочные растворы сульфат-ионов увеличивает скорость растворения медного электрода как в активных, так и в пассивных состояниях. Ускорение активного анодного растворения меди обусловлено образованием адсорбционных соединений типа $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}$ на первом участке активного растворения и соединений типа $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}$ в результате конкурирую-

щей адсорбции сульфат- и гидроксид-ионов. Эти соединения обладают повышенной способностью к гидратации и растворению по сравнению с адсорбционными соединениями, образующимися в чисто-щелочных растворах.

Наступлению анодной пассивности меди в сульфатно-щелочных растворах способствует образование оксидных слоев: Cu_2O и CuO , которые экранируют большую часть электрохимически активной поверхности электрода, из-за чего возрастает плотность анодного тока и увеличивается анодный потенциал, что, в свою очередь, приводит к большему взаимодействию поверхностных соединений с электродом и обуславливает наступление пассивного состояния.

При невысоких концентрациях щелочи (0,01M и ниже) и определенных анодных потенциалов адсорбция сульфат-ионов поверхностью медного электрода приводит к столь значительной концентрации адсорбированных сульфат-ионов, что в результате их взаимодействия с пассивирующими адсорбционными комплексами типа: $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}$ происходит полное или почти полное вытеснение гидроксид-ионов и образование комплексов типа $[\text{CuSO}_4]_{\text{адс}}$, которые обладают повышенной способностью к гидратации и растворимости. Электрод при этом локально депассивируется (активируется), что в последующем вызывает возникновение питтингов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов. Л. Химия. 1973. 263 с.
2. *Кабанов Б.Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. М. Наука. 1966. 222 с.
3. *Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P.* // *Electrochemical Acta*. 2001. V. 46. P. 3755-3766.
4. *Abd el Haleem S.M., Bard G. Ateya* // *Electroanal. Chem*. 1981. V. 117. P. 309-319.
5. *Gennero de Chialvo M. R., Marchiano S.L., Arvia A.J.* // *J. of Applied Electrochemistry*. 1984. V. 14. № 2. P. 165-175.
6. *Маршаков И.К., Зотова Е.Е., Протасова И.В.* // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 2. С. 117-122.
7. *Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М.* // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2005. Т. 7. № 4. С. 417-423.
8. *Томашов Н.Д., Чернов Г.П.* Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М. Металлургия. 1993. 416 с.
9. *Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К.* // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 6. С. 934-936.
10. *Rice-Jackson J.M., Horanyi G., Wieckoski A.* // *Electrochemical Acta*. 1991. V. 36. № 5-6. P. 753-757.
11. *Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К.* // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 6. С. 940-944.

О МЕХАНИЗМЕ РОСТА ПЛЕНОК ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ ПИРОЛИЗОМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

© 2006 Н.И. Пономарева

Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н.Бурденко

Поступила в редакцию 04.07.05

Исследовано влияние оксидов азота (I) и (II), а также диэтиламина на CVD-процессы пленок на кремнии при термодеструкции гексаметилдилоксана, гексаметилдисилана и триметилхлорсилана. Изучен состав пленок методами электронно-зондового рентгеновского анализа и электронной оже-спектроскопии. Исследование кинетики и свойств позволили предположить механизм осаждения пленок.

ВВЕДЕНИЕ

При химическом осаждении из газовой фазы образование твердой фазы происходит в результате реакций на поверхности подложки, поэтому актуальны как выбор исходных соединений, так и изучение влияния материала подложки на процесс синтеза пленок. Пленки оксинитрида кремния сочетают в себе лучшие свойства оксида и нитрида кремния. Преимущества ПФХО оксинитридных слоев по сравнению с плазмохимическим осаждением и термическим азотированием были бы еще значительней, если бы удалось снизить температуру проведения процесса. Эту проблему можно решить путем использования новых исходных кремнийорганических соединений (КОС), разлагающихся при низкой температуре, и модифицировании процессов осаждения таких КОС введением азотсодержащих соединений с целью одновременного облегчения распада КОС и азотирования пленок. Для разработки новых процессов целенаправленного синтеза оксинитридных слоев актуально изучение влияния специфики термораспада исходных КОС (диктуемой имеющимися в самом КОС связями) и типа вводимых азотсодержащих добавок на процесс осаждения, состав и свойства растущих пленок.

Целью настоящей работы было установление физико-химических закономерностей формирования оксинитридных слоев путем пиролиза кремнийорганических соединений (КОС) (гексаметилдилоксана (ГМДСО), гексаметилдисилана [ГМДС(N)] и триметилхлорсилана (ТМХС) в

присутствии азотсодержащих добавок: NH_3 , N_2O и диэтиламин (ДЭА). Осаждение слоев осуществляли в печи с резистивным нагревом, регулировка температуры в которой осуществлялась с точностью ± 2 °С. КОС марки «ХЧ» и добавки подавали в реактор из барботеров, имеющих температуру 25 °С, с помощью потока аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [1-5], что в зависимости от имеющихся связей в исходных кремнийсодержащих соединениях их пиролиз протекает с образованием кремния (в случае силана и его хлорпроизводных) или оксида (для тетраоксисилана), однако введение азотсодержащих соединений в газовую фазу изменяет механизм их роста. В настоящей работе показано, что формирование оксида и оксинитрида кремния из трех вышеназванных КОС происходит в результате деструкции промежуточных продуктов взаимодействия КОС с азотсодержащими добавками (комплексы, фрагменты радикального распада КОС). Закономерности формирования диэлектрических пленок из КОС, их состав и свойства определяются механизмом взаимодействия азотсодержащих добавок с КОС (донорно-акцепторным или радикальным), стадии которого, в свою очередь, зависят от превращений азотсодержащих добавок при высоких температурах.

Процессы формирования пленок из КОС без введения азотсодержащих добавок могут быть представлены следующим образом. ГМДС(N) распадается на подложке до фрагментов с силановой связью, а затем происходит их окисление. Получен-

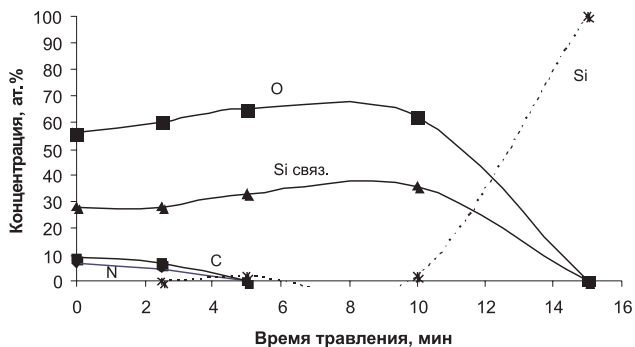


Рис. 1. Оже-профили распределения элементов по толщине пленок, осажденных при деструкции ГМДС(N) на воздухе: (расход ГМДС(N) = $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/ч, воздуха – 40 л/ч), температура – 600°С

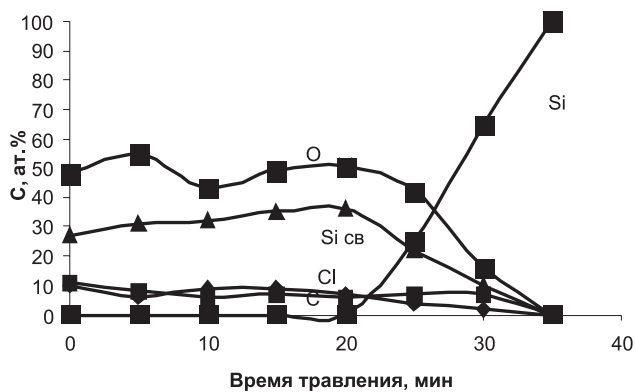
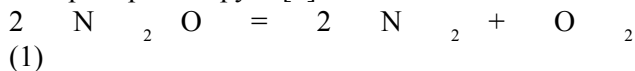


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов по толщине пленки, полученной при деструкции ТМХС (расход = 8×10^{-2} моль/ч) (расход воздуха = 30 л/ч) $t=850^\circ\text{C}$

ные при этом пленки, по данным ЭОС, содержат азот лишь во внешних слоях (рис. 1), а пленки, полученные из ТМХС и ГМДС(O) на воздухе, представляют собой диоксид кремния (рис. 2).

Наблюдаются общие закономерности влияния азотсодержащих добавок на кинетику роста пленок. Введение N_2O или смеси N_2O с NH_3 в газовую фазу при термораспаде вышеназванных КОС приводит к ускорению процесса роста пиролитических пленок на кремнии. При высоких температурах N_2O диспропорционирует [6]:



и максимально ускоряет процесс роста пленок. Так резкое повышение скорости роста слоев из ГМДС(O) в присутствии N_2O при температурах выше 600°С (рис. 3) обусловлено воздействием NO и O_2 , образующихся в результате реакций (1) и (2). Молекула NO содержит нечетное число электро-

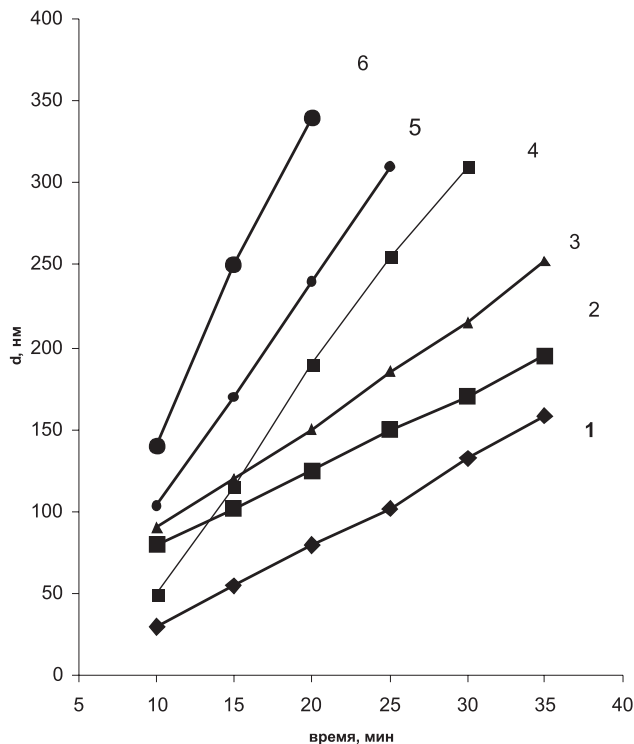
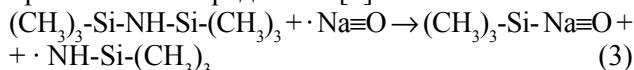
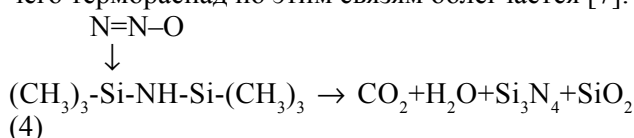


Рис. 3. Кинетика процесса роста пленок при пиролизе ГМДС(N) (расход $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/ч): 1,3 – на воздухе (40 л/ч) при 850 и 900°С соответственно; 4,6 – в N_2O (расход 1,8 моль/ч) при 850 и 900°С соответственно; 2,5 – в смеси N_2O (расход 1,8 моль/ч) с NH_3 ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/ч) при 850 и 900°С соответственно

нов и при комнатной температуре представляет собой обладающий малой активностью радикал [6], активность которого при высоких температурах существенно увеличивается. NO участвует в реакциях радикального распада КОС, генерируя при этом новые радикалы [7]:



В процессах с ГМДС(N) и ГМДС(O) при низких температурах происходит образование комплекса по донорно-акцепторному механизму и, как следствие – ослабление связей Si-N и Si-O, в результате чего термораспад по этим связям облегчается [7]:



Невысокие концентрации азота в пленках подтверждают, что распад образовавшихся комплексов и радикальное взаимодействие начинаются в газовой фазе, а затем продолжаются на подложке; они сопровождаются удалением углерода из пленок в

виде летучих соединений, в результате концентрация его падает по мере продвижения к подложке, на что указывают данные ЭОС (см. рис. 1 и 2).

Уменьшение скорости роста пленок при одновременном введении NH_3 и N_2O по сравнению с одним N_2O (рис. 3) объясняется снижением концентрации последнего (как окислителя) в результате некоторого разбавления аммиаком (восстановителем) реакционной газовой смеси, а в большей мере – образованием молекул азота по реакциям (1 и 2), которые не образуют донорно-акцепторных комплексов с КОС. Кроме того, в результате адсорбционно-десорбционного равновесия взаимодействия азота с активными центрами поверхности затрудняется контакт с последними образующих КОС с N_2O комплексов с переносом заряда. Отсутствие азота в слоях свидетельствует о предпочтительном протекании процесса окисления кремнийсодержащих радикалов по сравнению с их азотированием.

Выбор диэтиламина в качестве добавки обусловлен тем, что, во-первых, он может быть источником азота для получения оксинитридных пленок, а с другой стороны – как и все амины, является гасителем электронов, т.е. разлагаясь, он рекомбинирует

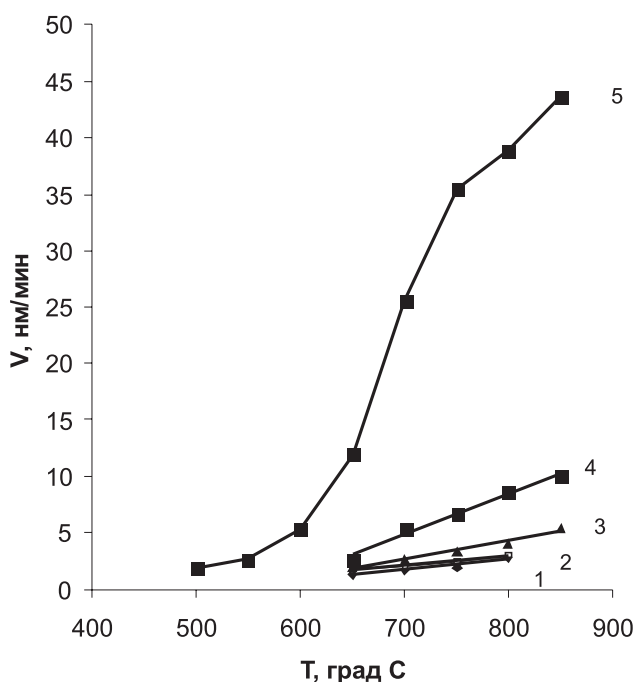
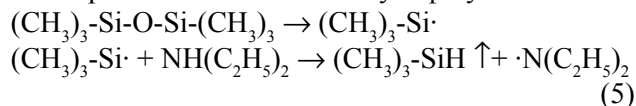


Рис. 4. Температурные зависимости скорости осаждения пленок при деструкции ГМДСО (расход $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/ч): 1 и 2 – в присутствии диэтиламина и на воздухе соответственно; 3- из смеси ($\text{Ar} + \text{N}_2\text{O} + \text{воздух}$); 4- в аргоне; 5- из смеси ($\text{Ar} + \text{N}_2\text{O}$)

с радикалами и способствует подавлению вторичных реакций разложения радикалов, ведущих к включению углерода в состав пленок. ДЭА образует с ГМДС(О) комплекс с переносом заряда, но, очевидно, при этом не происходит столь сильное ослабление связи Si-O, как это имеет место в аналогичном комплексе с N_2O , поэтому в присутствии ДЭА скорость роста пленок ниже, чем без него. Наличие в пленках азота (рис. 4) свидетельствует о протекании реакции замещения с образованием промежуточного кремнийорганического соединения со связью Si-N, а невысокие концентрации азота – что реакция начинается в газовой фазе, а продолжается затем на подложке. Введение аммиака (и ДЭА) в газовую фазу приводит к улучшению диэлектрических свойств пленок, являющимся результатом связывания данными соединениями углеродсодержащих радикалов и удаления углерода с поверхности пленки в газовую фазу:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые установлены следующие основные закономерности роста оксинитридных слоев из новых КОС при введении азотсодержащих добавок:

- взаимодействие азотсодержащих добавок с КОС приводит, вероятно, к образованию комплексов по донорно-акцепторному механизму, а затем комплексы подвергаются окислительной термодеструкции с образованием промежуточных соединений, содержащих уже необходимые для формирования результирующей пленки связи (Si-N, Si-O);
- причиной различия скорости роста пленок в зависимости от типа добавок является различная степень ослабления связи (Si-N, Si-O, Si-Cl) в образованных ими с КОС комплексах с переносом заряда;
- при высоких температурах (выше 650°C) изменяется механизм взаимодействия КОС с азотсодержащей добавкой с донорно-акцепторного на радикальный вследствие диспропорционирования оксида азота (I) и образования оксида азота (II), что является причиной существенного увеличения скорости формирования оксинитридных слоев. Введенные одновременно в газовую фазу оксид азота (I) и аммиак вступают в реакцию между собой с образованием молекул азота, которые не реагируют

с КОС. Помимо этого, молекулы азота затрудняют взаимодействие донорно-акцепторных комплексов, образующих КОС с N_2O , с поверхностью и формирование оксинитрида кремния не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Habraken F.H.P.M.* The chemical composition of LPCVD silicon oxynitride films with emphasis on the hydrogen content / F.Y.P.M. Habraken, E.J. Eners, G.A.P. Engebretink // *Insul. Films semicond. Proc. Jnt.* – Amsterdam, 1983. P. 121-125.

2. *Chu T.Z.* Films of silicon oxynitride films – silicon dioxide mixtures / T.Z. Chu, J.R., Szidon, C.H. Zie // *J. Electrochem.Soc. Solid State Science.* 1968. V. 115, № 3. P. 318-322.

3. Dry etching of the HMDC-LPCVD films / I. Kleps, G. Banoiu, A. Paunescu et al. // [Pap.] 9th Int. Colloq. Plasma Processes, June, 6-11. 1993 – Atibes-

Suan-Les-Pins, 1993. Сip. 93. P. 174-176.

4. *Davazolou D.* Silicon oxynitride thin films deposited by LPCVD from $SiCl_2H_2-NH_3-N_2O$ mixtures of variable composition / D. Davazolou, A. Illades // *Abstr. Mater. Res. Cos.Foll. Meet.* – Boston (Mass.), 1995. E.E. 5.5.

5. *Redhouane H.* Characterization of chemical vapor deposition of silicon oxynitride films from disilane and ammonia / H. Redhouane H., L. Labri, E. Scheid // *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2.* 1995. V.34, № 4A. P. L437-L439.

6. *Угай Я.А.* Неорганическая химия Я.А. Угай. М.: Высшая школа, 1989. 463 с.

7. *Эммануэль Н.М.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эммануэль, А.Л. Бучаченко. М.: Наука, 1988. 367 с.

ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ АРСЕНИДА ИНДИЯ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2006 В.В. Постников, М.Н. Левин, М.А. Дронов, О.Н. Шумская, Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 18.08.05

Обнаружен эффект существенного изменения температуры плавления $T_{пл}$ у обработанных импульсным магнитным полем образцов арсенида индия, легированного контролируемым количеством серы. Немонотонное изменение $T_{пл}$ объясняется протеканием в образцах после магнитного воздействия дефектных реакций – распадом метастабильных дефектных комплексов, присутствующих в исходных образцах.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее сообщалось о воздействии слабых импульсных магнитных полей (ИМП) на реальную структуру полупроводниковых твердых растворов Sb-As, Sb-As-Ge, а также соединений $A^{III}B^V$ на примере InAs [1-3]. Были обнаружены стимулированные ИМП-обработкой эффекты структурных перестроек, сопровождающихся немонотонным изменением температур плавления $T_{пл}$ образцов, причем эффект усиливался в зависимости от возрастания степени дефектности обрабатываемого материала. Предполагалось, что ИМП-воздействие снимает запреты на интеркомбинационные переходы валентных электронов, приводящие к ослаблению и инициирующие разрыв напряженных связей в вакансионно-дефектных комплексах, присутствующих в исходной структуре кристалла. Известно, что концентрация вакансий As в кристаллах InAs при любых условиях синтеза превышает, как правило, термодинамически равновесную, и приводит к образованию вакансионных комплексов [5]. В этой связи представляет интерес выяснение возможности воздействия ИМП на образцы InAs, содержащие в дефектных комплексах дополнительно примесные атомы. Целью настоящей работы явилось исследование влияния ИМП на температуру плавления образцов InAs, легированных контролируемым количеством серы.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез кристаллов InAs осуществлялся одно-температурным методом в кварцевых ампулах,

вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Две серии образцов были получены сплавлением поликристаллического арсенида индия с серой (с концентрацией последней $1 \cdot 10^{19}$ и $1,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³), а третья – сплавлением InAs с предварительно синтезированным сульфидом In_2S_3 . Для получения соединений использовались очищенный вакуумной сублимацией мышьяк ОСЧ-9-5, индий ОСЧ-11-5 и сера ОСЧ ВЗ. Взвешивания компонентов проводились при помощи весов ВЛР-200 с погрешностью, не превышающей $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г.

Воздействие ИМП в каждом эксперименте осуществлялось серией из 3000 симметричных треугольных импульсов с амплитудой $V_0 \sim 0.3$ Тл (для некоторых образцов V_0 составляла 0.5 Тл), длительностью $\tau \sim 10^{-5}$ с и частотой следования $f \sim 50$ Гц. Импульсы магнитного поля формировались разрядом батареи конденсаторов через соленоид с малой индуктивностью. Воздействие ИМП проводилось при комнатной температуре. Обработанные образцы в перерывах между измерениями хранились при комнатной температуре в запаянных кварцевых ампулах вместе с контрольными образцами, не подвергавшимися обработке.

Исследования воздействия ИМП на температуру плавления кристаллов InAs + S проводились методом дифференциального термического анализа (ДТА). Термограммы ДТА для процесса плавления исследуемых образцов были получены по стандартной методике на приборах типа ФРУ-64 и НТР-75.

На рис. 1 приведены типичные термограммы ДТА для образцов InAs, содержащих атомы S

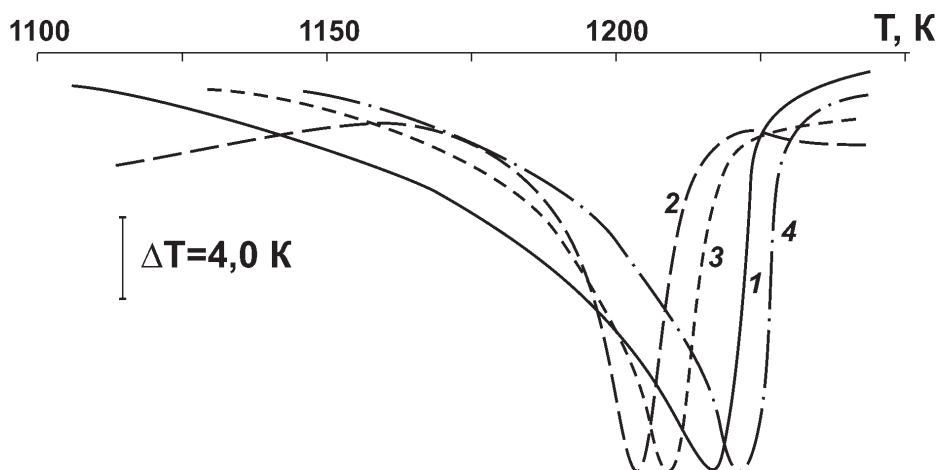


Рис. 1. Термограммы ДТА для образцов InAs, содержащих примесь серы с концентрацией $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 1 – исходный, 2, 3, 4 – через 120, 168 и 240 часов после ИМП – воздействия соответственно

концентрацией $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а на рис. 2 – температуры плавления легированных образцов InAs в зависимости от времени после ИМП- воздействия. Как видим, у серии образцов InAs, содержащих в качестве примеси сульфид индия In_2S_3 , воздействие ИМП не вызывает никаких изменений $T_{\text{пл}}$ (кривая 1 на рис. 2), в то время как ИМП – обработанные образцы с примесью серы обнаруживают немонотонную зависимость $T_{\text{пл}}$ от времени после воздействия. Для обеих серий образцов, содержащих разное количество серы, характерно наличие трех основных участков – латентного (первые сутки после воздействия), на котором эффект еще не проявляется, участка существенного изменения $T_{\text{пл}}$ с максимумом, приходящимся на 5-е сутки (120 часов после ИМП-обработки), и, наконец, участка, на котором $T_{\text{пл}}$ возвращается к своему исходному значению (~ 240 часов после воздействия).

Приведенные результаты хорошо согласуются с полученными ранее для образцов чистого соединения InAs [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для использовавшихся в настоящей работе ИМП выполняется условие $\mu_B H \ll kT$ (μ_B – магнетон Бора, H – напряженность магнитного поля, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура), то есть изменение энергии электрона в магнитном поле за счет эффекта Зеемана на несколько порядков ниже, чем кинетическая энергия теплового движения, приходящаяся на одну степень свободы электрона. Другими словами, энергетическое воздействие ИМП пренебрежимо мало и не может быть причиной наблюдавшихся эффектов.

Обнаруженные эффекты не могли быть также следствием воздействия на образцы вихревого электрического поля или элементарного джоулева разогрева индукционными токами. Напряженность индукционного электрического поля для использовавшихся в настоящей работе магнитных импульсов можно оценить следующим образом. Уравнение

$$\oint_L \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

Максвелла в нашем случае можно представить в виде:

$$E \cdot 2\pi r = \frac{B}{t} \cdot \pi r^2$$

отсюда $E = \frac{B \cdot r}{2t}$, где в качестве r возьмем размер образца (1 см). Подстановка $B=0.3$ Тл, $t=10^{-5}$ с (длительность импульса) дает $E=150$ (В/м), что явно недостаточно для «силового воздействия», которое могло бы привести к осуществлению наблюдавшихся радикальных изменений структуры кристалла.

Оценим теперь изменение температуры образца, вызванное индукционными токами, возникающими в процессе обработки. Поле с $E=150$ В/м оказывало воздействие на образец в течение $t_s = 60 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-2}$ с (т.к. длительность импульса 10^{-5} с, за 1 с следует 50 импульсов, а время экспозиции образца 60 с). Это означает, что плотность тока, определяемая по закону Ома $j = \sigma E = E/\rho$ (где удельное сопротивление InAs при комнатной температуре $\rho = 3 \cdot 10^{-3}$ Ом·м рассчитано по данным [4]), составит величину $j = 5 \cdot 10^4$ (А/м²). Тогда удельная мощность $W = j^2 \cdot \rho$, выделяемая в образце вследствие действия индукционного тока, будет равна $W = 1,5 \cdot 10^7$ (Вт/м³) = 15 Вт/см³. С учетом времени действия поля t_s , найдем плотность энергии, получаемой

образцом при ИМП-воздействии: $Q^* = Q/V = W \cdot t_3 = 0.45$ (Дж/см³). Здесь $V = 0.08$ см³ – объем образца. Отсюда количество тепла, выделяемое в образце за время действия ИМП: $Q = Q^* \cdot V = 0.04$ Дж. Далее, используя известное соотношение $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ (здесь $c = 144$ Дж/(кг·К) – удельная теплоемкость InAs [4], а $m = 4.5 \cdot 10^{-4}$ кг – масса образца), определим изменение температуры образца, вызванное действием индукционных токов: $\Delta T = 0.04 / (144 \cdot 4.5 \cdot 10^{-4}) = 0.6$ (К)!

Основным фактором чувствительности структуры кристаллов InAs к ИМП-воздействию следует считать, по-видимому, наличие в исходных образцах комплексов точечных дефектов, способных распадаться в слабых магнитных полях. Как известно, в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ доминирующими являются дефекты нестехиометрии, обусловленные вакансиями элемента пятой группы (As), и антиструктурные дефекты, формирующие между собой вакансионно-дефектные комплексы [5]. При легировании InAs серой атомы последней занимают вакансии мышьяка, частично стабилизируя напряженное состояние дефектно-вакансионных комплексов. При увеличении концентрации серы в InAs она может занимать междоузельные положения (либо образовывать отдельную фазу), создавая тем самым дополнительное метастабильное состояние кристалла [6]. Именно поэтому, по нашему мнению, эффект воздействия ИМП на кристаллы InAs с повышенным содержанием S оказывается более заметным (кривые 2 и 3 на рис. 2).

Как было показано в [7], воздействие слабого магнитного поля на дефектный кристалл может быть следствием возникновения в окрестности дефектного комплекса некоего антиферромагнитного упорядочения, то есть возникновения в спектре элементарных возбуждений такого кристалла магнитоупорядоченных ветвей. В результате инициированного ИМП протекания дефектной реакции (распада дефектных комплексов на подвижные части с более простой структурой – продукты реакции) происходит увеличение степени гомогенности легированного S соединения InAs, то есть установление равномерного пространственного распределения продуктов реакции. Однако возникшее таким образом состояние является метастабильным, поскольку объединение продуктов реакции в новые комплексы отвечает некоторому понижению внутренней энергии. Такое объединение может происходить в результате спин – орби-

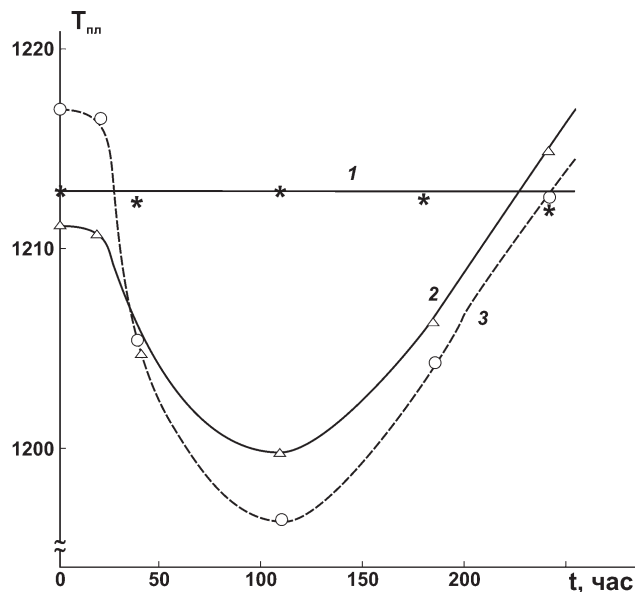


Рис. 2. Зависимости температуры плавления легированных серой образцов InAs от времени после ИМП – обработки: 1 – сера введена в виде соединения In_2S_3 , 2, 3 – концентрация свободной серы в образцах $1 \cdot 10^{19}$ и $1,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ соответственно.

тального взаимодействия, которое устанавливает химическое равновесие в системе, что, в свою очередь, приводит к возвращению температуры плавления образцов к своему исходному значению и даже к некоторому ее увеличению.

При введении в InAs сульфида In_2S_3 сера, занимающая вакансии мышьяка, оказывается более прочно связанной с матрицей и имеет поэтому существенно меньшую подвижность [6]. Такие образцы не откликаются на ИМП-воздействие (кривая 1 на рис. 2) даже при увеличении амплитуды импульсов до 0.5 Тл.

Величина латентного периода для легированных серой образцов InAs определяется скоростью инициированных ИМП диффузионных процессов, протекающих в соединении при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, воздействие ИМП на легированные свободной серой образцы InAs приводит, по нашему мнению, к протеканию в образцах дефектных реакций: стабильные в отсутствие поля дефектные комплексы распадаются на части с более простой структурой. При этом магнитное поле снимает строгий запрет на переход «комплекс – продукты

реакции». Далее продукты реакции равномерно распределяются, приводя к гомогенизации образцов, а затем образуют новые комплексы. Такие стимулированные ИМП – воздействием процессы сопровождаются немонотонным изменением температуры плавления образцов легированного InAs.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Постников В.В., Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Долгополова Э.А.* Структурные превращения в твердых растворах Sb-As при воздействии слабых импульсных магнитных полей. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. №4. С. 326-332.

2. *Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Постников В.В., Аганов Б.Л.* Влияние импульсного магнитного поля на реальную структуру твердых растворов в системе Sb-As. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 4. С. 609-612.

3. *Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Долгополова Э.А., Постников В.В.* Воздействие импульсных магнитных полей на реальную структуру кристаллов арсенида индия. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 19. С. 50-55.

4. *Стрельченко С.С., Лебедев В.В.* Соединения $A^{III}B^V$. М: Metallurgy. 1984. 144 с.

5. *Булярский С.В., Фистуль В.И.* Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. 1997. 352 с.

6. *Мильвидский М.Г., Пелевин О.В., Сахаров Б.А.* Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. М: Metallurgy. 1974. 392 с.

7. *Belyavsky V.I., Levin M.N.* Spin Effects in Defect Reactions. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 104101.

ВОЛЬТ-ЕМКОСТНОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ И РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ ДИОДНЫХ СТРУКТУР Al/AlSb/n⁺-GaAs

© 2006 Ю.Г. Садофьев, В.Г. Литвинов

Рязанская государственная радиотехническая академия

Поступила в редакцию 11.10.04

Методами вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (ТРСГУ) изучены электрофизические свойства диодных структур Al/AlSb/n⁺-GaAs. Обнаружено повышение неравномерности распределения концентрации свободных электронов с увеличением температуры во время эпитаксиального роста пленки AlSb. Изменение температуры роста пленок AlSb приводит к существенной перестройке спектра дефектов с глубокими уровнями (ГУ). Изучена кинетика захвата носителей заряда на ГУ.

ВВЕДЕНИЕ

Квантово-размерные структуры (КРС) на основе гетероперехода AlSb/InAs весьма привлекательны для приборных применений из-за большого разрыва зоны проводимости (около 1,35 эВ) [1] и высокой подвижности электронов в InAs (более 30000 см²/В·с при комнатной температуре) [1-3]. По этим причинам указанная структура интересна для реализации сверхбыстрых полупроводниковых приборов, например, таких как малошумящие полевые транзисторы [4].

КРС AlSb/InAs относится к гетероструктурам второго типа, т.е. InAs образует квантовую яму (КЯ) для электронов и барьерный слой для дырок. В КЯ InAs концентрация 2D электронов достигается на уровне 10¹²см⁻² без дополнительного легирования барьерного слоя AlSb и определяется в основном свойствами этого слоя и покровного слоя GaSb, предотвращающего окисление AlSb [1, 3]. Обычно выделяют три основных источника, поставляющих электроны в КЯ: поверхностные состояния донорного типа в GaSb, глубокие доноры в барьерных слоях AlSb и донорные состояния на границе раздела AlSb/InAs [1]. В случае, когда толщина барьерного слоя AlSb не превышает 20 нм доминирует механизм поставки электронов с поверхностных состояний в GaSb, а в случае толстых барьерных слоев источником свободных электронов в КЯ служат в основном глубокие доноры в AlSb. Донорные состояния в AlSb оказываются расположенными

выше, чем основной уровень размерного квантования в КЯ InAs, поэтому электроны “сваливаются” в наиболее выгодное энергетическое состояние, т.е. на уровне размерного квантования в КЯ. В настоящий момент отсутствуют систематизированные данные об электрических свойствах дефектов с ГУ в AlSb. Целью настоящей работы являлось изучить особенности распределения концентрации свободных носителей заряда и спектр ГУ в пленках AlSb, выращенных методом эпитаксии из молекулярных пучков (МПЭ).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые структуры были сформированы следующим образом: на подложке n⁺-GaAs(100) методом МПЭ вначале выращивался слой AlSb толщиной 2 мкм при температуре подложки 525 °С (образец №1) и 570°С (образец №2), затем на поверхность AlSb осаждался покровный слой GaSb толщиной 6 нм. Термическим испарением Al через маску с площадью отверстий 0,5 мм² на покровный слой GaSb и композиции металлов AuGe/Ni/Au на обратную сторону подложки GaAs были сформированы контакты, необходимые для проведения электрических измерений. Образцы были изучены методами ВФХ и ТРСГУ [5, 6].

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВФХ измерялись в темноте при комнатной температуре и частоте тестового сигнала 1 МГц

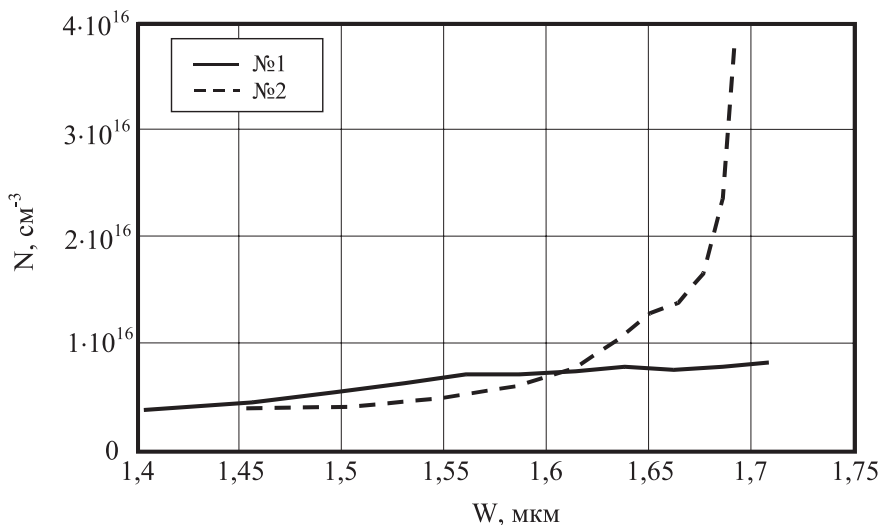


Рис. 1. Зависимость концентрации свободных электронов в AlSb от расстояния от границы раздела металл-полупроводник

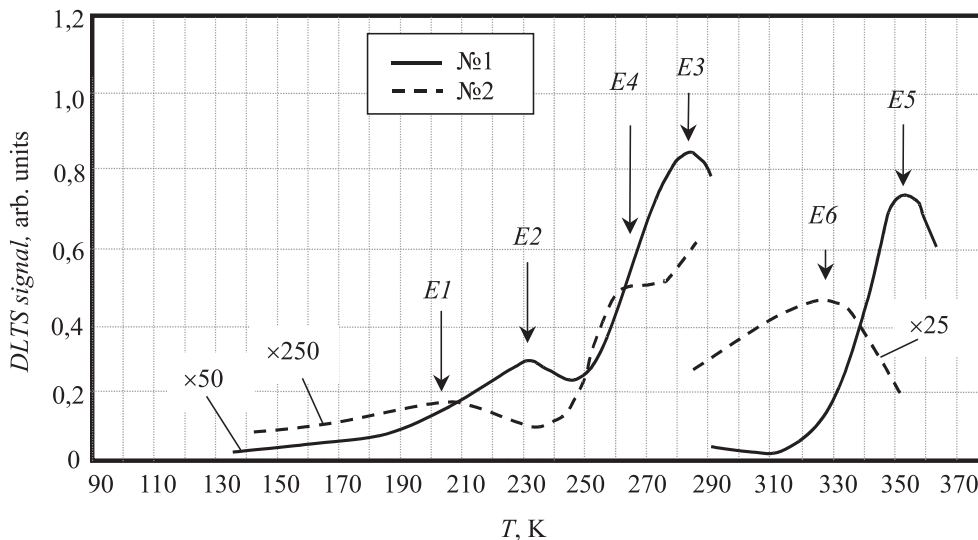


Рис. 2. ТРСГУ-спектры диодных структур Al/AlSb, измеренные при постоянной времени релаксации $\tau = 910$

с использованием измерителя иммитанса E7-12. Уменьшение емкости структуры при приложении отрицательного потенциала к алюминиевому электроду указывает на электронный тип проводимости AlSb. По измеренным C-V зависимостям в приближении обедненного слоя [7]:

$$N(d) = C^3 / [q\epsilon\epsilon_0(dC/dV)], \quad d = S\epsilon\epsilon_0/C, \quad (1)$$

где q – заряд электрона, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϵ_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость, d – ширина слоя объемного заряда, S – площадь наименьшего контакта, был получен профиль распределения концентрации свободных электронов

N в пленке AlSb (рис. 1).

Для получения информации о глубоких уровнях мы использовали метод ТРСГУ. Результаты исследования ВФХ использовались для выбора режимов измерений спектров ТРСГУ.

На рис. 2 показаны ТРСГУ-спектры образцов №1 и №2, соответственно, измеренные при амплитуде импульса заполнения 0В, амплитуде импульса опустошения – 2В. В таблице 1 представлены параметры обнаруженных глубоких уровней в AlSb. Условия заполнения поддерживались таким образом, что спектрометр находился в режиме регистрации ловушек электронов.

Скорость эмиссии электронов с глубоких уров-

Таблица 1

Параметры обнаруженных методом РСГУ глубоких уровней. E_t – энергия активации, N_t – концентрация, $N_t \cdot d$ – слоевая концентрация

№ образца	ГУ	E_t , эВ	N_t , см^{-3}	$N_t \cdot d$, см^{-2}
1	E2	$0,355 \pm 0,020$	$8,1 \cdot 10^{14}$	$1,61 \cdot 10^{11}$
	E3	$0,423 \pm 0,050$	$2,1 \cdot 10^{15}$	$4,18 \cdot 10^{11}$
	E5	$0,643 \pm 0,040$	$8,95 \cdot 10^{16}$	$1,79 \cdot 10^{13}$
2	E1	$0,241 \pm 0,020$	$1,06 \cdot 10^{14}$	$7,08 \cdot 10^9$
	E4	$0,610 \pm 0,050$	$8,31 \cdot 10^{14}$	$5,54 \cdot 10^{10}$
	E6	$0,727 \pm 0,050$	$2,24 \cdot 10^{15}$	$4,48 \cdot 10^{11}$

ней определяется из уравнения детального равновесия [5]:

$$e_n = N_c \sigma_{\infty} v \cdot \exp(\alpha/k_B) \exp(-E_t/k_B T), \quad (2)$$

где e_n – скорость эмиссии, N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, σ_{∞} – постоянная, независящая от температуры, v – средняя тепловая скорость, α – температурный коэффициент, учитывающий температурную зависимость глубины ловушки по энергии, k_B – постоянная Больцмана. Экспериментально определяемая по прямым Аррениуса энергия активации E_t содержит две составляющих: глубину ловушки, равную энергетическому зазору между глубоким уровнем и краем разрешенной зоны, и энергетический барьер для захвата электронов на ловушку. Для более точного определения параметров ГУ мы исследовали температурную зависимость сечения захвата.

Кинетика захвата носителей заряда ловушкой может быть представлена как [5, 6]:

$$S(t_p) = S_{\infty} [1 - \exp(-c_n t_p)], \quad (3)$$

где $S(t_p)$ – высота РСГУ-пика, S_{∞} – высота РСГУ-пика, соответствующая режиму насыщения, т.е. заполнению электронами всех ловушек, t_p – длительность импульса заполнения, $c_n = \sigma v n$ – скорость захвата, σ – сечение захвата, n – концентрация свободных электронов.

Исследование зависимости $\ln[1 - S(t_p)/S_{\infty}]$ от t_p при постоянной температуре максимума РСГУ-пика, т.е. при фиксированной постоянной времени настройки дискриминатора РСГУ-спектрометра, позволяет определить сечение захвата при указанной температуре. Получив набор значений сечения захвата при различных температурах можно судить

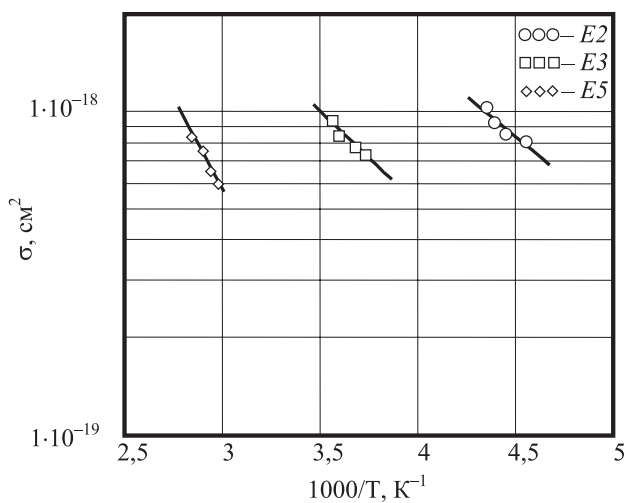


Рис. 3. Температурная зависимость сечения захвата для ГУ E2, E3 и E5 в образце №1

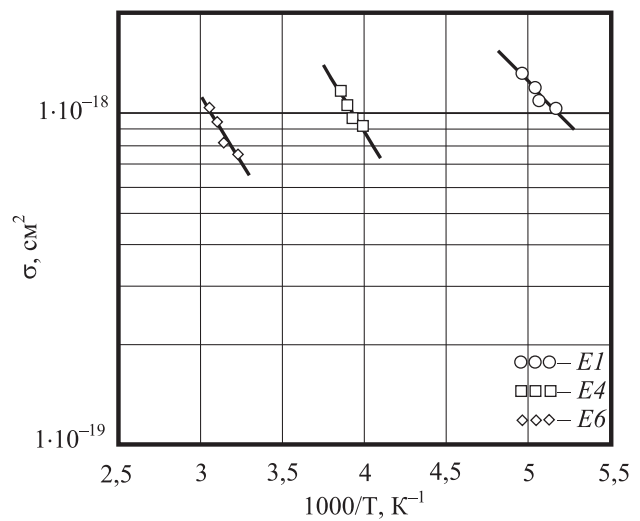


Рис. 4. Температурная зависимость сечения захвата для ГУ E1, E4 и E6 в образце №2

Результаты исследования кинетики захвата носителей заряда на ГУ

№ образца	ГУ	E_{σ} , эВ	σ_{∞} , см ²	Диапазон температур, К
1	E2	0,099±0,020	1,5·10 ⁻¹⁶	220 – 230
	E3	0,113±0,030	9,9·10 ⁻¹⁷	268 – 281
	E5	0,224±0,050	1,4·10 ⁻¹⁵	336 – 352
2	E1	0,102±0,020	4,7·10 ⁻¹⁶	194 – 202
	E4	0,156±0,030	1,2·10 ⁻¹⁵	251 – 260
	E6	0,247±0,050	6,4·10 ⁻¹⁵	310 – 328

о характере температурной зависимости сечения захвата. На рис. 3 и 4 показаны зависимости сечения захвата от обратной температуры для образцов №№1 и 2 соответственно. Зависимости получены в диапазоне изменения постоянной времени настройки дискриминатора РСГУ-спектрометра 910 – 2730 мкс. Из рис. 3 и 4 видно, что $\sigma(T)$ можно аппроксимировать следующим выражением [5, 6]:

$$\sigma(t_p) = \sigma_{\infty} \exp(-E_{\sigma}/k_B T), \quad (4)$$

где E_{σ} – высота барьера для захвата электронов на ловушку.

В таблице 2 представлены результаты аппроксимации зависимости $\sigma(T)$ выражением (4) для различных ГУ в заданном диапазоне температур.

Как видно из рис. 2 и таблицы 1, изменение температуры во время роста слоя AlSb приводит к существенной перестройке спектра дефектов с глубокими уровнями. Наибольшую концентрацию имеют ГУ E5 в образце №1 ($8,95 \cdot 10^{16}$ см⁻³) и E6 в образце №2 ($2,24 \cdot 10^{15}$ см⁻³). Понижение температуры роста способствует возникновению большего числа дефектов, т.е. увеличению концентрации глубоких центров. Литературные данные о природе ГУ весьма скудны. В частности, в работе [4] авторы обнаружили электронную ловушку с энергией активации 0,26 эВ ($\sigma = 2,9 \cdot 10^{-15}$ см²) в AlSb в отличие от ловушек с энергией активации 0,46 и 0,48 эВ в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}Sb$ с $x = 0,4$ и $0,5$, соответственно. Подобная зависимость предполагает уменьшение энергии активации для эмиссии электронов с ростом содержания алюминия. Мы обнаружили ГУ E1 с близким значением энергии активации.

Соотношение концентраций глубоких и мел-

ких доноров N_i/N в двух изученных образцах существенно различается. В приповерхностном слое AlSb толщиной 1,6 мкм средняя концентрация свободных электронов равна $6 \cdot 10^{15}$ см⁻³ в образце №1 и $5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ в образце №2, в то время как суммарная концентрация ГУ составила, соответственно $9,2 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и $3,2 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Это может быть обусловлено повышением коэффициента прилипания неконтролируемых примесей из остаточной атмосферы вакуумной камеры при понижении температуры эпитаксиального роста. Кроме того, снижение темпа реиспарения избыточного количества сурьмы с поверхности слоя может приводить к формированию дефектов типа вакансий алюминия или антиструктурных дефектов (антисайтов) Sb_{Al} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе получены данные об особенностях распределения концентрации свободных электронов и параметрах дефектов с глубокими уровнями в тонких слоях AlSb, выращенных при различных температурах роста методом МПЭ. Детальное изучение кинетики захвата электронов на ловушки позволило определить высоту энергетического барьера для захвата и уточнить данные о величинах истинного значения энергии активации ГУ, равного энергетическому зазору между глубоким уровнем и краем зоны проводимости.

Радикальная перестройка спектра глубоких уровней при изменении только лишь температуры роста слоев AlSb требует проведения детальных исследований природы обнаруженных ГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valakh M.Ya., Strelchuk V.V., Kolomys O.F. et al.* // SQO. 2003. V. 6. P. 287-293.
2. *Ideshita S., Furukawa A., Mochizuki Y., Mizuta M.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. P. 2549-2551.
3. *Furukawa A.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 3150-3152.
4. *Nakagawa A., Pekarik J.J., Kroemer H., English J.H.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1551-1553.
5. *Lang D.V.* // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 3023-3032.
6. *Денисов А.А., Лактюшкин В.Н., Садофьев Ю.Г.* // Обзоры по электронной технике. 1985. Сер. 7. Вып. 15(1141). 52 с.
7. *Брунков П.Н., Суворова А.А., Берт А.Р. и др.* // Физика и техника полупроводников. 1998. № 10. С. 1229-1234.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР Ga₂Se₃-GaAs

© 2006 М.П. Сумец

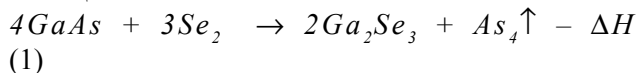
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 11.10.04

Опираясь на экспериментальные данные по обработке арсенида галлия в селене с мышьяком, с целью пассивации поверхности GaAs, сделана попытка анализа термодинамики происходящих при этом процессов. Предложено объяснение замедляющей роли мышьяка в реакции гетеровалентного замещения имеющей место при обработке поверхности GaAs в селене с мышьяком.

В работе [1] установлено, что присутствие мышьяка в паровой фазе при обработке поверхностей GaAs в парах селена, оказывает преобладающее воздействие на концентрацию центров локализации заряда в приповерхностной области GaAs. Однако причина этого, а также уменьшения скорости роста слоя Ga₂Se₃ на поверхности GaAs по сравнению с обработками в одном селене, до сих пор не установлена.

Известно [2], что в основе метода гетеровалентного замещения, используемого при получении слоев Ga₂Se₃ на поверхности GaAs, лежит реакция замещения:



где ΔH – энтальпия реакции. Выделяющийся в процессе реакции мышьяк, по-видимому, диффундирует к поверхности GaAs и десорбируется. Рассмотрим закон сохранения энергии в нашем случае.

$$TdS = dE + pdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (2)$$

Здесь dE – изменение внутренней энергии системы, pdV – работа, совершаемая системой, связанная с изменением объема, μ_i и dN_i – химический потенциал и изменение числа молей i -го вещества вследствие химических реакций. Поскольку по определению энтальпии имеем $dH = dE + pdV + Vdp$, то $dE + pdV = dH - Vdp$. Тогда уравнение (2) можно записать:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$$

Рассматривая процесс при постоянном давлении, приходим к выражению:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (3)$$

из которого получается следующее уравнение энтропийного баланса:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dH}{dt} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dN_i}{dt} \quad (4)$$

Первое слагаемое в (4) отвечает переносу энтропии через границу системы, а второе – производству энтропии внутри самой системы. Про-

изводство энтропии $\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dN_i}{dt}$ в системе

характеризует необратимость протекающих в ней процессов. Чем больше интенсивность необратимых процессов, тем больше величина σ . Если химическая реакция сопровождается выделением тепла ($dH < 0$), то для выполнения условия, налагаемого на энтропию в необратимом термодинамическом процессе ($dS \geq 0$) необходимо, чтобы

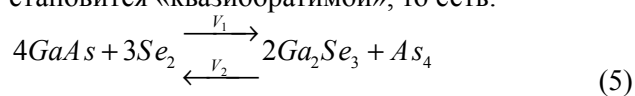
выполнялось условие: $\left| \frac{1}{T} \frac{dH}{dt} \right| < \sigma$. Учитывая, что

состояние термодинамического равновесия, в котором находится система, должно быть устойчивым, повышение температуры за счет выделившегося в результате химической реакции тепла должно сопровождаться такими изменениями в системе, которые бы уменьшали управляющий параметр (то есть температуру). Это может быть обеспечено следующим механизмом. Повышение температуры вызывает обращение направления реакции гетеровалентного замещения, что приводит к образованию вновь GaAs с выделением свободного селена. Вследствие этого система начинает поглощать

тепло, что уменьшает первоначальное повышение температуры.

Учитывая, что в нашем случае в результате реакции замещения выделившийся мышьяк десорбируется, можно заключить, что полное обращение реакции не представляется возможным. Это приводит к тому, что прямой ход реакции преобладает над обратным ходом, и выделившийся галлий в результате прямой реакции либо остается в виде примеси внедрения, либо образует дефекты типа «галлий на месте мышьяка» при обратном ходе реакции в условиях недостатка мышьяка.

В случае совместной обработки поверхности GaAs в парах селена с мышьяком, выделяющийся мышьяк у поверхности арсенида галлия не десорбируется, обеспечивая тем самым возможность протекания обратной реакции наряду с прямой. Кроме того, учитывая, что в [1] процесс обработки поверхности GaAs в парах селена с мышьяком проводилась при постоянном давлении вышеуказанных паров, можно предположить, что ход реакции будет полностью определяться только процессами на поверхности арсенида галлия. Учитывая вышесказанное, можно утверждать, что реакция становится «квазиобратимой», то есть:



где V_1 и V_2 – скорости прямой и обратной реакции соответственно (для обратимой реакции $V_1 \sim V_2$, а для необратимой $V_1 \gg V_2$). Поскольку скорость образования слоя Ga_2Se_3 на поверхности GaAs равна $V = V_1 - V_2$, то в случае «квазиобратимой» реакции V должно быть мало, что хорошо согласуется с экспериментом [1]. Кроме того, одновременное суще-

ствование двух направлений протекания реакции приводит к тому, что формирование слоя Ga_2Se_3 не сопровождается образованием галлиевых комплексов и дефектов типа «галлий на месте мышьяка» под этим слоем. Действительно, в [1] отмечается исчезновение в энергетическом спектре центра с энергией $E \sim 0.65$ эВ ниже дна зоны проводимости GaAs. Многие авторы связывают существование этого центра с дефектом типа «галлий на месте мышьяка». На наш взгляд, необходимо провести более детальный расчет производства энтропии с целью оптимизации процесса пассивации поверхности GaAs. Оптимизация должна идти в рамках минимизации производства энтропии, имеющем место при обработке арсенида галлия в селене.

Таким образом, присутствие мышьяка в камере реакционного объема приводит к увеличению скорости обратной реакции, описываемой уравнением (5). Это обеспечивает, во-первых, снижение скорости роста слоя Ga_2Se_3 , а во-вторых, снижение концентрации комплексов галлия и дефектов типа «галлий на месте мышьяка» в приповерхностной области GaAs.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *N.N. Bezryadin, A.P. Domashevskaya, G.I. Kotov, R.V. Kuz'menko, M.P. Sumets, I.N. Arsent'ev.* Electron states in the surface region of gallium arsenide treated in selenium and arsenic vapor // *Semiconductors*. 1999. V. 33. P. 665.
2. *Б.М. Булах, П.П. Горбик, В.Н. Колющенко, Г.А. Федорус, М.К. Шейнкман* Гетероструктуры твердофазного замещения на основе монокристаллов соединений $A^{IV}B^{VI}$ // *ФТП*. 1981. Т. 15. № 2. С. 357-360.

КОРРОЗИЯ СТАЛИ 3 В ПАРЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ АЭРАЦИИ ПРИ ОДИНАКОВОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ПОЛУЭЛЕМЕНТОВ

© 2006 С.М. Ухловцев, И.И. Реформатская, Н.Н. Глазов

НИФХИ им. Л.Я. Карпова

Поступила в редакцию 11.10.04

Исследованы пары дифференциальной аэрации, возникающие при контакте стали 3 с грунтами, увлажненными до 6/9% и 15/18% раствором 0,3М NaCl, работающих в активно-активном и пассивно-пассивном режимах. Показано, что в обоих случаях преобладающим видом коррозии является локальная. Причем глубина и скорость развития локальных повреждений максимальна для полуэлементов пассивно-пассивной пары.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты по определению влияния дифференциальной аэрации грунта на коррозионно-электрохимическое поведение стали 3 проводили в специально разработанной электрохимической ячейке [1], имеющей два пространства размером 8x20x10 см, соединенных ионообменной мембраной. Дифференциальную аэрацию моделировали, изменяя содержание электролита в модельном грунте. Исследования проводили в грунтах влажностью 6/9% и 15/18%. В ячейке одновременно располагали протяженный образец длиной 40 см и составную модель, представляющую собой 12 образцов, соединенных стальными проводниками (по 6 образцов в каждом из пространств ячейки). На протяжении всего эксперимента контролировали потенциалы и токи, протекающие между отдельными образцами составной модели. По окончании экспозиции, которая длилась около 90 суток, измеряли рН приповерхностного слоя грунта и при помощи оптического микроскопа НЕОРНОТ-32 исследовали характер, состояние поверхности и глубину коррозионных повреждений.

В системе грунтов влажностью 6/9% потенциал Е металла протяженного электрода и составной модели зависит от места расположения точки его измерения. В грунтах обеих влажностей некоторая стабилизация Е достигается на 18-20 сутки с последующим сдвигом в положительную сторону на 30-40 мВ (рис. 1а).

Наиболее существенный разброс значений Е наблюдается в первые дни экспозиции. Это наи-

более характерно для металла, расположенного на расстоянии 2,5 см от мембраны, и для грунта меньшей влажности. Вероятно, это связано с наличием воздушно-окисной пленки на поверхности металла, которая в дальнейшем заменяется на характерную для раствора грунтового электролита. Металл, расположенный в более влажном грунте, приобретает анодные свойства – его потенциал становится отрицательнее Е металла, расположенного в менее влажном грунте. С учетом области потенциалов, в которой устанавливается Е металла обоих полуэлементов пары дифференциальной аэрации при контакте с грунтом влажности 6/9%, саму ПДА можно отнести к пассивно-пассивному типу. Однако на каждом полуэлементе возникают собственные очаги локальной коррозии, Е которых отличен от Е полуэлемента. Таким образом, каждый полуэлемент интегрально пассивно-пассивной ПДА растворяется не равномерно с низкой скоростью, а с развитием на пассивной поверхности острых очагов локальной коррозии.

Стабилизация Е образцов составной модели наступает на 40-45 сутки экспозиции (рис. 1б). Однако и в этом случае не наблюдается строгой зависимости Е электродов от расстояния до мембраны. Аномальные свойства проявляет образец, расположенный на максимальном (17,5 см) расстоянии от мембраны в грунте влажности 9%. Его Е возрастает на 18-20 сутки экспозиции до значения -410 мВ, а сам электрод выступает в роли локального анода по отношению ко всем остальным образцам составной модели. Как и на протяженной модели, здесь

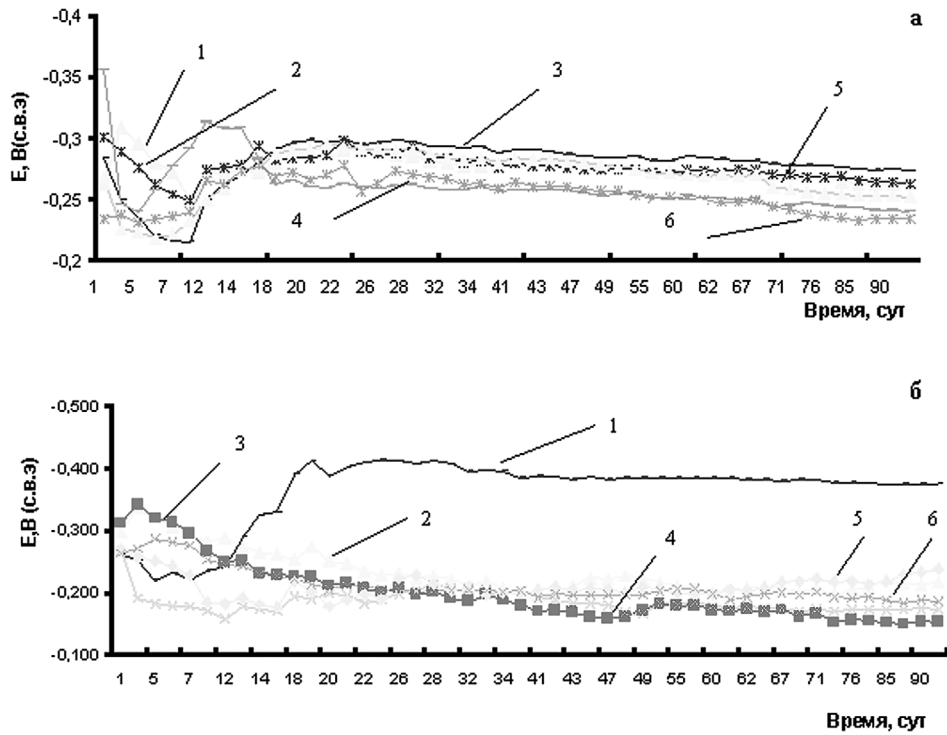


Рис. 1. Зависимость потенциалов протяженного электрода (а) и составной модели (б) от времени экспозиции в грунте, увлажненном 0,3М NaCl до 6% и 9%. Расстояние от мембраны (см): 1,6 – 17,5; 2,5 – 10; 3,4 – 2,5. Влажность: 1-3 – 9%; 4-6 – 6%.

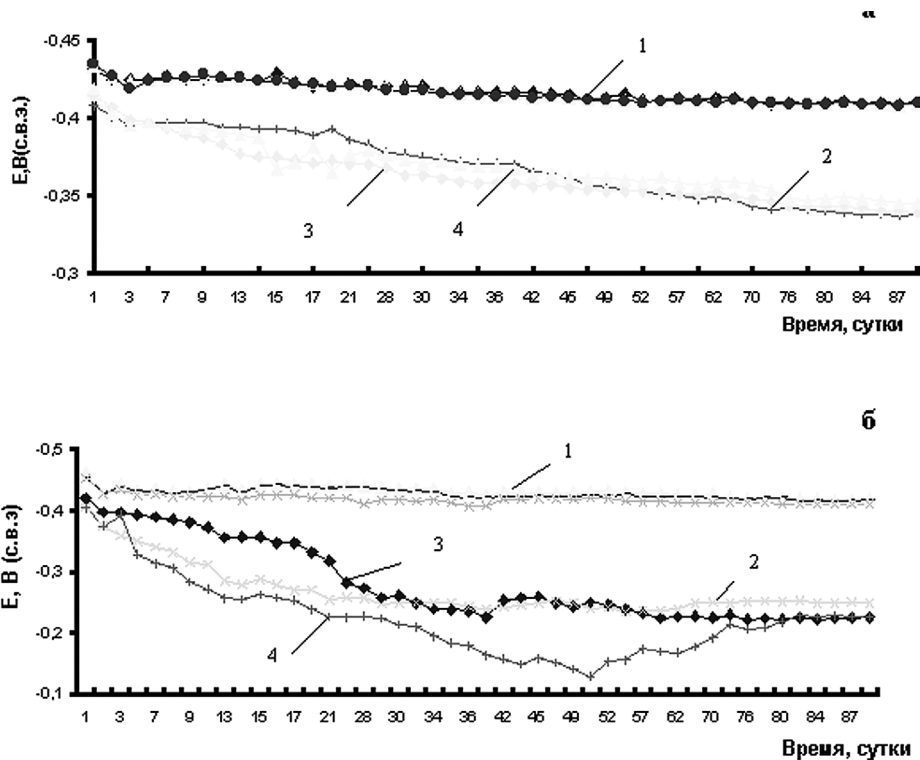


Рис. 2. Зависимость потенциалов протяженного электрода (а) и составной модели (б) от времени экспозиции в грунте, увлажненном 0,3М NaCl до 15% и 18%. Расстояние от мембраны (см): 1 – 0-20; 2 – 2,5; 3 – 10; 4 – 17,5. Влажность: 1 – 18%; 2-4 – 15%.

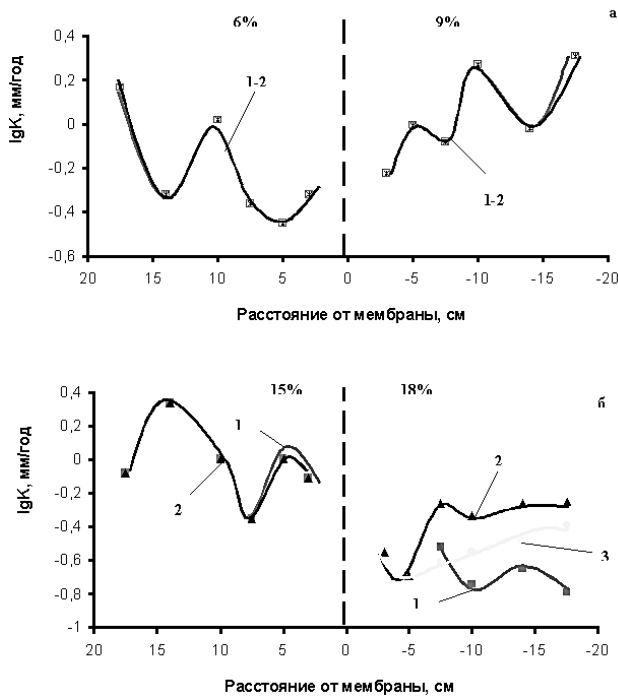


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии образцов составной модели от их расстояния от границы раздела грунтов: а – 6/9%; б – 15-18%. 1 – $K_{лок}$; 2 – $K_{сум}$; 3 – $K_{равн}$

также возникает собственная гальваническая пара, образование которой не определяется влажностью грунта и расстоянием до границы раздела грунтов. Такое поведение металла, вероятно, объясняется тем, что на потенциалы образцов, расположенных в грунтах влажности 6% и 9%, существенное влияние оказывают локальные незначительные изменения внешних условий, среди которых можно выделить pH приповерхностного слоя грунта и его влагонасыщение. Так же это может быть обусловлено гетерогенностью металла.

Если первая пара дифференциальной аэрации (влажности 6/9%) является пассивно-пассивной, то вторая исследованная пара (влажностью 15/18%) – может быть квалифицирована как активно-активная. Здесь, в отличие от первой пары, четко прослеживаются закономерности её работы.

В грунте, увлажненном до 18%, E протяженного электрода практически не зависит от места расположения точки контроля потенциала (рис. 2а). Его стабилизация наступает на 45-50 суток экспозиции, а сам потенциал составляет – 410 мВ. Для E металла в пространстве ячейки с менее влажным грунтом, на протяжении первых 75 суток экспозиции смещается в положительном направлении, а затем стабилизируется на уровне – 345 мВ.

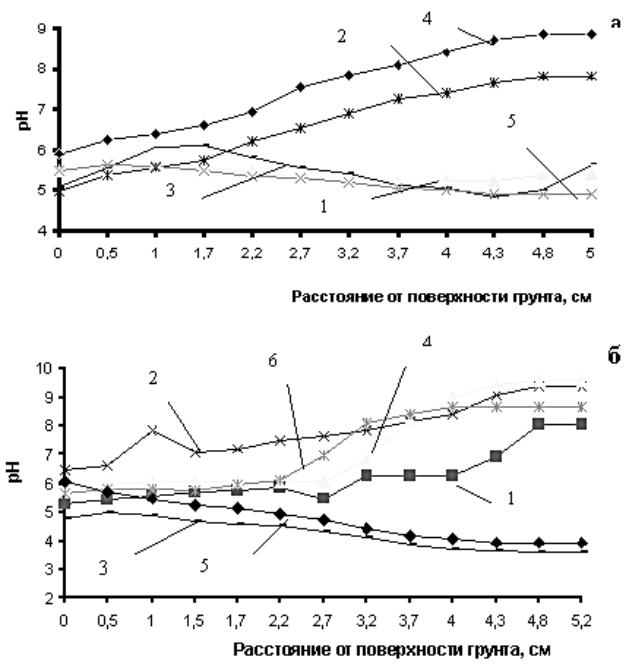


Рис. 4. Зависимость pH грунта от расстояния от поверхности электрода: а – составная модель; б – протяженный электрод. Расстояние от мембраны (см): а) 1- 15-20; 2 – 10; 3,4 – 0-10; 5 – 10-20; б) 1- 15-20; 2 – 5-10; 3 – 0-5; 4 – 0-10; 5 – 15; 6 – 17,5. Влажность грунтов: 1-3 – 6%; 4-6 – 9%.

Для составной модели (рис. 2б) наблюдается подобная тенденция. Однако в грунтах влажностью 18% E составной модели устанавливается в течение первой недели испытаний и затем практически не изменяется (-410 мВ). В пространстве ячейки с грунтом влажностью 15% так же практически отсутствует зависимость E от расстояния до границы раздела грунтов (ГРГ). Исключение составляет электрод, расположенный на максимальном расстоянии (17,5 см). По истечении срока испытаний его потенциал составляет –240 мВ. Полученные результаты позволяют предполагать, что в паре дифференциальной аэрации 6/9% будут наблюдаться только локальные повреждения поверхности металла, тогда как в паре 15/18% на металле, расположенном в грунте большей влажности, будет протекать как равномерная, так и локальная коррозия.

На рис. 3а приведены зависимости скорости коррозии, измеренной глубинометрическим методом, от расстояния от ГРГ. Как видно, в грунтах обеих степеней влажности наблюдается только локальная коррозия. При влажности 9% она максимальна для образца составной модели, расположенного на

расстоянии 17,5 см от ГРГ. В этом грунте преимущественным видом является язвенная коррозия. Скорость коррозии стали в грунте влажностью 6% так же максимальна на расстоянии 17,5 см от мембраны. Основным видом локальной коррозии в данном случае является питтинговая. В целом, скорость коррозии металла в пространстве ячейки с грунтом влажностью 9% выше, но более острая локализация коррозионного процесса характерна для грунта влажности 6%.

Аналогичная зависимость получена и для пары дифференциальной азрации 15/18% (рис. 3б). Как и ожидалось, металл в пространстве ячейки с грунтом влажности 18% подвергнулся локальной коррозии, протекающей на фоне равномерного растворения. Это наиболее характерно для образцов, расположенных на расстоянии 5–20 см от ГРГ. В пространстве с грунтом влажностью 15% единственным видом коррозии является локальная, скорость которой максимальна на расстоянии ~ 14 см от ГРГ. Это не связано с расстоянием от мембраны, а вызвано образованием собственной гальванической пары в грунте рассматриваемой влажности. Здесь, как и в предыдущей паре, более острая локализация и более высокая скорость коррозии характерна для грунта с меньшей влажностью.

Как и ожидалось, в соответствии с литературными данными [1,2] в обоих пространствах ячейки скорость коррозии определенная глубинметрическим методом оказывается существенно больше, чем гравиметрическим.

На рис. 4а представлена зависимость pH приповерхностного слоя грунта у образцов составной модели пассивно-пассивной пары (6/9%). В более влажном грунте pH подкисляется по сравнению с исходным значением. Исключение составляет электрод составной модели, расположенный на расстоянии ~ 10 см от ГРГ. Вблизи его поверхности наблюдается подщелачивание грунта, которое связано с образованием катодного участка большой площади вблизи локального анода. В противоположном пространстве ячейки наиболее сильное подщелачивание грунта характерно у поверхности образцов, расположенных на расстоянии до 8 см от ГРГ. При дальнейшем удалении от нее pH приповерхностного слоя резко смещается в кислую область, что также связано с образованием функционирующей собственной гальванической пары.

Аналогичная картина наблюдается и для протяженной модели (рис. 4б). В каждом из пространств

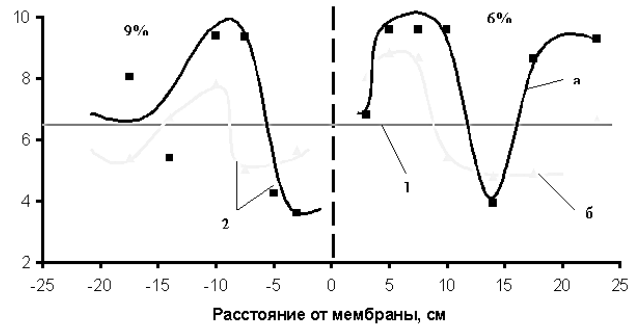


Рис. 5. Зависимость pH приповерхностного слоя грунта у образцов протяженной (а) и составной моделей (б) от расстояния до границы раздела грунта: 1 – первые сутки; 2 – 90-ые сутки испытаний. Влажность грунтов: 6/9%.

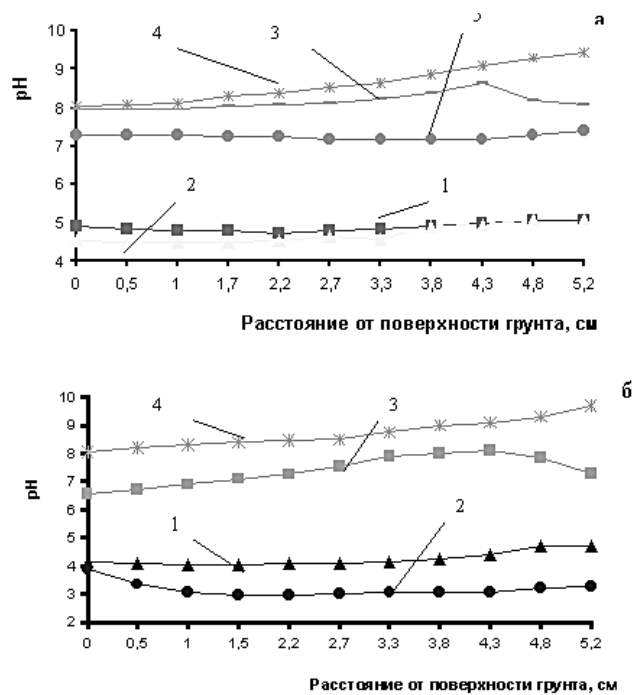


Рис. 6. Зависимость pH грунта от расстояния от поверхности электрода: а – составная модель; б – протяженный электрод. Расстояние от мембраны (см): а) 1 – 23; 2 – 0-20; 3 – 2,5; 4 – 5-20; 5 – 23; б) 1,4 – 5-20; 2,3 – 2,5. Влажность грунтов: 1,2 – 18%; 3-5 – 15%.

ячейки с функционирующей пассивно-пассивной парой существует нескольких точек, где происходит изменение pH приповерхностного слоя грунта в противоположном направлении (с кислого на щелочной для грунта влажностью 9%, и с щелочного на кислый для грунта влажностью 6%). При осмотре поверхности протяженного образца в этих точках наблюдались коррозионные язвы. На рис. 5 представлены соответствующие зависимости

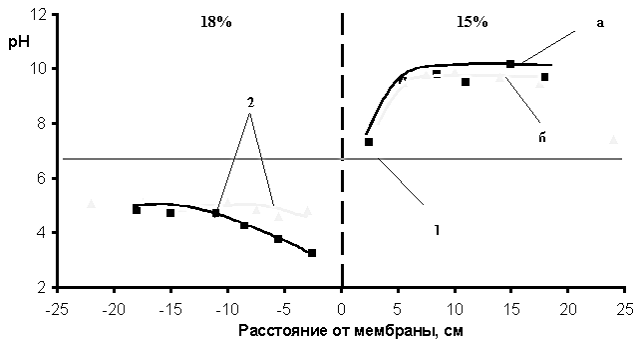


Рис. 7. Зависимость pH приповерхностного слоя грунта у образцов протяженной (а) и составной моделей (б) от расстояния до границы раздела грунта: 1 – первые сутки; 2– 90-ые сутки испытаний. Влажность грунтов: 15/18%.

изменения pH грунта от расстояния до ГРГ.

Ожидаемая зависимость pH приповерхностного слоя грунта у металла активно-активной пары от расстояния до ГРГ выражена более четко. Как

видно (рис. 6), pH приповерхностного слоя грунта у металла, расположенного в пространстве ячейки, заполненном грунтом влажностью 18%, подкисляется по сравнению с исходным значением, причем наиболее сильно вблизи ГРГ. В противоположном пространстве ячейки (с грунтом влажностью 15%), напротив, происходит подщелачивание приповерхностного слоя грунта, также наиболее сильно вблизи ГРГ. Соответствующие зависимости представлены на рис. 7

По полученным значениям pH приповерхностного слоя грунта и потенциалов, реализующихся на электродах, можно судить об особенностях работы активно-активной пары дифференциальной аэрации.

Как было упомянуто ранее, в ходе эксперимента контролировали токи, протекающие между образцами составной модели для пар обоих исследуемых типов. Как видно на рис. 8, в пассивно-пассивной паре ток между образцом №1, располагающийся в пространстве с грунтом влажностью 9% и

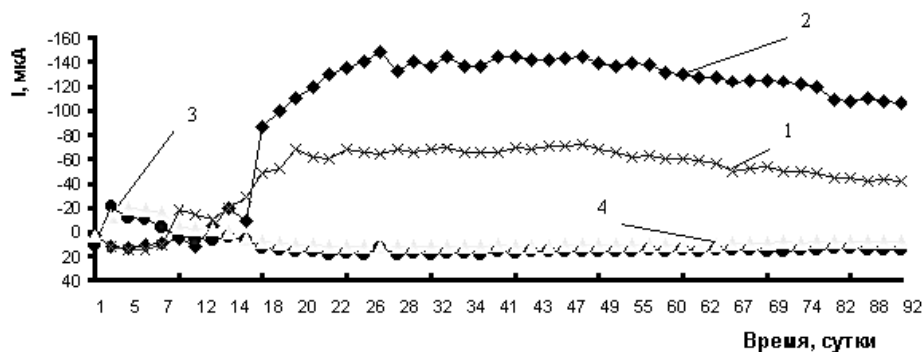


Рис. 8. Зависимость силы тока от времени экспозиции одного из электродов составной модели относительно всех электродов при их замыкании. 1 – ток между замкнутыми группами электродов, расположенными в контактирующих пространствах ячейки с грунтом влажностью 6/9%. Расстояние до ГРГ (см): 2 – 17,5; 3 – 0-15; 4 – 0-20. Влажность грунтов: 2,3 – 9%; 4 – 6%.

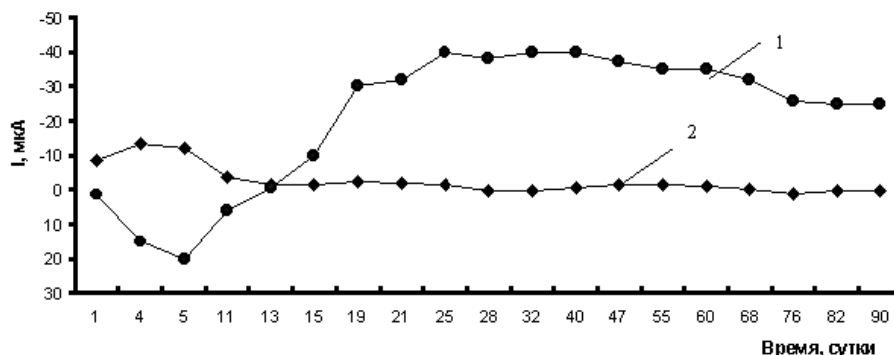


Рис. 9. Зависимость силы тока от времени экспозиции электродов составной модели, расположенных в противоположных пространствах ячейки на одинаковом расстоянии от границы раздела грунтов. Влажность грунтов 6/9%. Расстояние до ГРГ (см): 1 – 17,5; 2 – 0-15.

удаленном на максимальное расстояние от ГРГ, и остальными образцами составной модели отрицателен и на несколько порядков величин выше, чем ток, протекающих при замыкании любых 2-х из всех остальных образцов. Стабилизация токов на образцах, расположенных в грунте меньшей влажности, наступает на 20 суток экспозиции, а в грунте большей влажности через 18 суток после начала испытаний резко возрастает и далее остается практически неизменным. Таким образом, рассматриваемый образец №1 становится локальным анодом, растворяющимся с высокой скоростью. Все остальные образцы составной модели являются катодами пассивно-пассивной пары, а скорость их растворения оказывается заметно ниже.

На рис. 9 представлена зависимость силы тока от времени для электродов составной модели, находящихся на одинаковом расстоянии от ГРГ. Образование локальной гальванической пары с

одним ярко выраженным анодным участком подтверждается аномально высоким током.

В активно-активной паре наблюдается существенно более четкое разграничение по растворимости анодного и катодного полуэлементов. Суммарный ток между электродами, расположенными в противоположных пространствах ячейки с грунтами разной влажности существенно больше, чем ток, протекающий между любыми двумя образцами (рис.10).

Величина тока зависит от расстояния от ГРГ приводимых в контакт образцов. Величина токов между парами образцов, наиболее приближенных к ГРГ, выше, чем токов, протекающих между более отдаленными парами. Это свидетельствует о больших скоростях коррозии на парах, образцов находящихся ближе всего к мембране (рис.11). Сделанное заключение подтверждается при микроскопическом осмотре поверхности исследуемых

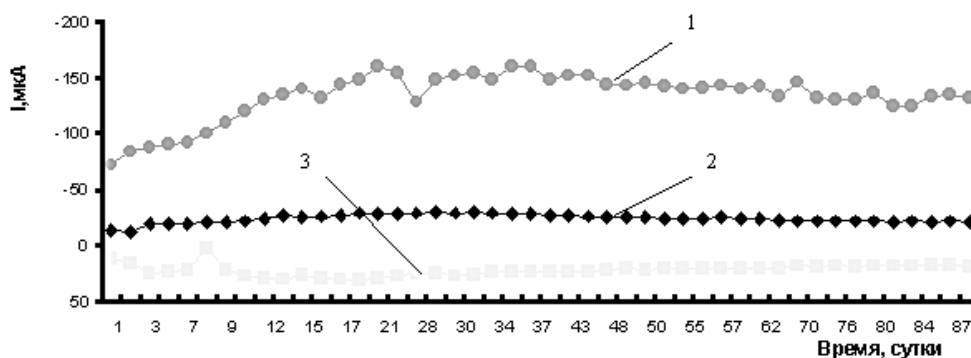


Рис. 10. Зависимость силы тока от времени экспозиции одного из электродов составной модели относительно всех электродов при их замыкании. 1 – ток между замкнутыми группами электродов, расположенными в контактирующих пространствах ячейки с грунтом влажностью 15/18%. Расстояние до ГРГ (см): 2 – 0-20; 3 – 0-20. Влажность грунтов: 2 – 18%; 3 – 15%.

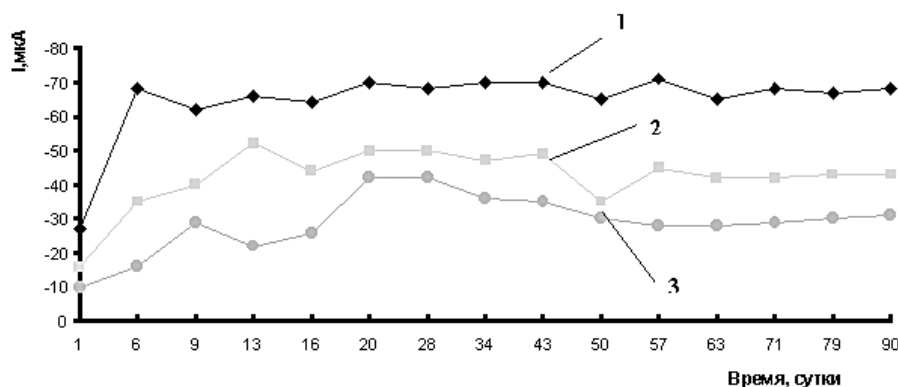


Рис. 11. Зависимость силы тока от времени экспозиции электродов составной модели, расположенных в противоположных пространствах ячейки на одинаковом расстоянии от границы раздела грунтов. Влажность грунтов: 15/18%. Расстояние между парами образцов (см): 1 – 0-5; 2 – 5-10; 3 – 10-20.

электродов.

При выяснении причин различного вида и интенсивности коррозии металла, расположенного на различном удалении от ГРГ, были проанализированы области потенциалов, в которые попадает E металла в электролите с рН, соответствующим рН приповерхностного слоя грунта. Обнаружено, что в пассивно-пассивной паре дифференциальной аэрации эффект работы локальных элементов превалирует над действием, обусловленным различной степенью аэрации (влажности) грунта.

В активно-активной паре дифференциальной аэрации картина противоположная. Коррозионное состояние полуэлементов в большей степени определяется условиями аэрации грунта, чем действием локальных элементов. В пространстве ячейки с грунтом большей влажности на всей поверхности протяженной модели и всех образцах составной наблюдается равномерное растворение, а сам участок является анодом. В соседнем пространстве ячейки с грунтом меньшей влажности протекает локальная коррозия, а сам металл является катодом. Однако и в этом случае вследствие гетерогенности металла возникают локальные коррозионные участки аномальной поляризации. Это наиболее характерно для полуэлементов, расположенных в грунте влажностью 15%. Вклад таких участков металла в общее разрушение не значителен.

Проведем аналогию исследованных пар дифференциальной аэрации с изученной ранее [1, 3] активно-пассивной парой, где влажность грунта в различных пространствах ячейки составляла 3-20%. В указанной ПДА также наблюдались участки аномальной поляризуемости, как на анодном, так и на катодном полуэлементах. Однако их вклад в общий процесс растворения был не существенным. Характер коррозионного разрушения полностью соответствовал прогнозируемому из поляризационных кривых, снятых в грунтовом электролите при рН, характерных для приповерхностного слоя грунта. Незначительный сдвиг потенциала вблизи участков аномальной поляризуемости не приводит к изменению электрохимического состояния металла.

При работе пары дифференциальной аэрации с полуэлементами, первоначально находившимися в одном и том же электрохимическом состоянии, незначительные изменения в системе металл/грунт могут привести к развитию на поверхности каждого из элементов локальных коррозионных процессов, интенсивность которых и определяет коррозионное состояние металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, пары дифференциальной аэрации, возникшие вследствие образования контакта металла с хорошо аэрируемыми грунтами при незначительном различии их влажности, не определяют коррозионно-электрохимическое состояние металла. Оба полуэлемента подвергаются локальной коррозии, спровоцированной гетерогенностью металла и свойствами грунта вблизи поверхности металла. В том случае, если полуэлементы ПДА располагаются во влажных грунтах с незначительным различием влажности, наблюдается четкое разграничение электрохимических свойств полуэлементов – анодный участок металла располагается в более влажном грунте, катодный – в менее. Однако и в этом случае вероятность образования локальных участков с аномальными электрохимическими свойствами существенно выше, чем при работе активно-пассивных ПДА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов Н.Н. Закономерности почвенной коррозии стали 3 в условиях дифференциальной аэрации. // Дисс. канд. тех. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 2004. 165 с.
2. Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Ивлева Г.А. и др. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 188
3. Глазов Н.Н., Реформатская И.И., Ухловцев С.М. Коррозионные процессы на стали 3 в условиях дифференциальной аэрации грунта // Проблемы химии и химической технологии. Материалы докладов межрегиональной н.-т. конференции. Тамбов: Изд-во ТГУ. 2003. С. 43-46.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ $\text{CoFeB} - \text{SiO}_2$ НА МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА

© 2006 А.В. Щекочихин, Э.П. Домашевская, С.И. Карпов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию

Проведено исследование методом ИК-спектроскопии гранулированных композитов со сложным составом металлической фазы $((\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$, анализ их связей и изучение структуры. Наблюдалось влияние элементного состава на физические свойства металлической и диэлектрической фаз изменений электрических и магниторезистивных свойств гранулированных нанокомпозитов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой научный и практический интерес специалистов в области физики конденсированного состояния и перспективных технологий вызывает синтез и исследование физических свойств материалов, состоящих из металлических наногранул, распределенных в диэлектрической матрице.

В работе [1] были изучены магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных композитов со сложным составом металлической фазы $((\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$. Установлено, что при изменении процентного содержания металлической фазы в сплаве кривая зависимости магнитосопротивления от состава композита проходит через максимум, т.е. наблюдаются нелинейные изменения свойств в зависимости от состава, рис. 1.

В настоящей работе был применен метод инфракрасной спектроскопии для проведения сопоставления изменений электрических и магниторе-

зистивных свойств гранулированных нанокомпозитов, различающихся материалом металлической и диэлектрической фаз, и влияние элементного состава и физических свойств металлической и диэлектрической фаз на магнитосопротивление нанокомпозитов в исходном состоянии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили гранулированные композиты со сложным составом металлической фазы $((\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$ (таблица 1).

Спектры данных объектов в работе снимались на инфракрасном Фурье-спектрофотометре ИнфрАЛЮМ ФТ, который предназначен для регистрации спектров поглощения или пропускания жидких, твердых и газообразных веществ в средней области, т.е. в диапазоне $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

При применении специальных приставок спектрометр может быть использован для регистрации спектров диффузного и зеркального отражения, на-

Таблица 1.

Состав образцов с различным содержанием сплава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ (ат.%)

Номер образца	Состав, ат.% сплава
3	35,6
8	42,05
13	50,5
14	52
15	52,95
16	53,9
20	59

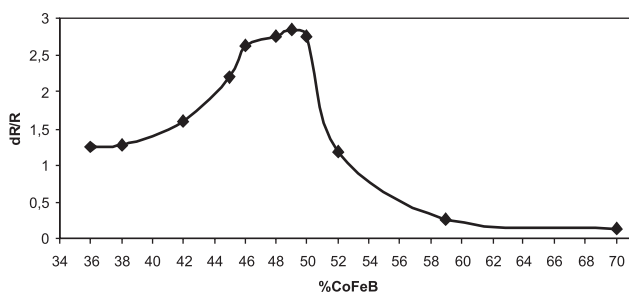


Рис. 1. Зависимость величины магнитосопротивления композита $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ от доли металлической фазы [1].

рушенного полного внутреннего отражения и спектров поверхностного поглощения в инфракрасной области. Тонкие слои нанокompозита ((Co₄₁Fe₃₉B₂₀)_x(SiO₂)_{100-x}) на подложке (NaCl) можно исследовать за счет отражения излучения от отражающей поверхности, помещая образец в обычную приставку зеркального отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При регистрации спектров самая информативная область спектров отражения наблюдалась в пределах 400...1500 см⁻¹. На рис. 2-4 представлены ИК-спектры отражения образцов: 3, 8, 13, 14, 15, 16, 20, имеющих различное содержание сплава Co₄₁Fe₃₉B₂₀ (ат.%).

В данной области были выявлены стойкие зависимости связей:

- Si-O – область ~1206 см⁻¹,
- Fe-B – область ~754 см⁻¹,
- Co-B – область ~580 см⁻¹,

которые были идентифицированы и наглядно обозначены на рис. 2-4.

А также были выявлены связи:

- 480÷490 см⁻¹,
- ~1058 см⁻¹,

которые также имеют стойкую графическую зависимость от величины магнитосопротивления данного сплава, но данные связи не были идентифицированы.

На рис. 2 наблюдаем при увеличении номера

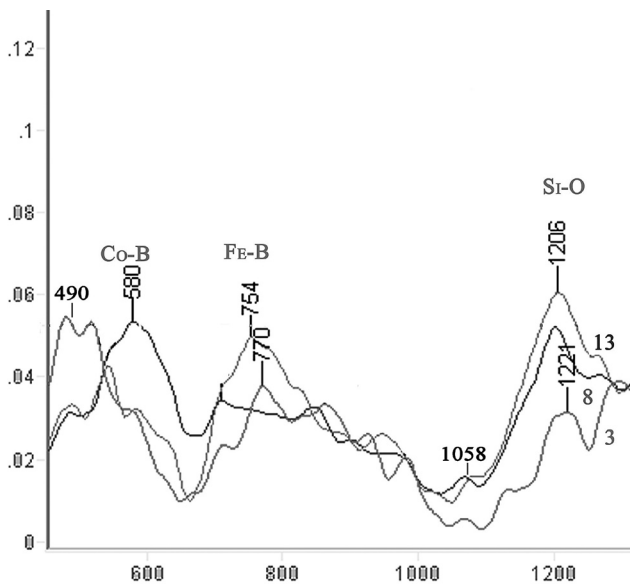


Рис. 2. ИК-спектры отражения образцов №3,8,13.

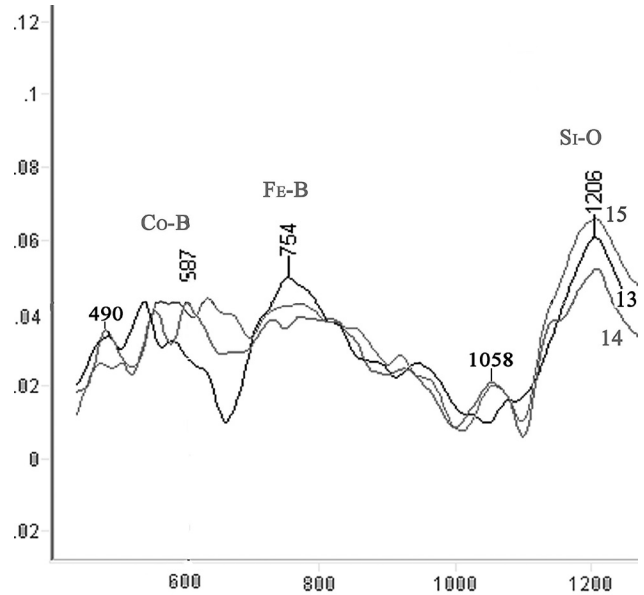


Рис. 3. ИК-спектры отражения образцов №13,14,15.

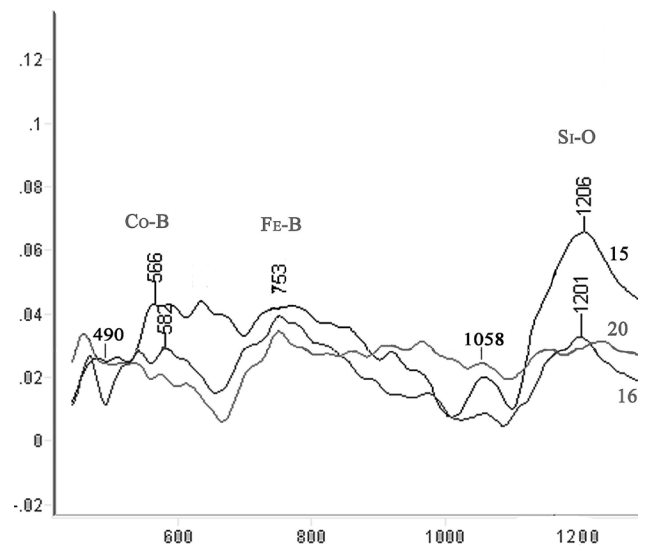


Рис. 4. ИК-спектры отражения образцов №15,16,20.

образца (№3-13), отражающего увеличения фазы SiO₂, возрастание интенсивности моды колебания связи Si-O. На рис. 3 интенсивность моды колебания связи Si-O достигает максимума и соответствует образцу №13. По мере увеличения номера образца (№14-20), интенсивность моды колебания связи Si-O уменьшается, вплоть до прямой линии (рис. 4).

При увеличении номера образца (№ 3-13) происходит увеличение интенсивности моды колебания связи Fe-B (рис. 2). На рис.3 интенсивность моды колебания связи Fe-B достигает максимума

и соответствует образцу №13, и при дальнейшем увеличении номера образца интенсивность моды колебания связи Fe – В уменьшается, но не до прямой линии, т.е. характерный максимум отсутствует (рис. 3,4).

Интенсивность моды колебания связи Co – В, практически не изменяется, т.е. зависимость очень слабая (рис. 2-4).

Что касается не идентифицированной моды колебания связи области 480~490 см⁻¹, то здесь изначально имеем максимальную интенсивность моды колебания данной связи, которая стремительно падает при увеличении номера образца (рис. 2). В образце №14 интенсивность моды колебания данной связи ~490 см⁻¹ резко увеличивается (рис. 3), а далее, по мере увеличения номера образца, стремительно падает до прямой линии (рис. 4).

Вторая, не идентифицированная мода колебания связи, область ~1058 см⁻¹. Здесь происходит похожая картина изменения интенсивности моды колебания связи Si – O, т.е. по мере увеличения номера образца, происходит возрастание интенсивности моды колебания связи ~1058 см⁻¹ (рис. 2). На рис. 3 интенсивность моды колебания связи ~1058 см⁻¹ достигает максимума и соответствует образцу №13. По мере увеличения номера образца (№14-20) интенсивность моды колебания связи ~1058 см⁻¹ уменьшается, вплоть до прямой линии (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ИК-спектроскопия дает ценную дополнительную информацию по идентификации нанокompозитов со сложным составом металлической фазы ((Co₄₁Fe₃₉B_{20-x})(SiO₂)_{100-x}), анализ их связей и изучению структуры. ИК-спектроскопия также позволяет предполагать характер изменения

магнитных связей структуры и влияние элементного состава на физические свойства металлической и диэлектрической фаз, изменений электрических и магниторезистивных свойств гранулированных нанокompозитов.

Таким образом, данная работа показывает возможность использования метода ИК-спектроскопии на отражение для исследования системы CoFeB – SiO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Слюсарёв В.А.* Магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных нанокompозитов Co₄₁Fe₃₉B₂₀-Al₂O₃, Co₄₁Fe₃₉B₂₀-SiO₂ и Co₈₆Ta₁₂Nb₂-SiO₂. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Воронеж. 2002. С. 102-123.
2. *Золотухин И.В. Калинин Ю.Е. Стогней О.В.* Новые направления физического материаловедения ВГУ. 2000.
3. *Зинюк Р.Ю. Балыков А.Г. Гавриленко И.Б. Шевяков А.М.* ИК-спектроскопия в неорганической технологии. Ленинград, 1983.
4. *Накомото К.И.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Мир, 1966.
5. *Волькенштейн М.В. Грибов Л.А.* Колебания молекул. Наука, 1972.
6. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. МГУ, 1977.
7. *Беллами А.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.
8. *Кросс А.* Введение в практическую ИК-спектроскопию, М.: ИЛ, 1961.

УДК 534.1

ВЛИЯНИЕ ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АКУСТООПТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОГЕРЕНТНОГО ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И УЛЬТРАЗВУКА С ОГРАНИЧЕННЫМ ЧАСТОТНЫМ СПЕКТРОМ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ЧАСТОТ

© 2006 П.Л. Маньков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 13.12.05

Рассматривается влияние затухания ультразвука на эффективность акустооптического взаимодействия когерентного оптического излучения и ультразвука с ограниченным частотным спектром в области высоких частот.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование различных вопросов акустооптического взаимодействия проводилось в [1-5 и др.]. Эффективность акустооптического взаимодействия оптического излучения и ультразвука с ограниченным спектром в области высоких частот рассматривалась в [6]. Однако при этом не учитывалось затухание ультразвука при его распространении в среде акустооптического взаимодействия. Поэтому исследование влияния затухания ультразвука на эффективность акустооптического взаимодействия представляет практический интерес.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим распространение плоской акустической волны $s(x, t)$ с непрерывным спектром, занимающим полосу частот $\Delta\omega$, вдоль положительного направления оси X в изотропной среде, ограниченной плоскостями $z = 0$ и $z = L$ (рис. 1). Для учета затухания ультразвука в среде акустооптического взаимодействия введем коэффициент затухания $\alpha(\omega)$, возрастающий с увеличением частоты ультразвука. Обозначим $\alpha(\omega) = \alpha(\omega_0)(1 + (\omega - \omega_0)/\omega_0)$, где ω_0 – центральная частота спектра ультразвука. Будем считать, что на плоскость $z = 0$ под углом Брэгга θ_B к оси z падает плоская электромагнитная волна $E = E_0 \exp[j(kx \sin\theta_B + kz \cos\theta_B - \nu_0 t)]$ с амплитудой E_0 и частотой ν_0 . Волновое число световой волны $k = 2\pi n/\lambda$ – (λ – длина волны света, n – показатель преломления невозмущенной среды акустооптического взаимодействия), а угол Брэгга определяется из условия $\sin\theta_B = -K_B/2k_0$ ($K_B = \omega_B/V$) и ω_B – волновой вектор и частота спектральной составляющей

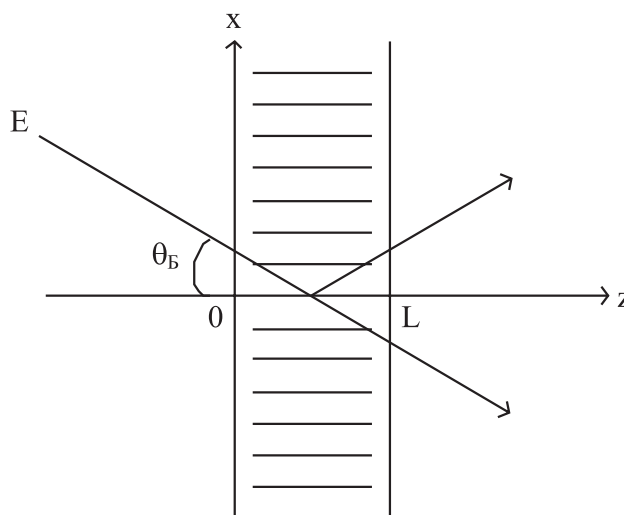


Рис. 1. Геометрия акустооптического взаимодействия

ультразвука, для которой выполняется условие Брэгга, V – скорость звука в среде взаимодействия). Под воздействием акустической волны происходит изменение показателя преломления среды: $n(x, t) = n + \Delta n s(x, t)$, где Δn – амплитуда изменения показателя преломления, вызванная акустической волной единичной мощности.

Будем решать, аналогично [1, 6], волновое уравнение для световой волны в области $(0 \leq z \leq L)$ взаимодействия оптического излучения и звука

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (\epsilon E)}{\partial t^2} \quad (1)$$

Так как для большинства сред акустооптического взаимодействия справедливо соотношение $\Delta n/n \ll 1$, то волновое уравнение (1) для нашего случая можно представить как

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{2n\Delta n}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (sE) \quad (2)$$

Представляя акустическую волну в виде разложения по плоским монохроматическим волнам с учетом коэффициента затухания

$$s(x, t) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega, K) \exp(-\alpha(\omega) x) \exp(j [Kx - \omega t]) dK d\omega \quad (3)$$

и подставляя (3) в волновое уравнение (2), аналогично [1, 6] получаем выражение для амплитуды дифрагированного света в первом приближении, когда спектральная функция ультразвука $S(\omega, K)$ не зависит от координаты z ,

$$E^{(1)}(k_x, L, \nu) = j \frac{k^2 L}{4\pi^2 k_z} S(\nu - \nu_0, k_x - k_{Bx}) \exp(-\alpha(\omega = \nu - \nu_0) x) \operatorname{sinc}\left(\frac{\eta L}{2}\right) \exp\left(\frac{j\eta L}{2}\right)$$

В этом случае интенсивность дифрагированного оптического излучения определяется как

$$I^{(1)}(k_x, L, \nu) = |E^{(1)}(k_x, L, \nu)|^2 = \left(\frac{k^2 L}{4\pi^2 k_z}\right)^2 S^2(\nu - \nu_0, k_x - k_{Bx}) \cdot \exp(-2\alpha(\omega = \nu - \nu_0) x) \operatorname{sinc}^2 \frac{\eta L}{2} \quad (4)$$

Фазовая расстройка η , определяющая интенсивность дифрагированного света, может быть представлена в виде [6]

$$\eta \approx \frac{\pi Q}{L} \frac{\Delta \omega_0}{\omega_B} \left[1 + \frac{\Delta \omega_0}{\omega_B} \left(1 + \frac{\Delta \omega}{\omega_0} \frac{\omega_0}{\Delta \omega_0} \frac{\omega - \omega_0}{\Delta \omega} \right) \right] \cdot \left(1 + \frac{\Delta \omega}{\omega_0} \frac{\omega_0}{\Delta \omega_0} \frac{\omega - \omega_0}{\Delta \omega} \right)$$

где $Q = \lambda_0 L f_B^2 / n V^2$ – волновой параметр акустооптического взаимодействия (λ_0 – длина волны падающего света; L – длина акустооптического взаимодействия; $f_B = \omega_B / 2\pi$ – частота ультразвука,

для которой выполняется условие Брэгга; n – коэффициент преломления невозмущенной среды (акустооптического взаимодействия); $\Delta \omega_0 = \omega_0 - \omega_B$ – расстройка центральной частоты ультразвука относительно частоты Брэгга; $\Delta \omega = 2\pi \Delta f$ – ширина спектра ультразвука. Сравнивая (4) с аналогичными результатами, полученными в [6], замечаем, что интенсивность дифрагированного света определяется не только волновым параметром акустооптического взаимодействия Q и величиной фазовой расстройки η , а также дополнительным множителем $\exp(-\alpha(\omega = \nu - \nu_0) x)$, обусловленным затуханием ультразвука.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено акустооптическое взаимодействие когерентного оптического излучения и ультразвука с ограниченным непрерывным спектром в области высоких частот с учетом затухания последнего при его распространении в среде взаимодействия. Показано, что помимо волнового параметра акустооптического взаимодействия и величины отклонения центральной частоты спектра ультразвука от частоты Брэгга на интенсивность дифрагированного света существенное влияние оказывает затухание ультразвука.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуляев Ю.В., Проклов В.В., Шкердин Г.Н. Дифракция света на звуке в твердых телах // УФН. 1978. Т. 124. № 1. С. 61 – 93.
2. Балакий В.И., Парыгин В.Н., Чирков Л.Е. Физические основы акустооптики. М. Радио и связь. 1985. 280 с.
3. Проклов В.В., Чесноков В.Н. Особенности многочастотного акустооптического взаимодействия в материалах с резонансной фотоупругостью // ФТТ. 1994. Т. 36. № 11. С. 3268-3279.
4. Гусев О.Б., Кулаков С.В., Разживин Б.П., Тигин Д.В. Оптическая обработка сигналов в реальном времени. М. Радио и связь. 1989. 136 с.
5. Физическая акустика. Т. 7. Под ред. Мэзона. М. Мир. 1974. 432с.
6. Нахмансон Г.С., Маньков П.Л. Особенности брэгговской дифракции когерентного оптического излучения на звуке в твердых телах // УФН. 1978. Т. 124. № 1. С. 61 – 93.

ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОПОРИСТЫХ ОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ

© 2006 Н.М. Яковлева¹⁾, А.Н. Яковлев²⁾, Е.А. Чупахина¹⁾

¹⁾Карельский государственный педагогический университет,

²⁾Петрозаводский государственный университет

Поступила в редакцию 16.12.05

В настоящей статье обобщаются результаты исследований методами рентгенографии и электронной микроскопии изменений атомной структуры и морфологии аморфных анодных оксидов алюминия (АОА) пористого типа, отделенных от металлической подложки, при термических воздействиях в диапазоне температур $T = 773-1773$ К. Показано, что преобразования при нагреве до $T \leq 973$ К ограничиваются упорядочением катионной подрешетки АОА с сохранением его рентгеноаморфности и типа взаимной координации Al и O. Кристаллизация происходит в температурном интервале $T \approx 973-1113$ К. К моменту ее завершения состав АОА соответствует совокупности фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Регулярное ячеистое строение АОА сохраняется после отжига вплоть до $T \sim 1223$ К. Предложено объяснение характера термически индуцированных фазовых превращений пористого оксида алюминия на основе экспериментально подтвержденного положения о разной скорости кристаллизации чистого Al_2O_3 и материала оксида, обогащенного анионами электролита.

ВВЕДЕНИЕ

В ходе электрохимического оксидирования алюминия в растворах электролитов (анодирования) могут одновременно происходить несколько процессов, таких как образование оксидной пленки, растворение пленки и растворение металла (питтинг). Конкуренция этих процессов обеспечивает возможность получения анодных оксидов алюминия (АОА) с широким спектром структурно-морфологических и электрофизических характеристик за счет изменения условий анодирования. На алюминии (и целом ряде сплавов на его основе) могут быть получены как плотные, барьерного типа, так и пористые АОА, в том числе уникальные пленки с регулярно расположенными порами наноразмерного диаметра (рис. 1). В последние годы исследованиям пористых АОА придан новый импульс в связи с развитием их применения в качестве шаблонов для создания различных наноразмерных структур. Регулярно-пористое строение АОА позволяет также использовать их для изготовления наномембран [1]. Исследование кинетики кристаллизации в оксидных пленках с регулярно-пористой морфологией представляется весьма актуальным как

с точки зрения изучения фазовых превращений в наноструктурированных материалах вообще, так и для выявления оптимальных условий изготовления химически стойких поликристаллических мембран на основе АОА. Возможность получения пористых АОП толщиной десятки и сотни мкм облегчает проведение исследований структурно-морфологических изменений, происходящих при их

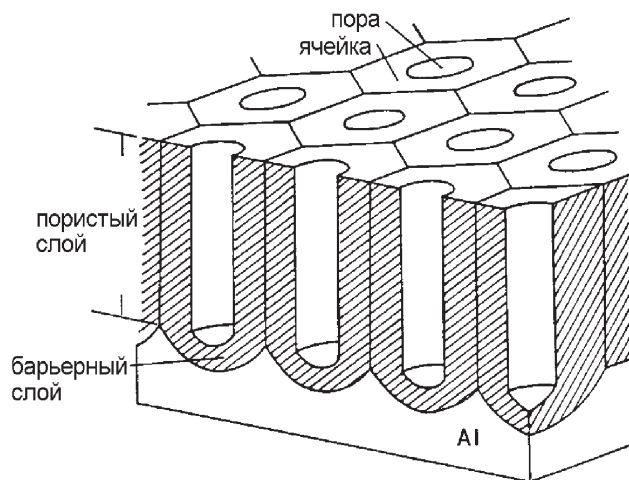


Рис. 1. Схематическое изображение идеальной пористой структуры АОА.

нагреве. Известно, что отжиг аморфных АОА при температурах ≤ 973 К не приводит к кристаллизации как пористых, так и барьерных Al_2O_3 . Показано, что в пористых АОП, сформированных в кислотных электролитах, при нагреве в предкристаллизационной области температур происходит в основном процесс десорбции воды также, как и в пленках барьерного типа [2]. Сведений же о модификации атомной структуры пористых АОА при низкотемпературном отжиге не имеется.

В настоящей статье обобщаются результаты исследований методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии изменений атомной структуры и морфологии аморфных АОА пористого типа, происходящих при термических воздействиях в диапазоне температур $T = 773-1773$ К. Исследовались пленки толщиной $\delta = 80$ мкм, сформированные анодированием алюминия в 3% $H_2C_2O_4$ и отделенные от металлической подложки.

МЕТОДИКА

Рентгенографирование АОА осуществлялось с помощью автоматического дифрактометра ДРОН-4.07 с использованием монохроматизированных кристаллом пиролитического графита Cu -, Cr -, Fe -, Co - и MoK_α – излучений. Особенности методики эксперимента и обработки рентгенографических данных описаны в работах [3,4].

Оценка параметров ближнего порядка (радиусов координационных сфер r_{ij} , их размытий σ_{ij} и координационных чисел N_{ij}) в аморфных пленках выполнялась методом парных функций Финбака-Уоррена [5]. Для обработки результатов рентгенографирования использовался специально разработанный пакет прикладных программ ANALIZ. Этот пакет

программ позволяет последовательно проводить обработку экспериментальных дифракционных данных, полученных при исследовании аморфных материалов (вплоть до расчета параметров N_{ij} , r_{ij} и σ_{ij} методом Финбака-Уоррена), определять степень кристалличности для материалов смешанной структуры, содержащих кристаллическую компоненту, в удобном графическом режиме анализировать дифрактограммы поликристаллических веществ.

На первом этапе проводилось сравнительное исследование структуры и морфологии серии образцов, которые после формирования были подвергнуты термообработке на воздухе при $T = 773-1323$ К. Второй этап, целью которого являлось детальное изучение фазовых преобразований АОА при нагреве выше температуры кристаллизации, осуществлялся путем рентгенографического исследования структурных изменений при ступенчатом отжиге образцов с последовательным повышением температуры с шагом 20К в интервале 1093-1213 К. Кроме того, был выполнен ряд высокотемпературных отжигов при $T \geq 1573$ К. Микрорельеф поверхности оксидов изучался с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-125. Для наблюдения был использован метод угольных реплик, оттененных платиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотографии реплик поверхности барьерного и пористого слоев исследованных АОА в исходном состоянии представлены на рис.2. Как видно из рисунка, поверхность исходного образца представляет собой достаточно регулярную ячеистую структуру (рис.2а). Среднее значение эффективного диаметра ячейки $\langle D_{\phi} \rangle \approx (210 \pm 5)$ нм. На противоположной

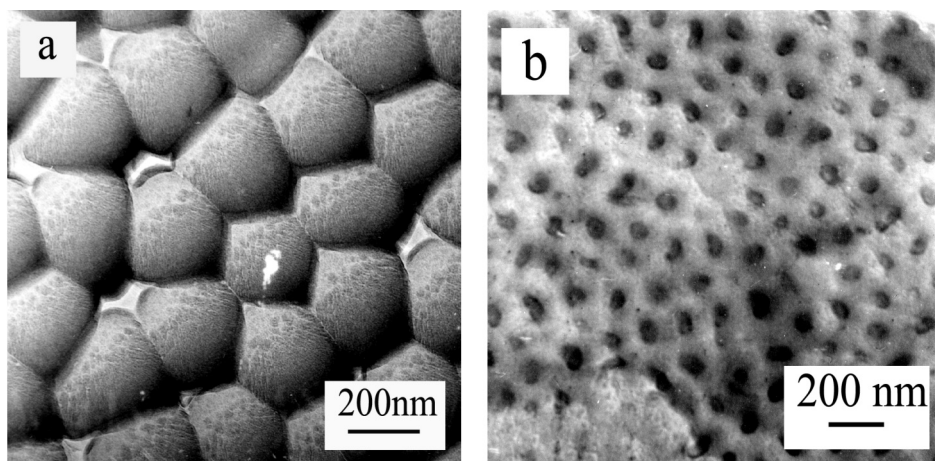


Рис. 2. Фотографии реплик поверхности пористых АОА ($\delta = 80$ мкм), полученных в 3% $C_2H_2O_4$, со стороны барьерного слоя (а) и электролита (б).

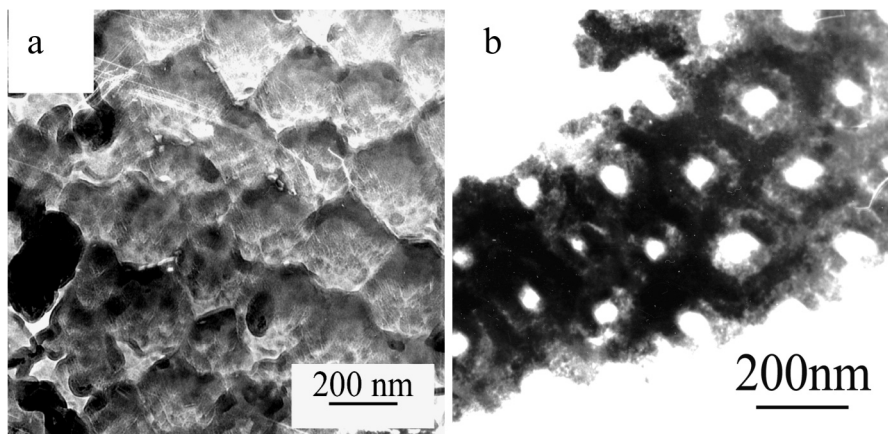


Рис. 3. ПЭМ-изображения поверхности барьерного слоя АОА: а – после отжига при 1223 К, б – фотография извлечения АОА, отожженного при 1323 К.

стороне АОА наблюдаются выходы пор (рис.2б). Отделение реплик с поверхности пористого слоя АОА является весьма сложной задачей, что связано с сильной адгезией угольной реплики, обусловленной самим строением этой поверхности. Рельеф поверхности пористого слоя хранит «память» о состоянии поверхности пленки в момент, еще предшествующий стадии стационарного роста пор, поэтому выходы пор характеризуются большей плотностью и меньшими диаметрами по сравнению с плотностью ячеек, содержащих регулярные поры, сформировавшиеся на стадии стационарного роста. По этой причине целесообразнее проводить изучение изменений морфологических особенностей поверхности АОА, происходящих в результате отжига, со стороны барьерного слоя.

Электронно-микроскопическое изучение реплик поверхности барьерного слоя АОА позволило установить, что вплоть до температур отжига ~1223 К имеет место сохранение регулярной ячеистой структуры оксидов (рис.3), несмотря на прошедшее, согласно данным рентгеноструктурного анализа, преобразование структуры из рентгеноаморфного в поликристаллическое состояние. Электронографический анализ структуры так называемых «извлечений» свидетельствует о том, что в состав термообработанных АОА входят кристаллические фазы δ - Al_2O_3 (начиная с температуры отжига 973 К) и θ - Al_2O_3 ($T = 1223$ К). Морфологические изменения поверхности барьерного слоя после отжига в диапазоне температур $T=973$ -1223К ограничиваются появлением неоднородного рельефа поверхности ячеек, тогда как в результате термообработки при 1323 К отмечаются (хотя и локальные) нарушения периодической структуры ячеек, при этом резко уменьшается механическая прочность АОА.

Рентгенографическое изучение кинетики структурных преобразований пористых оксидов

позволило установить, что в исходном состоянии и после отжига при температурах до $T=973$ К, все исследованные оксиды являлись рентгеноаморфными (рис.4). Незначительные изменения интерференционных функций $H(s)$, практически для всего диапазона s находятся в пределах погрешности эксперимента и расчета (~3-5%) за исключением области значений $s \sim 25$ -35 nm^{-1} , где регистрируется появление слабого размытого максимума, более выраженного для АОА, термообработанного при 973 К (рис.4, кривая 3). Следует отметить, что положение этого дополнительного пика достаточно хорошо соответствует отражению (400) дефектной шпинельной структуры $\gamma(\eta)$ - Al_2O_3 [6]. На основании этого можно выдвинуть предположение о том, что в результате отжига в диапазоне температур 773-973 К происходит некоторое структурное пре-

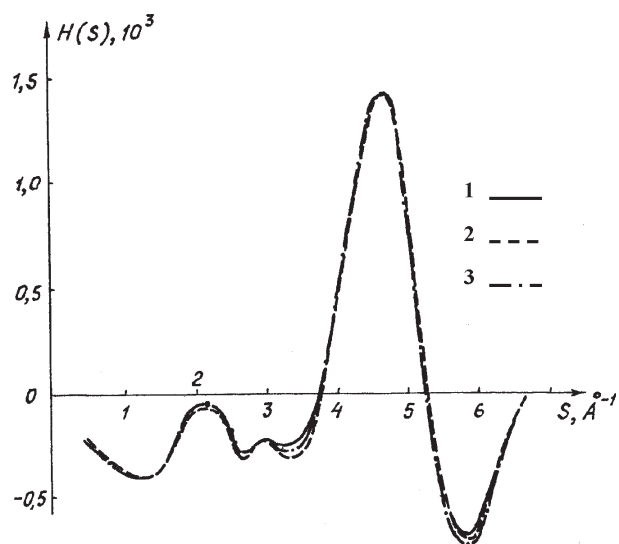


Рис. 4. Кривые $H(s)$ для АОА, сформированного в 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1- исходное состояние; 2- после отжига при 773 К; 3 – после отжига при 973 К.

Параметры 1-ой координационной сферы Al-O(I) пористых АОА ($\delta=80$ мкм)

	r_1 , нм	σ_1 , нм	N_1 , ат
Исходное состояние	0.184	0.020	4.90 ± 0.05
После отжига при T=773 К, 30 мин	0.184	0.020	4.90 ± 0.05
После отжига при T=973 К, 30 мин	0.184	0.022	5.00 ± 0.05
$\Delta r_1 = (0.001 \pm 0.003)$ нм, $\Delta \sigma_1 = (0.001 \pm 0.004)$ нм			

образование оксида (при сохранении его рентгеноаморфности), связанное с упорядочением катионной подрешетки, что и приводит к изменению в ходе кривых интенсивности.

Расчет параметров ближнего порядка методом парных функций показал (табл.1), что структурные характеристики для первой координационной сферы, как исходного, так и термообработанного при 773 К оксидов совпадают с точностью до 2%. При сравнении аналогичных параметров исходного оксида и отожженного при 973 К обнаружена тенденция к увеличению первого координационного числа, дающая основание предположить возможность интегрального увеличения доли октаэдрически координированных катионов алюминия в результате термообработки при этой температуре.

Появление кристаллической оксидной фазы на рентгенограммах пористых оксидов впервые зарегистрировано после отжига при 1023К, тогда как электронографически мелкие фрагменты кристаллической фазы обнаруживаются уже после термообработки при T=973К. Как показала оценка, степень кристалличности для АОА, подвергнутых термообработке в температурном интервале T = 1053-1113 К изменяется от $\sim 70 \pm 10\%$ до $\sim 90 \pm 10\%$. В момент завершения кристаллизации аморфного оксида в его составе присутствуют две кристаллические оксидные фазы: $\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3 + \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Дифрактограмма АОА, подвергнутых термообработке при T = 1113К (рис.5с), для которых степень кристалличности составляет $\sim 100\%$, и дифрактограммы дефектных шпинельных структур $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные путем прокаливания бемита и байерита [6], выказывают хорошее соответствие, хотя и отмечается некоторое отличие в соотношении интенсивностей дифракционных линий (440) и (400). Однако, подробный анализ рентгенограмм, выполненный с учетом данных

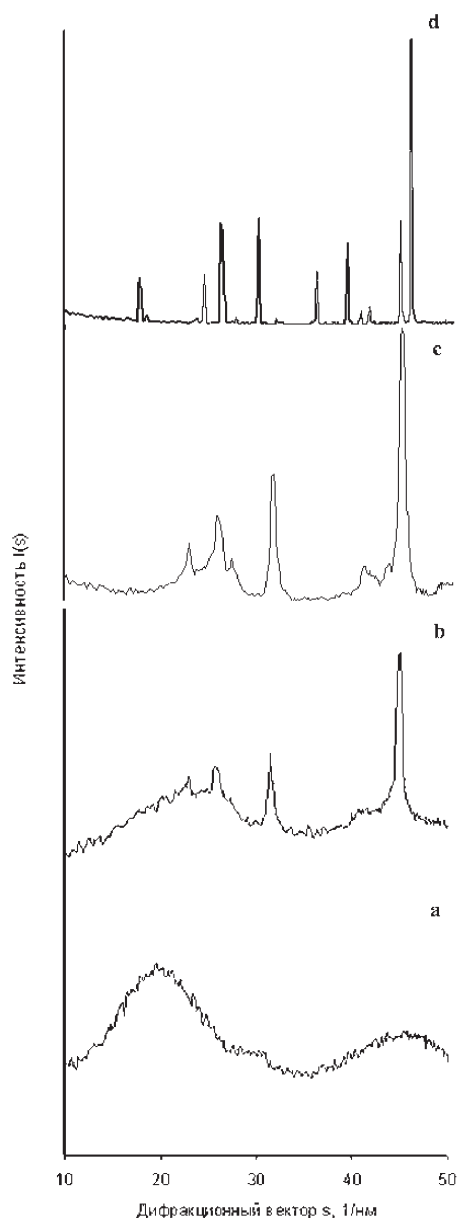


Рис. 5. Дифрактограммы свободных анодных оксидов алюминия, сформированных в 3% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, в исходном состоянии (а) и после термообработки в течение 30 мин при T=1053 К (b), 1113 К (c) и 1773 К (d).

комплексного исследования фазовых превращений при прокаливании, как бемита и байерита, так и пористых оксидов алюминия [1,6,7], позволяет утверждать, что уже после отжига при 1053 К (рис.5b) в составе оксида присутствует не только кубическая фаза $\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$, но и тетрагональная $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Грубая оценка, полученная из анализа интенсивностей дифракционных линий на рентгенограмме АОА, отожженного при 1053 К, дает следующее соотношение фаз: $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – ~ 20%, $\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ – ~50%, аморфная составляющая ~30%. С увеличением температуры отжига доля фазы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается, о чем свидетельствует появление новых отражений в угловом интервале $2\theta_{\text{Cu}} \sim 20\text{-}30^\circ$ и увеличение интенсивности дифракционной линии, соответствующей значению $2\theta_{\text{Cu}} \sim 56^\circ$ (табл.2). Следует отметить, что возможно именно по причине присутствия дополнительно тетрагональной $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наблюдается разное соотношение интенсивностей основных отражений для $\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных прокаливанием бемита и байерита и отожженных анодных оксидов.

Следы моноклинной фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ фиксируются после термообработки при температуре $T \sim 1173\text{-}1223$ К. Появление в составе образцов фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (совместно с $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) регистрируется лишь после отжига при температуре 1573 К, а окончательное

фазовое преобразование в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается лишь после термического воздействия при 1773 К (рис.5d).

Анализ результатов структурно-морфологических исследований позволяет выдвинуть предположение о механизме фазовых преобразований в пористых анодных оксидах алюминия при термических воздействиях.

Известно, что в пористых АОА, сформированных в водных растворах щавелевой, серной, ортофосфорной кислот, содержание анионов электролита, как правило, заметно больше, чем в барьерных, и находится в диапазоне 3.5-15 вес.% [8]. Причем, распределение анионов носит неоднородный характер. Наряду с условно чистым Al_2O_3 в пористых АОА присутствует заметная доля оксида, «обогащенного» анионами электролита. Установлено, что они сосредоточены в основном в стенках и у дна пор, а содержание анионов в «загрязненных» областях может превышать более чем в два раза среднюю концентрацию их в пористой пленке [9]. В исследованных нами пористых АОА, сформированных в 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, наряду с чистым Al_2O_3 (границы ячеек и барьерный слой) присутствует значительная (~45% объема) доля оксида, «обогащенного» анионами электролита (стенки и дно пор), хорошо выявляемая на ПЭМ-изображениях

Таблица 2

Межплоскостные расстояния (d, нм) и интенсивности отражений (I, и/с) на дифрактограммах отожженных оксидов алюминия

№ линии	T=1223 К		T = 1323 К		Фаза
	d, нм	I, и/с	d, нм	I, и/с	
1			0.804	100	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
2	0.502	80	0.507	200	$\delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
3	0.404	40	0.404	120	$\delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
4	0.343	След	0.343	160	С
5			0.308	След	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
6	0.271	1360	0.271	1700	$\delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
7	0.243	2240	0.243	2500	$\gamma(\eta)\text{-}, \delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
8	0.231	След	0.231	1600	$\delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
9	0.197	1550	0.197	1900	$\gamma(\eta)\text{-}, \delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
10	0.179	50	0.179	100	$\delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
11	0.162	След	0.162	280	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
12	0.153	800	0.153	900	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
13	0.145	След	0.145	1230	$\delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
14	0.140	8000	0.140	8200	$\gamma(\eta)\text{-}, \delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
15	0.128	150	0.128	260	$\delta\text{-}, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

АОА после термической кристаллизации (рис.3б). Считается [10], что кристаллизация пористых оксидов происходит лишь после удаления анионов/частиц электролита, входящих в оксид, и области чистого Al_2O_3 кристаллизуются раньше, чем «загрязненные» части АОА. Согласно [10] удаление оксалат-ионов происходит при нагреве (электронным пучком) пористого оксида до $T = 1133$ К. Тогда кристаллизация рентгеноаморфных АОА начнется с преобразования барьерного слоя и границ ячеек. Электронно-микроскопическое изучение морфологии барьерного слоя оксидов выявило первые признаки присутствия кристаллической фазы уже после отжига при 773 К, хотя вид рентгенограмм таких оксидов по-прежнему свидетельствовал об аморфной структуре оксида. Как уже указывалось, завершение кристаллизации зарегистрировано после термообработки при $T \sim 1113$ К. В таком случае в процессе термического воздействия при этой температуре успевает произойти не только удаление анионов электролита и кристаллизация «загрязненной» части оксида, но и развитие микрокристаллической фазы в областях чистого оксида алюминия. Иными словами, кристаллизация чистого аморфного Al_2O_3 будет развиваться быстрее, чем обогащенного анионами электролита. Можно предположить, что именно эта особенность преобразований при нагреве пористого оксида, вызванная гетерогенностью его состава, приводит к появлению в составе поликристаллического оксида наряду с кубической $\gamma(\eta)-Al_2O_3$ и тетрагональной $\delta-Al_2O_3$.

ВЫВОДЫ

1. Структурные преобразования в пористых оксидах алюминия при отжиге в области температур $T=773-973$ К ограничиваются упорядочением катионной подрешетки оксида при сохранении его рентгеноаморфности и типа взаимной координации алюминия и кислорода, что было установлено ранее и для оксидов барьерного типа.

2. В ходе термической кристаллизации образуются многофазные поликристаллические нанопори-

стые оксидные пленки алюминия, что обусловлено различными скоростями фазовых преобразований областей чистого аморфного Al_2O_3 и материала оксида, обогащенного анионами электролита.

3. Установленная динамика структурно-морфологических изменений в процессе кристаллизации нанопористых АОА дает возможность выбора оптимальных условий для изготовления химически стойких поликристаллических мембран нанометрового масштаба.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mardilovich P.P., Govyadinov A.N., Mukhurov N.I., Rzhetskii A.M., Paterson R.* // J. Membrane Sci. 1995. V. 98. P.131-142.
2. *Бондарева С.В., Махнева Г.М., Садакова Г.П.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология. 1987. Т. 30. Вып. 3. С. 59 – 62.
3. *Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Чупахина Е.А.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 7. С. 1275-1278.
4. *Yakovleva N.M., Yakovlev A.N., Chupakhina E.A.* // Thin Solid Films. 2000. V. 366. P. 37-42.
5. *Уоррен Б.Е.* // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 7. С. 1264-1270.
6. *Zhou R.-S., Snyder R.L.* // Acta Cryst. 1991. В 47. P. 617-630.
7. *Мардилович П.П., Трохимец А.И., Зарецкий М.В. и др.* // Журн.прикл. спектр. 1985. Т. 42. № 6. С. 959-966.
8. *Despic A., Parkhutik V.P.* // Modern Aspects of Electrochem. N.Y.-L. 1989. V. 20. P. 401-503.
9. *Ono S., Ishinose H., Masuko N.* // Corros. Sci. 1992. V. 33. No. 6. P. 841-850.
10. *Черных М.А., Вихарев А.В., Овсянникова Н.Г.* // Журн.прикл. химии. 1981. Т. 54. № 10. С. 2301 –2303.