

НЕЛИНЕЙНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭФФЕКТА ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ

© 2005 Л.А. Битюцкая, С.Г. Жицкий, Е.В. Богатиков, А.Н. Шебанов

Воронежский государственный университет
Поступила в редакцию 10.02.06

В качестве механизма возникновения экзотермических эффектов на этапе предплавления кристаллических веществ рассматривается явление фазовой синхронизации связанных хаотических осцилляторов. Исследуются условия кластеризации в модельной системе связанных осцилляторов Рёсслера. Показано, что в результате образования синхронизированных кластеров в системе связанных осцилляторов происходит перераспределение энергии между потенциальной и кинетической составляющими. Произведена оценка эффекта эмиссии тепла в результате синхронизации колебаний атомов кристаллической решетки.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс плавания кристаллических веществ в реальных динамических условиях происходит не в точке, а в достаточно протяженном интервале температур и сопровождается эффектами предплавления и постплавления. Характерной особенностью этих эффектов является скачкообразность, экзотермичность и флуктуационность выделяемой теплоты диссипации [1,2].

Ключевую роль в понимании переходных процессов при плавании играет ангармонизм колебаний кристаллической решетки. При приближении к точке плавления усиливается нелинейность межатомного взаимодействия, что является необходимым условием для возникновения эффектов самоорганизации и, как следствие, эмиссии тепла.

Одним из универсальных механизмов самоорганизации, позволяющим объяснить экзотермические эффекты на стадии предплавления, является синхронизация хаотических колебаний. При синхронизации уменьшается потенциальная энергия взаимодействия синхронизирующихся частей системы. В случае, если высвободившаяся потенциальная энергия переходит в кинетическую энергию теплового движения атомов, должно наблюдаться выделение тепла.

Ранее в теоретических работах Кацнельсона и соавт. [3] было показано, что при определенных условиях в кристалле может возникать синхронизация фононных колебаний. При этом, однако, не рассматривалась возможность возникновения экзотермических эффектов за счет синхронизации.

Целью настоящей работы является моделирование тепловой эмиссии и динамического наноструктурирования на этапе предплавления с позиций механизма синхронизации колебаний атомов в кристаллической решетке.

МЕТОДИКА

Классический подход к описанию динамики решетки предполагает решение уравнений движения Ньютона. Нелинейные эффекты, обусловленные взаимодействием фононных колебаний, моделируются путем использования сложного потенциала взаимодействия, содержащего ангармонические члены. Численно такой подход реализуется в методе молекулярной динамики. Однако для исследования явлений синхронизации в твердом теле использование классического подхода встречает ряд трудностей вычислительного характера. Моделирование синхронизации колебаний атомов в конденсированной среде предполагает рассмотрение поведения достаточно большого числа атомов ($10^3 \div 10^4$) на длительном промежутке времени ($10^4 \div 10^5$ пс) для различных режимов поведения модельной системы. Большое значение при этом имеет высокая скорость вычислений, которую не способен обеспечить метод молекулярной динамики.

Поскольку явление синхронизации является универсальным для нелинейных систем, в работе [4] было предложено использовать хорошо изученную в литературе систему связанных нелинейных ос-

осцилляторов Рёсслера для моделирования колебаний кристаллической решетки. В этом случае нелинейные эффекты обеспечиваются непосредственно уравнениями движения, а потенциал имеет простой вид упругого взаимодействия.

Система уравнений для связанных осцилляторов Рёсслера, описывающая колебания двумерной квадратной кристаллической решетки, в безразмерном виде записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{i,j}}{dt} &= -\omega_{i,j}y_{i,j} - z_{i,j} + \gamma(x_{i,j-1} - 2x_{i,j} + x_{i,j+1}), \\ \frac{dy_{i,j}}{dt} &= \omega_{i,j}x_{i,j} + ay_{i,j} + \gamma(y_{i,j-1} - 2y_{i,j} + y_{i,j+1}), \\ \frac{dz_{i,j}}{dt} &= 0.4 + z_{i,j}(x_{i,j} - 8.5), \end{aligned} \quad (1)$$

где x, y, z – координаты осциллятора, характеризующие отклонение атома от положения равновесия, $\omega_{i,j}$ – собственная частота, a – параметр, определяющий режим хаотичности осциллятора; γ – параметр связи осцилляторов; индексы i и j обозначают номер осциллятора по горизонтали и вертикали соответственно.

При изменении параметров a и γ существенным образом меняется поведение системы: от периодических до хаотических колебаний (рис. 1). При критических значениях параметров $\gamma > 0.7$, $a > 0.3$ в системе связанных осцилляторов Рёсслера

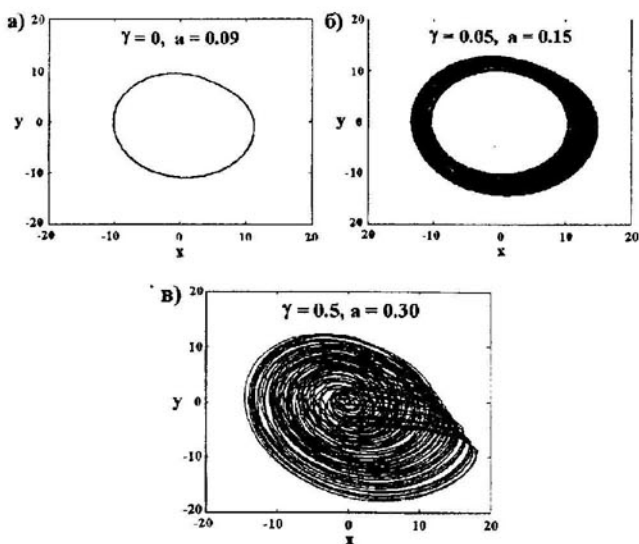


Рис. 1. Фазовые портреты осциллятора Рёсслера при различных значениях параметра связи γ и параметра хаотичности a .

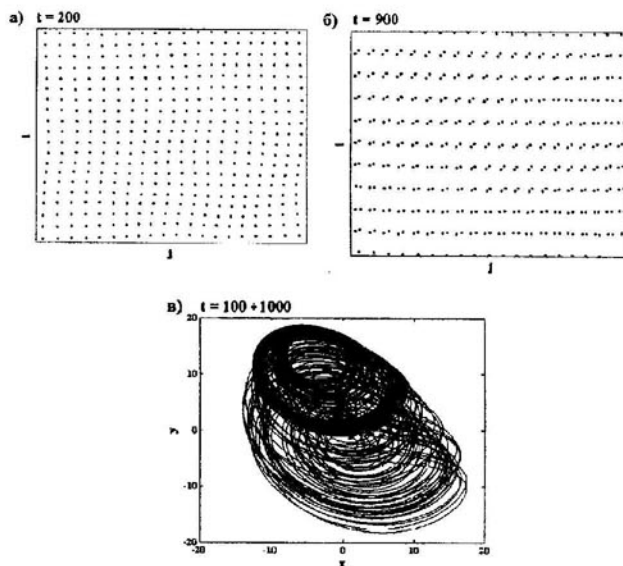


Рис. 2. Структурный переход в системе сильносвязанных осцилляторов Рёсслера, $a=35, \gamma=0.8$, 65×65 осцилляторов: а) фрагмент системы осцилляторов до структурного перехода; б) фрагмент системы осцилляторов после структурного перехода; в) сдвиг положения равновесия осциллятора Рёсслера в условиях сильной связи.

ра наблюдается сдвиг положения равновесия осцилляторов, и происходит «фазовый переход», при котором изменяется симметрия решетки (рис. 2). Подобное поведение модельной системы также сближает ее с реальными твердыми телами, моделируя структурные фазовые переходы.

Адекватность выбранной модели поведению реальной кристаллической решетки проверялась путем сравнения траекторий движения атомов, полученных методом молекулярной динамики, и траекторий осцилляторов Рёсслера. Результаты молекулярно-динамического моделирования кристаллической решетки аргона в интервале температур $0.5T_{пл} \div T_{пл}$ с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса показали, что траектория движения атома имеет качественно схожую картину с колебаниями осциллятора Рёсслера в диапазоне параметров $a \sim 0.15 \div 0.25$.

Для изучения динамики процесса синхронизации в системе осцилляторов Рёсслера производилась идентификация моментов синхронизации и рассинхронизации для каждого осциллятора, а также вычисление средних значений кинетической и потенциальной энергии.

В качестве критерия синхронизации использовалось постоянство разности фаз между соседними осцилляторами [5]. Для визуализации процесса синхронизации использовалось отображение в не-

НЕЛИНЕЙНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭФФЕКТА ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ

которой цветовой гамме времени жизни синхронизированного состояния для каждого осциллятора.

Оценка кинетической энергии производилась с использованием гамильтониана изолированного осциллятора Рёсслера [6]:

$$E_{ij} = \frac{x_{i,j}^2 + y_{i,j}^2 + z_{i,j}^2}{2} \quad (2)$$

Потенциальная энергия осциллятора вычислялась в соответствии с законом Гука: (3)

$$U_{i,j} = \gamma \left(\frac{(x_{i,j-1} - 2x_{i,j} + x_{i,j+1})^2}{2} + \frac{(y_{i-1,j} - 2y_{i,j} + y_{i+1,j})^2}{2} \right).$$

Следует отметить, что система Рёсслера не является консервативной, то есть полная энергия системы не сохраняется. Это, однако, не противоречит поведению реальных твердых тел, моделируя обмен энергией между атомной и электронной подсистемами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Численное моделирование системы связанных осцилляторов Рёсслера размером от 5x5 до 500x500 осцилляторов с периодическими граничными условиями (использовался метод Эйлера с временным шагом 10^{-3} , разброс осцилляторов по частоте составлял $\Delta\omega=0.1$) показало следующее. Системы с размерами 5x5 + 10x10 осцилляторов способны к полной синхронизации при некоторых значениях силы связи. Увеличение размеров системы приводит к эффекту кластеризации: при некоторых пороговых значениях параметра γ в системе образуются отдельные синхронизированные области с различным временем жизни. Начиная с размера 50x50 осцилляторов, качественных изменений в динамике исследуемой системы не происходит.

Для системы 50x50 осцилляторов было найдено распределение кластеров по времени жизни. Установлено, что достаточно долгоживущие кластеры включают в себя минимальное число осцилляторов, не превышающее 2-3 (рис. 3а); максимальное время жизни синхронизированного кластера составляет ~100-150 периодов колебаний (рис. 3б).

Обнаружен пороговый характер зависимости доли синхронизированных кластеров от степени хаотичности и параметра связи (рис. 4). При этом доля долгоживущих синхронизированных осцилляторов даже в условиях сильной хаотичности достигает 5-10% (рис. 4б).

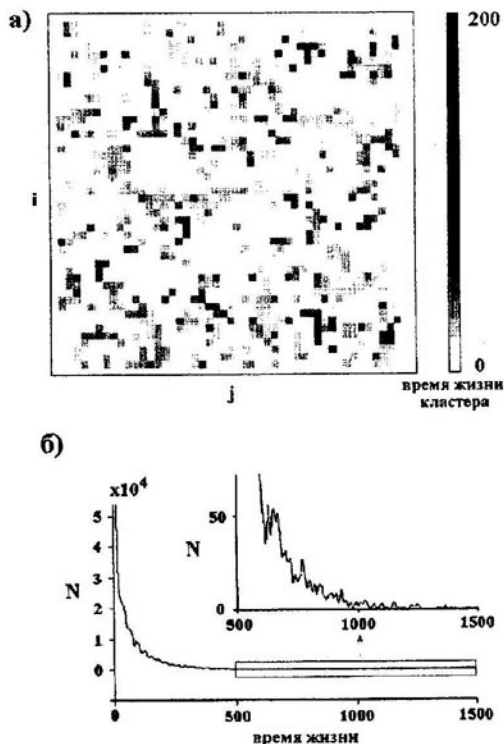


Рис. 3. Кластеризация в системе 50x50 осцилляторов Рёсслера, $a=0.25$, $\gamma=0.5$: а) пространственное распределение синхронизированных осцилляторов, цветовая палитра соответствует времени жизни синхронизированного состояния; б) зависимость количества синхронизированных осцилляторов от времени жизни (наблюдение проводилось на протяжении $t=3000$);

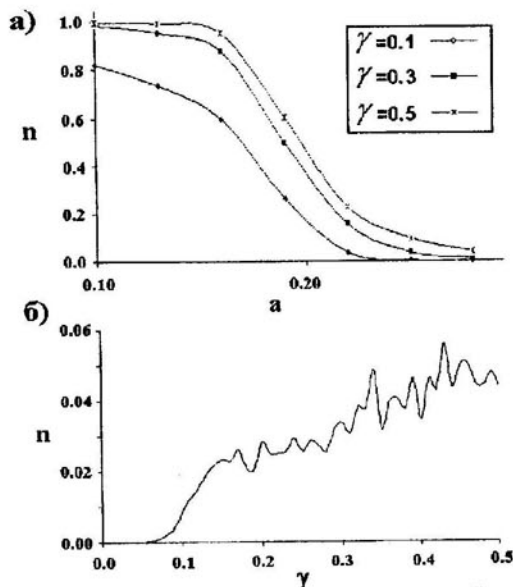


Рис. 4. Пороговость процесса кластерообразования в системе 50x50 осцилляторов Рёсслера: а) зависимость доли синхронизированных осцилляторов (с временем жизни $t>10$) от параметра хаотичности; б) зависимость доли синхронизированных осцилляторов (с временем жизни $t>10$) от силы связи, $a=0.25$.

Поскольку при синхронизированных колебаниях уменьшается энергия, затрачиваемая на преодоление силы взаимодействия соседних осцилляторов, эффект синхронизации должен сопровождаться уменьшением потенциальной энергии системы. При условии адекватности выбранной модели реальной кристаллической решетке, эта энергия должна переходить в кинетическую энергию осцилляторов.

На рис. 5 изображена зависимость средней потенциальной и средней кинетической энергий системы от параметра связи γ , на которой можно выделить три характерные области:

- в области I ($0 < \gamma < 0.07$) увеличение параметра связи приводит к увеличению потенциальной энергии системы, что естественным образом следует из определения потенциальной энергии (3); кинетическая энергия системы в этой области понижается;

- в области II при увеличении силы связи происходит уменьшение потенциальной энергии системы вследствие процесса синхронизации; кинетическая энергия системы в этой области начинает расти, что эквивалентно повышению температуры кристаллической решетки.

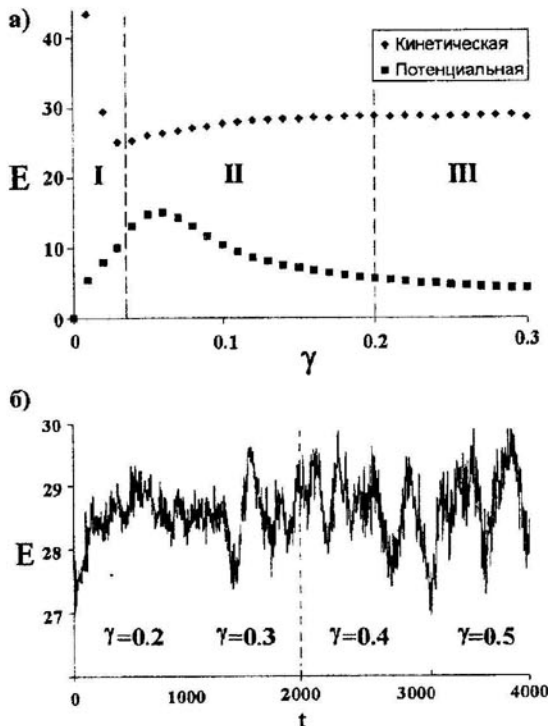


Рис. 5. Перераспределение энергии при фазовой синхронизации в системе 50×50 связанных осцилляторов Рёсслера, $a=0.25$: а) эффект перехода потенциальной энергии в кинетическую при увеличении силы связи; б) флуктуационный режим перераспределения энергии в условиях сильной связи.

- в области III ($\gamma > 0.2$) уменьшение потенциальной энергии сопровождается не только процессом увеличения кинетической энергии, но и увеличением ее флуктуаций, что свидетельствует о переходе в новый режим перераспределения энергии; при этом существенным образом изменяется спектр флуктуаций, который приобретает значительную низкочастотную составляющую (рис. 5б).

Таким образом, явление хаотической синхронизации качественно позволяет объяснить скачкообразность и экзотермичность эффекта предплавления. Оценим количественно возможные макроскопические проявления синхронизации атомов в кристаллической решетке.

Пусть твердое тело нагревается с некоторой скоростью x_0 . Распределение температуры в образце будем считать однородным. По мере приближения к температуре плавления, вследствие увеличения амплитуды колебания атомов, будут усиливаться ангармонические эффекты. Это эквивалентно увеличению параметра связи γ в модели связанных осцилляторов Рёсслера. Исходя из результатов моделирования (рис.4б), будем считать известной зависимость доли синхронизированных атомов в кристалле от температуры $n(T)$ и аппроксимируем ее в виде, представленном на рис.6а. При достижении твердым телом температуры T_{c1} начинается образование синхронизированных кластеров. При этом, во-первых, должна понизиться теплоемкость кристалла за счет уменьшения числа степеней свободы в кристалле, во-вторых, должно произойти выделение тепла за счет перехода части потенциальной энергии атомов в кинетическую.

Для простоты будем считать, что синхронизированные кластеры содержат по 2 атома. Тогда в классическом приближении изменение теплоемкости за счет синхронизации будет иметь вид:

$$C_V = 3N_A k [1 - 1/6 \cdot n(T)], \quad T_{c1} < T < T_{c2}, \quad (4)$$

Максимальное изменение температуры кристалла, вызванное синхронизацией одного атома, равно

$$dT = \frac{1}{C_V} \delta Q = \frac{1}{C_V} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{3}{2} kT, \quad T_{c1} < T < T_{c2} \quad (5)$$

где K – число ближайших соседей атома. Такое же изменение температуры, взятое с обратным знаком, должно происходить при рассинхронизации. В случае отсутствия нагрева или посто-

НЕЛИНЕЙНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭФФЕКТА ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ

яинства зависимости $n(T)$ на некотором участке в системе должно установиться динамическое равновесие, при котором число образовавшихся кластеров равно количеству распавшихся и, следовательно, суммарное выделение тепла равно нулю. Таким образом, необходимыми условиями выделения тепла являются внешний нагрев и возрастающая зависимость $n(T)$.

Представим скорость изменения температуры кристалла в виде:

$$\frac{dT_{tot}}{dt} = \frac{dT_{int}}{dt} + v_0, \quad (6)$$

где $\frac{dT_{int}}{dt}$ - скорость изменения температуры,

обусловленная внутренним разогревом кристалла за счет эффекта синхронизации. Учитывая (5), можно записать:

$$\frac{dT_{int}}{dt} = \frac{1}{C_v} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{3}{2} kT \cdot N_A \frac{dn}{dt}. \quad (7)$$

Поскольку

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dT_{tot}}{dt} \frac{dn}{dT}, \quad (8)$$

то, с учетом (4), уравнение, описывающее изменение температуры в кристалле, будет иметь вид:

$$\frac{dT_{tot}}{dt} = \frac{v_0}{1 - \frac{T}{2K[1 - 1/6 \cdot n(T)]} \frac{dn}{dT}}. \quad (9)$$

На рис. 6. приведено решение этого уравнения, полученное для параметров, соответствующих экспериментальным данным для эффекта предплавления в Ge. Как показано в работе [1], эффект предплавления в Ge при скорости нагрева 5-10 К/мин

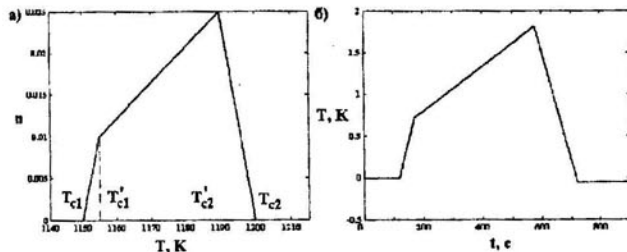


Рис. 6. Эмиссия тепла в кристаллической решетке в режиме синхронизации: а) аппроксимация зависимости доли синхронизированных атомов от температуры кристалла; б) разогрев кристалла за счет эффекта синхронизации (линейный нагрев с $v_0=5$ К/мин вычтен).

протекает в интервале температур ~ 50 К, при этом протяженность температурного скачка в начале и конце эффекта достигает $\sim 5 \pm 10$ К. Исходя из этих данных выбиралось положение точек T_{c1} , T'_{c1} , T_{c2} , T'_{c2} на аппроксимации зависимости $n(T)$ (рис. 6а). Значение доли синхронизированных атомов $n(T)$, при котором экспериментальные данные совпадают с численными расчетами, составило 2.5%. Это находится в удовлетворительном согласии с результатами моделирования системы Рёсслера.

Одно из следствий уравнения (9) – это усиление нелинейности нагрева при возрастающей зависимости $n(T)$ и ослабление нелинейности нагрева при убывающей зависимости $n(T)$, что может служить способом проверки адекватности модели в эксперименте. При проведении экспериментов термического анализа всегда существуют некоторые отклонения в линейности нагрева (вызванные, например, колебаниями мощности нагрева), которые обычно не превышают 1% скорости нагрева и, при условии близких значений теплоемкости эталона и образца, практически не влияют на форму кривой ДТА [7]. Однако в области, в которой происходят эффекты синхронизации, эта нелинейность нагрева усиливается и находит отклик на кривой ДТА. Специально вводя осцилляции температуры в программу нагрева и измеряя отношение амплитуды осцилляций dT кривой ДТА к амплитуде осцилляций температуры на управляющей термопаре, можно идентифицировать эффект синхронизации по изменению этого отношения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в настоящей работе принципиально нового подхода к описанию динамики атомов кристаллической решетки в условиях сильного ангармонизма позволило объяснить скачкообразность и экзотермичность эффекта предплавления при помощи механизма синхронизации тепловых колебаний атомов. Показано, что в условиях предплавления в кристаллической решетке возникает динамическая нанокластеризация – образование синхронизированных кластеров с временем жизни до 10^{-10} с. Количественная оценка тепловой эмиссии на этапе предплавления показала удовлетворительное согласие модельных расчетов с экспериментальными данными на примере Ge. Показано, что наряду с классическим подходом к объяснению тепловых флуктуаций на этапе предплавления за счет гетерофазных флуктуаций [8,9], необходимо учитывать индуцирован-

ные тепловые флуктуации, вызванные усилением нелинейности нагрева в режиме синхронизации атомов кристаллической решетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Битюцкая Л. А., Машкина Е. С. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 57-61.
2. Bityutskaya L.A., Mashkina E.S. // Phase Transitions. 2000. V. 71. P. 317-330.
3. Кацнельсон М.И., Трефилов А. В. // ФММ. 1987. Т. 64. № 4. С. 629-642.
4. Жицкий С.Г. // Изв.вузов ПНД. 2004. Т.12.

№ 3. С. 65-73.

5. Пиковский А., Роземблум М., Куртс Ю. Синхронизация. Фундаментальное нелинейное явление.// М. Техносфера. 2003. 496 с.

6. Sira-Ramirez H., Cruz-Hernandez C. // Int. J. bifurcation and chaos./ 2001. V.11. № 5. P.1381-1395.

7. Уэндландт У. Термические методы анализа.// М. Мир. 1978. 526 с.

8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей.// М. изд-во АН СССР. 1945. 423 с.

9. Khait Y. L. // Phys. Stat. Sol (b). 1985. V. 131. P. 19-22.

ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ УВЛАЖНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВОДА – ЛЕД В ПРОЦЕССЕ ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2006 Г.С. Бордонский, А.О. Орлов, Т.Г. Филиппова

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

Поступила в редакцию 19.10.05

На примере песка показаны особенности измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости увлажненных дисперсных сред вблизи 0°C на низких частотах при их охлаждении. Отмечены методические ошибки ранее выполненных аналогичных измерений, в том числе, и для жидкой воды. Показана необходимость учета скорости охлаждения, которая влияет на пространственную неоднородность распределения температуры, и размеров образца, которые определяют особенности фазового перехода. Установлена необходимость выбора интервала времени между отдельными измерениями в малой окрестности температуры. Отмеченные факторы определяются переохлаждением воды и возникновением корреляции фазового перехода между различными частями образца. Представлены результаты измерений диэлектрических параметров, подтверждающие необходимость учета отмеченных факторов.

ВВЕДЕНИЕ

Методы диэлектрических измерений воды, водных растворов и увлажненных дисперсных сред широко используются при исследовании их структуры [1]. Эти методы оказываются эффективны и при исследовании динамических процессов, например, при изменении температуры, позволяя изучать особенности фазовых переходов вода – лед [2].

Вместе с тем в литературе имеется мало данных по измерениям диэлектрических параметров воды и сред, содержащих воду, при 0°C и в непосредственной близости от данной температуры, когда свободная вода при атмосферном давлении превращается в лед. Имеющиеся результаты часто оказываются противоречивыми. Например, значение статической диэлектрической проницаемости льда и воды при 0°C составляет 91 и 88, соответственно [3], в то время как, по результатам измерений в работе [4] эти значения достигают 150 (даже при измерениях на мегагерцовых частотах). В работе [2] приведены подробные данные о значении действительной части относительной диэлектрической проницаемости увлажненных дисперсных сред на низких частотах, при этом установлено значительное возрастание этой величины в некотором интервале температур ниже 0°C , достигающее значений порядка сотен и выше. Пред-

ставленные в [2, 4] результаты невозможно объяснить с помощью простых теорий диэлектрических смесей, также как и влиянием электродов измерительных установок [5]. В работе [6] установлен резкий скачок действительной части относительной диэлектрической проницаемости ϵ' при температуре около -10°C при замерзании песка в температурном интервале $\sim 1^{\circ}\text{C}$ на частоте 1 кГц, что объясняли исчезновением электрической проводимости (перколяции) по незамерзшим пленкам воды. Аномалии диэлектрической проницаемости на низких частотах наблюдались и для биологических тканей, содержащих воду [5].

Анализ предшествующих данных приводит к выводу, что авторы предыдущих работ не учитывали ряд важных факторов, связанных с особенностями поведения среды вблизи температуры фазового перехода и при изменении температуры за конечное время. На наш взгляд эти факторы заключаются в следующем. 1) При понижении температуры образца свободная вода в дисперсной среде может некоторое время находиться в переохлажденном состоянии, причем в различных его областях. 2) При исследовании динамических тепловых процессов, например, при замораживании с определенной скоростью – в образце всегда имеется некоторый градиент температуры, как из-за

особенностей отвода тепла, так и из-за влияния теплоты фазового перехода. 3) Размеры образца могут определять его области, подверженные в данный момент фазовому переходу. 4) Скорость отвода (или притока) тепла влияет на изменение свойств образца. 5) Параметры установки могут влиять на результаты измерений, например, амплитуда внешнего измерительного электрического поля может воздействовать на миграцию ионов; а при низкой скорости опроса измеряемых параметров можно не заметить быстрых их изменений.

Практически во всех работах по диэлектromетрии совокупность отмеченных факторов не учитывается.

Цель настоящей работы – изучить особенности измерений диэлектрических параметров увлажненных дисперсных сред на низких частотах вблизи температуры фазового перехода свободной воды в лед с учетом изложенных выше замечаний. На примере увлажненного песка исследовано влияние геометрических размеров образца, температурных градиентов, характера изменения температуры и скорости измерений.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для решения поставленной задачи проводились одновременные электрические и калориметрические измерения. Для повышения скорости калориметрических измерений использовалась разновидность метода дифференциальной сканирующей калориметрии, заключающегося в дифференциальной термометрии образца при равномерном отводе тепла от него при подаче охлаждающего газа с определенной скоростью. Схема измерений представлена на рис. 1. При этом измерения проводились с ис-

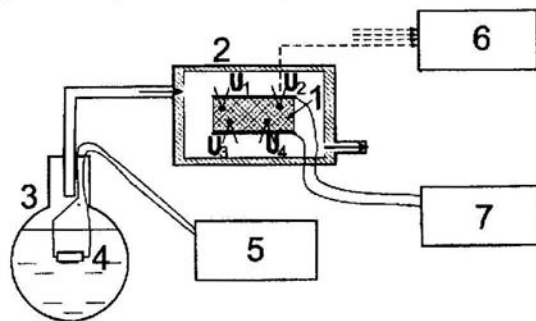


Рис. 1. Схема измерений температурной зависимости диэлектрических параметров увлажненной дисперсной среды. 1 – измерительная ячейка, 2 – термокамера, 3 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 4 – резистор испаритель, 5 – стабилизированный источник тока для питания испарителя, 6 – система сбора информации для измерения температур, 7 – измеритель емкости и сопротивления; $U_{1,4}$ – измерительные термопары.

пользованием четырех малоинерционных термопар, помещенных в различные части образца. Несколько термопар позволяют проследить динамику фазового перехода и, далее, сопоставить эти данные с данными диэлектрических измерений. Фазовый переход свободной воды в лед сопровождался скачкообразным повышением температуры среды из-за переохлаждения воды, что позволяло регистрировать моменты фазовых переходов.

Для установления временной разницы между фазовыми переходами в различных частях образца измерения должны проводиться с достаточной для этого частотой – с интервалом в десятки миллисекунд. В экспериментальной установке была использована многоканальная система сбора информации Agilent 34970 фирмы HP со специальным блоком для подключения термопар, позволяющая измерять температуру с точностью $\pm 0,01^\circ\text{C}$. При измерениях использованы медь-константановые термопары с постоянной времени ~ 100 мс. Данные с термопар автоматически считывались за время порядка десятков миллисекунд.

Для получения диэлектрических параметров использовался метод емкостной ячейки. Образец помещался в емкостную ячейку, измерялись емкость ячейки и ее сопротивление, по этим данным можно определить действительную и мнимую части относительной диэлектрической проницаемости среды [2]. Для образцов, объем которых превышал объем измерительной ячейки, использовалась разновидность метода, при котором измерялись относительные изменения ϵ' и ϵ'' – мнимой части относительной диэлектрической проницаемости. Емкость ячейки и ее сопротивление измерялись автоматически с использованием измерителя АМ-3001 (Актаком) на частотах 120 Гц, 1 кГц, 10 кГц и 100 кГц с частотой 5 измерений в секунду. Амплитуда сигнала на измерительных электродах не превышала 1 В. Размеры емкостной ячейки $60 \times 60 \times 5$ мм³. Другая ячейка представляла собой полиэтиленовый стакан с электродами, размещенными противоположно и параллельно стенкам. Диаметр стакана – 50 мм, его высота – 60 мм. Размеры ячеек и положение термопар приведены на рисунке 2.

В качестве изучаемой дисперсной среды был взят песчаный грунт. Его состав – 48% кварца, 51% – полевого шпата, 1% – примеси других минералов; размер гранул 0.2 – 0.4 мм для мелкого песка и 0.5 – 0.6 мм для более крупного песка. Песок промывался дистиллированной водой для удаления солей,

**ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ УВЛАЖНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД ВБЛИЗИ
ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВОДА – ЛЕД В ПРОЦЕССЕ ОХЛАЖДЕНИЯ**

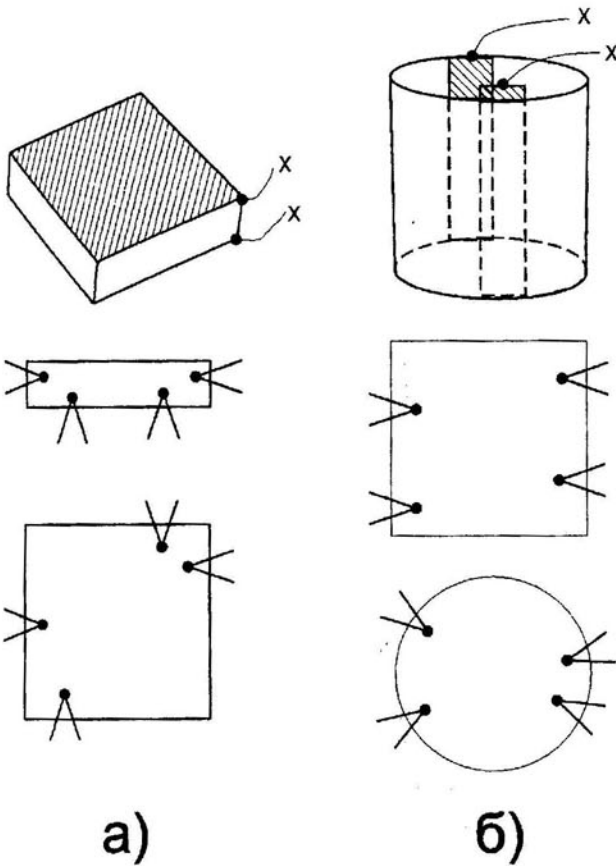


Рис. 2. Вид измерительных ячеек и схемы расположения в них термопар.

а) ячейка №1, б) ячейка №2; хх – выводы от измерительных электродов.

из него также удалялась ферромагнитная фракция. Были измерены образцы песка с весовой влажностью от 5% до 26%. Скорость охлаждения среды для всех измерений около 100 градусов за час.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

По изложенной методике выполнялись измерения влажного песка в ячейке (рис 3а) для крупного песка влажности 6% на частоте 1 кГц. Результаты измерений ϵ' , $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$, а также температуры при охлаждении образца для четырех термопар, приведены на рис. 3 б, в. Зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ построены по температуре одной из термопар.

Диэлектрические характеристики в зависимости от температуры, даваемой одной из термопар для мелкого песка, и температуры термопар от времени приведены на рисунке 4. В данном случае частота измерений составляла 10 кГц, влажность песка 12%, использовалась ячейка, что и в предыдущем измерении.

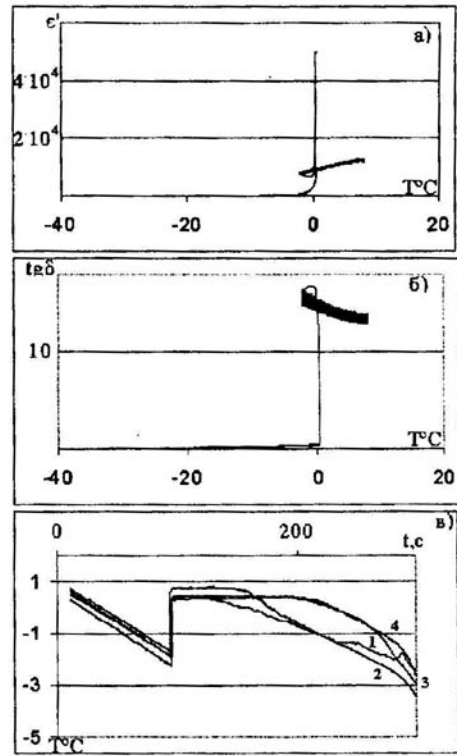


Рис. 3. Значения действительной части - а) и тангенса угла потерь - б) для крупного песка влажности 6% в ячейке №1 на частоте 1 кГц; в) записи сигналов четырех термопар (отмечены номерами) от времени охлаждения.

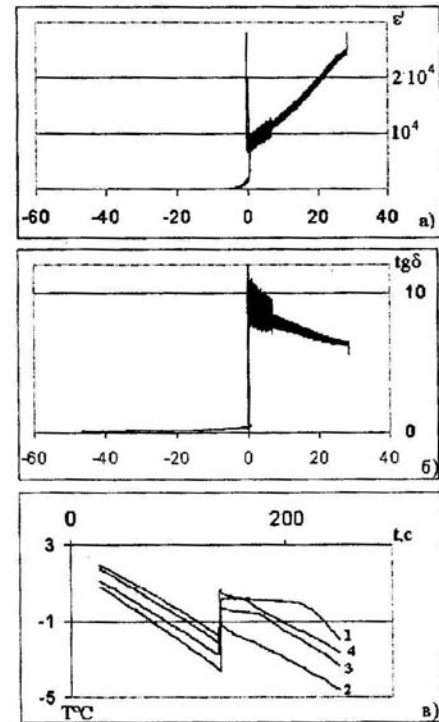


Рис. 4. Зависимость действительной части - а), тангенса угла потерь - б) и температур термопар от времени - в), для мелкого песка влажности 12% в ячейке №1 на частоте 10 кГц.

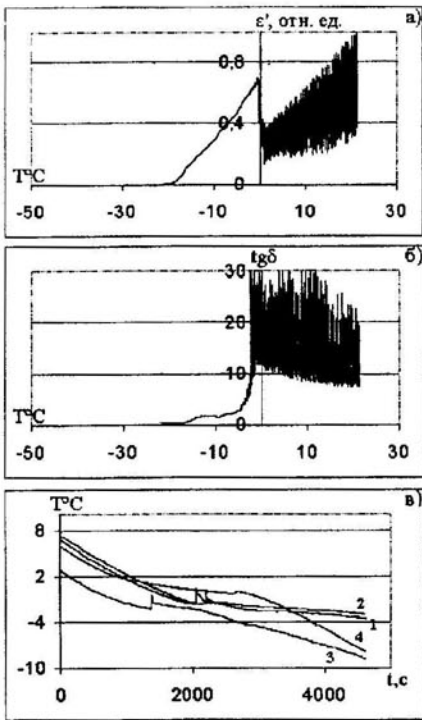


Рис. 5. Температурные зависимости ϵ' (в относительных единицах) – а), $\text{tg}\delta$ – б) и температур термопар от времени – в), для мелкого песка влажности 14% при измерениях в ячейке №2 на частоте 10 кГц.

Для образцов относительно большего объема (ячейка – рисунок 2б) получены несколько иные зависимости диэлектрических характеристик от температуры – рисунок 5. Влажность песка в данном случае 14%. Измерения, представленные на рисунке 5, выполнены на частоте 10 кГц. Качественно схожие результаты получаются и для частот 120Гц, 1 кГц и 100кГц. Общая тенденция для любых дисперсных увлажненных сред заключается в том, что по мере роста частоты, измеренные значения ϵ' и ϵ'' уменьшаются.

Рассмотрим особенности полученных результатов для трех характерных областей температур: 1) для $T > 0^\circ\text{C}$; 2) $T \sim 0^\circ\text{C}$ и 3) $T < 0^\circ\text{C}$.

1) Случай $T > 0^\circ\text{C}$. Наблюдаемые значения ϵ' и ϵ'' значительно превышают 100, соответствующие жидкой воде. Объяснение этому факту хорошо известно и оно связывается с существованием двойного электрического слоя на границе среды с измерительным электродом [2, 7]. В этом случае простая эквивалентная схема ячейки в виде конденсатора, заполненного однородной средой, рис. 6а, становится неверной. Из-за высокой проводимости среды и возникновения двойных электрических слоев в приэлектродной области ($C_{\text{эл}}$) эквивалентную схему ячейки следует пред-

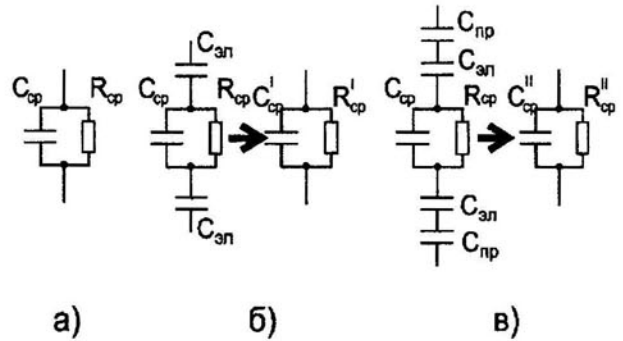


Рис. 6. Эквивалентные электрические схемы измерительных ячеек: а) простая эквивалентная схема (без учета паразитной емкости), C_{cp} и R_{cp} емкость и сопротивление ячейки, определяемые свойствами среды; б) схема для случая увлажненной среды и возникновения двойных электрических слоев на границе электрод – среда, где $C_{\text{эл}}$ – приэлектродная емкость, C'_{cp} и R'_{cp} – эквивалентные емкость и сопротивление, измеряемые прибором; в) схема с использованием диэлектрических прокладок для устранения влияния двойных слоев, $C_{\text{пр}}$ – последовательная емкость, создаваемая прокладкой, C''_{cp} и R''_{cp} – эквивалентные емкость и сопротивление, преобразованные в параллельную схему.

ставлять в виде рис 6б. Очевидно, что если $R_{\text{cp}} \rightarrow 0$, то емкость ячейки равно $C_{\text{эл}}/2$, т.е. становится весьма большой, так как расстояние между обкладками конденсатора $C_{\text{эл}}$ равно толщине двойного слоя, который составляет значение порядка размеров молекул. Для устранения электродного эффекта применяют наложение на электроды тонких промежуточных слоев диэлектрика с известной ϵ' – рис. 6в, для которых $C_{\text{пр}} \ll C_{\text{эл}}$ [2].

Как отмечено в монографии [7], рост ϵ' в области положительных температур кажущийся и не дает особой информации о свойствах среды. Вместе с тем оказалось, что при используемых скоростях измерений с интервалом времени 200 мс и малых амплитудах напряжений на ячейке, в этой области температур обнаруживаются сильные флуктуации ϵ' . Их можно было бы объяснять флуктуациями двойного электрического слоя, но поведение этих флуктуаций необычно - обнаруживается скачкообразное изменение амплитуды флуктуаций при приближении к 0°C (рис. 4). Этот эффект другими авторами не отмечался, возможно, из-за большого времени усреднения измерений и больших амплитуд напряжений на измерительных ячейках порядка 10 и 100 В. Поэтому измерения с использованием обычных, не модифицированных ячеек могут представлять интерес, т.к. дают информацию об изменениях свойств жидкости в приэлектродных слоях и в среде.

ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ УВЛАЖНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВОДА – ЛЕД В ПРОЦЕССЕ ОХЛАЖДЕНИЯ

2) Случай $T \sim 0^{\circ}\text{C}$. При фазовом переходе свободной воды в лед двойные слои вдоль электродов должны видоизменяться и, кроме того, из-за роста сопротивления среды эквивалентная схема приближается к схеме рис. 6а. При этом кажущееся значение ϵ' должно уменьшаться. Однако на всех зависимостях наблюдается резкий кратковременный рост ϵ' , за исключением случая ячейки больших размеров, где повышенные значения ϵ' размыты на некоторый интервал температур ниже 0°C – рис. 5а. Рост ϵ' среды, такой как на рис. 5а, наблюдался во многих работах, как для замерзающей дисперсной среды, так и для чистой воды [2, 4]. Объяснения данного эффекта до сих пор не было. Однако в работе [6] было показано, что отмеченный рост ϵ' можно объяснить прохождением среды через точку перколяции, когда в среде, практически скачком исчезает сквозная проводимость. Перколяционный скачок ϵ' был обнаружен в полупроводниках при изменении концентрации носителей в них [8]. Он также наблюдался в смеси сухих порошков непроводящих и проводящих частиц при росте концентрации последних [6]. Дополнительные исследования порошков, выполненные нами, показали, что если увеличивать проводимость среды, то эффективное значение ϵ' падает. То есть оно невелико до достижения точки перколяции и после нее, если монотонно увеличивать проводимость смеси. Отличие смеси сухих порошков от увлажненной среды заключается в отсутствии в первых однородного двойного слоя на границе электрод – среда. Поэтому данный эксперимент дает основание считать, что рост ϵ' ниже $T = 0^{\circ}\text{C}$ связан, именно, с перколяционным исчезновением проводимости в среде.

Однако, в зависимости от размеров образца температурные графики $\epsilon'(T)$ оказываются различными. Как показали калориметрические измерения для небольших образцов, фазовый переход происходит в среде скачком во всех областях, хотя они могут находиться при различных температурах – рис. 3б, 4б. Для образцов большего размера такой корреляции не наблюдалось – рис. 5б. Для них фазовые переходы воды в лед наблюдались для различных частей образца в различное время. Следует отметить, что в первом случае скачок ϵ' наблюдался в интервале времени ~ 1 с для скорости охлаждения порядка $100^{\circ}/\text{час}$. Для случая размытого фазового перехода это время значительно увеличивалось.

3) Случай $T < 0^{\circ}\text{C}$. В этой области температур, когда завершался фазовый переход, значение $\text{tg}\delta$ становится меньше 1 и значение ϵ' приближается к значениям, соответствующим смеси льда и минеральных частиц. Однако ϵ' и $\text{tg}\delta$ все же имеют повышенные значения. Возможно, что после исчезновения перколяции в среде остаются не связанные между собой кластеры воды в виде пленок на поверхности твердых частиц. Они и приводят к некоторому повышению значений ϵ' и ϵ'' .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование диэлектрических свойств дисперсных увлажненных сред и воды вблизи 0°C при их замораживании может дать дополнительную информацию о свойствах среды. При этом требуется обратить внимание на некоторые аспекты методики измерений. Из-за значительной теплоты фазового перехода вода-лед в среде может возникать градиент температуры, поэтому для правильной оценки процессов, происходящих в образце, необходимо измерять температуру в нескольких точках. Фазовый переход при этом может оказаться как резким, так и размытым во времени. Обычное представление зависимости диэлектрической проницаемости образца от температуры, для измерений ее в одной точке, даже при медленном охлаждении, оказывается неверным, т.к. измерительный прибор регистрирует усредненное электрическое состояние среды.

Резкий фазовый переход по всему объему образца легко зарегистрировать по кратковременному скачку диэлектрической проницаемости или резкому падению тангенса угла потерь. Данный способ можно использовать и для изучения влияния структуры среды на характер фазового перехода жидкость – твердое тело. В этом случае требуется повысить скорость измерения диэлектрических параметров, кроме того, возникает предел на выбор низшей частоты, на которой проводятся измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эме Ф. Диэлектрические измерения // М.: Химия. 1967. 223с.
2. Фролов А.Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов // Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН. 1998. 515 с.
3. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей // М: Изд-во стандартов. 1972. 412 с.
4. Бычков В.З., Федулов С.А., Михайлов Н.В. Диэлектрические свойства воды в области фазо-

вого перехода жидкость – лед // Журнал физической химии. 1974. Т. 48. Вып. 2. С. 447 – 448.

5. *Кинг Р., Смит Г.* Антенны в материальных средах // М.: Мир, 1984. 824 с.

6. *Бордонский Г.С., Филиппова Т.Г.* Влияние перколяции на диэлектрические свойства мерзлых дисперсных сред // Конденсированные среды и меж-

фазные границы. 2002. Т. 4. № 1. С. 21 – 26.

7. *Черняк Г.Я.* Электромагнитные методы в гидрогеологии и инженерной геологии // М.: Недра. 1987. 213 с.

8. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников // М.: Наука. 1970. 416 с.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

© 2006 Л.П. Борило, Е.Г. Миронова

Томский государственный Университет

Поступила в редакцию 11.10.05

Золь-гель методом получены тонкие пленки системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида иттрия от 0 до 60 мол%. Исследованы физико-химические процессы, протекающие в пленкообразующих растворах (ПОР) и при формировании пленок под воздействием температуры. Изучены состав и свойства полученных пленок.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в современной промышленности тонкие пленки на основе оксида гафния широко используются для получения оптических, защитных, герметизирующих покрытий [1]. Однако применение пленок чистого диоксида гафния ограничено, это связано с полиморфными превращениями основных кристаллических модификаций. Для HfO_2 в массивном состоянии известны три полиморфные модификации: моноклинная (до 1900°C), тетрагональная ($1900\text{-}2700^\circ\text{C}$) и кубическая ($c > 2700^\circ\text{C}$) [2], в тонких пленках, в зависимости от температуры и метода синтеза, оксид гафния так же может включать моноклинную [2-4], кубическую [2] и тетрагональную [3] фазы. Наиболее оптимальным способом решения этой проблемы является легирование диоксида гафния, так же как и диоксида циркония, оксидами щелочноземельных, редкоземельных и элементов триады железа [2-5]. Введение оксидов редкоземельных элементов способствует стабилизации высокотемпературных модификаций HfO_2 , позволяет изменять его функциональные свойства [1]. В литературе практически отсутствуют данные по получению и исследованию свойств пленок на основе двойных оксидов $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. В связи с этим целью данной работы было получение тонких пленок на основе двойных оксидов $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с содержанием от 0 до 60 мол.% оксида иттрия золь-гель методом из пленкообразующих растворов (ПОР), изучение структуры и свойств полученных пленок.

МЕТОДИКА

Пленкообразующие растворы готовили на основе 96% (мас.) этилового спирта, оксохлорида гафния $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, хлорида иттрия $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Суммарная концентрация солей в пересчете на оксиды составляла 0,4 моль/л. Изучение процессов в ПОР проводили с использованием стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-2. Термический анализ высушенного ПОР и исходных соединений проводили на дериватографе Q-1500 в атмосфере воздуха в интервале температур $293\text{-}773\text{ K}$, рентгенофазовый анализ высушенных ПОР - на дифрактометре ДРОН-3М. Пленки получали методом центрифугирования, скорость вращения центрифуги составляла 3000 об/мин, на подложках из стекла и кремния. Термообработку проводили в два этапа: при температуре 333 и 773 K. Показатель преломления и оптическую толщину пленок измеряли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М, адгезию - на микротвердомере ПМТ-3.

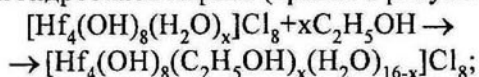
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Золь-гель метод получения пленок имеет ряд преимуществ перед другими методами: т.к. дает возможность синтезировать пленки высокой чистоты и однородности; получать пленки на основе сложных оксидов в виде твердых растворов и химических соединений; существенно снижать температуру синтеза.

Пленкообразующая способность определяется склонностью к гидролитической поликонденсации исходных веществ, комплексообразованию и образованию коллоидных растворов; эти явления сопровождаются изменением вязкости ПОР, следовательно, вязкость является важнейшей характеристикой пленкообразующей способности, поэтому экспериментально была исследована взаимосвязь между вязкостью растворов и временем их хранения. На рисунке 1 представлены зависимость вязкости ПОР на основе $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, легиро-

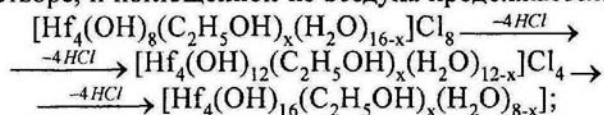
ванного $YCl_3 \cdot 6H_2O$, содержание которого изменяли от 0 до 60 мол.%, от времени их хранения. Как видно из рисунка 1 в течение первых двух суток с момента приготовления растворов вязкость ПОР изменяется значительно. Этот период называется периодом созревания раствора. Основными процессами, протекающими в это время, являются сольватация и гидролиз, как оксохлорида гафния, так и хлорида иттрия. Была рассчитана константа скорости данного процесса по уравнению, приведенному в работе [6]. Она имеет порядок 10^{-5} , что подтверждает наличие данных процессов для всех растворов исследуемой системы.

Для системы содержащей только оксохлорид гафния в результате образуются частицы полимерной гидроксида гафния (кривая 1 рисунок 1)



После образования устойчивой коллоидной системы происходит относительная стабилизация вязкости. В течение этого периода могут быть получены пленки с воспроизводимыми свойствами.

Во время хранения и эксплуатации ПОР гидролиз, под действием воды, содержащейся в растворе, и поглощенной из воздуха продолжается:



В результате чего, уменьшается количество молекул координационно-связанной воды, появляются дополнительные OH^- группы, связанные с гафнием, вследствие этого заряд гидроксокациона изменяется настолько, что не препятствует слипанию частиц. В результате система теряет устойчивость, происходит резкое увеличение вязкости раствора. Пленки получаются из таких растворов неоднородными, с низким показателем преломления.

При введении добавки хлорида иттрия (кривые 2-6, рисунок 1), вязкость растворов возрастает, причем с увеличением концентрации хлорида иттрия, вязкость закономерно увеличивается, это обусловлено усилением процессов гидролиза за счет увеличения содержания воды в растворе. На протяжении 100 суток вязкость меняется незначительно, константа скорости имеет порядок $10^{-8}c^{-1}$, происходит медленный процесс поликонденсации. В течение этого времени из растворов с содержанием добавки хлорида иттрия до 60 мол.% могут быть получены пленки с воспроизводимыми свойствами.

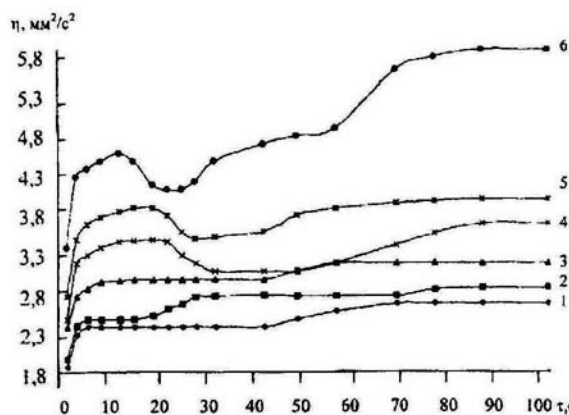


Рис. 1. Зависимость вязкости ПОР во времени: 1) 100% HfO_2 ; 2) 87,5% HfO_2 - 12,5% Y_2O_3 ; 3) 70% HfO_2 - 30% Y_2O_3 ; 4) 60% HfO_2 - 40% Y_2O_3 ; 5) 50% HfO_2 - 50% Y_2O_3 ; 6) 40% HfO_2 - 60% Y_2O_3 .

Таким образом, пленкообразующая способность растворов ограничена во времени и находится в области между созреванием и старением раствора.

Пленкообразующие растворы, нанесенные на поверхность подложки, затем подвергают термообработке при определенной температуре, во время которой происходят процессы разложения, окислительно-восстановительные реакции, химическое взаимодействие пленки и подложки. Для изучения процессов формирования пленок был проведен термический анализ исходного соединения $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$, а также высушенных при 343 К по-

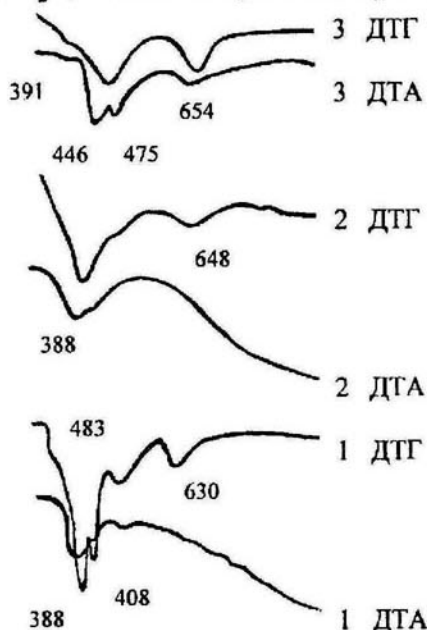


Рис. 2. Термограммы: 1) исходной соли $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$; 2) высушенного ПОР на основе $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$; 3) высушенного ПОР на основе $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (соотношение 1:1)

рошков пленкообразующих растворов на основе чистого оксихлорида гафния и на основе оксихлорида гафния и хлорида иттрия в соотношении 1:1, ДТГ и ДТА кривые приведены на рисунке 2.

При разложении исходного $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на термограмме наблюдается четыре эндотермических эффекта с максимумами при температурах 388, 408, 483, 630 (ДТА и ДТГ кривые 1). Эндоэффекты в интервале 323-563 К обусловлены удалением шести молекул кристаллизационной воды, что подтверждается убылью массы, рассчитанной по ДТГ кривой. В интервале 593-733 К происходит удаление остатков воды и хлороводорода.

При разложении высушенного ПОР на основе оксихлорида гафния (ДТА и ДТГ кривые 2), наблюдается только два эндотермических эффекта при температурах 388 и 648 К соответственно, что обуславливается физико-химическими превращениями, протекающими в ПОР, вследствие образования частиц полимерной гидроокиси гафния. На первой стадии происходит удаление физически связанной воды и спирта, на второй удаление воды за счет разложения гидроксида гафния.

Термический анализ показал, что небольшие добавки хлорида иттрия в целом не влияют на разложение ПОР на основе оксохлорида гафния. Физико-химические процессы формирования пленок на основе $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с содержанием хлорида иттрия более 10 мол. % отличаются от процессов в пленках HfO_2 (рисунок 2 кривые 3). На термограмме высушенного ПОР на основе

$\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается четыре эндотермических эффекта при температурах 391, 446, 475, 654 К, которые сопровождаются убылью массы образца. При испарении растворителя из этих растворов хлорид иттрия выпадает в отдельную фазу, поэтому присутствуют пики, связанные с его термическим разложением. Это согласуется с данными термического анализа разложения хлорида иттрия приведенными в работе [7].

Переход из аморфной фазы в кристаллическую наблюдается при более высоких температурах. Рентгенофазовый анализ (данные приведены в таблице 1) показывает, что при температуре 873 К, при содержании Y_2O_3 до 12,5 мол.%, существует твердый раствор на основе моноклинной модификации HfO_2 . Увеличение содержания оксида иттрия приводит к образованию двухфазных твердых растворов на основе моноклинной и кубической модификации оксида гафния. В области 50 мол.% HfO_2 обнаружен твердый раствор на основе кубической модификации оксида гафния и кубической модификации оксида иттрия.

Таблица 1
Фазовый состав системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

%мол. Y_2O_3	0	12,5	33,3	40	50
структура	М	М	М, С	М, С	С, С'

М, С - соответственно моноклинная и кубическая модификации HfO_2 , С' - кубическая модификация Y_2O_3 .

Таблица 2

Физико-химические свойства пленок на основе двойных оксидов $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ на стеклянных и кремниевых подложках

Содержание Y_2O_3 , мол. %	Свойства пленок на кремнии			Свойства пленок на стекле		
	n	d	F, кг/мм2	n	d	F, кг/мм2
0	2,05	67,32	1,6570	1,91	67,99	0,7593
10	2,00	66,05	1,1716	1,95	76,67	0,7030
12,5	2,03	74,49	0,7410	1,89	81,92	0,7223
20	1,95	85,27	0,7410	1,89	87,10	0,7223
30	2,13	79,17	0,9076	1,90	96,05	0,7593
40	1,91	86,11	0,8285	1,81	127,61	0,7410
50	2,11	97,23	0,8285	1,95	125,22	0,7410
60	1,59	99,51	0,7771	1,58	134,34	0,7223

Полученные пленки HfO_2 сплошные, равномерные с небольшими включениями. С увеличением концентрации оксида иттрия, число и размер включений увеличивается, пленки однородны до содержания 60 мол.% Y_2O_3 , при большем содержании оксида иттрия, пленки получают непрозрачные, при температурной обработке растрескиваются.

Пленки на основе двойных оксидов $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ обладают хорошей адгезией к стеклянным и кремниевым подложкам, устойчивы к воздействию воды, кислот, щелочей.

Были изучены представляющие практический интерес оптические свойства полученных пленок (таблица 2). Методом эллипсометрии определены показатель преломления и оптическая толщина пленок.

Пленки, полученные на стеклянных подложках, имеет низкие значения показателя преломления за счет образования аморфной структуры. На кремниевых подложках - имеет более высокие значения показателя преломления, вследствие образования твердых растворов на основе диоксида гафния.

Таким образом, получены золь-гель методом из пленкообразующих растворов на основе 96% (мас.) этилового спирта, оксохлорида гафния $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, хлорида иттрия $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пленки на основе двойных оксидов $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида иттрия от 0 до 60 мол.%. Изучены физико-химические процессы, протекающие в ПОР в зависимости от концентрации, и определен временной интервал пригодности растворов для получения пленок. Методом термического анализа исследованы физико-химические процессы, протекающие при формировании пленок под

воздействием температуры. Определен фазовый состав пленок. Введение Y_2O_3 приводит к образованию твердых растворов на основе моноклинной и кубической модификации оксида гафния. Измерены показатель преломления, оптическая толщина, адгезия полученных пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борило Л.П.* Тонкопленочные неорганические наносистемы // Томск: Изд-во ТГУ. 2003. 134с.
2. *Хитрова В.И., Киселева З.Г.* Исследование окислов гафния в тонких пленках // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 2. С. 392-398.
3. *Гуртов В.А., Кузнецов А.В., Репникова Е.А.* Структура тонких пленок гафния и диоксида гафния на кремнии // Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 6. С. 963-965.
4. *Повещенко В.П., Костюченко Н.Г., Холодов В.М., и др.* Исследование фазового состава пленок на основе окислов циркония, гафния и иттрия // Опт. Мех. Пр-ть. 1984. № 5. С. 28-30.
5. *Козик В.В., Борило Л.П., Шульпеков А.М.* Синтез, фазовый состав и оптические характеристики тонких пленок системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ // Неорганические материалы. 2001. Т. 1. № 1. С. 56-59.
6. *Попович Н.В., Федоров В.В.* Особенности кинетики процесса синтеза люминесцентных материалов золь-гель методом // Стекло и керамика. 2000. № 3. С. 8-10.
7. *Шульпеков А.М.* Получение, физико-химические свойства и применение тонких пленок ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Автореф. дисс. канд. техн. наук // Томск: 1999. 20с.

ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ИМИТАТЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2005 Л.Е. Цыганкова*, С.С. Иванищенко*, В.И. Кичигин**

*Тамбовский государственный университет им Г.Р. Державина

**Естественнонаучный институт, г. Пермь

Поступила в редакцию 24.05.06

Методом импедансной спектроскопии изучен эффект новых ингибиторов коррозии стали Ст3 - Амдор ИК-6, ЭМ-10 и ЭМ-11 - в модельной пластовой воде в отсутствие и присутствии H_2S при потенциале коррозии и в условиях катодной поляризации. Измерения импеданса стального электрода при потенциале коррозии позволили получить данные по защитной эффективности ингибиторов, удовлетворительно согласующиеся с результатами гравиметрических и поляризационных измерений.

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие отмечается интенсивная разработка сернистых нефтей, в связи с чем резко возрастает удельный вклад сероводородной коррозии стального оборудования, используемого при добыче, транспортировке и переработке нефти. Эффективным методом защиты в таких условиях является применение ингибиторов коррозии. Хотя номенклатура ингибиторов весьма широка, синтез и лабораторная проработка их новых форм непрерывно расширяется в свете требований нефтяных компаний к высокой эффективности в малых концентрациях (до 100-200 мг/л) при обеспеченности отечественной сырьевой базой.

Для изучения процессов ингибирования коррозии достаточно широко используется метод импедансной спектроскопии. Сочетание его с поляризационными измерениями позволяет сделать заключение об эффективности исследуемых ингибиторов и о механизме их действия.

В настоящей работе представлены результаты исследования эффективности новых ингибиторов коррозии стали Ст. 3 Амдор ИК-6, ЭМ-10 и ЭМ-11, полученные методом потенциостатической поляризации и импедансной спектроскопии в имитате пластовой воды в отсутствие и в присутствии сероводорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения на стали Ст.3 проводили в модельной пластовой воде (М1) состава, г/л: 17 NaCl, 0.2 CaCl₂, 0.2 MgCl₂, 0.1-0.8 NaHCO₃ в отсутствие и присутствии H_2S (50-600 мг/л).

В качестве ингибиторов исследованы Амдор ИК-6, представляющий собой смесь 10% аминопарафина (C₁₂-C₁₈) и 10% имидазолина, растворенных в специфической смеси органических растворителей, ЭМ-10 – иминобис[(этил-2)-(С-алкил кислот таллового масла)-(1,3-диазациклопентен-2)] и ЭМ-11 – 1-(3,6-диаза-8-амин)-(С-алкил кислот кокосового масла)-(1,3-диазациклопентен-2). Концентрация ингибитора варьировалась в пределах 25-200 мг/л.

Потенциостатическая поляризация стали (потенциостат П-5827М) проводилась в трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами с выдержкой при каждом потенциале 30 с. Электрод сравнения – хлорсеребряный насыщенный, вспомогательный – Pt. Потенциалы пересчитаны по н.в.ш.

Электрохимический импеданс стальных электродов изучали в диапазоне частот ($\omega/2\pi$) 60 кГц - 10 мГц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, используя систему фирмы Solartron (Великобритания). Рабочий (Ст3, $S_{эл.} = 0.785 \text{ см}^2$) и вспомогательный платиновый ($S_{Pt} = 54 \text{ см}^2$) электроды располагали коаксиально. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный. Потенциалы пересчитывали по н.в.ш. Образцы полировали, обезжировали и катодно активировали (ΔE от $E_{кор} = 0.2 \text{ В}$) в течение 10-15 мин (снятие воздушно-оксидной пленки). После выключения поляризации электроды выдерживали в растворе для установления квазистационарного потенциала (10 - 15 мин), в ряде случаев эта выдержка составляла 1 час. Обработку результатов измерения импеданса проводили по программе*, по-

звolyающей проводить расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 12 [1]. В нее заложены комплексные значения сопротивления электрохимической системы (действительная и мнимая части) и соответствующие им частоты. Предварительно задаются произвольно выбранные начальные значения всех элементов эквивалентной схемы. В основу вычислений положен симплексный метод поиска экстремума функции многих переменных. Для избежания ситуации нахождения локального минимума функции расчет повторяли многократно с различными начальными значениями элементов схемы. Критерием оценки схем является среднее квадратичное отклонение s ; эквивалентная схема - удовлетворительна при $s \leq 5\%^{**}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые на стали Ст. 3 в имитате пластовой воды М1 характеризуются Тафелевским участком в анодной области с наклоном порядка 60 мВ и наличием предельного тока на катодной кривой, соответствующего замедленной диффузии кислорода. Введение сероводорода в раствор вызывает смещение потенциала коррозии в отрицательную область, облегчая катодный и особенно анодный процесс (рис. 1).

В отсутствие H_2S в растворе исследуемые ингибиторы замедляют только анодную реакцию и либо не влияют (при малых концентрациях), либо ускоряют (при 200 мг/л) катодный процесс. В сероводородсодержащих средах наблюдается замедление обеих электродных реакций (рис. 2а, б).

Частотные спектры импеданса (диаграммы Найквиста) для стали при $E_{кор}$ в имитате пластовой воды М1 представляют собой искаженные растянутые полуокружности в емкостной полуплоскости, являющиеся результатом перекрывания двух и более полуокружностей (рис. 3а, б, в). Введение H_2S в М1 вызывает уменьшение диаметров высокочастотной (ВЧ) и низкочастотной (НЧ) полуокружностей, что, видимо, обусловлено облегчением протекания анодной и катодной реакций, о чем свидетельствует ход поляризационных кривых (рис. 1). При смещении потенциала электрода на 200 мВ в отрицательном направ-

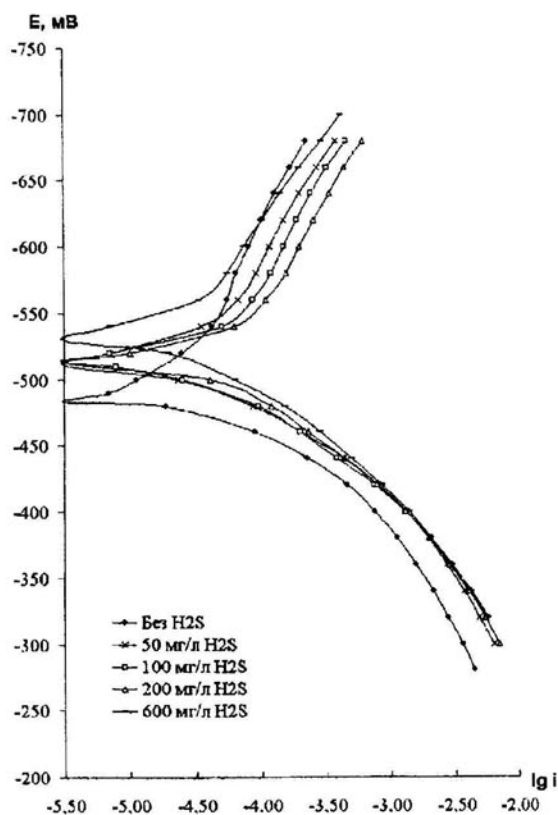


Рис. 1. Влияние концентрации H_2S в растворе М1 на ход поляризационных кривых стали.

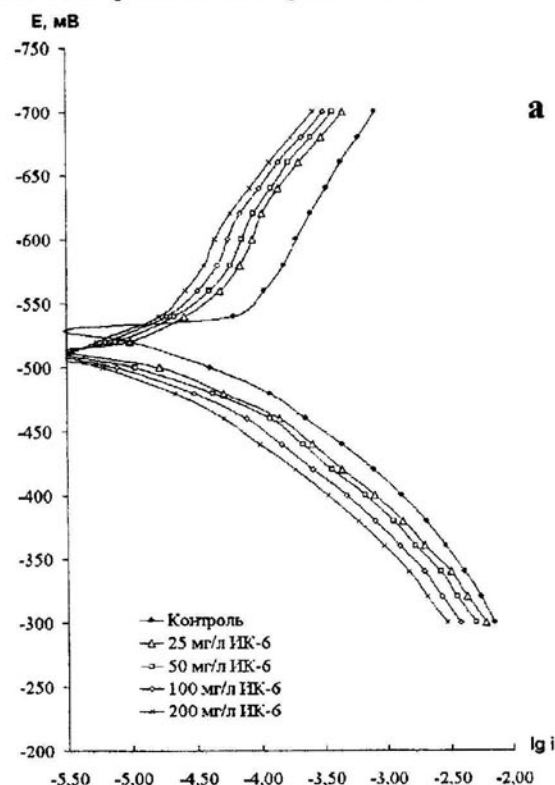


Рис. 2 а. Поляризационные кривые на стали Ст. 3 в растворах М1, содержащих 200 мг/л H_2S и добавки ингибиторов АМДОР ИК-6

* Программа разработана в ИФХ РАН для ПК типа IBM PC.

** Авторы выражают благодарность заместителю директора ИФХ РАН, д.х.н., проф. Ю.И. Кузнецову за предоставленную возможность проведения измерений.

ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ИМИТАТЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

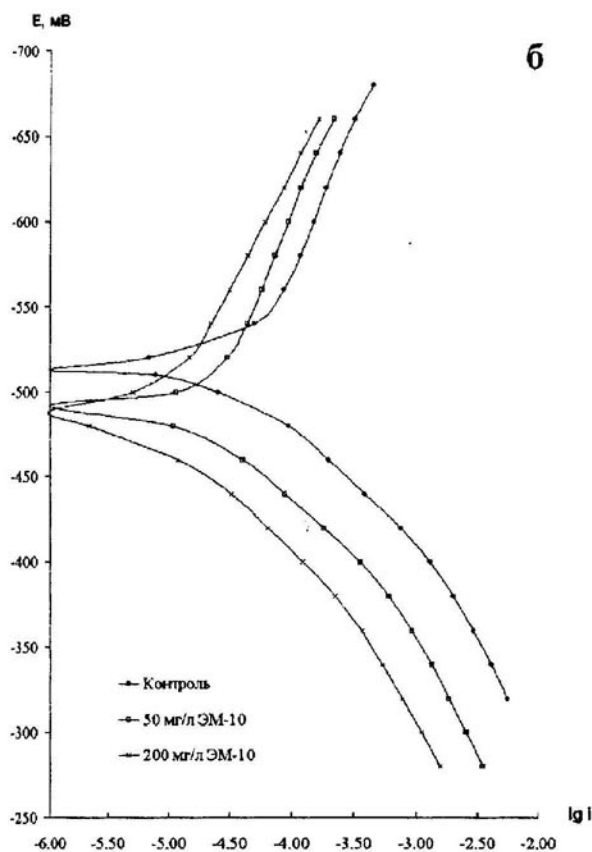


Рис. 2 б. Поляризационные кривые на стали Ст. 3 в растворах М1, содержащих 100 мг/л H_2S и добавки ингибиторов ЭМ-10 (б).

лении размеры обеих полуокружностей, особенно низкочастотной, увеличиваются (рис. 3в).

В качестве модели для описания импеданса стального электрода использована предложенная ранее [2, 3] эквивалентная схема (ЭС) (рис. 4а), являющаяся модификацией модели, применявшейся в нейтральных хлоридных растворах [4]. В ней R_s – сопротивление раствора электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда в анодном процессе, C_a, R_a – емкость и сопротивление адсорбции промежуточных соединений анодной реакции. Катодному процессу восстановления O_2 , протекающему в диффузионно-активационном режиме, отвечает последовательное соединение сопротивления переноса заряда R_2 и диффузионного импеданса Z_D . Модификация эквивалентной схемы по сравнению с предложенной в [4] (которая недостаточно хорошо описывает экспериментальные графики импеданса изученных систем) заключается, во-первых, во введении параллельно с сопротивлением R_1 цепочки $C_a - R_a$, которая описывает адсорбцию промежуточного соединения анодного процес-

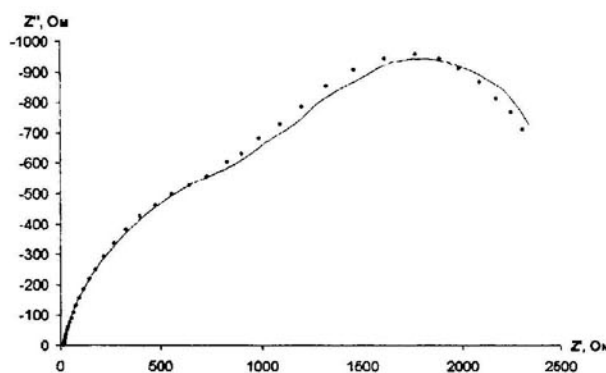
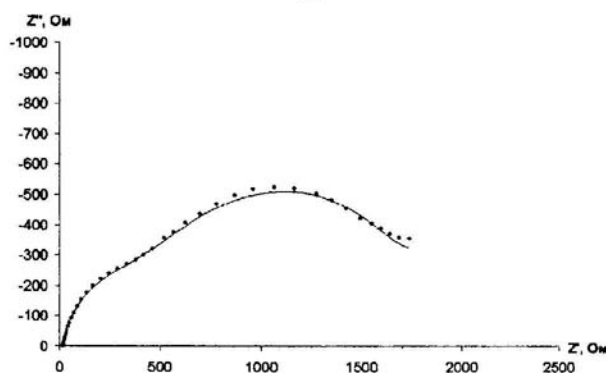
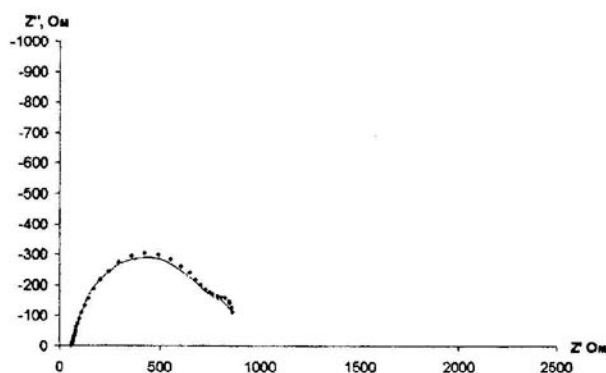


Рис. 3. Диаграммы Найквиста при $E_{кор}$ после предварительной выдержки электрода в растворе М1 в течение 15 мин (а), 1 часа (б) и при катодной поляризации $\Delta E_{кат} = 0,2$ В (в).

са. Во-вторых, вместо конечного импеданса диффузии использован обобщенный конечный импеданс диффузии $Z_D = R_D \text{th}(j\omega\tau)^p / (j\omega\tau)^p$, где $0 < p < 1$, $R_D = RT\delta / (n^2 F^2 c_s D)$ – сопротивление массопереноса, $\tau = \delta^2 / D$ – характеристическое время диффузии, δ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии, c_s – поверхностная концентрация электроактивных частиц. Величина $p \neq 0.5$ может быть обусловлена, например, диффузией к нерегулярной поверхности [5].

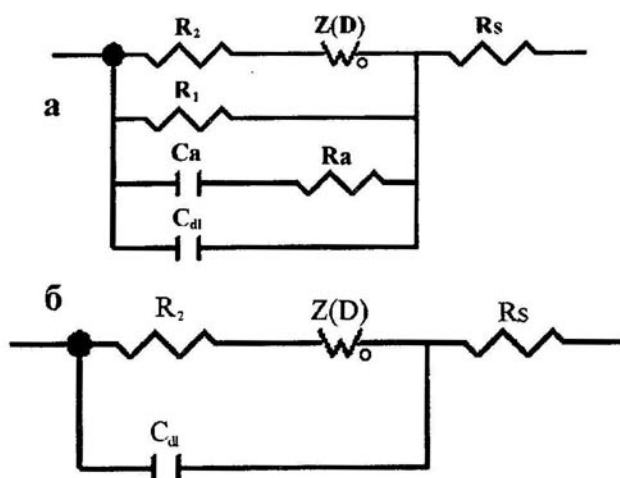


Рис. 4. Эквивалентные схемы стального электрода: а – при потенциале коррозии, б – при катодной поляризации.

В фоновом растворе М1 и других изученных растворах сопротивление переноса заряда в катодной реакции R_2 значительно меньше, чем сопротивление массопереноса R_D (табл.1), поэтому можно полагать, что восстановление деполаризатора протекает с преобладанием диффузионных ограничений.

Увеличение времени выдержки электрода в растворе перед импедансными измерениями с 15 мин до 1 ч ведет к расширению обеих полуокружностей, а также несколько усиливает их разделение (рис. 3б), что, возможно, связано с накоплением адсорбированных частиц (интермедиатов и др.), формированием защитных пленок, способствующих снижению скорости коррозии во времени в соответствии с данными гравиметрических испытаний. С накоплением промежуточного соединения на поверхности электрода согласуется увеличение емкости C_a и уменьшение сопротивления R_a при увеличении времени выдержки электрода (табл.1).

В присутствии ингибитора АМДОР ИК-6 в М1 при $E_{кор}$ обе полуокружности на диаграмме Найквиста расширяются (рис. 5). Это связано с увеличением поляризационного сопротивления, что согла-

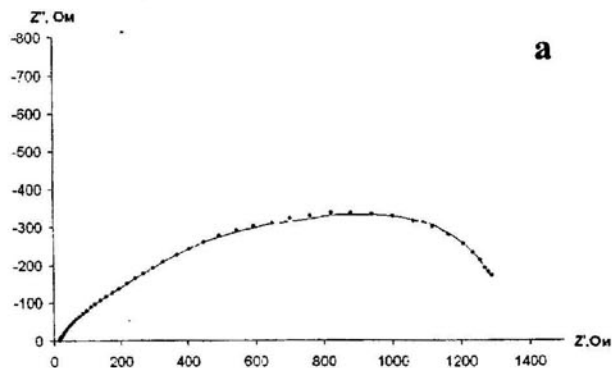


Рис. 5 а.

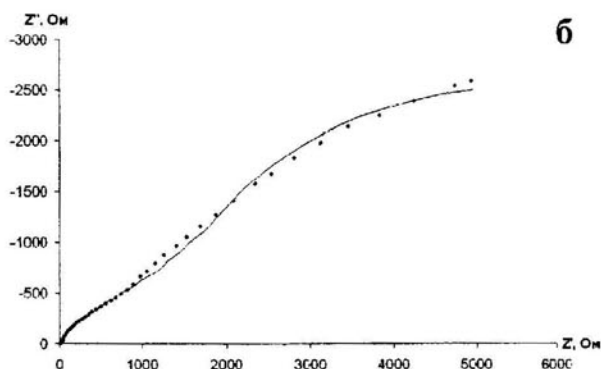


Рис. 5. Диаграмма Найквиста в растворе М1, содержащем 200 мг/л ингибитора АМДОР ИК-6 (предварительная выдержка 15 мин) при $E_{кор}$ (а) и $\Delta E = -0,2$ В (б). Сплошные линии – это расчетные кривые при оптимальных значениях параметров эквивалентной схемы, точки – экспериментальные значения (здесь и на других диаграммах Найквиста).

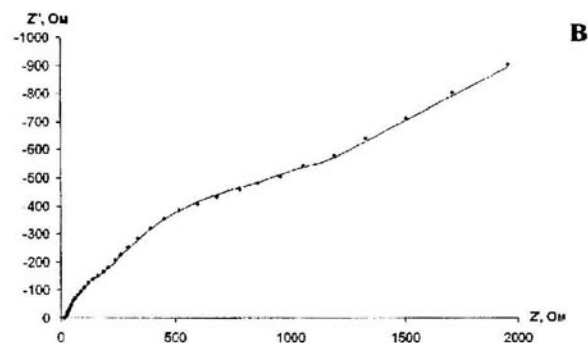
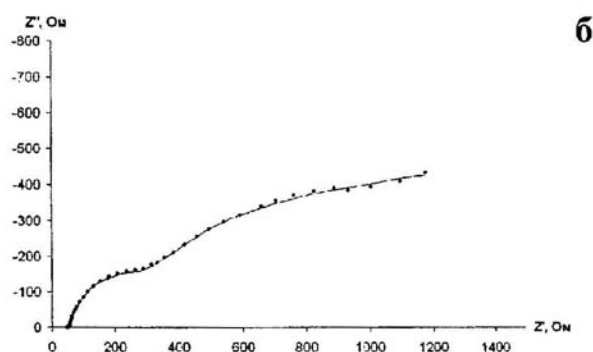
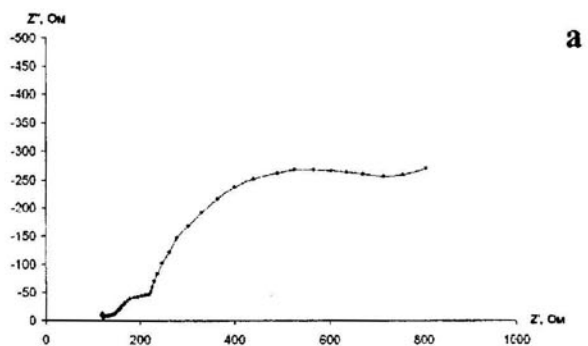


Рис. 6. Диаграммы Найквиста при $E_{кор}$ в М1 с добавкой 50 (а, б) и 200 (в) мг/л H_2S в отсутствие ингибитора (а) и в присутствии 200 мг/л ЭМ-10 (б,в).

**ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ИМИТАТЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ
МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Таблица 1

Значения параметров эквивалентной схемы (рис.4а) при $E = E_{кор}$

Среда	R_2 , Ом	R_D , Ом	τ , с	ρ	R_1 , Ом	C_a , Ф	R_a , Ом	C_{dl} , Ф
M1	12	7300	0,9	0,35	950	2,9E-5	100	4,0E-5
M1; t = 1 ч	12	1360	0,7	0,34	1900	2,4E-5	38	2,9E-5
M1; 200мг/л ИК-6	40	14200	18	0,49	1600	8,8E-7	73	1,4E-6
M1; 200мг/л ИК-6; t = 1 ч	1,0	7200	10	0,46	1500	1,7E-6	65	1,8E-6
M1; 50 мг/л H ₂ S	16	210	0,5	0,39	840	5,0E-6	460	3,8E-5
M1; 50 мг/л H ₂ S; 200мг/л ИК-6	51	3700	18	0,44	1800	5,5E-7	150	3,9E-7
M1; 200 мг/л H ₂ S; 200мг/л ИК-6	17	46200	88	0,61	8500	9,9E-6	12	7,7E-6
M1; 50 мг/л ЭМ-10	3,2	7800	2,1	0,57	1200	2,4E-6	120	4,5E-6
M1; 200 мг/л ЭМ-10	74	29200	89	0,49	2400	4,6E-7	100	6,4E-7
M1; 200 мг/л ЭМ-10; t = 1 ч	20	9800	12	0,61	1870	1,4E-5	72	4,0E-8
M1; 50 мг/л H ₂ S, 200 мг/л ЭМ-10	51	870	2,0	0,33	1573	9,14E-5	14	1,21E-6
M1; 200 мг/л H ₂ S, 200 мг/л ЭМ-10	11	6900	61	0,51	2600	6,0E-5	53	1,4E-7
M1; 50 мг/л ЭМ-11	2,8	7600	3,2	0,54	2200	1,1E-6	110	1,2E-6
M1; 200 мг/л ЭМ-11	11	10100	8	0,54	2100	6,0E-6	400	1,1E-6
M1; 200 мг/л ЭМ-11; t = 1 ч	8	21000	27	0,56	2600	4,9E-6	160	8,1E-7
M1; 50 мг/л H ₂ S; 200 мг/л ЭМ-11	32	9300	4,7	0,54	3200	2,2E-5	180	4,6E-8
M1; 200 мг/л H ₂ S; 200 мг/л ЭМ-11	4,3	7850	18	0,55	1800	3,0E-5	290	2,1E-6

суется с уменьшением скорости коррозии, согласно поляризационным кривым. Аналогично влияют на электродный импеданс другие ингибиторы.

Действие ингибитора на кинетику парциальных электродных реакций проявляется при адсорбции его молекул на поверхности электрода. Исследуемые ингибиторы адсорбируются на стальном электроде, понижая емкость двойного электрического слоя C_{dl} на один – два порядка величины. Достижение в последнем случае $C_{dl} < 1$ мкФ/см², видимо, связано с полислойной адсорбцией ингибитора.

При адсорбции ингибитора замедляются как стадия массопереноса в катодной реакции, так и стадия переноса заряда (возрастание R_2), тем не менее, последняя не становится лимитирующей.

В присутствии H₂S в имитате M1 (рис. 6а) уменьшаются диаметры ВЧ- и НЧ- полуокружностей, соответственно уменьшаются R_2 и R_D (табл. 1), а введение ингибитора резко увеличивает размеры обеих петель (рис. 6б, в), что согласуется с существенным торможением коррозии стали. В растворах с H₂S ингибиторы замедляют стадию

массопереноса (R_D увеличивается), что согласуется с замедлением катодного процесса, по данным поляризационных измерений.

Сопротивление переноса заряда в анодной реакции R_1 увеличивается в присутствии ингибитора, что позволяет рассчитать его защитное действие, согласно [6], по уравнению:

$$z = \frac{R_{1,инг} - R_{1,фон}}{R_{1,инг}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Эти результаты качественно согласуются с данными расчета z по величинам скорости электрохимической коррозии $i_{кор}$, рассчитанной путем экстраполяции тафелевских участков анодных поляризационных кривых на потенциал коррозии (табл. 2):

$$z = (i_{кор} - i_{кор, инг}) / i_{кор} \cdot 100\% \quad (2)$$

и по данным гравиметрических измерений скорости коррозии.

Таблица 2

Значения z ингибиторов (200 мг/л), рассчитанные по данным гравиметрических (24 часа), поляризационных и импедансных измерений

Среда	z, %, по данным измерений		
	Гравиметрических	Поляризационных	Импедансных
М1 (ИК-6)	47	45	40
М1 (ЭМ-10)	48	58	65
М1 (ЭМ-11)	45	66	59
М1, 50мг/л H ₂ S (ИК-6)	57	78	54
М1, 50мг/л H ₂ S (ЭМ-10)	75	65	47
М1, 50мг/л H ₂ S (ЭМ-11)	65	82	72
М1, 200мг/л H ₂ S (ИК-6)	54	65	-
М1, 200мг/л H ₂ S (ЭМ-10)	70	80	-
М1, 200мг/л H ₂ S (ЭМ-11)	61	76	-

При $\Delta E = -0.2$ В значительно увеличивается размер НЧ-полуокружности по сравнению с $E = E_{кор}$, что качественно согласуется с результатами авторов работы [4] для углеродистой стали в растворе 3% NaCl. Указанное изменение связано, прежде

всего, с увеличением диффузионного импеданса Z_D вследствие уменьшения поверхностной концентрации кислорода при росте катодной поляризации. При значительной катодной поляризации адмитансом анодной парциальной реакции можно пренебречь, и эквивалентная схема (рис. 4а) упрощается до схемы Эршлера-Рэндлса с обобщенным конечным импедансом диффузии, приведенной на рис. 4б.

Таблица 3

Значения параметров эквивалентной схемы (рис.4б) при $\Delta E = -0.2$ В

Среда	R_D , Ом	τ , с	ρ	C_{dl} , Ф
М1	7870	98	0.33	3.1E-5
М1; 200 мг/л ИК-6	6230	20	0.36	4.5E-6
М1; 200 мг/л ЭМ-10	3940	10	0.30	5.4E-7
М1; 200 мг/л ЭМ-11	5540	23	0.45	5.8E-6
М1; 50 мг/л H ₂ S; 200 мг/л ИК-6	2910	20	0.47	1.9E-6
М1; 50 мг/л H ₂ S; 200 мг/л ЭМ-10	3380	30	0.49	5.2E-7
М1; 50 мг/л H ₂ S; 200 мг/л ЭМ-11	4000	28	0.38	5.6E-6

Как показывают импедансные измерения, адсорбция ингибиторов происходит и на поверхности с более высоким отрицательным зарядом. Однако в случае катодно поляризованного электрода понижение емкости двойного слоя C_{dl} в результате введения в раствор ингибиторов менее значительно (табл.3), чем при потенциале коррозии (табл.1). Это говорит об уменьшении адсорбируемости ингибиторов при $\Delta E < 0$. Наибольшее снижение емкости C_{dl} как при $E_{кор}$, так и при катодной поляризации наблюдается в случае ингибитора ЭМ-10.

Для катодно поляризованных электродов величина R_2 получается весьма малой ($< 0,1$ Ом). Вероятно, это указывает на чисто диффузионный контроль катодного процесса при $\Delta E = -0.2$ В.

ВЫВОДЫ

1. Методом импедансной спектроскопии изучено ингибирование коррозии стали Ст3 ингибиторами АМДОР ИК-6, ЭМ-10 и ЭМ-11 в модель-

ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ИМИТАТЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

ной пластовой воде в отсутствие и присутствии сероводорода при потенциале коррозии и в условиях катодной поляризации.

2. Измерения импеданса стального электрода при потенциале коррозии позволили получить данные по защитной эффективности ингибиторов, находящиеся в удовлетворительном согласии с гравиметрическими и поляризационными измерениями. Значения емкости двойного электрического слоя свидетельствуют об образовании ингибиторами полислоев на поверхности металла.

3. Для интерпретации результатов импедансных измерений при катодной поляризации использована схема Эршлера-Рэндлса с обобщенным конечным импедансом диффузии. Показано, что адсорбируемость ингибиторов снижается при потенциалах, отрицательнее $E_{кор}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Веселый С.С. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28. С. 856.
2. Ким Я.Р., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 8. С. 30.
3. Цыганкова Л.Е., Ким Я.Р., Кичигин В.И., Вигдорович В.И. // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 4(38) С. 40.
4. Bonnel A., Dabosi F., Deslouis C., Duprat M., Keddam M., Tribollet B. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 4. P. 753.
5. Pajkossy T., Nyikos L. // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. № 2. P. 171.
6. Reinhard G., Rammelt U. // Korrosion. 1984. Bd. 15. № 4. S. 175.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТОВ

© 2006 О.В. Карманова, В.В. Калмыков

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 1.02.06

Работа посвящена изучению особенностей формирования фазовой структуры вулканизатов на основе полибутадиена, а также уточнению характера процессов, происходящих при этом с участием действительных агентов вулканизации (ДАВ). Исследованы температурные переходы в каучук-ингредиентных композициях, содержащих растворимые и нерастворимые в каучуках компоненты рецепта. В известных стадиях вулканизации выделены и обоснованы реакции с участием твердых частиц оксида цинка или технического углерода. Рассмотрено влияние порядка ввода компонентов на механизм структурирования композиций.

ВВЕДЕНИЕ

Специфика вулканизации, заключающаяся в одновременном течении физических и химических процессов, требует комплексного подхода к ее изучению как совокупности явлений, имеющих физическую (для полимеров - релаксационную) и химическую природу. Гетерогенные процессы при серной вулканизации с учетом топохимических особенностей протекающих реакций можно представить следующим образом [1]. При изготовлении смесей сера и ускорители сорбируются на поверхности активатора. В результате их реакций друг с другом возникают с одной стороны действительные агенты вулканизации (ДАВ), а с другой - мыла жирных кислот, которые являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) для исследуемой системы. Дисперсные частицы ДАВ, сформировавшиеся у поверхности активатора вулканизации, приобретают кинетическую устойчивость, адсорбируя молекулы мыла, и постепенно диспергируются в массе каучука. Поверхностный слой ПАВ улучшает также совместимость ДАВ с каучуком и способствует адсорбции каучука (в виде эластомерных петель) на поверхности дисперсных частиц ДАВ.

Результатом химических реакций ДАВ с эластомером, скорость которых определяется концентрационным и каталитическим эффектами, является вначале присоединение к полимерной цепи серы и фрагментов ускорителя в виде подвесок различной сульфидности, а затем превращение дисперсных частиц ДАВ в частицу, состоящую из полярных подвесок, связанных довольно интенсивными межмолекулярными взаимодействиями

друг с другом и с некаучуковым веществом (низкомолекулярными продуктами превращения ДАВ). Подвески могут быть стабильными или активными, причем их реакционная способность возрастает с увеличением сульфидности серной цепочки и в присутствии ионов или поверхности активатора. В результате реакций активных подвесок друг с другом и с немодифицированными участками каучуковых цепей образуются серные сшивки, полярность которых обычно меньше, чем полярность ДАВ или подвесок. Микрочастица ДАВ сохраняется, если суммарное межмолекулярное взаимодействие сшивок и стабилизирующий эффект ПАВ оказывается выше, чем разрушающее действие теплового движения сшитых цепей. Так протекает реакция при образовании полисульфидных связей. Если образуются моно- и дисульфидные поперечные связи, то микрочастица разрушается, и поперечные связи распределяются в эластической среде. Подобные особенности формирования ДАВ нашли экспериментальное подтверждение при ускоренной серной вулканизации [2-3].

Однако до настоящего времени недостаточно изучена связь теоретических подходов к описанию процессов вулканизации и механизмов формирования структуры вулканизатов. Выявлены [4-7] общие закономерности гетерогенной вулканизации, основанные на существовании ДАВ, но неоднократно предпринимаемые попытки установления влияния структуры вулканизатов на свойства резин натолкнулись на недостаточно обобщенную и систематизированную информацию о механизме образования поперечных связей и о самой их структуре. Даль-

нейшее развитие теории влияния структуры пространственной сетки на свойства резин требует более точных данных о кинетике и механизме вулканизации, структуре поперечных связей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе присоединения серы к каучукам преобладают физические (релаксационные) процессы [1-2, 8], т.е. обмен петель у поверхности частиц ДАВ различной природы. Подобные частицы, являясь активными центрами, естественно, обуславливают изменение концентрации сшитых макромолекул в локальных объемах.

Ранее установлено, что твердые компоненты резиновых смесей, в частности, технический углерод, обуславливают некоторые различия в скоростях вулканизации не- и наполненных частей резиновой смеси. Этот принцип был взят нами за основу при изучении вида ДАВ в различных по составу и фазовому состоянию системам, в том числе, содержащих мигрирующие (растворимые) и немигрирующие (нерастворимые) в каучуках компоненты рецепта. Каучук-ингредиентные композиции на основе части (50%) каучука СКД содержали серу; ускоритель вулканизации - дибензтиазолилдисульфид (альтакс), стеариновую кислоту; окись цинка, технический углерод марки П514. Резиновые смеси готовились из двух частей: "маточной" композиции, которая далее разбавлялась исходным каучуком в течение 1, 3, 5, 12 минут. Для сравнения использовали плоскосложенные листы «маточных» композиций и каучука, а также прессованный СКД.

Оценка вида ДАВ проводилась по изменению фазовой структуры вулканизатов и заключалась в определении температуры стеклования (T_g) модельных композиций. На зависимостях тангенса механических потерь от температуры (рис. 1) наблюдали два типа кривых - с двумя максимумами и с одним, т. е. образцы имели две или одну температуру стеклования. Согласно общепринятым представлениям наличие одной T_g свидетельствует о гомофазности, двух - о гетерофазности системы.

В ходе исследований смеси каучука и серы показали один переход стеклования (рис. 1, а), что характеризует однофазность системы. Установлено, что композиции, не разбавленные каучуком (плоскосложенные листы) имеют две T_g (табл. 1). Это, вероятно, связано с полной миграцией серы в пределах двух плоскосложенных листов (толщина каждого около 1 мм) и меньшим проявлением такого процесса у альтакса (или альтакса со стеарином),

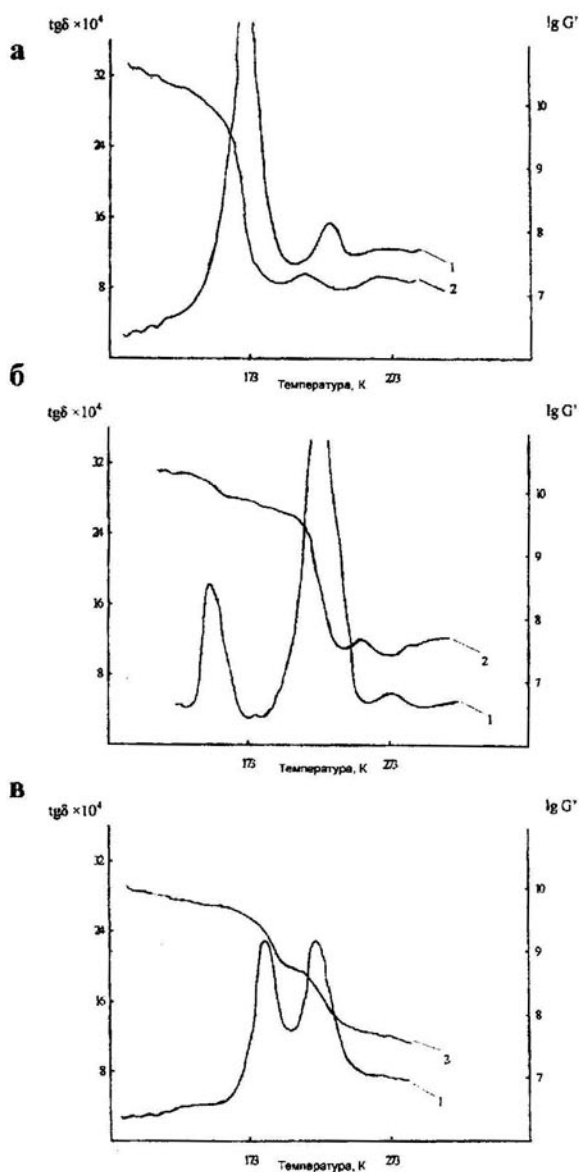


Рис. 1. Температурные зависимости механических потерь ($tg\delta$) и модуля сдвига (G') композиций, содержащих: каучук и серу (а), каучук, серу, альтакс, стеарин и оксид цинка (б), каучук, серу, альтакс, стеарин, оксид цинка и техуглерод (в). Время разбавления - 1 минута.

что, возможно, обусловлено меньшей растворимостью ускорителей в каучуке и образованием их частиц, не мигрирующих из листа в лист. Стеарин обеспечивает задержку серы и присоединение ее к фазе, содержащей вулканизирующую группу (T_g снизилась до 259 К). Дополнительное перемешивание композиций, содержащих альтакс (и стеарин) с каучуком приводит к гомогенизации этих вулканизатов.

В присутствии активаторов взаимодействие низкомолекулярных компонентов протекает как гетерогенная топохимическая реакция [1-4]. Поэтому имело место качественное изменение харак-

Температурные переходы в вулканизатах СКД

Образцы	Маточная смесь	Плоско-сложенные листы		Время разбавления, мин							
				1		3		5		12	
	T _c , К	T _{c1} , К	T _{c2} , К	T _{c1} , К	T _{c2} , К	T _{c1} , К	T _{c2} , К	T _{c1} , К	T _{c2} , К	T _{c1} , К	T _{c2} , К
Каучук	181										
Каучук+сера	188	182	-	183	-	183	-	184	-	184	-
Каучук+сера+альтакс	309	186	244	-	246	-	253	-	255	-	253
Каучук+сера+альтакс+ +стеарин	303	187	259	-	237	-	252	-	254	-	258
Каучук+сера+альтакс+ +стеарин+оксид цинка	297	189	213	171	236	-	225	-	227	-	226
Каучук+сера+альтакс+ +стеарин+оксид цинка+техуглерод	278	199	238	215	230	225	241	225	241	225	243
Каучук+сера+альтакс+ +стеарин+техуглерод	273	181	227	211	237	218	241	225	237	228	235
Каучук+сера+альтакс+ +стеарин+ +техуглерод+оксид цинка	273	188	241	221	237	225	239	228	241	229	241

тера реакций - от гомогенного в смесях с серой, альтаксом, стеарином до гетерогенного при добавлении цинковых белил, которое наблюдали по появлению двух T_c (рис. 1, б) у образца, разбавленного каучуком в течение 1 минуты. Данная композиция имела T_c (171 К) даже ниже чем маточная смесь того же состава. Это связано, очевидно, с тем, что создается мощный каркас фазы, содержащей вулканизирующую группу, который затрудняет усадку макромолекул при охлаждении от температуры вулканизации до температуры хрупкости (при охлаждении жидким азотом), вследствие чего происходит разрыхление упаковки, описанное авторами [9-10]. Более низкие T_c у всех образцов, содержащих цинковые белила указывают на значительный вклад последних в направлении реакций преимущественно по межмолекулярному механизму структурирования СКД.

Гетерофазные проявления вулканизации образцов более ярко проявляются у композиций, содержащих цинковые белила и технический углерод, т. е. имеющих твердые частички ингредиентов (рис. 1, в), поскольку, эти образцы показали две температуры стеклования (T_g) даже при времени разбавления 12 минут (табл. 1).

Изменение порядка смешения - перемешивание каучука, серы, альтакса, стеарина с техническим уг-

леродом и последующий ввод цинковых белил обуславливает более высокие T_c у вулканизатов, т. е. способствует внутримолекулярному присоединению серы. Это связано, по нашему мнению, с особенностями гетерогенной вулканизации СКД действительными агентами вулканизации различной природы. При этом адсорбция каучука на твердых частицах цинковых белил и технического углерода протекает по-разному: адсорбция каучука на оксиде цинка менее эффективна в сравнении с таковой с участием техуглерода [12]. Это видно из данных табл.1, согласно которым вулканизаты, содержащие цинковые белила, гетерофазны (две T_g) при минимальном времени разбавления - одна минута, а они же с техуглеродом гетерофазны даже при предельном (в наших экспериментах) времени разбавления - 12 минут.

Анализируя полученные данные, приходим к следующим выводам:

- миграция твердых частиц затруднена и нерелевантна;

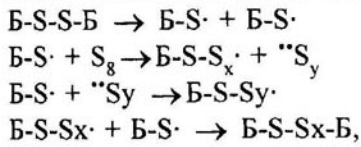
- отсутствие миграции в сочетании с полученными данными о наличии двух T_g у образцов, содержащих твердые частицы, указывают на то, что процесс идет у поверхности твердых частиц (оксида цинка, технического углерода), а это согласуется с классическими представлениями [1-8] о гетерогенном характере вулканизации в

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТОВ

присутствии твердых частиц. Эти результаты являются убедительными доказательствами ее гетерогенного характера в присутствии оксида металла, технического углерода.

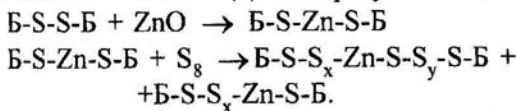
В известных стадиях вулканизации с участием ДАВ [1-4] нами выделены и обоснованы реакции с участием твердых частичек цинковых белил или технического углерода. Следует отметить, что реакции ДАВ с каучуком нельзя рассматривать как просто ускоренные реакции сульфидирования в двойной смеси полимер - сера. В составе ДАВ сера обычно имеет вспомогательное значение. С каучуком реагирует не сера в молекулярной или бирадикальной форме, а более активные частицы (фрагменты ускорителя), возникающие в результате термических или химических превращений ДАВ в условиях вулканизации [1-3].

На первой стадии происходит взаимодействие компонентов вулканизирующей системы (серы, алткса, стеарина, оксида цинка) между собой, приводящие к образованию ДАВ. Для образцов, не содержащих окиси цинка или теуглерода, структура ДАВ выглядит $B-S-S_x-S-B$ и образование ее протекает в соответствии со схемой:



где B - радикал бензтиазола.

В композициях с твердыми частицами активатора или наполнителя ДАВ образуются по схеме:

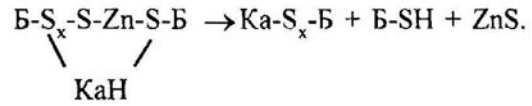


Исходя из этих различий в строении ДАВ характер процессов, протекающих на следующих стадиях, изменяется.

На второй стадии происходит присоединение фрагментов ДАВ к каучуку. В результате полисульфидная элементарная структура взаимодействует с каучуком (Ка) следующим образом:

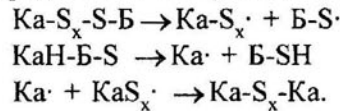
- а) в композициях без ускорителя
 $KaH + S_x \rightarrow Ka-S_x-H;$
- б) в композициях с ускорителем вулканизации
 $B-S-S-S_x-S-B \rightarrow B-S-S_x\cdot + B-S\cdot$
 $KaH + B-S\cdot \rightarrow Ka\cdot + B-SH$
 $Ka\cdot + B-S-S_x\cdot \rightarrow Ka-S-S_x-B$
 $Ka\cdot + B-S-S_x-S-B \rightarrow Ka-S_x-B + B-S.$

Реакцию присоединения цинксоодержащей элементарной структуры ДАВ можно представить:

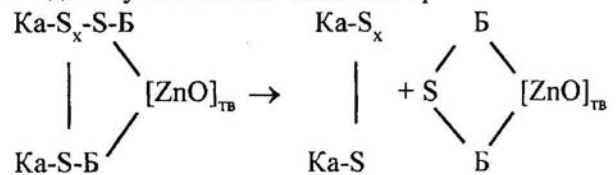


Характер реакций, протекающих на третьей стадии - стадии превращения связанных фрагментов ДАВ в поперечные связи, определяется строением подвесок и зависит от присутствия активатора. В смесях без ускорителя возникают подвески, которые в результате внутримолекулярных реакций превращаются в циклические сульфиды [1-4]. Доля межмолекулярных реакций подвесок, приводящих к сшиванию невелика. На это указывают более низкие значения T_c .

В композициях с ускорителем подвески типа $Ka-S_x-B$ распадаются на свободные радикалы, межмолекулярные взаимодействия становятся преобладающими и эффективность сшивания резко возрастает. Последовательность этих реакций можно представить следующей схемой [6]:



В присутствии активаторов характер превращений подвесок изменяется. Подвески ускорителя являются полярными и сохраняют связь с дисперсной частицей ДАВ или полярной поверхностью частицы ZnO . Превращение подвесок в поперечные связи облегчается вследствие как концентрационного, так и каталитического эффекта [2]. В этих реакциях участвуют и моноссульфидные подвески, стабильные в смесях без активатора, что приводит к увеличению числа поперечных связей:



Таким образом, в смесях с активатором реакции приобретают гетерогенный характер. Твердые частицы, как показывают данные таблицы 1, слабо мигрируют в ходе перемешивания исследуемых систем, что позволило экспериментально и теоретически обосновать наличие двух фаз в образцах: а - не содержащую твердых частиц (с более низкой T_c); б - содержащую твердые частицы (с более высокой T_c). Отметим, что цинковые белила обеспечивают преобладающее межцепное сшивание, а теуглерод - как участник ДАВ - способствует внутримолекулярному присоединению серы. Это обуславливают в последнем случае более высокие T_c у исследуемых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Донцов А.А.* Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
2. *Донцов А.А., Шершнев В.А.* Коллоидно-химические особенности вулканизации эластомеров / Материалы и технология резинового производства // М.: 1984. Препринт А. (Междун. конф. по каучуку и резине. Москва. 1984 г.).
3. *Мухутдинов А.А.* Влияние кристаллохимических свойств и комплексообразования на взаимноактивацию компонентов серных вулканизирующих систем // Каучук и резина. 1993. № 6. С. 38-46.
4. *Писаренко Т.И., Гришин Б.С.* ПАВ и серная вулканизация полиизопрена // Каучук и резина. 1990. № 12. С. 6-11
5. *Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А.* Химия эластомеров // М.: Химия. 1981. 376 с.
6. *Донцов А.А., Шершнев В.А.* Коллоидно-химические особенности вулканизации эластомеров // Журн. Всес. хим. общ. им. Д.И. Менделеева. 1986. Т. XXXI. № 1. С. 65-68.
7. *Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П.* Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров // М.: Химия. 1976. 368 с.
8. *Лунатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах // Киев: Наукова думка. 1980.-260с.
9. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров // М.: Химия. 1978. 544 с.
10. *Лунатов Ю.С.* В кн.: Физическая химия ненаполненных полимеров // Йошкар-Ола. 1974. С. 102-105.
11. *Ni Shaory, Lu Fusheng, Shen Lianfang, Qian Baogong* // J.Apple Polym.Sci. 1989. V. 3. P. 729-736.
12. *Шутилин Ю.Ф., Холобаева О.В., Полнер Н.Н.* Релаксационные свойства СКД при вулканизации // Всесоюзная конф. с междун. участием. Воронеж. 1990. С. 113.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ СИСТЕМЫ ZrO_2-GeO_2

© 2006 В.В. Козик, Л.Н. Борило, Е.Б. Чернов, Е.А. Лыскова

Томский государственный Университет

Поступила в редакцию 12.12.05

Получены тонкие пленки ZrO_2-GeO_2 в интервале концентраций от 0 до 100 мол. % золь-гель методом из пленкообразующих растворов на основе оксохлорида циркония и тетрахлорида германия. Исследованы физико-химические процессы, протекающие в растворах и во время формирования пленок. Изучен состав, структура и свойства полученных пленок.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки играют важную роль в современной технике. Особенно широкое применение находят сложные оксиды в тонкопленочном состоянии, в том числе тонкие пленки на основе диоксида циркония, за счет их химической стабильности, высокой механической прочности, повышенной термической устойчивости. Однако, применение пленок на основе ZrO_2 в связи с полиморфными превращениями затруднено, поэтому для стабилизации их структуры и свойств вводят оксиды других элементов [1-2]. При образовании сложных оксидов на основе ZrO_2 возможно образования твердых растворов или химических соединений, обладающих принципиально отличными от чистых оксидов свойствами. В связи с этим актуальным является исследование двойных оксидов диоксида циркония и диоксида германия.

Данная работа посвящена получению тонких пленок на основе двойных оксидов системы ZrO_2-GeO_2 золь-гель методом, из пленкообразующих растворов (ПОР), изучению структуры и свойств полученных пленок.

МЕТОДИКА

В работе были синтезированы тонкие пленки двойных оксидов циркония и германия из пленкообразующих растворов (ПОР) золь-гель методом. Растворы готовили на основе оксохлорида циркония, тетрахлорида германия, этилового спирта, предварительно очищенного и перегнанного, с общей концентрацией 0,4 моль/л. Пленки получали методами центрифугирования со скоростью вращения 3000 об/мин, с последующей

ступенчатой термообработкой на подложках из монокристаллического кремния, стекла. Пленкообразующую способность растворов в зависимости от времени их старения изучали вискозиметрически при помощи стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ – 2 с диаметром капилляра 0,99 мм. Исследование процессов разложения высушенного пленкообразующего раствора с целью установления стадий формирования пленок проводили на дериватографе Q – 1500 (в интервале температур 293 – 1273 К, в качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3 , атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 град/мин, нагревание проводили в алундовых тиглях). Установление состава синтезированных пленок проводили на дифрактометре ДРОН – 3М CuK_α - излучение ($\lambda = 1,5418$ нм); Ni – фильтр. Адгезию пленок к подложке измеряли на микротвердомере ПМТ – 3. Оптические характеристики пленок (показатель преломления и толщину) исследовали на лазерном эллипсометре ЛЭФ – 3М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, пленкообразующей способностью обладают вещества, способные образовывать в растворе макромолекулы или ассоциаты, которые при нанесении на подложку сцепляются с её поверхностью и при улетучивании растворителя с повышением температуры разлагаются до оксидов [3]. Для получения пленок, однородных по составу и достаточно прочно сцепляющихся с поверхностью подложки, ПОР должен содержать оптимальное соотношение исходного пленкообразующего вещества, растворителя и катализато-

роны, быстрый частичный гидролиз в растворе с сохранением образующихся продуктов гидролиза в виде золя и, с другой стороны, окончательный гидролиз в тонком слое при нанесении ПОР на подложку. В технологическом плане важной величиной является стабильность пленкообразующих растворов во времени, поэтому экспериментально найдена взаимосвязь между вязкостью растворов, временем и возможностью получения из них пленок. Данные приведены на рисунке 1.

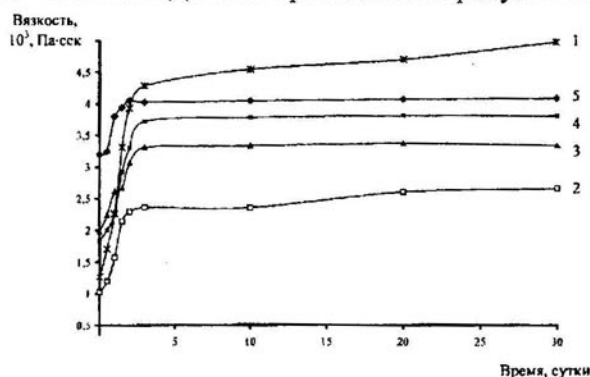


Рис. 1. Зависимость вязкости растворов от времени старения для получения пленок состава: 1- GeO_2 ; 2- ZrO_2 ; 3 - $1\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$; 4 - $2\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$; 5 - $1\text{ZrO}_2 : 2\text{GeO}_2$

После приготовления растворов вязкость резко меняется в течение нескольких суток, что типично для всех растворов. По истечении нескольких суток процессы в ПОР замедляются, и вязкость практически не изменяется в течение длительного времени (3-4 месяцев), реакции гидролитической полимеризации на этой стадии продолжают протекать с очень малой скоростью за счет пространственных затруднений.

При растворении GeCl_4 в этиловом спирте происходит частичное замещение хлорид ионов на этоксигруппы с образованием алкоксипроизводных гер-

мания, который затем подвергается процессу гидролиза с последующей конденсацией, что приводит к изменению вязкости растворов (кривая 1, рис.1).

Изучение спиртовых растворов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ показало, что эти растворы в течение короткого времени (1-2 сут) приобретают пленкообразующие свойства, однако вязкость растворов на основе оксохлорида циркония намного ниже, чем для растворов на основе тетраоксида германия (кривая 2, рис.1). Характерной особенностью ПОР на основе оксохлорида циркония является и значительно больший временной интервал сохранения пленкообразующих свойств. Данная особенность может быть объяснена следующим образом. Для ионов циркония в растворах характерно образование полиядерных кластеров. Так, для оксохлорида циркония доказано существование тетрамерного гидроксокомплекса [4-5], причем эта структура сохраняется и при кристаллизации. Устойчивостью образующегося комплекса $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, а также получающихся в процессе сольватации соединений вида $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16-x}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_x]^{8+}$ к гидролизу, видимо, и объясняется больший интервал сохранения пленкообразующих свойств ПОР на основе оксохлорида циркония. Результаты вязкости растворов для получения пленок сложного состава (кривые 3, 4, 5 на рис. 1) имеют более высокие значения, чем для получения чистых пленок оксидов циркония, это связано с тем, что в растворах возможно протекание процессов конденсации с образованием связи $-\text{Zr}-\text{O}-\text{Ge}-$, которое приводит к увеличению размеров ассоциатов, а, следовательно, и вязкости растворов.

Оптимизационным методом были рассчитаны константы равновесия и энергия Гиббса для процессов, протекающих параллельно $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ и последовательно $A \rightarrow B \leftrightarrow C$ в данных системах.

Таблица 1

Значения констант равновесия, по данным вискозиметрических исследований

Система	Параллельные реакции		Последовательные реакции				
	k1	k2	k1	k2	k3	K	ΔG , кДж/моль
GeO_2	-	-	0.49	0.077	0.53	0.145	4.7
ZrO_2	0.003	0.76	-	-	-	-	-
$2\text{GeO}_2-\text{ZrO}_2$	-	-	0.32	0.35	0.030	11.66	-5.98
$\text{GeO}_2-\text{ZrO}_2$	-	-	0.27	0.31	0.032	9.68	-5.53
$\text{GeO}_2-2\text{ZrO}_2$	0.005	0.67	-	-	-	-	-

Результаты расчета данных рентгенофазового анализа

	Состав образцов	ZrO_2	GeO_2	$ZrGeO_4$
1	ZrO_2	тетрагональная кубическая	отсутствует	отсутствует
2	$2ZrO_2 : 1GeO_2$	кубическая	отсутствует	тетрагональная структура шеелита
3	$1ZrO_2 : 1GeO_2$	отсутствует	отсутствует	тетрагональная структура шеелита
4	$1ZrO_2 : 2GeO_2$	отсутствует	отсутствует	тетрагональная структура шеелита

Энергию Гиббса рассчитывали по формуле:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K).$$

Расчеты показали, что процессы в системах протекают как последовательно, так и параллельно, данные для констант приведены в таблице 1.

Для системы на основе оксохлорида циркония идут преимущественно параллельные процессы, что доказывает образование в растворе различного состава полиядерных устойчивых структур. Для систем на основе тетраоксида германия характерно протекание последовательных процессов, т.е. процессов гидролиза и конденсации, причем последняя стадия находится в растворе в равновесии. Процессы, протекающие в сложных системах энергетически выгоднее, о чем свидетельствуют отрицательные значения энергии Гиббса (таблица 1).

Для установления составов полученных оксидных систем был проведен рентгенофазовый анализ. Расчеты межплоскостных расстояний для системы оксида циркония показали наличие тетрагональной и кубической модификации ZrO_2 , данные приведены в таблице 2. Для составов $2ZrO_2:1GeO_2$, $ZrO_2:GeO_2$, $1ZrO_2:2GeO_2$ наблюдается наличие одинаковых полос, что свидетельствует образованию химического соединения германата циркония с общей формулой $ZrGeO_4$, тетрагональной модификации, со структурой шеелита ($CaWO_4$).

Германат $ZrGeO_4$ со структурой шеелита характеризуется равным соотношением в структуре атомов Zr и Ge, высокой тетрагональной группой симметрии $I41/a$ и наличием в элементарной ячейке восьми полиэдров M и T [6]. ССЕ-предшественник структуры $ZrGeO_4$ представляет собой 4- полиэдрический кластер из двух додекаэдров, связанных общими вершинами через изолированные тетраэдры.

Для состава $2ZrO_2:1GeO_2$ наряду с химическим соединением обнаружена кубическая модифика-

ция оксида циркония. Оксид германия не был зафиксирован в составе смешанных оксидов, очевидно тетрагональная модификация GeO_2 частично растворяется в структуре шеелита.

Для изучения процессов формирования оксидов структуры шеелита был проведен термический анализ, на примере состава $1ZrO_2:1GeO_2$. Данные термического анализа показали, что процесс образования оксидов со структурой шеелита протекает в три стадии: на первой стадии в интервале температур 293-453 К происходит удаление физически связанной воды, на второй стадии при температурах 453-873 К идет разложение гидролизующихся соединений и наблюдается интенсивное удаление спирта и воды, эти процессы сопровождаются существенными изменениями массы и экзотермическими эффектами. При температуре более 903 К наблюдается эндотермический эффект, протекающий без изменения массы, что связано с переходом оксидов из аморфного в кристаллическое состояние, с образованием кристаллической модификации шеелита.

Расчет энергии активации основных стадий протекающих процессов проводили по методу Горовица-Метцгера, данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения кинетических параметров формирования состава $1ZrO_2:1GeO_2$ ($ZrGeO_4$), по данным термического анализа

Стадии образования	Температурный интервал, С	Степень превращения, %	Энергия активации, кДж/ моль
1	293-453	68	36,4
2	453-873	32	131,5
3	873-1073	0	-

Энергия активации на первой стадии близка к теплоте парообразования воды, что подтверждает предположение об удалении на этой стадии физически адсорбированной воды. Энергия активации на второй стадии соответствует типичной химической реакции.

В работе были изучены оптические свойства пленок, а также адгезия их к различным подложкам. На рисунке 2 приведен спектр отражения полученных пленок в видимой и ближней ИК-области. Результаты показали, что такие пленки могут использоваться в качестве узкополосного оптического фильтра от 500 нм до 1300 нм. Изменяя состав пленок можно сдвигать край полосы в пределах 200 нм.

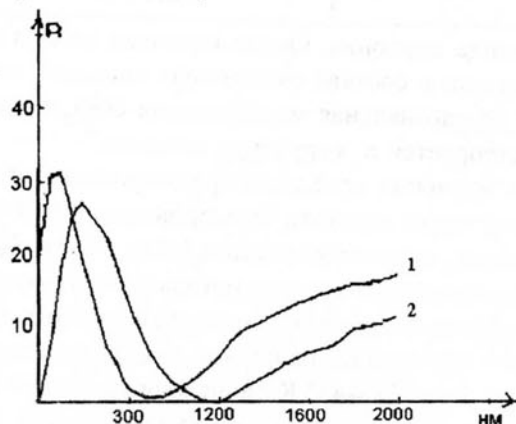


Рис. 2. Спектры отражения пленок состава 1- $1\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$; 2 - $2\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$

На рисунке 3 приведена диаграмма состав оксидных пленок - показатель преломления. Для состава $2\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$ наблюдается резкое увеличение показателя преломления до 2,16 возможно, это обусловлено образованием твердого раствора на основе кубической модификации ZrO_2 . Значения показателя преломления в составах $1\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$

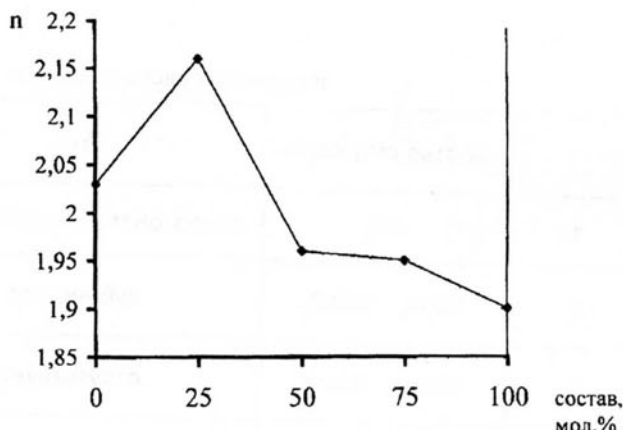


Рис. 2. Спектры отражения пленок состава 1 - $1\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$; 2 - $2\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$

и $1\text{ZrO}_2 : 2\text{GeO}_2$ имеют приблизительно одинаковые величины 1,96 и 1,95 соответственно, что связано с образованием химического соединения.

В таблице 4 представлены основные свойства полученных пленок. Толщина пленок находится в пределах от 73 до 94 нм, пленки сложных оксидов получаются более толстыми. Пленки GeO_2 обладают меньшей адгезией к кремниевым подложкам, чем пленки ZrO_2 , т.к. доля ионности связи для оксида циркония выше, чем для оксида германия, поэтому происходит лучшее сцепление оксида циркония с поверхностью кремния.

Таким образом, в работе получены пленки системы $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$ из пленкообразующих растворов на основе тетрахлорида германия, оксохлорида циркония и этилового спирта. Изучены физико-химические свойства растворов и показана их способность к получению пленок. Для полученных пленок установлено наличие химического соединения со структурой шеелита ZrGeO_4 , тетрагональной модифика-

Таблица 4

Свойства полученных пленок

Состав пленки	Толщина, нм	Сила адгезии, кг/мм ²	Показатель преломления	Кoeffиц. отражения, %
ZrO_2	78	0,932	2,03	-
GeO_2	73	0,634	1,90	-
$2\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$	90	0,852	2,16	25
$1\text{ZrO}_2 : 1\text{GeO}_2$	94	0,894	1,96	32
$1\text{ZrO}_2 : 2\text{GeO}_2$	88	0,863	1,95	-

ции. Изучены физико-химические свойства полученных пленок, из которых следует, что полученные тонкопленочные материалы на основе ZrO_2-GeO_2 могут быть использованы в качестве перераспределяющих фильтров, для производства безозоновых медицинских и бытовых приборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрунин В.Ф., Попов В.В., Хунчжи Чжу, Тимофеев А.А. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 3. С. 303-311.
2. Олейников Н.Н., Пентин И.В., Муравьева Г.П., Кецо В.А. Исследование метастабильных высокотемпературных фаз, формируемых на ос-

нове ZrO_2 // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. № 9. С. 1413-1420.

3. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы // Томск: Изд-во Том. Ун-та. 2003. 134 с.

4. Козик В.В., Борило Л.П., Шульпекоев А.М. Синтез, фазовый состав и оптические характеристики тонких пленок системы $ZrO_2-Y_2O_3$ // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 1. С. 56-59.

5. Грязнов Р.В., Борило Л.П., Козик В.В., Шульпекоев А.М. Тонкие пленки на основе SiO_2 и ZrO_2 , полученные из растворов // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 7. С. 828-831.

6. Илюшин Г.Д. Фазообразование в системе $LiOH-ZrO_2-GeO_2-H_2O$ при 500 С и 0,1 ГПА. // Неорганические материалы. Т. 38. № 12. С. 1462.

УДК 66. 067

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2006 С.И. Лазарев, В.В. Мамонтов, С.В. Ковалев, В.Л. Головашин

Тамбовский государственный технический университет
Поступила в редакцию 30.01.06

В статье приведены экспериментальные данные влияния температуры и концентрации раствора сульфата натрия на концентрацию растворенного вещества в полимерных мембранах «Таммел», «Владипор», ОПМ-К, ESPA и МГА-95. Исследования проведены при изменении концентраций сульфата натрия в исходном растворе от 0,5 кг/м³ до 5 кг/м³ и при температурах 20, 30, 40, 50°С. Установлено изменение концентрации растворенного вещества в мембране при изменении концентрации исходного раствора сульфата натрия и температуры.

Для определения коэффициента распределения растворенного вещества в растворе сульфата натрия и в полимерной мембране необходимы данные по сорбционной емкости мембран.

Коэффициенты распределения рассчитываются по концентрациям растворенного вещества в образцах мембран и в исходных растворах сульфата натрия по следующей зависимости:

$$k = C_m / C_{исх}, \quad (1)$$

где k - коэффициент распределения; C_m - концентрация растворенного вещества в полимерной мембране; $C_{исх}$ - концентрация растворенного вещества в исходном растворе сульфата натрия.

Концентрацию растворенного вещества в полимерной мембране определяли по следующей зависимости:

$$C_m = m_m / V_m, \quad (2)$$

где m_m - масса растворенного вещества в полимерной мембране (определяется экспериментально); V_m - объем опытного образца мембраны.

Объем опытного образца мембраны определяли следующим образом:

$$V_m = a \cdot b \cdot \delta, \quad (3)$$

где a и b - длина и ширина опытного образца мембраны; δ - толщина образца мембраны.

Исследования по сорбции растворенных веществ мембранами проводились на установке, основными элементами которой являлись сушильный шкаф, принадлежности для измерения линейных размеров образцов мембран и стеклянная тара.

В качестве стеклянной тары применяли бюксы ($V = 50$ мл), в которые помещали исследуемые образцы мембран и раствор, и колбы ($V = 250$ мл) с раствором различной концентрации растворенного вещества.

Измерительные принадлежности использовались для измерения линейных размеров - это длина, ширина и толщина исследуемого образца мембраны. Для этих целей применялась линейка с миллиметровой ценой деления и микрометр.

Исследования по сорбции растворенного вещества мембранами проводились по определенной методике [1]. Методика определения сорбционной способности мембран сводилась к следующему. Из листов полимерных мембран вырезали образцы размером $(14 \cdot 4) \cdot 10^{-2}$ м. После предварительной подготовки мембран к работе и замера толщины мембраны микрометром, мембраны помещали в герметичные бюксы и заливали приготовленными заранее водными растворами сульфата натрия различных концентраций. В случае обнаружения различного рода дефектов: повреждений, сжатия или утолщений мембраны и отклонений размеров образцов мембран они подлежали замене. Далее бюксы с растворами и образцами мембран помещали в предварительно выведенный на заданный температурный режим термостат. После достижения равновесия (не менее чем через 24 часа при периодической смене раствора), мембраны извлекали из бюкс, снимали пленки раствора с поверхности мембраны фильтровальной бумагой и измеряли её геометрические размеры: длину,

ширину и толщину. Затем образцы мембран помещали в герметичные бьюксы с дистиллированной водой для вымывания растворенного вещества из мембран. Через каждые 24 часа воду в бьюксах обновляли и при этом старую воду сливали в отведенные для этого колбы. Как правило, четырехкратной смены воды было достаточно для полной десорбции растворенного вещества из мембран. Далее измеряли объем промывной воды и концентрацию в ней десорбированного вещества из мембраны в каждой колбе.

По объемам промывной воды, концентрациям в них десорбированного вещества и по объемам образцов мембран рассчитывали концентрации растворенного вещества в образцах полимерных мембран.

Несмотря на то, что принятая методика наиболее проста и доступна, она имеет ряд недостатков, которые существенно снижают точность экспериментальных данных. Наиболее значимыми причинами, вызывающими погрешность данной методики, являются: Во-первых, это проблема надежного и качественного удаления фильтровальной бумагой пленки раствора с мембраны. Т.к. несмотря на тщательность и аккуратность, с которой проводились эти эксперименты, нет гарантии, что во всех опытах достигалось одинаково полное удаление пленки раствора с поверхности мембраны. Во-вторых, из-за малого количества сорбированного вещества, вызванного ограниченным объемом исследуемой мембраны, возникает погрешность измерений концентраций в вымываемом растворе. Третья причина заключается в том, что исследуемые мембраны асимметричны, т.е. состоят из активного слоя и подложки, структуры которых существенно отличаются. Поэтому трудно оценить степень сорбции каждого из них. Наиболее ценными являются сведения о сорбции активного слоя, но проведенные исследования не позволили этого достичь.

Перечисленные причины погрешности измерений существенным образом снижают точность экспериментальных данных по сорбции, но, несмотря на это, полученные данные вполне могут быть использованы для анализа механизма переноса и ориентировочных расчетов, отдельных массопереносных характеристик мембран.

Нами исследовались сорбционные характеристики полимерных мембран МГА-95, ОПМ-К, ESPA, фторопластовых мембран «Владипор» и «Таммел» по отношению к водным растворам

сульфата натрия в зависимости от концентраций сульфата натрия и температур раствора.

Как отмечается в [2], при сорбции из растворов атомы поверхности адсорбента взаимодействуют с молекулами растворенных веществ и с молекулами растворителя. При этом установлено [2], что чем больше растворимость вещества в воде, тем слабее оно адсорбируется.

На сорбцию веществ из раствора существенно влияет температура процесса. Как известно [2-3], температура на адсорбцию может влиять как положительно, так и отрицательно.

Кроме того, при адсорбции за счет заполнения объема пор сорбированными веществами, их сечение (через которое возможно протекание воды) может существенно снижаться. А наиболее узкие поры могут быть полностью заполнены адсорбированными молекулами, и быть недоступными для воды «блокированы». Все это имеет большое значение для объяснения поведения отдельных кинетических характеристик массопереноса при мембранном разделении.

На графиках 1-5 приведены зависимости концентрации растворенного вещества в мембранах «Таммел», «Владипор», ОПМ-К, ESPA и МГА-

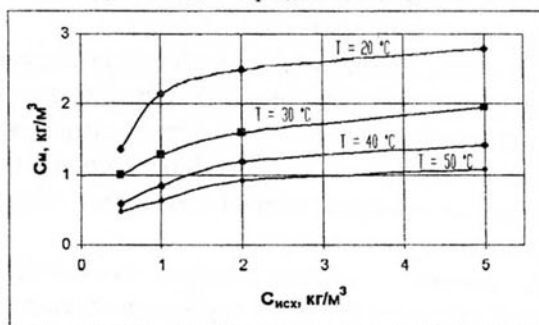


Рис. 1. Зависимость сорбции мембраны «Таммел» от концентрации раствора сульфата натрия при различных температурах.

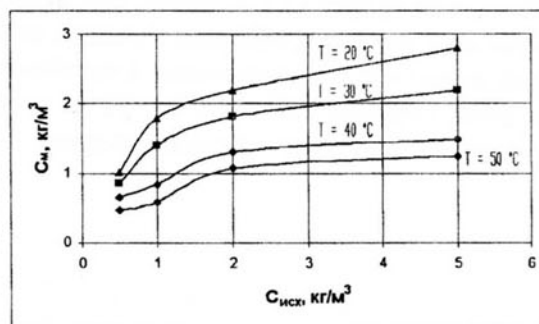


Рис. 2. Зависимость сорбции мембраны «Владипор» от концентрации раствора сульфата натрия при различных температурах.

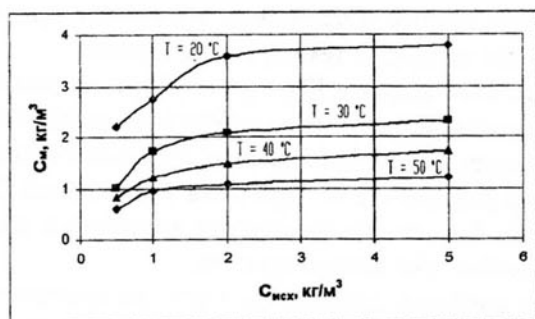


Рис. 3. Зависимость сорбции мембраны ОПМ-К от концентрации раствора сульфата натрия при различных температурах.

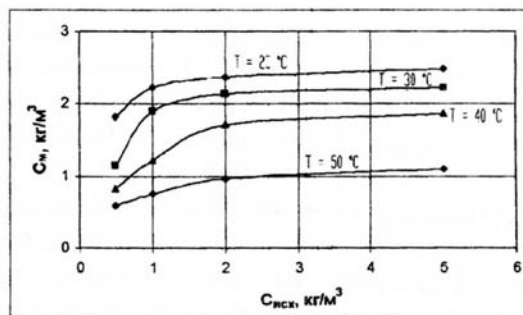


Рис. 4. Зависимость сорбции мембраны ESPA от концентрации раствора сульфата натрия при различных температурах.

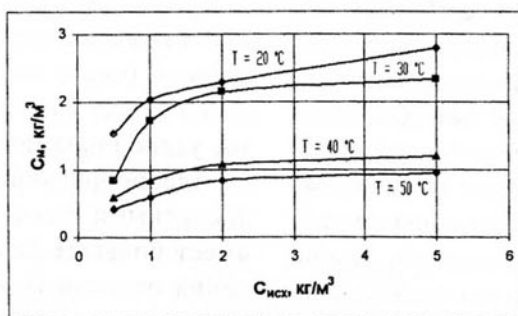


Рис. 5. Зависимость сорбции мембраны МГА- 95 от концентрации раствора сульфата натрия при различных температурах.

95 от концентрации исходного раствора сульфата натрия и температуры.

Как видно из графиков, с ростом концентрации исходного раствора сорбционная способность полимерных мембран по сульфату натрия возрастает.

Так же сорбционная способность полимерных мембран по сульфату натрия возрастает при росте температуры раствора.

Из данных графиков следует, что мембрана ОПМ-К обладает большей сорбционной емкостью по сравнению с мембранами «Таммел», «Владипор», ESPA и МГА-95, по отношению к водному раствору сульфата натрия.

Так же из графиков 1-5 видно, что мембрана «Владипор», напротив, обладает меньшей сорбционной емкостью по сравнению с мембранами «Таммел», ОПМ-К, ESPA и МГА-95, по отношению к водному раствору сульфата натрия.

Данного эффекта следовало ожидать, исходя из различия физико-химических свойств мембран, различной пористости и заряда поверхностей (ацетатцеллюлозные мембраны несут отрицательный, а полиамидные – положительный заряды) и т.п. [2,4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения / Пер. с англ. Под ред. Ю.И. Дытнерского // М.: Химия. 1981. 464 с.
2. А.М. Когановский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко и др. Адсорбция растворенных веществ. К.: Наукова думка. 1977. 223 с.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии // Изд. 2-е. М.: Химия. 1976. 512 с.
4. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация // К.: Наукова думка. 1989. 288 с.

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И КОРРОЗИЯ СЕРЕБРА В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

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

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 07.02.06

Исследовано анодное растворение серебра в HCl и NaOH, а также при совместном присутствии хлор- и гидроксид-ионов. При переходе от кислых хлоридных к щелочным растворам механизм анодного процесса изменяется от анионного к гидроксидному. Присутствие в щелочном растворе хлор-ионов в концентрациях до 10^{-3} ускоряет анодное растворение в активном состоянии, а при концентрациях $> 10^{-3}$ моль/л ведет к смене механизма анодного процесса. По электрохимическим данным (потенциалы коррозии и анодные кривые) рассчитана скорость коррозии серебра в исследуемых растворах. Она увеличивается в щелочных растворах, а также в кислых растворах с повышенным содержанием хлор-ионов.

ВВЕДЕНИЕ

Анодные процессы на серебре достаточно хорошо изучены в умеренно кислых хлоридных средах ($\text{pH} \leq 2$) [1, 2], а также в чисто-щелочных растворах [3-5]. В растворах соляной кислоты серебро быстро покрывается труднорастворимым AgCl, и это способствует его пассивации. Но с увеличением концентрации HCl появляется возможность растворения AgCl с образованием комплексов типа $[\text{AgCl}_m]^{-(m+1)}$, что может привести к облегчению анодного процесса и увеличению скорости коррозии серебра. В щелочно-хлоридных растворах конкурирующая адсорбция ионов хлора и гидроксида на серебре создает предпосылки для существенного изменения кинетики анодного процесса. Поэтому исследование влияния адсорбции анионов Cl⁻ и OH⁻ на анодные процессы на серебре представляет определенный научный интерес, а прогноз коррозионного поведения серебра в этих условиях имеет технологическое значение.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали стационарный и вращающийся дисковый электроды, изготовленные из электролитического серебра, содержащего примесей не более 0,01 ат.%. Площадь рабочей поверхности электродов составляла 0,28 и 1,09 см², соответственно. Скорость вращения дискового электрода варьировалась от 670 до 2230 об/мин. Перед проведением опытов электроды зачищали на наждачной бумаге различной зернистости, полировали до зеркаль-

ного блеска на замше оксидом магния, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Растворы готовили из реактивов марки "х.ч.". Исследования проводили в xM NaOH (где x = 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 M.) и в 0,01M NaOH + yM NaCl (где y = 10^{-5} ; 10^{-4} ; $5 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-1}$ M.), а также в zM HCl (где z = 0,1; 0,5; 1; 2; 3 M). В некоторых случаях растворы деаэрировали продуванием аргона до предельного тока восстановления кислорода на платине 1-2 мкА/см². Электрохимические измерения осуществляли на потенциостате П-5827 в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при температуре 20±2°C. Все потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода. Кислотность среды измеряли потенциометрическим методом на иономере ЭВ-74 стеклянным электродом ЭСЛ-63-07.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодное растворение гидрофильных металлов при отрицательных потенциалах сопровождается адсорбцией воды с образованием поверхностных комплексов с частичным переносом заряда, а при дальнейшем сдвиге потенциала в положительном направлении – диссоциативной адсорбцией воды и образованием поверхностных гидроксидных комплексов [6, 7]. В случае серебра и меди существовали сомнения в их способности адсорбировать воду и гидроксид-ионы особенно в кислых растворах [8]. Поэтому анодный процесс на серебре в щелочных растворах обычно связывают с обра-

зованием оксидов непосредственно при взаимодействии металла с водой [3, 4], а растворение серебра в кислых средах – с адсорбцией анионов кислоты и, в последующем, с возникновением комплексов в объеме раствора [2].

Однако, в последнее время появились работы, в которых показано, что адсорбция воды на серебре, меди и даже платине имеет место и не только в щелочных и нейтральных средах, но и в достаточно концентрированных кислотах (0,5M H₂SO₄) [9]. Концентрация адсорбированных ионов гидроксида на этих металлах может быть весьма значительной [10]. Полученные данные позволяют уже с новых позиций интерпретировать анодное поведение серебра в растворах с различным pH и, особенно, в присутствии анионов кислот (например, хлор-иона). При одновременном присутствии OH⁻ и Cl⁻ возникает конкурентная адсорбция этих ионов и можно ожидать, что в зависимости от концентрации анионов и значений электродного потенциала серебра, адсорбция того или иного аниона будет оказывать решающее значение, а в некоторых случаях, видимо, их действие будет одновременным.

На циклической вольтамперограмме Ag-электрода, снятой в 0,1M NaOH, присутствуют два анодных A₁ и A₂ и два катодных K₁ и K₂ пика (рис. 1), которые соответствуют образованию оксидов Ag₂O и AgO и, соответственно, их растворению. Площадка A₀, согласно [5], отвечает формированию внутреннего более плотного слоя Ag₂O. Увеличение концентрации щелочи приводит к облегчению анодного окисления серебра: активный участок A₁ поляризационной кривой

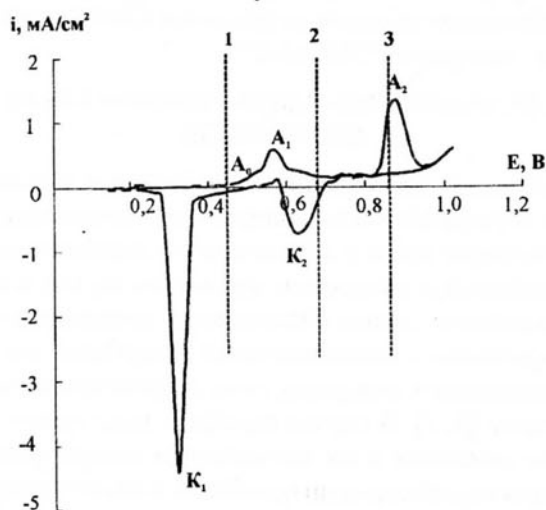


Рис. 1. Циклограмма стационарного серебряного электрода в деаэрированной 0,1M NaOH и значения потенциалов электродов Ag₂O/Ag (1), AgO/Ag₂O (2), Ag₂O₃/AgO (3).

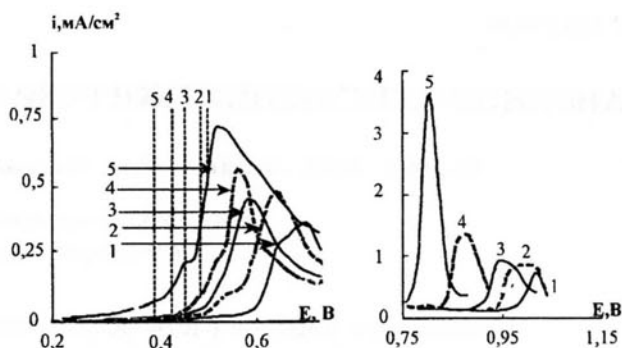
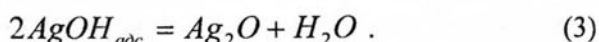
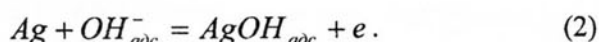
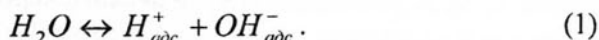
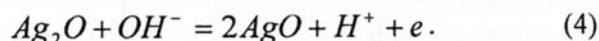


Рис. 2. Анодные кривые (0,12 В/мин) стационарного Ag-электрода в деаэрированной xM NaOH при x=0,005 (1); 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) M и соответствующие значения потенциалов электрода Ag₂O/Ag.

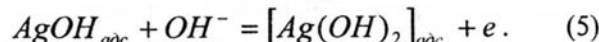
смещается в сторону отрицательных потенциалов, ток пассивации возрастает, и потенциал пассивации смещается в отрицательном направлении и соответствует образованию Ag₂O (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается в области пика A₂, где образуется AgO. Все это свидетельствует о том, что в анодном процессе участвуют ионы гидроксида. Схему этого процесса в области пика A₁ можно представить следующим образом:



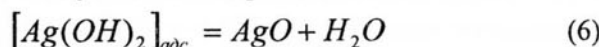
При дальнейшей анодной поляризации происходит окисление Ag(I):



Помимо этого может быть окисление поверхностного комплекса AgOH_{адс}:



с последующей дегидратацией:



Можно также предполагать, что на всех стадиях анодного процесса происходит растворение промежуточных соединений с образованием в объеме раствора Ag(OH), который может диссоциировать по основному и кислотному типам. Причем первый тип преобладает, так как соответствующие константы диссоциации равны 5·10⁻³ и 8·10⁻¹³ [11].

Введение в щелочной раствор хлор-ионов существенно изменяет анодное поведение серебра (рис. 3). Прежде всего, с возрастанием концентрации Cl⁻-иона, происходит увеличение анодных токов на активных участках. Повышаются

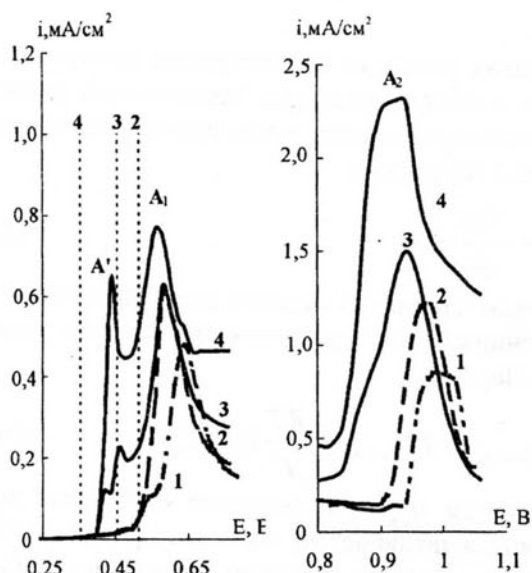


Рис. 3. Анодные кривые (0,12 В/мин) стационарного Ag-электрода в 0,01М NaOH + уМ NaCl при у=0(1); 10^{-5} (2); 10^{-4} (3); $5 \cdot 10^{-3}$ М (4) и соответствующие значения потенциалов электрода Ag,AgCl/Cl⁻.

также токи пассивации как при образовании Ag_2O , так и AgO. Но, самое главное, появляется новый пик А', который увеличивается с повышением концентрации хлор-ионов. Судя по равновесным потенциалам хлорсеребряного электрода Ag,AgCl/Cl⁻, этот пик соответствует образованию AgCl. Достижение в приэлектродном слое концентрации ионов Ag⁺, соответствующей произведению растворимости AgCl ($1,56 \cdot 10^{-10}$), вначале приводит к закрытию части активной поверхности электрода, что увеличивает плотность тока на оставшихся активных участках и вызывает, так называемую, "солевую" пассивность [12]. На оставшихся активных участках по-прежнему идет окисление серебра по стадии (2) с образованием $AgOH_{адс.}$, в результате дегидратации которого возникает Ag_2O . Последний также продолжает блокировать активные участки на поверхности серебряного электрода, что приводит к наступлению "оксидной" пассивности [13]. При дальнейшей анодной поляризации идут те же реакции, что и в чисто-щелочном растворе. Но все стадии, связанные с образованием оксидов и AgCl, осложнены реакциями их растворения с образованием прочных комплексов типа $[AgCl_m]^{-(m+1)}$, что увеличивает анодные токи на всех стадиях. При более высоких концентрациях ионов хлора стадия образования AgCl даже в щелочном растворе становится доминирующей (рис. 4, кривая 4), а стадии образования Ag_2O и AgO - ма-

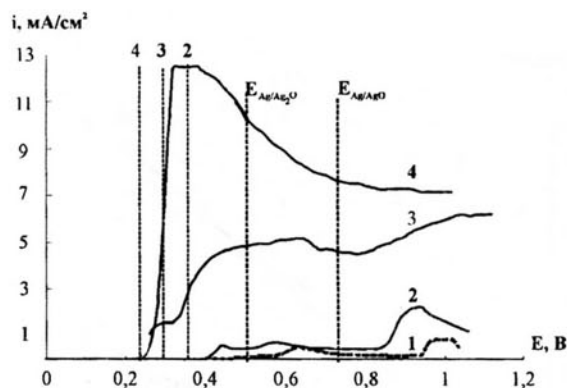


Рис. 4. Анодные кривые (0,12 В/мин) стационарного Ag-электрода в 0,01М NaOH + уМ NaCl при у=0(1); $5 \cdot 10^{-3}$ (2); $5 \cdot 10^{-2}$ (3); $5 \cdot 10^{-1}$ М(4) и соответствующие значения потенциалов электрода Ag,AgCl/Cl⁻.

лозаметными. Следовательно, происходит переход анодного процесса от механизма с участием ионов гидроксида к механизму, в котором решающую роль играют ионы Cl⁻.

В чисто-хлоридных средах анодные поляризационные кривые в координатах E-Ig i имеют участок активного растворения с наклоном $0,055 \pm 0,003$ В, затем следует задержка, связанная с образованием AgCl, и, наконец, кривая резко уходит в область положительных потенциалов (рис. 5). Контролирующей стадией анодного растворения серебра в средах с pH<1 является диффузия продуктов окисления серебра из приэлектродного слоя в объем раствора [2]. В более крепких растворах HCl можно было ожидать изменение состава продуктов окисления серебра и кинетики анодного процесса, поэтому было изучено анодное растворение серебра в концентрированных растворах HCl. Прежде всего, в 1М HCl с pH 0,32 были получены поляризационные кривые, снятые с различной скоростью.

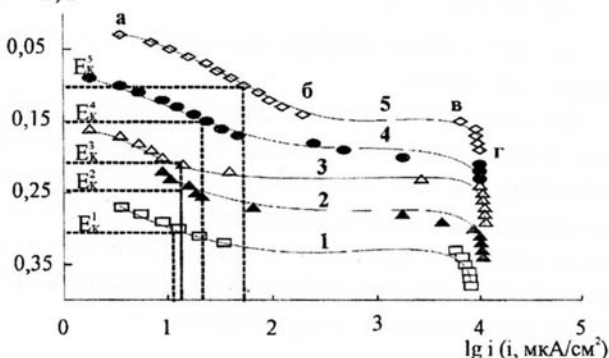


Рис. 5. Анодные кривые (0,12 В/мин) стационарного Ag-электрода в деаэрированной zМ HCl при z=0,1(1); 0,5(2); 1(3); 2(4); 3 М(5) и соответствующие потенциалы свободной коррозии E_k в этих же, но азрированных растворах.

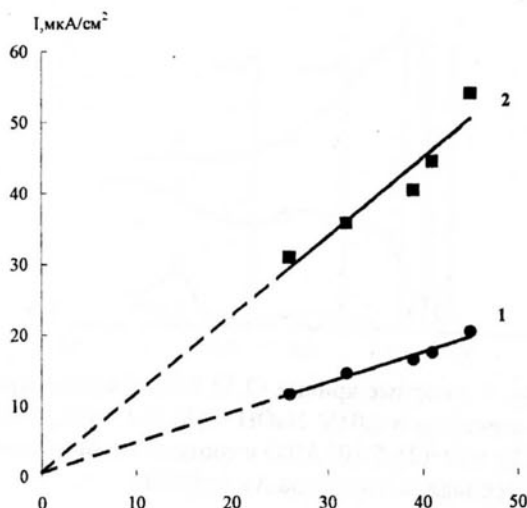


Рис. 6. Зависимость плотности анодного тока от частоты вращения Ag-электрода в деаэрированном 1М НСl при электродных потенциалах 0,18; 0,20 В.

ростью вращения электрода. С увеличением числа оборотов диска анодные кривые смещаются в область отрицательных потенциалов, а зависимости плотности анодного тока от корня квадратного из частоты вращения дискового электрода при потенциалах 0,18 и 0,2 В линейны и экстраполируются в начало координат (рис. 6). Это свидетельствует о том, что растворение серебра контролируется диффузионным отводом продуктов окисленного серебра от поверхности электрода [2], а электрохимическая стадия является квазиравновесной.

При потенциалах активного растворения серебра в областях а-б (рис. 5) его ионизация может быть только до степени окисления +1 [2], поэтому квазиравновесная реакция электрохимической стадии должна быть записана уравнением:



где Ag_s^+ - ионы серебра, находящиеся у поверхности электрода.

Так как ионы серебра связываются в прочные хлоридные комплексы, то диффузионный массоперенос окисленного серебра будет осуществляться в основном этими комплексами. Скорость анодного процесса в этом случае для стационарных условий, согласно уравнению Фика, будет определяться выражением:

$$I_a = \frac{FD}{\delta} \cdot [a^s - a^v], \quad (8)$$

где a^s и a^v - активности комплексов в приэлектродном слое и, соответственно, в объеме раствора; δ - толщина диффузионного слоя.

В наших условиях концентрация комплексов серебра в объеме раствора практически равна нулю, поэтому их активностью пренебрегаем и из уравнения (8) имеем:

$$I_a = \frac{FD}{\delta} a^s. \quad (9)$$

Так как стадия (7) является квазиравновесной, то потенциал электрода рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \lg a_{Ag^+}. \quad (10)$$

в котором $a_{Ag^+}^s$ определяется константой нестойкости и активностью комплекса $[AgCl_m]^{-(m+1)}$. Найдя последнюю и подставив ее в уравнение (9), получим выражение для анодного потенциала:

$$E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{FD}{\delta} + K_{нест.} - \frac{RT}{F} m \ln a_{Cl^-} + \frac{RT}{F} \ln I_a \quad (11)$$

В стационарных условиях, когда $\delta = const$ и при $E_a = const$, будем иметь, объединив постоянные и перейдя к десятичным логарифмам:

$$\lg I_a = const + m \lg a_{Cl^-}. \quad (12)$$

Наклон зависимости $\lg I_a$ от $\lg a_{Cl^-}$ соответствует численному значению m , которое определяет количество хлор-ионов в комплексах. Наклон этой зависимости при потенциалах 0,21 и 0,25 В оказался равным 3,55 – 3,77, что указывает на переменный состав комплексных соединений. Это коррелирует с данными работы [1], полученными для хлоридных растворов с pH 2.

Из-за высокой прочности комплексов серебра концентрация собственных ионов серебра Ag^+ весьма мала. С повышением анодных токов их концентрация в приэлектродном слое возрастает и достигает значений, когда в данном хлоридном растворе на электроде выпадает осадок $AgCl$ и исследуемый электрод начинает функционировать как электрод второго рода $Ag, AgCl/Cl^-$. При этом на анодных кривых появляются горизонтальные участки, когда анодный ток полностью идет на образование $AgCl$, и концентрация потенциалопределяющих ионов Ag^+ остается постоянной (рис. 5, участки б—в). Рассчитанные потенциалы для электрода $Ag, AgCl/Cl^-$ при используемых активностях хлор-ионов практически совпадают с потенциалами, при которых наблюдаются эти горизонтальные участки анодных кривых. Когда поверхность электрода практически полностью покрыва-

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И КОРРОЗИЯ СЕРЕБРА В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

ется слоем $\text{AgCl}_{\text{тв}}$, анодный ток перестает зависеть от величины электродного потенциала (участки в—г). При дальнейшем увеличении потенциала наступает солевая пассивность.

Потенциалы свободной коррозии серебра во всех изученных растворах более положительны, чем потенциалы равновесного водородного электрода при pH исследуемых растворов (табл.), поэтому, даже без учета перенапряжения реакции выделения водорода, коррозия серебра в данных условиях возможна только с кислородной деполяризацией. Так как на серебре предельный диффузионный ток катодного восстановления кислорода практически совпадает с соответствующим током на платине, то имеются все основания полагать, что при свободной коррозии серебра, реакция кислородной деполяризации контролируется не массопереносом кислорода, а кинетической стадией. Следовательно, изменения в кинетике анодного

процесса на серебре должны сказываться на скорости его коррозии. Это позволяет, имея анодную поляризационную кривую для серебра в деаэрированном растворе и потенциалы свободной коррозии серебра в том же, но азрированном растворе, определить скорость свободной коррозии серебра в азрированном растворе, находя плотность анодного тока при потенциале коррозии.

Из табл. видно, что потенциалы коррозии серебра в 0,1-1 М HCl совпадают по значениям с потенциалами электрода Ag, AgCl/Cl^- , а скорости коррозии остаются практически постоянными. Следовательно, коррозия серебра в этих условиях сопровождается образованием фазовой соли AgCl и именно этот процесс определяет постоянство скорости коррозии при разных концентрациях хлор-иона. От концентрации ионов гидроксония скорость анодного растворения серебра, как показали специальные опыты, не зависит во всем интервале изученных кон-

Таблица

Скорость свободной коррозии стационарного серебряного электрода, определенная по пересечению бестоковых потенциалов серебра с анодными кривыми, полученными в растворах $z\text{M HCl}$, $x\text{M NaOH}$ и $y\text{M NaCl} + 0,01\text{M NaOH}$

$z\text{M HCl}$ моль/л	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
pH	1,18	0,46	0,32	0,18	-0,09
$E_{\text{корр.}}$, В	0,30±0,05	0,23±0,07	0,20±0,08	0,15±0,08	0,10±0,05
$E_{\text{Ag, AgCl/Cl}^-}$	0,29	0,24	0,22	0,20	0,18
$i_{\text{корр.}}$, мкА/см ²	13,43±1,09	11,56±1,04	13,59±1,07	25,46±1,12	37,81±1,09
$x\text{M NaOH}$ моль/л	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
pH	11,08	11,27	11,76	12,22	12,82
$E_{\text{корр.}}$, В	0,21±0,05	0,20±0,04	0,18±0,02	0,16±0,05	0,15±0,05
$E_{\text{Ag/Ag}_2\text{O}}$, В	0,518	0,506	0,478	0,452	0,415
$E_{\text{Ag+Ag}_2\text{O}}$, В	0,743	0,732	0,702	0,676	0,639
$i_{\text{корр.}}$, мкА/см ²	1,01±0,80	1,19±0,75	2,69±0,60	2,98±0,80	7,5±1,01
0,01M NaOH + yM NaCl	1*10 ⁻⁵	1*10 ⁻⁴	5*10 ⁻³	—	—
$E_{\text{корр.}}$, В	0,20±0,02	0,19±0,07	0,17±0,05	—	—
$E_{\text{AgCl+Cl}^-/\text{Ag}}$, В	0,515	0,456	0,356	—	—
$E_{\text{Ag/Ag}_2\text{O}}$, В	0,506	0,506	0,506	—	—
$i_{\text{корр.}}$, мкА/см ²	1,32±0,80	1,61±0,90	2,01±0,80	—	—

центраций HCl. С превышением 1М концентрации HCl потенциалы коррозии серебра становятся более отрицательными, чем соответствующие потенциалы Ag, AgCl/Cl^- , поэтому по своим значениям попадают в область активного растворения серебра на анодных кривых (рис. 5). Таким образом, анодный процесс при коррозии серебра состоит в образовании ионов Ag^+ , которые затем связываются в комплексы типа $[\text{AgCl}_m]^{-(m+1)}$. Скорость анодного процесса зависит от концентрации хлор-ионов, и поэтому скорость коррозии серебра с увеличением концентрации HCl возрастает.

В щелочных растворах потенциалы коррозии заметно (на 25-30 мВ) отрицательнее потенциалов образования Ag_2O в этих растворах, поэтому анодное растворение серебра происходит без образования фазового оксида Ag_2O . Эти значения потенциалов коррозии на соответствующих анодных кривых попадают на участки активного растворения (рис. 2), поэтому продуктом коррозии серебра в этих растворах должны быть растворимые аргентиты. Так как скорость анодного процесса на серебре с увеличением концентрации щелочи возрастает, то и скорость коррозии серебра в соответствующих растворах увеличивается (табл.).

В хлоридно-щелочном растворе потенциалы свободной коррозии с увеличением концентрации хлор-ионов смещаются несколько в отрицательном направлении, и скорость коррозии возрастает. Потенциалы коррозии во всех средах значительно более отрицательны, чем равновесные потенциалы Ag, AgCl/Cl^- и $\text{Ag}_2\text{O/Ag}$. Отсюда можно заключить: при коррозии серебра в этих растворах фазы AgCl и Ag_2O не образуются, а продуктами коррозии являются растворимые комплексы типа $[\text{AgCl}_m]^{-(m+1)}$ и аргентиты. В этом случае увеличение скорости коррозии серебра связано как с повышением концентрации хлор-ионов, так и присутствием гидроксид-ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С увеличением концентрации HCl (>1М) скорость коррозии серебра возрастает более чем в два раза. Ответственным за это является облегчение анодного процесса за счет образования прочных комплексов типа $[\text{AgCl}_m]^{-(m+1)}$, где $m=3,55-3,77$. В растворах NaOH с увеличением

концентрации от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ М скорость коррозии возрастает с 1,0 до 7,5 мкА/см². Причиной снижения коррозионной стойкости является изменение механизма анодного растворения с анионного на гидроксидный, когда повышение активности гидроксид-ионов в растворе приводит к возрастанию концентрации адсорбированных ионов гидроксида и, соответственно, увеличению скорости анодного процесса.

При одновременном присутствии в коррозионной среде ионов гидроксида и хлор-ионов, скорость коррозии серебра возрастает в два раза даже при очень низкой концентрации хлор-ионов ($5 \cdot 10^{-3}$ М) за счет облегчения анодного процесса из-за образования прочных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алтухов В.К., Шаталов В.Г.// Электрохимия. 1987. Т. 23. № 7. С. 968-970.
2. Алтухов В.К., Воронцов Е.С., Маршаков И.К., Клепинина Т.Н.// Защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 477-480.
3. Hampson N.A., Lee J.B., Morley J.R.// Electrochimica Acta. 1971. V. 16. № 5. P. 637-643.
4. Dirkse T.P.// Electrochimica Acta. 1980. V. 34. № 5. P. 647-654.
5. Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В.// Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379-380.
6. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Плотников В.Г. и др.// Электрохимия. 1977. Т. 13. № 5. С. 695-698.
7. Агладзе Т.Р., Джанибахчиева Л.Э., Колотыркин Я.М.// Электрохимия. 1988. Т. 24. № 11. С. 1443-1449.
8. Маричев В.А.// Защита металлов. 2003. Т. 39. С. 365-382.
9. Маричев В.А.// Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 125-132.
10. Маричев В.А.// Защита металлов. 1997. Т. 33. № 9. С. 1069-1076.
11. Некрасов Б.В. Основы общей химии // М. Химия. 1970. Т. 3. 413 с.
12. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов // М. Наука. 1959. 591с.
13. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы // М.: Металлургия. 1984. 400 с.

ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПРИ СРЫВЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ВОЛНЫ ВБЛИЗИ КРАЯ МЕДНОЙ ПЛАСТИНЫ

© 2006 Д.А. Минаков, В.Н. Селиванов, В.Б. Зон, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 23.01.06

При нагреве медной пластины до 400 - 500° С обнаружено излучение при длине волны 6,8 мкм, превышающее обычное тепловое и возникающее за счёт срыва поверхностной волны у края.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1 - 4], что на границе сред, имеющих противоположные по знаку значения диэлектрических проницаемостей, могут распространяться поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ) – поверхностные поляритоны и плазмоны ТМ-мод. В последние годы ПЭВ интенсивно изучаются в связи с такими физическими явлениями как усиление интенсивности комбинационного рассеяния и генерация вторичных гармоник, проявление спектральных и угловых особенностей теплового излучения периодических структур (дифракционные решётки, фотонные кристаллы) [5 - 10]. В частности, для некоторых фотонных кристаллов обнаружена в инфракрасной спектральной области излучательная способность, достигающая излучательную способность абсолютно чёрного тела [11 - 15]. Показано, что исследование поверхностных поляритонов дают возможность определения поляризации дираковского вакуума [16]. Кроме того, эти исследования стимулируются тем, что ПЭВ проявляются в микроскопии ближнего поля и имеют практическое применение в сенсорных датчиках для химического и биохимического анализа [17 - 21].

Непосредственное взаимодействие ПЭВ с обычными электромагнитными волнами, распространяющиеся в пространстве (объёмные электромагнитные волны – ОЭВ) запрещено, так как при этом не выполняется закон сохранения импульса. Поэтому для взаимного превращения этих волн необходимо создание определённых условий. Существует два основных способа создания таких условий. В одном из них используется явление нарушенного полного внутреннего отражения, а в другом – наличие на поверхности активной среды периодической структуры [1 - 4]. Кроме того, возможно как превращение ПЭВ в ОЭВ (срыв), так и обратный про-

цесс при нарушении трансляционной симметрии границы раздела сред (дефекты и шероховатость поверхности, края реальных тел) [2, 22, 23].

Срыв ПЭВ у края поверхности и обратный процесс (поглощение ОЭВ краем) могут проявляться во многих практически значимых случаях. В частности, при установлении теплового баланса тел в поле высокотемпературных источников они имеют принципиальное значение, так как способны изменять их излучательную способность вблизи краёв и других структурных элементов [3, 24]. В связи с этим в данной работе было проведено измерение теплового излучения вблизи края медной пластины.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Прежде всего, следует отметить, что ПЭВ даже в металлах способны распространяться на большие расстояния по сравнению с прохождением электромагнитных волн, падающих на их поверхность, которые ограничены скин-эффектом [1 - 4, 25]. Так для меди наблюдалось заметное ослабление ПЭВ только на расстояниях, равных нескольким сантиметрам [3]. Уже это обстоятельство позволяет предположить более высокое значение излучательной способности краёв, поскольку металлы обладают малой излучательной способностью при высоком коэффициенте отражения именно из-за скин-эффекта [25]. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Известно [1 - 4], что перпендикулярно поверхности, вдоль которой распространяется ПЭВ, её амплитуда экспоненциально затухает в обеих средах. В активной среде (металл) это затухание осуществляется также в скин-слое толщиной δ , в то время как во второй среде (воздух, вакуум) затухание происходит на большем расстоянии $1/2\Delta_1$, превышающем скин-слой на два - три порядка [2]. Таким образом, ПЭВ фактически распространя-

ется в слое общей толщиной $\Delta = \Delta_1 + \delta$. Энергия же волны сосредоточена в слое $1/2\Delta$ [25, 26]. При нагреве тела до температуры T в скин-слое формируется тепловое излучение за счёт флуктуационных процессов [15, 17, 20, 27, 28], которое им излучается в виде ОЭВ. Однако кроме этого возможно формирование и ПЭВ [3, стр.105-106]. Эти волны исследовались с помощью призмной методики. Если трансляционная симметрия нарушается (например, край металлической пластины), то тепловое излучение, возникающее за счёт срыва ПЭВ [2 - 4], также должно наблюдаться. При этом, поскольку основная часть энергии ПЭВ сосредоточена в среде над металлической поверхностью [3, 4, 29], следует считать, что это излучение должно исходить из всей толщины слоя $1/2\Delta$. Следовательно, сечение этого слоя на краю металлической пластины будет источником теплового излучения этой природы.

Оценим значение излучательной способности сечения тонкого слоя $1/2\Delta$ вдоль края металлической пластины с помощью двух подходов к этой проблеме. В основу первого подхода положим следующие представления. Пусть полубесконечная металлическая пластина расположена в плоскости XY , а край пластины определяется уравнением $X = \text{const}$ (рис. 1). Для энергии излучения J_ν , формирующегося за счёт нагрева пластины в слое Δ в направлении X и проходящего через единицу поверхности в единицу времени при частоте ν , можно записать уравнение переноса [30 - 32]:

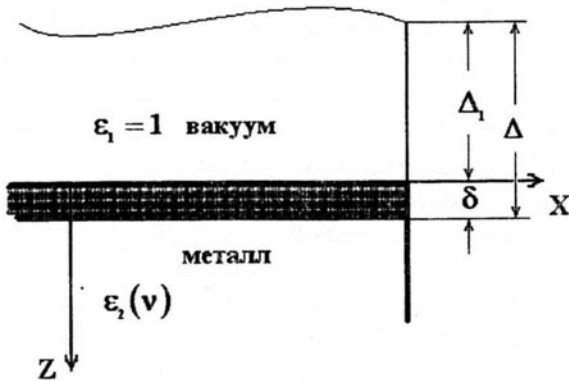


Рис. 1. К рассмотрению величины интенсивности волны, срывающейся на крае полубесконечной металлической пластины.

$$\frac{dJ_\nu}{dx} = -\alpha_\nu J_\nu + \epsilon_\nu, \quad (1)$$

где α_ν - показатель поглощения, а ϵ_ν - излучательная способность единицы объема рассматри-

ваемого слоя, которая определяется температурой пластины. Будем считать для упрощения, что градиент температуры отсутствует, а других источников излучения, кроме собственного температурного, в пластине нет. Тогда решение уравнения (1) для энергии излучения в некоторой точке x будет:

$$J_\nu = \frac{\epsilon_\nu}{\alpha_\nu} (1 - e^{-\alpha_\nu x}) \quad (2)$$

Для полубесконечной пластины $X = \infty$, находящейся в термодинамическом равновесии с окружающей средой:

$$J_{\nu\infty} = \frac{\epsilon_\nu}{\alpha_\nu} = f_\nu, \quad (3)$$

где f_ν универсальная функция Планка [26, 30, 33, 34]. Как известно [например, 2, 22, 23], у края пластины ПЭВ может преломляться в направлении Z по торцу пластины (J_T), отразиться по закону отражения в плоскости XY (J_R) и, наконец, превратиться в объёмное излучение (J_V). В работе [22] приведены результаты расчётов значений коэффициента отражения $R = J_R/J_0$ и прохождения $T = J_T/J_0$ (где J_0 - интенсивность падающей на край ПЭВ) в случае угла раскрытия клина, равному прямому углу, для различных отношений скорости света в вакууме к скорости распространения ПЭВ. Как будет указано ниже, это отношение для ИК-области спектра меди близко к единице. Но в этом случае по данным этой работы $R, T \ll 1$, а коэффициент излучения $D = J_V/J_0$, равной доле энергии ПЭВ, превращающейся в объёмную волну, достигает единицы. Тот же результат получается при использовании формул для этих величин, приведенных в работе [2]. Кроме того, имеются экспериментальные данные, по которым можно оценить эти величины. Действительно, при прохождении ПЭВ от одной пластины меди к другой, которая отстоит на расстоянии в 0,5 мм, вблизи длины волны 10 мкм теряется около 7% энергии [3, стр.87 - 89]. Поскольку потери при превращении ПЭВ в объёмную волну должны быть приблизительно такими же, как и при обратном процессе превращения объёмной волны в ПЭВ во второй пластине [2 - 4], можно считать, что потери энергии при выходе из одной пластины составляют около 3 - 4%. Это значение хорошо согласуется с теоретическими оценками и его можно рассматривать как верхний предел этой величины. Таким образом, в условиях термодинамического равновесия за счёт срыва ПЭВ у края полубесконечной пластины будет излучаться на частоте ν энергия:

$$J_{\nu\nu} = (1 - R - T) \frac{\epsilon_\nu}{\alpha_\nu} = (1 - R - T) f_\nu. \quad (4)$$

С другой стороны, в тех же условиях по закону Кирхгофа с единицы поверхности пластины испускается энергия [35 - 37]:

$$J_{S\nu} = A f_\nu = (1 - R_s) f_\nu. \quad (5)$$

Здесь R_s - коэффициент отражения плоской поверхности пластины падающей извне излучения, A - коэффициент поглощения. Поскольку для меди в спектральном диапазоне 7 - 10 мкм R_s составляет 0,98 [38], отношение $J_{\nu\nu}/J_{S\nu} \approx 45 - 50$. Следовательно, в указанном спектральном диапазоне излучение за счёт срыва у края тепловых ПЭВ значительно превышает обычное тепловое излучение и его можно наблюдать экспериментально.

Для второго подхода к проблеме возможности изменения излучательной способности металлической пластины за счёт срыва ПЭВ у её края представим совокупность всех поверхностных поляритонов (или плазмонов) как идеальный двумерный газ, подчиняющийся статистике Бозе-Эйнштейна. Будем считать, что газ заключён на достаточно большой поверхности S , а длина волны ПЭВ существенно меньше линейных размеров этой поверхности. При этом движение квазичастиц будет квазиклассическим, а элементарная фазовая ячейка в этом двумерном случае равна h^2 . Поскольку, как указывалось выше, ПЭВ может существовать только одного типа, число различных квантовых состояний двумерного газа в элементе фазового пространства равно числу элементарных фазовых ячеек в этом элементе:

$$d\tau = \frac{2\pi p dp dS}{h^2}. \quad (6)$$

Правая часть этого равенства записана в полярных координатах. Импульс электромагнитной волны в веществе можно представить в виде [39]:

$$p = \frac{h}{v_{ph}} \nu, \quad (7)$$

где v_{ph} - фазовая скорость её распространения. Фазовая скорость ПЭВ в металле определяется дисперсионным соотношением [3, стр. 71 - 73]:

$$k_x = \frac{2\pi\nu}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2(\nu)}{\epsilon_1 + \epsilon_2(\nu)} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где k_x - компонент двумерного волнового вектора \vec{k} , совпадающий с направлением распрост-

ранения ПЭВ; ϵ_1 и $\epsilon_2(\nu)$ - диэлектрические проницаемости первой и второй (металл) сред; c - скорость света в вакууме. При этом из условия существования ПЭВ следует, что $\epsilon_2(\nu) < 0$. Если первая среда представляет собой вакуум или воздух, то $\epsilon_1 = 1$. Отсюда для фазовой скорости следует:

$$v_{ph} \equiv \frac{2\pi\nu}{k_x} = c \left(\frac{|\epsilon_2(\nu)| - 1}{|\epsilon_2(\nu)|} \right)^{1/2}. \quad (9)$$

Это означает, что при $|\epsilon_2(\nu)| > 1$ фазовая скорость ПЭВ меньше скорости света и по данным работы [40, 41] вблизи длины волны $\lambda = 10$ мкм $v_{ph} = 0,991c$. При этом по тем же данным её дис-

персия $\frac{\delta v_{ph}}{\delta \lambda} = 1,3 \cdot 10^{-5}$. Значит, используя формулу

Рэлея для групповой скорости:

$$v_{gr} = v_{ph} - \lambda \frac{\delta v_{ph}}{\delta \lambda},$$

можно сказать, что обе скорости близки друг к другу, т.е. $v_{ph} \approx v_{gr} = v$. Тогда, учитывая формулу из [33] для распределения бозонов по различным квантовым состояниям с энергиями $E = h\nu$:

$$n = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (10)$$

где k - постоянная Больцмана, выражения (6) и (7) для числа поляритонов в интервале частот $d\nu$ будем иметь:

$$dN_\nu = d\tau \cdot n = \frac{2\pi\nu d\nu dS}{v^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (11)$$

Величина:

$$Z_\nu = \frac{dN_\nu}{d\nu dS} = \frac{2\pi h\nu}{v^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (12)$$

представляет собой спектральную плотность квантовых состояний поверхностных поляритонов. Для распределения энергии излучения будем иметь:

$$E_\nu = Z_\nu \cdot h\nu = \frac{2\pi h\nu^2}{v^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (13)$$

Это выражение аналогично формуле Планка для спектрального распределения плотности энергии

абсолютно чёрного тела. Однако непосредственное их сравнение невозможно, так как определяемые ими величины имеют разные размерности. Для того чтобы можно было бы провести такое сравнение, необходимо рассчитать энергию, излучаемую абсолютно чёрным телом, имеющим форму узкой полосы. Для этого достаточно в качестве ширины этой полосы использовать толщину слоя металла $1/2 \cdot \Delta = \delta[(\Delta_1/\delta) + 1]$, по которому распространяется ПЭВ, где толщина скин-слоя δ определяется выражением [25, 26]:

$$\delta = \frac{c}{2\pi \sqrt{\sigma \nu}} \quad (14)$$

где σ - проводимость металла. Тогда энергия, излучаемая такой полосой, будет:

$$E'_\nu = \frac{1}{2} U_\nu \cdot \frac{1}{2} \Delta = \frac{h\nu^2}{c^2} \sqrt{\frac{\nu}{\sigma}} \times \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1} \left(\frac{\Delta_1}{\delta} + 1 \right) \quad (15)$$

Здесь U_ν - плотность энергии излучения абсолютно чёрного тела [25, 30 – 37, 39], $1/2$ - учитывает то, что при выводе формулы Планка предполагается наличие двух поляризаций излучения, а для ПЭВ она только одна. Как видно из выражений (13) и (15), определяемые ими величины имеют одинаковые размерности. Их отношение для меди в ближней ИК-области спектра будет:

$$\frac{E'_\nu}{E_\nu} \approx 2\pi \sqrt{\frac{\sigma}{\nu}} \left(\frac{\delta}{\Delta_1} \right) \sim 1. \quad (16)$$

Следовательно, энергии излучения, рассчитанная по выражениям (13) и (15), приблизительно одинакова.

Таким образом, теоретические оценки, сделанные в рамках обоих подходов к рассматриваемой проблеме, указывают на то, что полубесконечная медная пластина при нагреве должна излучать у своего края как узкая полоса абсолютно чёрного тела за вычетом той части излучения, которая отражается от края и проходит на торцевую часть. Как уже указывалось, эти потери для рассматриваемого случая составляют несколько процентов. Поэтому излучение, возникающее за счёт срыва ПЭВ у края пластины, должно значительно превосходить обычное её тепловое излучение и его можно экспериментально обнаружить.

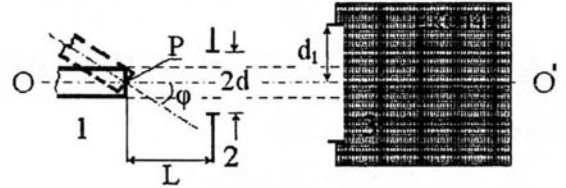


Рис. 2. Оптическая схема установки по экспериментальному обнаружению срыва поверхностной волны.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оптическая схема экспериментальной установки представлена на рис.2. Образец, представляющий собой нагреваемую медную пластину, устанавливали так, что средняя линия ее боковой грани, обращенной к спектрофотометру ИКС-14а, лежала в плоскости, через которую проходила оптическая ось прибора и была параллельна его спектральной щели. На рис. 2 P – одна из точек этой линии. Пластина могла вращаться относительно средней линии своей боковой поверхности (на рисунке – относительно точки P) на угол Φ . Угол Φ менялся от 0° до 90° . Перед образцом на расстоянии L параллельно спектральной щели устанавливалась щелевая диафрагма 2 таким образом, что оптическая ось проходила через середину этой диафрагмы. Диафрагма 2 имела ширину $2d$ в два раза большую по сравнению с толщиной пластины. Если пластина имела толщину 200 мкм, то половина ширины щелевой диафрагмы d также была равна 200 мкм. Это приводило к тому, что при повороте пластины на угол 90° , излучение, попадающее в спектрофотометр, исходило с той же площади, что при угле $\Phi = 0^\circ$. Щель спектрофотометра 3 была максимальной ($2d_1 > 2d$) и не ограничивала апертуру.

Все измерения проводились на длине волны 6,8 мкм. Нагреваемая часть медной пластины имела размеры: длина – 45 мм, ширина 4 мм, толщина 200 мкм. Поверхность пластины обрабатывалась электрополировкой в растворе ортофосфорной кислоты при напряжении 3,5 В в течение 2-3 минут. Нагрев пластины производился переменным током силой 103 А в воздухе до температур $400-500^\circ\text{C}$. Излучение пластины сравнивалось с вольфрамовой эталонной лампой СИС-40х100.

Эта методика давала возможность получить индикатрису излучения пластины при изменении угла $\beta = (90^\circ - \Phi)$ между нормалью к пластине и направлением излучения в пределах от 0°

до 90° . Однако следует заметить следующее. При угле $\varphi = 0^\circ$ ($\beta = 90^\circ$) в щель спектрофотометра кроме излучения из области Δ попадало обычное тепловое излучение от боковой грани (торца) пластины. По мере поворота пластины относительно оси, проходящей через точку P , в спектрофотометр начинало попадать излучение от самой пластины, испускаемое ею под большими углами β (скользящие лучи). Наконец, при $\beta = 0^\circ$ ($\varphi = 90^\circ$) оставалось излучение только от пластины, испускаемое ею с площади, равной площади боковой грани. Возможным излучением за счет срыва поверхностной волны, формирующейся в этом случае на боковой грани, можно пренебречь в виду малой толщины пластины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Индикатриса излучения медной пластины приведена на рис. 3. Она имеет общеизвестный [35 - 37] максимум при $\varphi = 10^\circ - 15^\circ$ ($\beta = 75^\circ - 80^\circ$), а в интервале значений φ от 50° до 90° ($0^\circ < \beta < 40^\circ$) интенсивность слабо зависит от угла. При этом интенсивность заметно ниже значения для $\varphi = 0^\circ$. На рисунке уровень этой интенсивности отмечен точкой A . Это означает, что при малых углах φ помимо обычного теплового излучения, боковая поверхность пластины испускает излучение, возникающее за счет срыва поверхностных волн с обоих краев. Если считать, что при малых φ к излучению боковой поверхности добавляется излучение с широкой части пластины, которое подчиняется косинусоидальному закону, то индикатрисе этого излучения в рассматриваемом угловом интервале можно аппроксимировать прямой линией, начинающейся на графике от нуля. Тогда об-

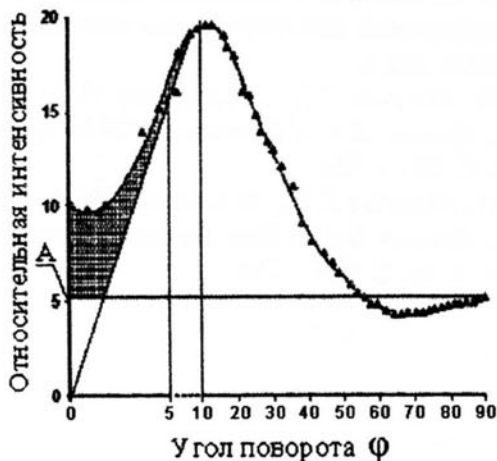


Рис. 3. Индикатриса теплового излучения медной пластины.

ласть на графике, ограниченная экспериментально полученной индикатрисой, этой прямой и уровнем обычного теплового излучения боковой поверхности (уровень A), можно отнести к излучению срывающихся поверхностных волн. На рисунке эта область выделена. Как и следовало ожидать, самое большое превышение наблюдается при нулевом угле поворота пластины, то есть тогда, когда она обращена строго торцом к спектральному прибору. В этом случае излучение от пластины превышает обычное тепловое только в два раза. Причина, видимо, заключается в том, что ширина пластины, а, следовательно, длина пути, на котором формируется ПЭВ, значительно меньше расстояния затухания. Поскольку, как указывалось выше, расстояние, на котором ПЭВ в меди затухает в n раз, равно $2 - 3$ см [2 - 4, 40, 41], то следует ожидать превышения интенсивности излучения за счёт срыва ПЭВ над обычным тепловым излучением при использовании пластины с такой шириной, по крайней мере, в $10 - 15$ раз. Это соответствует проведенной выше оценке.

Таким образом, можно считать, что полученные результаты подтверждают факт существования электромагнитного излучения, возникающего за счет срыва поверхностных волн, возбуждаемых тепловыми флуктуациями. Это обстоятельство необходимо учитывать при конструировании тепловых экранов, схем оптоэлектронных приборов, а также при обработке поверхности металлов мощными лазерными потоками.

Авторы выражают благодарность Б.А. Зону за интерес к работе и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брыксин В.В., Мирлин Д.Н., Фирсов Ю.А. // УФН. 1974. Т. 113. № 1. С. 29-67.
2. Агранович В.М. // УФН. 1975. Т. 115. № 2. С. 199-237.
3. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса // М. Наука. 1985. 525 с.
4. Либенсон М.Н. // Природа. 1996. № 5. С. 14 - 22.
5. Le Gall J., Oliver M., Greffer J.-J. // Phys.Rev., B. 1997. V. 55. № 15. P. 10105 - 10114.
6. Katayama K., Sawada T. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 13. P. 8428 - 8436.
7. Lopez-Rio T., Mendoza D., Garcia-Vidal F.J., Sanchez-Dehesa J., Pannetier B. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 3. P. 665 - 668.

8. Ключник А. В., Курганов С.Ю., Лозовик Ю.Е. // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 9. С. 1709 – 1712.
9. Hooper I.R., Sambles J.R. // Phys. Rev., В. 2004. V. 70. № 4. P. 045421(14).
10. Todorov Y., Abram I., Minot C. // Phys. Rev. 2005. V. 71. № 7. P. 075116(13).
11. Lin S.Y., Fleming J.G., Sigalas M.M., Biswas R., Ho K.M. // Phys. Rev., В. 1999. V. 59. № 24. P. R15579 – R155582.
12. Lin S.Y., Fleming J.G., Chow E., Bur J., Choi K.K., Goldberg A. // Phys. Rev., В. 2000. V. 62. № 4. P. R2243 – R2246.
13. Lin S.Y., Moreno J., Fleming J.G. // Applied Phys. Lett. 2003. V. 83. № 2. P. 380 – 382.
14. Lin S.Y., Fleming J.G., El-Kady I. // Optics Lett. 2003. V. 28. № 20. P. 1909 – 1911.
15. Luo C., Narayanaswamy A., Chen G., Joannopoulos J.D. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 21. P. 213905(4).
16. Ломтев А.И. // Журн. технич. физики. 2005. Т. 75. Вып. 2. С. 140 – 142.
17. Carminati R., Greffet J.-J. // Phys.Rev.Lett., 1999. V. 82. № 8. P. 1660 – 1663.
18. Krenn J.R., Weeber J.C., Dereux A., Bourillot E., Goudonnet J.P., Schider B., Leitner A., Aussenegg F.R., Girard C. // Phys. Rev., В. 1999. V. 60. № 7. P. 5029 – 5033.
19. Joulain K., Carminati R., Mulet J.-P., Greffet J.-J. // Phys. Rev., В. 2003. V. 68. № 24. P. 245405(10).
20. Marquier F., Joulain K., Mulet J.-P., Carminati R., Greffer J.-J., Chen Y. // Phys. Rev., В. 2004. V. 69. № 15. P. 155412(11).
21. Smolyaninov I.I., Elliott J., Zayats A.V., Davis C.C. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. № 5. P057401(4).
22. Старовойтова Р.П., Бобровников М.С., Кислицина В.Н. // Радиотехника и Электроника. 1962. № 2. С. 250 – 259.
23. Hasegawa K., Nockel J.U., 'Deutsch M. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 1835 – 1842.
24. Латышев А.Н., Селиванов В.Н., Овчинников О.В. // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах («ФАГРАН-2002»). Материалы конф. Воронеж. 2002. С. 207 – 208.
25. Соколов А.В. Оптические свойства металлов // М. Физматгиз. 1961. 464 с.
26. Латышев А.Н., Селиванов В.Н. Взаимодействие электромагнитных волн с веществом // Воронеж. Воронежский государственный университет. 2005. 108 с.
27. Рытов С.М. Теория электрических флуктуаций и теплового излучения // М. Изд.АН СССР. 1953. 232 с.
28. Левин М.Л., Рытов С.М. Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике// М. Наука. 1967. 308 с.
29. Nkoma J., Loudon R., Tilley D.R. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. V. 7. P. 3547 – 3559.
30. Унзольд А. Физика звёздных атмосфер // М. Иностран. Лит. 1949. 630 с.
31. Амбарцумян В.А., Мустель Э.Р., Северный А.Б., Соболев В.В. Теоретическая астрофизика // М. Гостехлит. 1952. 636 с.
32. Соболев В.В. Курс теоретической астрофизики // М. Наука. 1967. 528 с.
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика // М. Наука. 1964. 568 с.
34. Ландсберг Г.С. Оптика // М. Гостехтеорлит. 1952. 728 с.
35. Свет Д.Я. Температурное излучение металлов и некоторых веществ // М.: Металлургия. 1964. 134 с.
36. Свет Д.Я. Оптические методы измерения истинных температур // М. Наука. 1982. 296 с.
37. Гуревич М.М. Фотометрия. Теория, методы и приборы // Л. Энергоиздат. 268 с.
38. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина // М. Атомиздат. 1976. 1006 с.
39. Сечкарёв А.В. Фотонная оптика // С.-П. С.-Петербургский институт точной механики и оптики. 2000. 220 с.
40. Жижин Г.Н., Москалёва М.А., Шомина Е.В., Яковлев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 24. В. 4. С. 221 – 225.
41. Жижин Г.Н., Москалёва М.А., Шомина Е.В., Яковлев В.А. // Физ. металлов и металловед. 1980. Т. 50. С. 734 – 740.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ МО CVD-СЛОЕВ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© 2006 Н.И. Пономарева

Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н.Бурденко

Поступила в редакцию 04.07.05

Исследована кинетика роста оксидных пленок на подложках из кремния и арсенида галлия при термораспаде МОС. Результаты исследований состава и свойств полученных пленок методами электронной оже-спектроскопии и электрофизических измерений позволили предложить механизм процесса роста пленок при деструкции МОС.

ВВЕДЕНИЕ

Особую роль низкотемпературный МО CVD метод стал играть в технологии производства полупроводниковых приборов и ИС, создаваемых на подложках $A^{III}B^V$, т.к. диссоциация последних ограничивает применение высокотемпературных методов [1-8]. Несовершенство термического оксида, в частности, на арсениде галлия также диктует необходимость поиска низкотемпературных способов осаждения оксидных покрытий на этом материале. Такие способы необходимо разрабатывать на основе результатов изучения кинетики и механизма роста оксидных пленок методом МО CVD, состава и свойства слоев. В проведенных ранее исследованиях не учитывается роль подложки в этих процессах. Однако, подложка (Si, GaAs, InP, InAs) может не быть индифферентной, тогда ее природа будет влиять на кинетику процесса роста пленок, их состав и свойства. При использовании оксидных пленок в микроэлектронике в качестве изолирующих, пассивирующих и маскирующих покрытий характер этого влияния особенно важно учитывать. Решение этих вопросов имеет как научное, так и практическое значение и определяет актуальность данной статьи.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были исследованы процессы осаждения оксидных пленок на полупроводниковых подложках при термораспаде алкилов (эфират триметилгаллия, триэтилсурьма), алкоксидов (бутоксид сурьмы, этоксид висмута, три-*b*-аминоэтоксид сурьмы), ацетилацетонатов и пропилхлоридов алюминия, галлия, индия. Исходные МОС были синтезированы нами по методикам, приведенным в [8] и ис-

пользован готовый препарат - эфират триметилгаллия марки «ХЧ». В качестве подложек для исследования кинетики роста оксидных пленок при пиролизе вышеназванных МОС брали полированные пластины арсенида галлия марок АГП-1, САГОЧ-1 (111), АГЧТ и АГЧЦ –1 ориентации (100) с концентрацией носителей заряда 10^{16} см^{-3} , кремния марки КЭФ ориентации (100) и (111) с концентрацией носителей $2 \cdot 10^{15}$ и $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и фосфида индия марки ФИЭ ориентации (100) с концентрацией носителей заряда $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Получение пиролитических слоев проводили в двухзонной печи с резистивным нагревом, регулировку температуры которой осуществляли с точностью $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Температуру контейнера с МОС и интервал температур в зоне осаждения выбирали, исходя из данных дериватографических исследований, которые были проведены на дериватографе «Paulik – Paulik- Erdey» для всех используемых соединений. Не всегда температурные интервалы разложения МОС, определенные при дериватографическом исследовании, являются именно теми, при которых возможно получение оксидных слоев. Мы учитывали целый ряд факторов: градиент температуры в реакторе и динамику газового потока в нем, возможное взаимодействие МОС с газом- окислителем, не доходя до подложки и, исходя из них, использовали одно- или двухзонные способы осаждения пленок. Первый – однозонный, когда кварцевый контейнер с МОС и подложку помещали непосредственно в зону осаждения, использовали практически со всеми используемыми МОС. Второй – двухзонный, когда МОС находилось при температуре, обеспечивающей заметное испарение его без разложения (в печи или вне ее, например, в

барботере), а подложку помещали в зону с температурой пиролитического разложения.

Толщину пленок с точностью ± 1 нм и показатели преломления с точностью $\pm 0,01$ измеряли на эллипсометре Э-3. Состав пленок определяли методами ИКС (UR-20), ЭОС на приборе ИОС-10-005 при послойном травлении слоев ионами Ag^+ (погрешность определения концентрации по толщине анализируемого слоя составляла 15-20 %), ультрамягкой рентгеновской электронной спектроскопии (УМРЭС) (PCM-500), рентгеновского микроанализа (растровый электронный микроскоп Camscan SI с системой рентгеновского дисперсионного анализа LINK AN 10/55), масс-спектрометрии (ЭМАЛ-1). Структуру слоев исследовали на электронном микроскопе ЭМВ-100 и на электронографе ЭГ-100А методом «на отражение».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа полученных закономерностей влияния природы МОС на кинетику роста, состав и свойства оксидных диэлектрических пленок следует, что строение МОС определяет различие лимитирующих стадий для разных классов соединений (ацетилацетонаты, алкильные, алкоксидные и алкилгалогенидные производные), а внутри каждого класса скорость роста толщины слоев не зависит от природы элемента-образователя МОС. В процессах с участием алкильных (триэтилсурьма) и алкоксидных (этоксид висмута) производных определяющей является стадия массопереноса в газовой фазе, а влияние температуры второстепенно [2,3]. Для ацетилацетонатов алюминия, галлия и индия [1] практически одинаковые значения ЭЭА (44кДж/моль) позволяют сделать

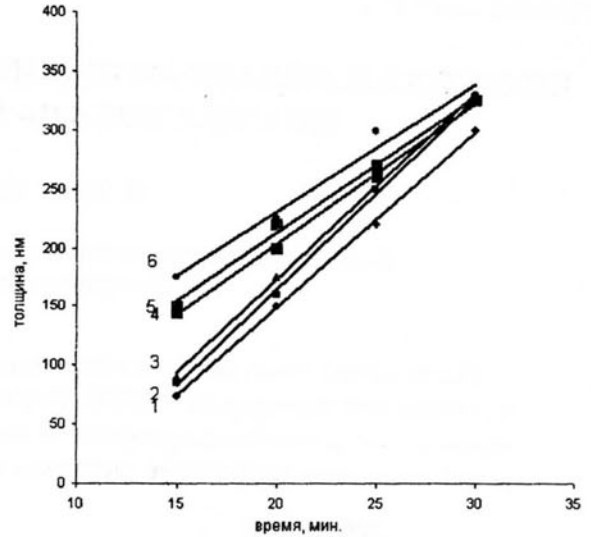


Рис. 1. Зависимости толщины пленок оксида алюминия от времени пиролиза $Al(асас)_3$ при $400^\circ C$ с диэтиламином (расход $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/ч) (прямые 4-6) и без него (1-3) для подложек InP (4,1), Si (5,2), GaAs (6,3).

вывод о контролировании процесса хемосорбцией и формировании пленок оксидов за счет сходных внутримолекулярных процессов [9]: отщепления всего лиганда и дальнейшего внутримолекулярного распада в самом лиганде.

Скорость роста слоев с участием одного и того же МОС зависит от материала подложки из-за различной адсорбции МОС на поверхности полупроводников (Si, GaAs, InP), имеющих различную кристаллографическую ориентацию поверхности (рис. 1), что указывает на определяющую роль адсорбции в процессе. Величины ЭЭА свидетельствуют, что при низких температурах лимитирующей стадией является физическая адсорбция (ЭЭА порядка 3-10 кДж/моль), а с ростом температуры

Таблица 1

Показатели степени n уравнения $d=k^n \tau^n$ (d – толщина пленки, k -константа скорости процесса, τ – время, n – показатель степени) и ЭЭА процесса роста пленок на арсениде галлия при пиролизе ацетилацетоната индия в аргоне.

$T, ^\circ C$ In(Асас) ₃	$T, ^\circ C$ GaAs	n	ЭЭА, кДж/моль
200	250 ÷ 300	$(1,03 \pm 0,07) \div (1,25 \pm 0,06)$	$(3 \pm 0,45) \div (10 \pm 2)$
200	300 ÷ 400	$(1,09 \pm 0,07) \div (1,49 \pm 0,08)$	$(22 \pm 3) \div (29 \pm 7)$
225	250 ÷ 400	$(0,72 \pm 0,04) \div (1,12 \pm 0,06)$	$(20 \pm 4) \div (28 \pm 5)$
250	250 ÷ 400	$(0,82 \pm 0,05) \div (1,41 \pm 0,08)$	$(21 \pm 5) \div (33 \pm 4)$

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ МО CVD-СЛОЕВ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

наблюдается смена ее на хемосорбцию (ЭЭА составляет 30-40 кДж/моль) (табл. 1). Хемосорбированные молекулы МОС подвергаются деструкции: состав внешних слоев пленок отличается от такового в исходных МОС (рис. 2). В отличие от известных моделей [5,6], описывающих протека-

Впервые установлено, что формирование твердой фазы происходит не только в результате окислительного термораспада МОС с образованием соответствующего пиролитического оксида, а также за счет аномально низкотемпературного оксидирования подложек GaAs и InP. Данные ИКС и УМРЭС свидетельствуют, что галлий и мышьяк, обнаруженные методом ЭОС на внутренней границе раздела пленка-подложка (рис. 2), не являются результатом простой диффузии элементов в пленку, а находятся в виде соединений – оксидов галлия и мышьяка и арсенатов соответствующих металлов. Данный переходный слой формируется при температурах 250-300 °С, в то время как термическое оксидирование полупроводников $A^{III}B^V$ осуществляется лишь при температурах выше 470 °С [7]. Одним из объяснений явления столь низкотемпературного оксидирования подложек, которое можно принять, является следующее. Известно [5,6], что термораспад МОС инициирует цепные экзотермические реакции окисления водорода и радикалов, продуктами которых являются оксид углерода и вода, что приводит к появлению на поверхности подложки локальных высокотемпературных областей, на которых протекают процессы оксидирования в присутствии оксида углерода и воды. Нанесение пиролитического слоя оксида, который к тому же выполняет роль протектора, препятствует испарению образующегося оксида мышьяка из слоев, что приводит к улучшению их электрофизических свойств: повышению электрической прочности на порядок по сравнению с собственными термическими оксидами на данных подложках (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате исследования кинетики формирования оксидных слоев на полупроводниковых подложках определены лимитирующие стадии процесса, что, в совокупности с результатами исследования состава, химических и физических свойств пленок, позволяет предложить механизм формирования оксидных слоев на поверхности подложек, включающий следующие основные последовательно-параллельные процессы (без учета сопряжений на поверхности): хемосорбция МОС, сопровождающаяся частичной деструкцией и эмиссией не содержащих металл компонентов продуктов распада; дальнейший окислительный термораспад

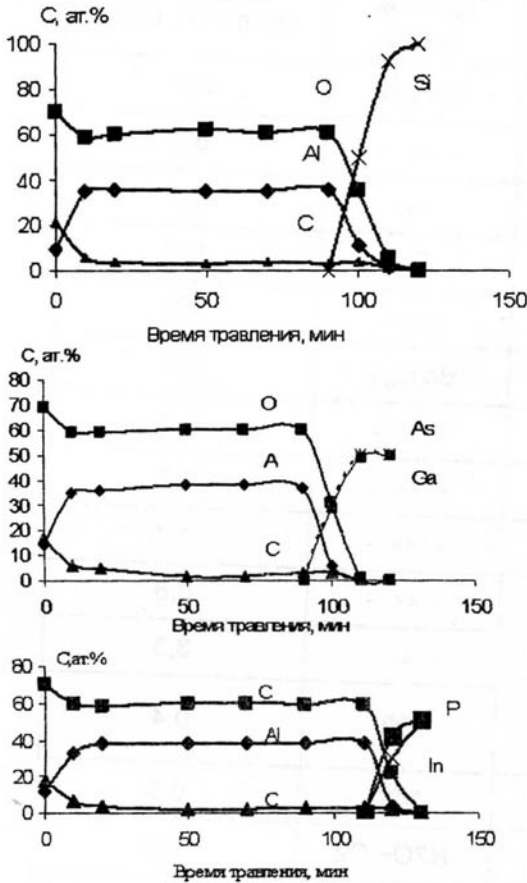


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов в пленках, полученных на Si (а), GaAs (б) и InP (в) пиролизом ацетилацетоната алюминия при 400 °С за 10 мин в смеси кислорода (расход 15 л/ч) и аргона (2,3 л/ч).

ние окончательного термораспада МОС в адсорбционном слое, установлено, что на поверхности происходит лишь частичная деструкция МОС, окончательный распад фрагментов МОС происходит в протяженном слое, прилегающем к внешнему (рис. 2). Основной прирост пленки осуществляется за счет реакции разложения исходного МОС на подложке, о чем свидетельствуют результаты исследования кинетики роста слоев и исключительно стабильный состав основной массы покрытия (например, атомное отношение алюминия к кислороду для слоев, осажденных на Si, GaAs и InP из ацетилацетоната алюминия, постоянно и равно 40:60 (рис. 2.), за исключением небольших по толщине верхнего и переходного слоев.

Электрическая прочность оксидных покрытий, осажденных методом МО CVD

МОС, подложка и способ осаждения	Условия процесса		Электрическая прочность Е пр. 10 ⁶ , В/см
	Т, °С	Газовая среда	
Al(асас) ₃ , GaAs (АГЧЦ), 1-зонный	300	Воздух	5,4
	325	- << -	5,1
	375	- <<< -	6,1
Al(асас) ₃ , InP 1-зонный	350	O ₂	5,0
	450	-<<< -	4,0
Ga(асас) ₃ , GaAs (АГЧЦ), 1-зонный	300	Воздух	2,8
	350	- << -	3,6
	600	- << -	1,2
In(асас) ₃ , GaAs (АГЧЦ), 1-зонный	200	- << -	1,1
	275	- << -	0,8
	350	- << -	3,3
In(асас) ₃ , Si(КЭФ), 2-зонный	450	O ₂	0,4
	- << -	N ₂ O	0,8
	- << -	N ₂ O+ O ₂	0,6
	- << -	Ar	0,2
	- << -	- << -	0,1
	- << -	- << -	0,1
Sb(C ₂ H ₅) ₃ : C ₄ H ₉ OH=1:1, GaAs(АГЧЦ)	190	- << -	0,3
Sb(C ₂ H ₅) ₃ : C ₄ H ₉ OH=1:1, Si(КЭФ)	190	- << -	3,7
Sb(C ₂ H ₅) ₃ : C ₄ H ₉ OH=1:1, GaAs (АГЧЦ)	300	- << -	0,5
Sb(C ₂ H ₅) ₃ : C ₆ H ₅ CH ₃ =1:1, GaAs (АГЧЦ)	- << -	- << -	0,9
Sb(C ₂ H ₅) ₃ : C ₆ H ₅ CH ₃ =1:1, Si (КЭФ)	- << -	- << -	0,9
(C ₃ H ₇) ₂ GaCl, Si (КЭФ)	300	воздух	2,9

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ
МО CVD-СЛОЕВ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

Таблица 2

$(C_3H_7)_2GaCl$, GaAs (АГЧТ-1)	- << -	- << -	0,7
$(C_3H_7)_2GaCl$, Si (КЭФ)	- << -	- << -	0,5
$(C_3H_7)_2GaCl$, GaAs (АГЧТ-1)	- << -	- << -	0,3
$(C_3H_7)_2AlCl$, GaAs (АГЧТ-1)	400	- << -	0,9
$(C_3H_7)_2InCl$, GaAs (АГЧТ-1)	460	- << -	0,3

фрагментов молекул МОС с десорбцией продуктов распада и образованием соответствующего пиролитического оксидного слоя на поверхности подложки; инициирование продуктами распада МОС процесса низкотемпературного оксидирования компонентов подложки и образование собственного оксидного слоя в подложке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттов О.Н., Пономарева Н.И., Фетисова С.В. и др. Получение пленок при термическом разложении трис-ацетилацетоната индия в аргоне // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 5. С. 996-1001.

2. Миттов О.Н., Пономарева Н.И., Миттова И.Я. и др. Формирование диэлектрических пленок на подложках из арсенида галлия при пиролитическом разложении эфирата триметилгаллия // Электрон. техника. Сер. 6. Материалы. 1983. Вып. 1(174). С. 32-33.

3. Миттов О.Н., Пономарева Н.И., Миттова И.Я. Осаждение пленок оксида сурьмы на по-

лупроводниковые подложки методом МО CVD // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 6. С. 700-705.

4. Миттов О.Н., Пономарева Н.И., Миттова И.Я. Формирование оксидных покрытий на полупроводниках методом МО CVD с использованием алкилгалогенидов алюминия, галлия, индия // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 5. С. 539-545.

5. Разуваев Г.А., Грибов Б.Н., Домрачев Г.А. и др. Металлоорганические соединения в электронике // М.: Наука. 1972. 479 с.

6. Разуваев Г.А., Грибов Б.Н., Домрачев Г.А. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений // М.: Наука. 1981. 322 с.

7. Wilmsen C.W., Kee R.W., Wager J.F. et al. Interface formation of deposited insulator layers on GaAs and InP // Thin. Solid films. 1979. V. 64. № 1. P. 49-55.

8. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский И.Н. Методы элементоорганической химии // М.: Наука. 1976. 483 с.

9. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / Пер. с англ. А.Я. Шульмана; Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна // М.: Мир. 1980. 481 с.

ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК SnS И SnS₂ ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2006 В.Н. Семенов, Н.М. Овечкина, Д.В. Колтаков, А.О. Ширунов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 14.02.06

В работе рассматривается методика определения состава тиомочевинных координационных соединений олова и получение на их основе пленок моно- и дисульфидов олова. Представлен механизм образования тиомочевинных комплексных соединений. Указано влияние соотношения компонентов в распыляемом растворе и температуры подложки на свойства осаждаемых полупроводниковых материалов.

Одним из быстроразвивающихся направлений химии твердого тела является тонкопленочная технология. В последнее время для осаждения пленок сульфидов металлов используются методы, основанные на химических процессах. К этим методам относят и занимающий в последнее время все лучшие позиции, метод распыления растворов на нагретую подложку. Следует отметить, что процессы формирования "химически пульверизованных" пленок представляет немалый научный интерес, поскольку являются сложными многостадийными процессами, начинающимися еще в растворе и отражающимися на состоянии конечного "продукта"- пленки.

Целью данной работы явилось определение состава тиомочевинных координационных соединений олова и получение на этой основе пленок моно- и дисульфидов олова.

Для изучения процессов комплексообразования в водных растворах «SnCl₂ - N₂H₄CS» и «SnCl₄ - N₂H₄CS» применяли технику ИК спектроскопии. Смысл эксперимента заключался в том, что если соль олова и тиомочевина не образуют координационное соединение в растворе при комнатной температуре, то говорить о получении сульфида металла через стадию образования промежуточного комплекса говорить не имеет смысла.

Сравнивая спектры тиомочевинны и слоев, образованных из смеси растворов SnCl₂ и N₂H₄CS с различным молярным соотношением компонентов (табл. 1), можно отметить, что частоты валентных колебаний связей N-H и C-N смещены в высокочастотную область, а связей C-S - в низкочастотную области спектра относительно характеристических частот свободной тиомочевинны. Это

позволяет утверждать, что реализуется координация тиомочевинны с хлоридом олова (II), через атом серы, поскольку при переходе от свободной тиомочевинны к координированной силовые постоянные связей K (CS) несколько уменьшаются, а K (CN) и K (NH) - увеличиваются [1].

ИК спектры тонких слоев, полученных из компонентов от 1:1 и 1:2, практически совпадают по частотам. При использовании исходных растворов с более чем двукратным избытком тиомочевинны происходит осаждение некоординированной N₂H₄CS.

Анализируя сказанное выше, можно отметить, что при эквимолярном соотношении компонентов и двукратном избытке тиомочевинны образуется нейтральный комплекс состава [Sn(N₂H₄CS)₂Cl₂], а при трехкратном избытке тиомочевинны формируется аналогичный комплекс с координационным числом комплексообразователя равным 4, а избыток тиомочевинны уже не входит во внутреннюю сферу комплекса.

Рассматривая взаимодействие компонентов в водном растворе SnCl₄ - N₂H₄CS методом ИК спектроскопии (табл. 2), было замечено, что в данном случае тиомочевина координируется также через атом серы. На это указывает упрочение связей C-N и N-H, а также ослабление связей C-S в молекуле N₂H₄CS. Но при взаимодействии SnCl₄ с тиомочевинной образуется координационное соединение [Sn(N₂H₄CS)₂Cl₄] с координационным числом комплексообразователя равным 6. Это объясняется тем, что при трехкратном избытке тиомочевинны на их спектрах в некоторых случаях появляются полосы поглощения «свободной» (некоординированной) тиомочевинны, хотя четко фиксируются одновременно с этим и частоты колебания связей, характерные для координирован-

Максимумы полос поглощения (см⁻¹) ИК спектров слоев, полученных из водных растворов SnCl₂ и N₂H₄CS

Отнесение	Свободная N ₂ H ₄ CS	Молярные соотношения SnCl ₂ :N ₂ H ₄ CS				
		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
ν (NH)	3380	3430	3405	3400	3400	3390
	3275	3300	3300	3300	3300	3280
	3190	3200	3200	3190	3170	3180
δ (HNH) δ (HNC)	1611	1620	1620	1620	1620	1611
				1611	1611	
				1600		
ν (CN)	1472	1460	1460	1472	1472	1472
ν (HNC) ν (CS)	1414	1395	1398	1414	1414	1414
ν (CN)	1088	1103	1103	1088	1088	1088
ν (CS)	732	727 712	727 712	732	732	732
ν (CS)	634	570	580	625 600	625 600	634 600
δ (NCN)	488	475	475	475	475	480
δ (NCN)	415	407	407	407	425 407	425 405

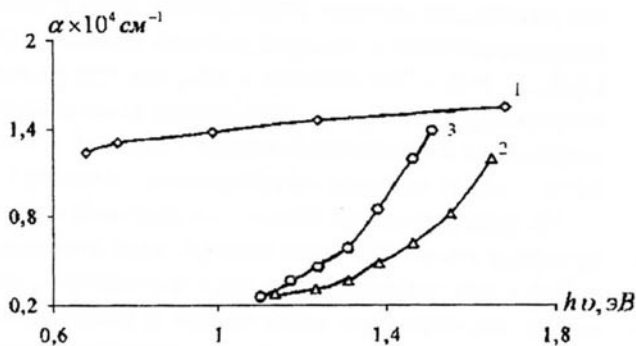


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения от температуры подложки (соотношение SnCl₂ : N₂H₄CS = 1 : 3): 1- 240°, 2- 450°, 3- 320°.

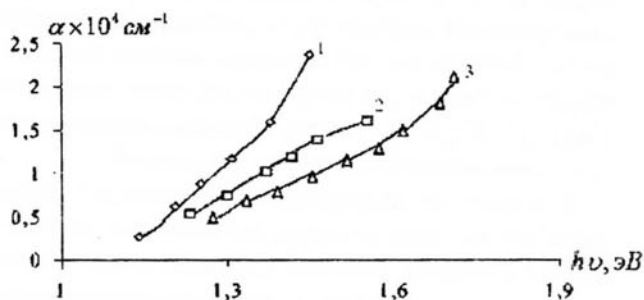


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения от соотношения SnCl₂ -N₂H₄CS при T=320° (1- 1:5, 2- 1:2, 3- 1:1).

Максимумы полос поглощения (см⁻¹) ИК спектров слоев, полученных из водных растворов SnCl₄ и N₂H₄CS

Отнесение	Свободная N ₂ H ₄ CS	Молярные соотношения SnCl ₂ :N ₂ H ₄ CS						
		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7
ν(NH)	3380	3400	3440	3440	3365	3370	3389	3380
	3275	3327	3376	3386	3289	3273	3306	3275
	3190	3300	3322	3349	3252	3165	3183	3190
		3200	3278	3284	3165			
			3187	3219				
			3144	3160				
				3080				
δ(HNH) δ(HNC)	1611	1605	1605	1605	1607	1607	1605	1611
ν(CN)	1472	1419	1415	1400	1470	1470	1471	1472
ν(HNC) ν(CS)	1414	1397	1398	1400	1411	1416	1414	1414
ν(CN)	1086	1100	1100	1100 1086	1100 1086	1100	1100	1086
ν(CS)	732	697	697	700 725	727	727 695	697 629	732
ν(CS)	634	610	610	634 610	634	634	634	634
δ(NCN)	488	475	475	469	474	488	488	488
δ(NCS)	415	405	405	405	405	405	405	405

ной тиомочевинины. Необходимо отметить, что только при семикратном избытке тиомочевинины характер ИК спектров полностью соответствует спектральной зависимости «свободной» тиомочевинины. Данное обстоятельство можно связать с образованием в растворе катионного комплекса [Sn(N₂H₄CS)₆]Cl₄ также с координационным числом комплексобразователя равным 6.

Интересную информацию о структуре пленок дают оптические спектры поглощения, снятые в видимой области спектра. Согласно этим данным полученные тонкие пленки из тиомочевининных координационных соединений олова (II и IV) имеют выраженную поликристаллическую структуру, вследствие чего спектральная зависимость коэффициента поглощения в области края фундаментального поглощения несколько размыта. Как видно из приведенных спектральных зависимостей (рис.1), с повышением температуры осаждения пленок SnS

край фундаментального поглощения проявляется более четко. Необходимо отметить, что в этом случае оптическая ширина запрещенной зоны хорошо согласовывается с литературными данными [2] ($\Delta E = 1.1 \text{ эВ}$). Это связано с тем, что при низких температурах продукты разложения комплексного соединения не полностью уходят из пленки и остаются в ней в качестве нежелательных примесей.

На формирование более совершенной пленки сульфида олова (II), а это находит свое отражение в более резком изменении края поглощения, оказывает соотношение компонентов в распыляемом растворе. В том случае, когда комплексное соединение [Sn(N₂H₄CS)₂Cl₂] еще не полностью сформировалось (рис. 2), полоса поглощения не всегда ярко выражена. Когда же в растворе ион Sn²⁺ полностью координируется тиомочевининой (рис. 1), полоса поглощения проявляется четко, кроме слоев, полученных при низкой температуре (240 °С).

Аналогичную зависимость в оптических свойствах проявляют пленки SnS₂, полученные из водных растворов тиомочевинны и хлорида олова (IV). Учитывая, что оптическая ширина запрещенной зоны SnS₂ по литературным данным составляет 2,1 эВ [2], то, анализируя оптические спектры, можно отметить:

1. При низких температурах осаждения независимо от соотношения компонентов в распыляемых растворах спектры пропускания пленок получаются «размытыми» и из них сложно точно рассчитать ширину запрещенной зоны.

2. Только при температуре в 400°C получаются пленки с четко выраженным краем поглощением и шириной запрещенной зоны ~ 2,1 эВ.

3. Наиболее качественные пленки SnS₂ получаются при шестикратном избытке тиомочевинны.

Таким образом, показано, что осаждение моно- и дисульфида олова распылением растворов на нагретую подложку протекает через стадию образования тиомочевинных комплексных соединений. Определен состав этих координационных соединений, которые в зависимости от соотношения компонентов являются

либо нейтральными комплексами [Sn(N₂H₄CS)₂Cl₂] и [Sn(N₂H₄CS)₂Cl₄], или катионным [Sn(N₂H₄CS)₆]Cl₄. В процессе комплексообразования тиомочевина, являющаяся амбидентатным лигандом, координируется через атом серы. В тоже время обнаружено, что помимо природы комплексной соли, определенное влияние на процесс осаждения пленок сульфидов металлов оказывают температура подложки и соотношение компонентов в распыляемом растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов Ю.А., Брега В.Д., Аблов А.В., Проскина К.И. О нормальных колебаниях комплексных соединений Pb и Cd с тиомочевинной. // Ж. Неорганическая химия. 1971. Т. 16. № 2. С. 572-573.
2. Кутаев Г.А. Исследования процессов получения пленок халькогенидов металлов в водных растворах, содержащих тио-, селеномочевину и селеносульфат натрия / Диссертация доктора химических наук // Свердловск. 1971. С. 431-440.
3. Физика и химия соединений АII В IV / Под ред. Медведева С.А. // М: Мир. 1970.

РАСЧЕТ В ПРИБЛИЖЕНИИ ХАРТРИ-ФОКА-РУТААНА СТРУКТУРЫ, ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ И СПЕКТРОВ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70}

© 2006 С.С. Солопов, Ю.К. Тимошенко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.03.06

Неэмпирическим методом Хартри-Фока-Рутаана рассчитаны структура, частоты нормальных колебаний и спектры инфракрасного поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} . Использовался минимальный набор базисных атомных орбиталей Хузинаги для углерода (43/3). Оказалось, что использование этого базисного набора позволяет достаточно корректно в количественном отношении рассчитывать линии инфракрасного поглощения для этих фуллеренов в низкочастотной области спектра. Кроме того, машинное время при использовании данного базисного набора оказалось значительно меньше, чем при расчете с базисным набором типа 6-31G*.

В последнее время большой интерес вызывают исследования физических характеристик наноразмерных углеродных структур как экспериментальными (см., например, [1-3]), так и теоретическими методами (см., например, [4]) в связи с перспективой их использования для создания микроэлектронных устройств с новыми свойствами. Среди углеродных структур особое место занимают фуллерены. Одним из распространенных методов исследования физических свойств фуллеренов является традиционная инфракрасная (ИК) спектроскопия.

Для интерпретации спектров ИК поглощения, как известно, необходима информация о пространственной структуре и частотном колебательном спектре. Для расчета этих характеристик обычно используют стандартные квантово-химические методы, в частности, неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутаана. Одной из проблем в расчетах такого рода является выбор оптимального базисного набора атомных орбиталей. Например, в работе Сенявина В.М. и Грановского А.А. [5] рассматривалась молекула C_{60} -пиперазина. Для нее рассчитывались равновесная геометрия и ИК спектр на 38 процессорах высокопроизводительного кластера НИВЦ МГУ с использованием параллельной версии квантово-химической программы GAMESS [6-7]. Расчеты были проведены в приближении Хартри-Фока-Рутаана с базисом 6-31G*. При этих условиях оптимизация геометрических параметров заняла 34 часа, а расчет матрицы гессиана около 6 суток машинного времени.

Конечно, такие времена счета для рассмотрения сравнительно малоатомных систем (с точки зрения физики конденсированных сред) являются существенным недостатком. Более высокую скорость счета могут обеспечить базисы типа STO-NG, которые встроены в программу GAMESS. Однако, эти базисные наборы, как известно, не позволяют получить корректные с физической точки зрения результаты. В то же время хотелось бы использовать такую систему базисных функций, которая бы позволяла за разумное машинное время получать достаточно корректные (по крайней мере, в качественном отношении) результаты. Как нам представляется, многообещающими в этом смысле являются базисные наборы Хузинаги [8]. В настоящей работе исследуется возможность использования этих базисных наборов для расчетов структуры, частот нормальных колебаний и спектров инфракрасного поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} .

Для атомов углерода мы использовали базисные наборы атомных орбиталей (43/3) [8]. Так же как и в работе [5], расчеты проводились с помощью квантово-химической программы GAMESS. Полученные в результате расчетов равновесные пространственные конфигурации C_{60} и C_{70} соответствовали точечным группам симметрии I_h и D_{5h} , что согласуется с известными литературными данными [9-11]. При этом расстояния между атомами углерода в фуллерене C_{60} равны 1.506 Å (в пятиугольнике) и 1.427 (для

РАСЧЕТ В ПРИБЛИЖЕНИИ ХАРТРИ-ФОКА-РУТААНА СТРУКТУРЫ, ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ И СПЕКТРОВ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀ И C₇₀

Таблица 1

Характеристики различных типов С-С связей в молекуле C₇₀

Номер связи	Категория связи	Длина связи,
1	в пятиугольнике	1.505
2	шестиугольник-шестиугольник	1.429
3	в пятиугольнике	1.499
4	шестиугольник-шестиугольник	1.416
5	в пятиугольнике	1.512
6	в пятиугольнике	1.467
7	шестиугольник-шестиугольник	1.461
8	шестиугольник-шестиугольник	1.525

двух шестиугольников). На рис. 1 представлены равновесные геометрии фуллеренов C₆₀ и C₇₀, а в табл. 1 приведены значения длин характерных связей для фуллерена C₇₀ в ангстремах.

Частоты нормальных колебаний находились в гармоническом приближении. Ниже на рис. 2, 3 представлены рассчитанные интенсивности линий ИК поглощения в электрическом дипольном приближении и экспериментальный спектр ИК поглощения для молекулы фуллерена C₆₀ [12]. Для сравнения теоретических данных с экспериментом, в соответствии с общепринятой практикой, интенсивности линий ИК поглощения были размыты с помощью гауссовских функций следующим образом: (1)

$$I(\omega, T) = 2\pi\omega(n(\omega, T) + 1) \sum_s I_s \cdot \delta(\omega^2 - \omega_s^2) \rightarrow \rightarrow \frac{2\pi\omega(n(\omega, T) + 1)}{\sigma\sqrt{2\pi}} \sum_s I_s \exp\left(-\frac{(\omega^2 - \omega_s^2)^2}{2\sigma^2}\right),$$

где $n(\omega, T)$ - функция распределения Бозе-Эйнштейна, T - температура в абсолютной шкале единиц, I_s - рассчитанные вероятности квантовых переходов в электрическом дипольном приближении, ω_s - частоты нормальных колебаний, а σ - параметр размытия. Графики на рис. 2 соответствуют $T = 300^\circ\text{K}$ и $\sigma = 5 \text{ см}^{-1}$.

Как видно из этих расчетов, теоретические данные находятся в качественном согласии с экспериментом. Как следует из теоретико-группового анализа, в электрическом дипольном приближении ИК спектр молекулы фуллерена имеет 4 линии поглощения. По экспериментальным данным энергии этих линий равны 528, 577, 1183, 1429 см⁻¹. В

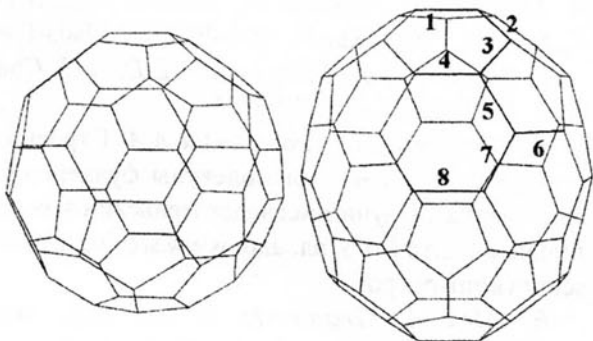


Рис. 1. Пространственная структура молекул C₆₀ и C₇₀.

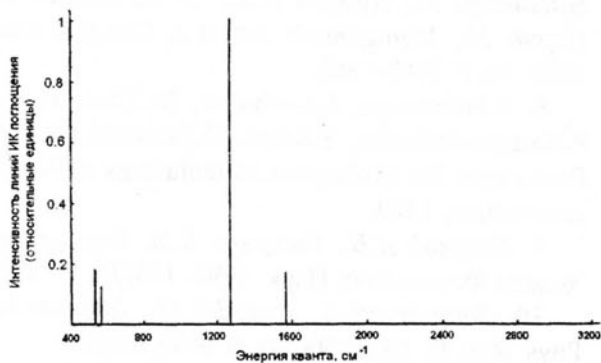


Рис. 2. Спектр интенсивностей линий ИК поглощения молекулы C₆₀, настоящая работа.

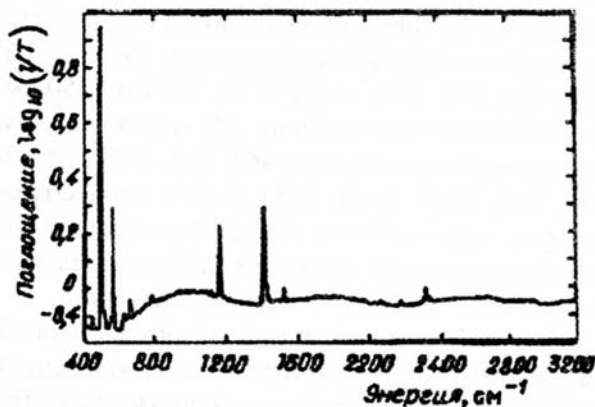


Рис. 3. Экспериментальный спектр ИК поглощения фуллерена C₆₀, обзор. [14]

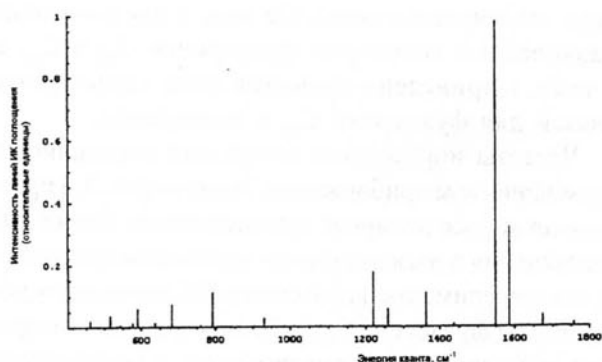


Рис. 4. Спектр интенсивностей линий ИК поглощения молекулы C_{70} , настоящая работа.

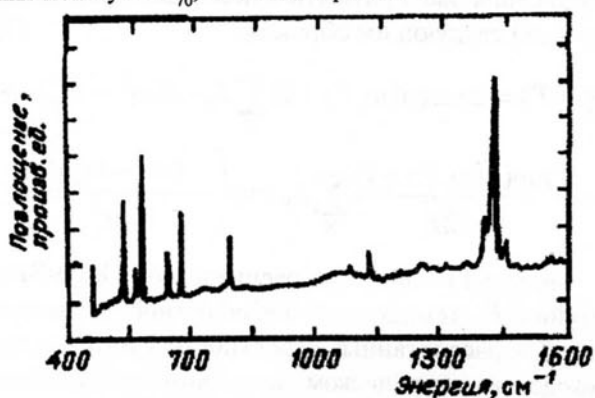


Рис. 5. Экспериментальный спектр ИК поглощения фуллера C_{70} , обзор. [14]

данной работе соответствующие теоретические энергии линий поглощения равны 529, 567, 1275, 1569 $см^{-1}$. Следует отметить, что для низкочастотной области спектра имеется и неплохое количественное согласие с экспериментом.

Для молекулы C_{70} ИК спектр поглощения (рис. 4, 5) намного богаче линиями, чем для более высокосимметричной C_{60} (температура и параметр размытия на теоретическом графике такие же, как на рис. 2). Энергии интенсивных экспериментальных линий поглощения равны: 458, 535, 565, 578, 642, 674, 795, 1134, 1414, 1430 и 1450 $см^{-1}$. Соответствующие энергии ИК переходов, рассчитанные теоретически: 461, 514, 577, 588, 636, 681, 791, 1219, 1548, 1584 и 1673 $см^{-1}$. Отсюда следует, что наиболее хорошее согласие с экспериментальными данными наблюдается только для низкочастотной области спектра.

Таким образом, использование минимального базисного набора функций Хузинаги для углерода (43/3) [8], позволяет достаточно корректно в количественном отношении рассчитывать линии инфракрасного поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} в низкочастотной области спектра. Следует заметить, что машинное

время при использовании данного базисного набора значительно меньше, чем в работе [5]. Так, например, расчет равновесной геометрии и матрицы гессиана без учета симметрии для фуллера C_{60} на персональном компьютере с одним процессором типа Duron (тактовая частота 1200 МГц) составил 32 часа машинного времени. Отметим так же, что количественное согласие экспериментальных и теоретических данных для ИК спектров молекулы $C_{60}-N_2C_4H_8$, как следует из работы [5], наблюдается так же только в низкочастотной области, как и в наших расчетах. Очевидно, использование расширенных базисов Хузинаги и более мощной вычислительной техники позволит улучшить количественное согласие теоретических данных с опытными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson W. L., Hebard A.F., Narasimhan L.R., Haddon R.C. // Phys. Rev. B. 1993. 48(4). P. 2738-2742.
2. Yoshinari Y., Alloul H., Brouet V., Kriza G., Holczer K., Forro L. // Phys. Rev. B 1996. 54(9) P. 6155-6160.
3. Poirier D.M., Knupfer M., Weaver J.H., Andreoni W., Laasonen K., Parinello M., Bethune D.S., Kikuchi K., Achida Y. // Phys. Rev. B. 1994. 49(24). P. 17403-17409.
4. Chioslovski J., Fleischmann E.D. // J. Chem. Phys. 1991. 94(5). P. 3730-3736.
5. Сенявин В.М., Грановский А.А. Строение и колебательные спектры молекулы фуллерен[60]-пиперазина // Научно-исследовательский вычислительный центр МГУ, эл. адр. www.srcc.msu.ru/nivc/sci/nayk/mf-rus.pdf
6. Alex A. Granovsky // эл. адр. <http://classic.chem.msu.ru/gran/games/index.html>
7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. 14. P. 1347-1363.
8. S.Huzinaga, J.Andzelm, M.Klobukowski, E.Radzio-Andzelm, Y.Sakai, H.Tatewaki, Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations // Elsevier, Amsterdam, 1984.
9. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи Физических Наук. 1993. 163(2). С. 33-60.
10. Sanguinetti S., Benedek G., Righetti M. // Phys. Rev. B. 1994. 50(10). P. 6743-6750.
11. Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Eklund P.C. // Phys. Rev. B. 1992. 45. P. 6923-6930.
12. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи Физических Наук 1993. 163(2). С. 33-60.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА СИММЕТРИИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ МЕТОДОМ Laplace-DLTS

© 2006 А.В. Татаринцев, М.Н. Левин, А.Э. Ахкубеков, А.В. Каданцев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 12.12.05

Представлены результаты численного моделирования влияния упругих напряжений на сигнал DLTS дефектного комплекса кислород-вакансия (А-центра) в полупроводниковом кремнии. Показано, что использование метода DLTS с преобразованием Лапласа (Laplace-DLTS) позволяет существенно повысить разрешающую способность метода и снизить величину механического давления на кристалл, необходимую для определения симметрии дефекта по расщеплению сигнала DLTS.

ВВЕДЕНИЕ

Метод DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) или НЕСГУ (нестационарной спектроскопии глубоких уровней) был разработан Лэнгом [1] в 1974 году и стал одним из основных методов, широко используемых для определения параметров дефектов, дающих глубокие уровни (ГУ) в запрещенной зоне полупроводникового материала. Достоинствами метода являются: высокая чувствительность по концентрации глубоких уровней, возможность независимого определения энергии активации и сечения захвата носителей, высокая разрешающая способность, возможность определения параметров ловушек для основных и неосновных носителей тока. Метод является неразрушающим и может быть использован для исследования глубоких уровней дефектов в различных полупроводниковых материалах. В качестве тестовых структур, пригодных для исследования методом DLTS, могут служить р-п переход, диод Шоттки, гетеропереход, МДП-структура.

Для идентификации точечного дефекта и определения его природы необходимо выяснение типа его симметрии. Один из методов, позволяющих выяснить тип симметрии точечного дефекта – исследование влияния одноосного сжатия кристалла на сигнал DLTS по методу, предложенному в работе [2]. Недостатком этого метода является необходимость приложения к исследуемому образцу больших усилий для получения лучшего разрешения спектров DLTS по энергии. При этом в результате возникновения в образце больших внутренних напряжений может произойти его разрушение.

Для повышения разрешающей способности классического метода DLTS представляет интерес использование преобразования Лапласа [3,4].

Целью работы явилась оценка возможности использования метода DLTS с преобразованием Лапласа (Laplace-DLTS) для определения типа симметрии точечных дефектов в полупроводниковом кристалле.

МЕТОД Laplace-DLTS

Метод DLTS основан на изучении процессов эмиссии носителей заряда с глубоких уровней, расположенных в слое объемного заряда полупроводника. Спектроскопический характер метода состоит в том, что он позволяет выделить сигнал, обусловленный эмиссией с моноэнергетического уровня из спектра ГУ. Метод заключается в измерении величины релаксации емкости р-п-перехода (емкостная DLTS) или величины релаксации тока через р-п- переход (токовая DLTS) с рядом заранее задаваемых постоянных времени релаксации $\tau_m = (t_1 - t_2) / \ln(t_1 / t_2)$ (где t_1 и t_2 варьируемые моменты времени регистрации релаксирующего параметра). С помощью импульсного внешнего воздействия на исследуемую структуру процесс заполнения и опустошения ловушек периодически повторяется. Совпадение времен релаксации опустошения глубокого уровня с заданными значениями τ_m достигается монотонным повышением температуры исследуемого образца. Соотношение периодичности повторения циклов заполнения-опустошения глубокого уровня и скорости изменения температуры должно быть таким, чтобы каждый цикл происходил в условиях, близких к изотермическим.

Разрешение по постоянной времени релаксации стандартного метода недостаточно для разделения процессов эмиссии носителей заряда с близко расположенных энергетических уровней. Процесс релаксации в этом случае представляет собой сумму нескольких экспоненциальных процессов, входящих с разными весами. В результате получается широкий пик, из которого практически невозможно точное определение параметров уровней. Для повышения разрешающей способности метода DLTS используют последующую аналоговую [5] или цифровую обработку сигнала, получаемого с выхода измерителя. Так в [6] обработка производится с помощью «метода моментов», в [7] – с помощью аппроксимации обратного преобразования Лапласа, в [8] использован метод регуляризации Тихонова. Сочетание температурно-сканирующих измерений с цифровой обработкой сигнала позволило получить более четкие и характерные пики. Наибольший интерес здесь представляет использование преобразования Лапласа.

Временную зависимость релаксации емкости при фиксированной температуре можно представить в виде:

$$C(t) = \int_0^{\infty} F(s)e^{-st} ds \quad (1)$$

где $C(t)$ – экспериментальные значения нестационарной емкости, $F(s)$ – функция спектральной плотности, зависящая от величины, обратной скорости эмиссии. Выражение (1) представляет собой прямое преобразование Лапласа истинной спектральной плотности $F(s)$.

Таким образом, для нахождения реального спектра скоростей эмиссии в переходном процессе необходимо использовать математический алгоритм, позволяющий эффективно получить обратное преобразование Лапласа для функции $C(t)$. Результатом подобной процедуры для многоэкспоненциальных нестационарных процессов является спектр дельта-пигов, позволяющий получить информацию о количестве близко расположенных уровней и о значениях коэффициентов эмиссии для каждого из них.

Задача восстановления оригинала $F(s)$ по изображению $C(t)$ представляет собой задачу о нахождении решения интегрального уравнения Фредгольма I рода, которая относится к классу некорректных задач. Эти задачи характеризуются двумя свойствами: они разрешимы не при всех значениях числовых и функциональных параметров, определяющих их решение, и

малым изменениям этих параметров могут соответствовать большие изменения в решении. Эти трудности устраняются применением методов регуляризации решения, в частности метода регуляризации Тихонова [9].

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГУ

Моделирование влияния упругих напряжений на сигнал DLTS проводилось на примере дефектного комплекса кислород-вакансия (А-центра) в кремнии. Известно, что А-центры в кремнии дают пик в спектре DLTS с максимумом при температуре $T_m \sim 80$ К, для постоянной времени релаксации $\tau_m \sim 10$ мкс [10].

Известно также, что А-центры относятся к группе симметрии C_{2v} и при отсутствии внешних воздействий являются шестикратно вырожденными [11].

Ниже представлены результаты численного моделирования влияния упругих напряжений на сигнал DLTS локального центра C_{2v} -симметрии в кубическом кристалле.

Нормированный безразмерный сигнал DLTS с учетом возможного снятия упругими полями шестикратного вырождения такого центра может быть записан в следующем виде:

$$S(T) = \sum_{j=1}^6 \frac{\exp\left(-\frac{t_1}{\tau_j}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_j}\right)}{\exp\left(-\frac{t_1}{\tau_m}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_m}\right)} \quad (2)$$

где τ_j – постоянная времени релаксации j -го уровня полосы глубоких уровней, ответственных за сигнал DLTS.

Температурная зависимость τ_j (с учетом известных температурных зависимостей эффективной плотности состояний в зоне проводимости кремния и средней тепловой скорости электрона проводимости, но без учета температурной зависимости сечения захвата свободного электрона локальным центром) в явном виде определяется уравнением [12]:

$$\tau_j(T) = (b_n \sigma_n T^2)^{-1} \exp\left(\frac{E_j}{kT}\right), \quad (3)$$

где E_j – глубина энергетического залегания j -го уровня полосы в запрещенной зоне, $b_n = 6,6 \cdot 10^{21} \text{ c}^{-1} \text{ см}^{-2} \text{ K}^{-2}$ для кремния n -типа проводимости.

Используя известные выражения для расщепления энергетического уровня центра C_{2v} -симметрии в кубическом кристалле при одноосном сжа-

тии [11], можно записать энергетическую глубину относительно дна зоны проводимости полупроводника для всех шести уровней локального центра в поле упругих напряжений:

$$E_1 = E_0 + s_{12}M_1P_1 + \frac{1}{4}(s_{11} + s_{12})M_2P_2 + \frac{1}{6}(2s_{11} + 4s_{12} - s_{44})M_3P_3 \quad (4)$$

$$E_2 = E_0 + \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12})M_1P_1 + \frac{1}{4}(s_{11} + 3s_{12})M_2P_2 + \frac{1}{6}(2s_{11} + 4s_{12} + s_{44})M_3P_3 \quad (5)$$

$$E_3 = E_0 + \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12})M_1P_1 + \frac{1}{4}(s_{11} + 2s_{12} - s_{44}) \times M_2P_2 + \frac{1}{6}(2s_{11} + 4s_{12} - s_{44})M_3P_3 \quad (6)$$

$$E_4 = E_0 + s_{12}M_1P_1 + \frac{1}{4}(2s_{11} + 2s_{12} + s_{44})M_2P_2 + \frac{1}{6}(2s_{11} + 4s_{12} + s_{44})M_3P_3 \quad (7)$$

$$E_5 = E_0 + \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12})M_1P_1 + \frac{1}{4}(s_{11} + 3s_{12})M_2P_2 + \frac{1}{6}(2s_{11} + 4s_{12} - s_{44})M_3P_3 \quad (8)$$

$$E_6 = E_0 + \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12})M_1P_1 + \frac{1}{4}(s_{11} + s_{12})M_2P_2 + \frac{1}{6}(2s_{11} + 4s_{12} - s_{44})M_3P_3 \quad (9)$$

Здесь $E_0 = E_c - E_t$ - глубина энергетического залегания шестикратно вырожденного глубокого уровня при отсутствии упругих напряжений; s_{11}, s_{12}, s_{44} - компоненты тензора упругой податливости кубического кристалла; M_1, M_2, M_3 - изменения энергетического положения уровня при единичной деформации кубического кристалла вдоль осей [100], [110] и [111], соответственно; P_0 давление всестороннего упругого сжатия, P_{100}, P_{110} и P_{111} - давления упругого одноосного сжатия вдоль соответствующих кристаллографических направлений; $P_1 = P_0 + P_{100}, P_2 = P_0 + P_{110}, P_3 = P_0 + P_{111}$.

Численный расчет влияния давлений $P_0, P_{100}, P_{110}, P_{111}$ на сигнал DLTS проводился для точечного дефекта с глубоким уровнем, параметры которого ($E_0 = 0,17$ эВ, $\sigma_n = 510 \cdot 10^{15}$ см²) соответствовали известному вторичному радиационному точечному дефекту в кремнии, а именно комплексу междоузельного кислорода с вакансией, названному А-центром [13, 14].

Для коэффициентов упругой податливости принимались значения, приведенные в [11]: $s_{11} = 7,68 \cdot 10^{-3}$ ГПа⁻¹, $s_{12} = -2,14 \cdot 10^{-3}$ ГПа⁻¹, $s_{44} = 12,5 \cdot 10^{-3}$ ГПа⁻¹, а для коэффициентов деформационного смещения энергетических уровней в

запрещенной зоне кремния: $M_1 = -14$ эВ/ед.деформ., $M_2 = M_3 = 8$ эВ/ед.деформ.

Основные результаты проведенных расчетов представлены на рис.1-4.

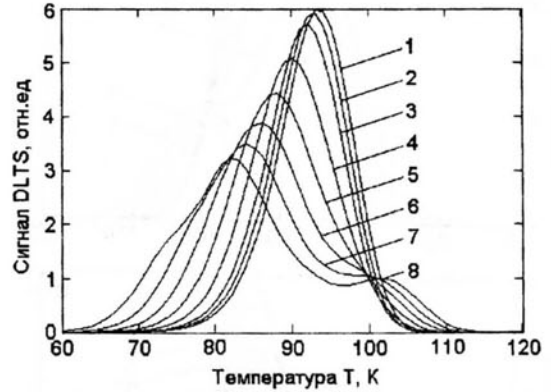


Рис. 1. Расчетные зависимости сигнала DLTS А-центра в кремнии от давления объемного сжатия P_0 . Параметры центра $E_0 = E_c - E_t = 0,17$ эВ и $\sigma_n = 510 \cdot 10^{15}$ см². Режим регистрации сигнала DLTS: $t_1 = 0,002$ с, $t_2 = 0,01$ с. Давления всестороннего сжатия $P_0 = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ ГПа для кривых 1-8, соответственно.

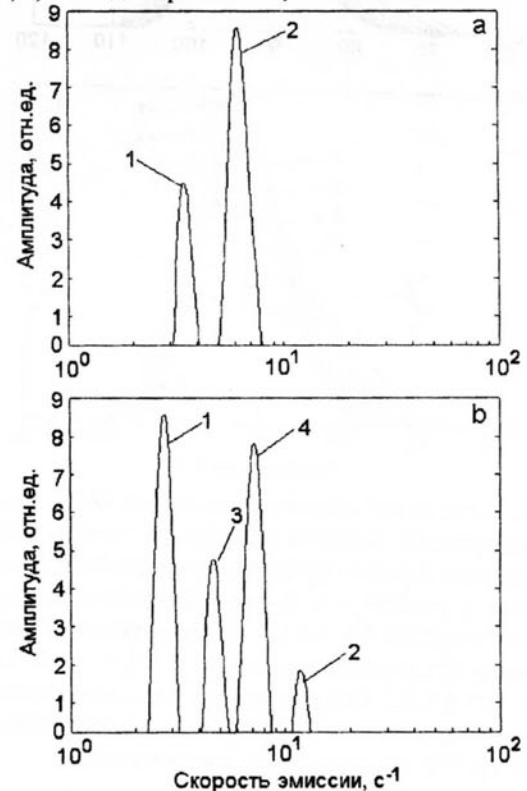


Рис. 2. Расчетные Laplace-DLTS-спектры А-центра в кремнии от давления объемного сжатия: (Т = 80 К) а) $P_0 = 0,05$ ГПа; (1 - уровень $E_1 = 0,171$ эВ, 2 - полоса уровней $E_2 - E_6$ с энергиями 0,167 - 0,169 эВ); б) $P_0 = 0,1$ ГПа; (1 - уровень $E_1 = 0,173$ эВ, 2 - уровень $E_2 = 0,163$ эВ, 3 - уровень $E_3 = 0,169$ эВ 4 - полоса уровней E_4, E_5, E_6 с энергиями 0,166 - 0,167 эВ).

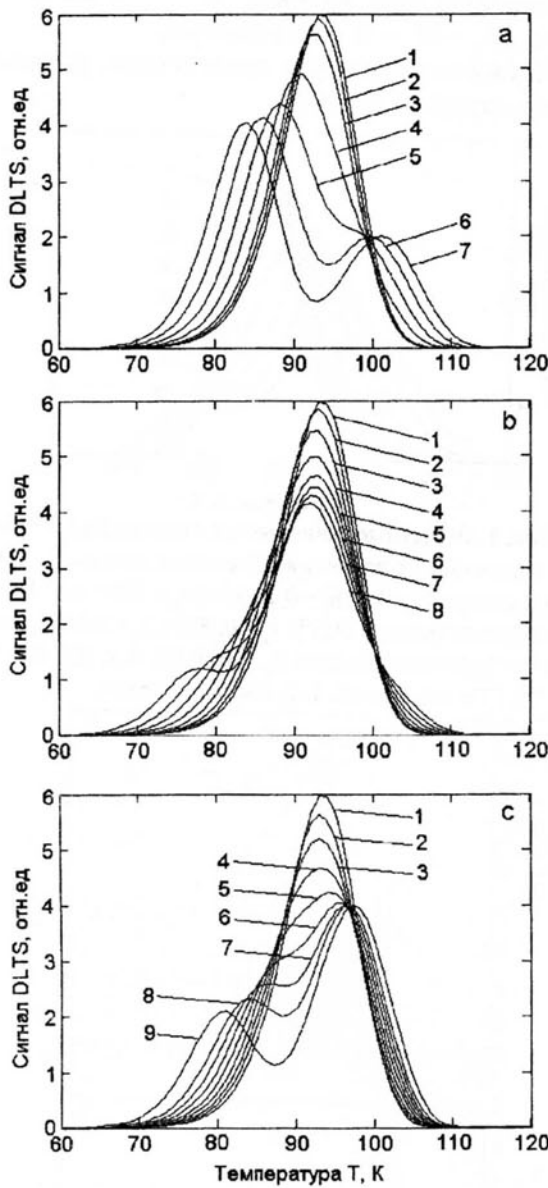


Рис. 3. Расчетные зависимости сигнала DLTS А-центра в кремнии от давления одноосного сжатия. (Параметры центра и режим регистрации соответствуют приведенным на рис.1) $P_0 = 0$. а) нагружение вдоль оси [100], $P_1 = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ГПа для кривых 1-7, соответственно; б) нагружение вдоль оси [110], $P_2 = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ ГПа для кривых 1-8, соответственно; в) нагружение вдоль оси [111], $P_3 = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0$ ГПа для кривых 1-9, соответственно.

При отсутствии внешней нагрузки наблюдается пик в спектре DLTS, соответствующий моноэнергетическому уровню E_1 (рис. 1, кривая 1). Упругое всестороннее сжатие сначала приводит к деформации этого пика, что является результатом наложения нескольких близко расположенных пиков. При больших нагрузках пик расщепляется на два, из которых высокотемпературный пик соот-

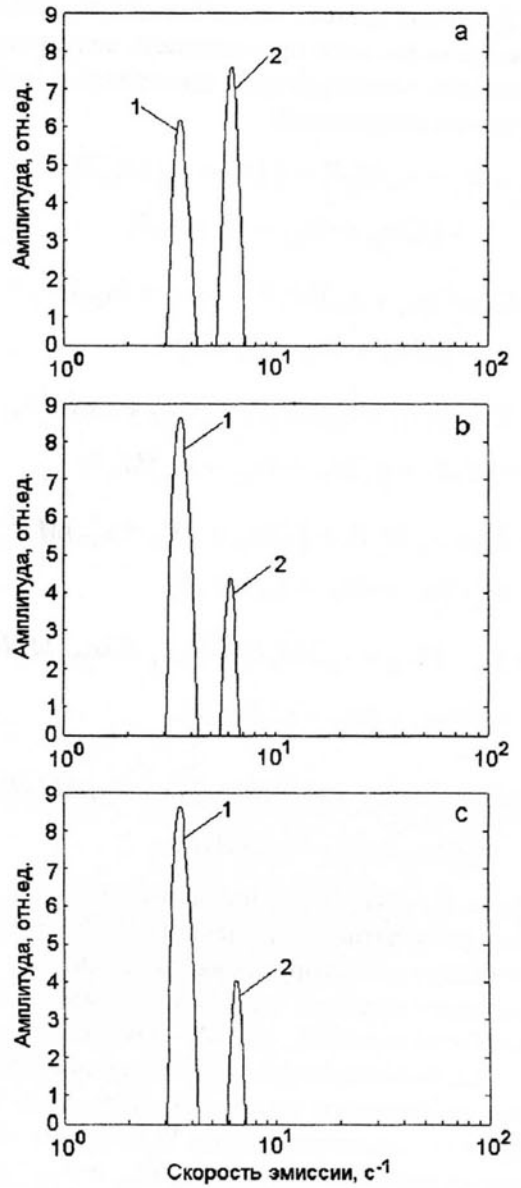


Рис. 4. Расчетные Laplace-DLTS-спектры А-центра в кремнии от давления одноосного сжатия ($T = 80$ К; $P_0 = 0$): а) нагружение вдоль оси [100], $P_1 = 0,05$ ГПа (1 – полоса уровней E_1, E_4 с энергией 0,171 эВ, 2 – полоса уровней E_2, E_3, E_5, E_6 с энергией 0,168 эВ); б) нагружение вдоль оси [110], $P_2 = 0,05$ ГПа; (1 – полоса уровней E_2, E_3, E_5, E_6 с энергией 0,171 эВ, 2 – полоса уровней E_1, E_4 с энергиями 0,168 – 0,169 эВ); в) нагружение вдоль оси [111], $P_3 = 0,1$ ГПа (1 – полоса уровней E_1, E_3, E_5, E_6 с энергией 0,171 эВ; 2 – полоса уровней E_2, E_4 с энергией 0,167 эВ).

ветствует моноэнергетическому уровню с энергией E_1 , а низкотемпературный - представляет собой полосу близко лежащих уровней с энергиями E_2, E_3, E_4, E_5 и E_6 . Из рисунка следует, что второй пик в спектре DLTS наблюдается лишь при нагрузке не менее 0,5 ГПа. Следует отметить, что предел прочности для кремния составляет 0,7 ГПа [15].

На рис. 2 представлены результаты обработки релаксационных кривых с помощью преобразования Лапласа. Уже при нагрузке $P_0 = 0,05$ ГПа (рис. 2а) можно разделить эмиссию носителей заряда с уровня $E_1 = 0,171$ эВ и с полосы близко расположенных уровней с энергиями E_2, E_3, E_4, E_5 и E_6 . (0,166 – 0,169 эВ). При нагрузке 0,1 ГПа (рис.2б) хорошо разделяются уровни с энергиями $E_1 = 0,173$ эВ, $E_2 = 0,163$ эВ, $E_3 = 0,169$ эВ и полоса, обусловленная уровнями E_4, E_5, E_6 с энергиями 0,166 – 0,167 эВ.

На рис. 3 представлены результаты моделирования влияния одноосного сжатия кристалла Si вдоль направлений [100], [110] и [111] на DLTS-спектр А-центра.

Одноосное сжатие кристалла приводит к экспериментально наблюдавшемуся ранее [2] расщеплению исходного пика DLTS на два пика. Именно такое поведение сигнала НЕСГУ, согласно [11], является характерным для точечного дефекта C_{2v} -симметрии, ось которого направлена вдоль [100].

Из рисунков следует, что для надежной идентификации дефекта с использованием одноосного нагружения кристалла необходимо приложение нагрузки не менее 0,4 ГПа для направления [100] и не менее 0,7 – 0,8 ГПа для направлений [110] и [111]. При использовании же преобразования Лапласа для надежного разделения уровней достаточно приложения нагрузки 0,05 – 0,1 ГПа (рис. 4)

Таким образом, результаты численного моделирования влияния упругих напряжений на сигнал DLTS локального центра C_{2v} -симметрии в кубическом кристалле, проведенные для А-центра в кремнии показали, что использование метода DLTS с преобразованием Лапласа (метода Laplace-DLTS), позволяет значительно повысить разрешающую способность метода и, тем самым, в несколько раз (от 5 до 10 раз) снизить величину механического давления на кристалл, необходимую для определения симметрии дефекта по расщеплению сигнала DLTS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lang D.V. // J. Applied Physics. 1974. V. 45. № 7. P. 3023-3033.
2. Meese J.M., Farmer J.W., Lamp C.D. // Phys. Rev. Letters. 1983. V.51. № 14. P. 1286-1290.
3. Dobaczewski L., Kaczor P., Hawkins I.D., Peaker A.R. // J. Applied Physics. 1994. V. 76. № 1. P. 194-198.
4. Dobaczewski L., Goecinski K., Nielsen K.B., Larsen A. N., Hansen J.L., Peaker A.R. // Phys. Rev. Letters. 1999. V. 83. P. 4582.
5. Istratov A.A., Vyvenko O.F., Hieslmair H., Weber E.R. // Meas. Sci. Technol. 1998. V. 9. P. 477.
6. Ikossi-Anastasiou K., Roenker K.P. // J. Applied Physics. 1987. V. 61. P. 182.
7. Nolte D.D., Haller E.E. // J. Applied Physics. 1987. V. 62. P. 900.
8. Eiche C., Maier D., Schneider M., Sinerius D., Weese J., Benz K.W., Honerkamp J. // J. Phys. Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 6131.
9. Тухонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач // М.: Наука. 1990. 232 с.
10. Kimerling L.C. Radiation effects in semiconductors / Ed. by N.B. Urii and J.W.Corbett // London. Inst.of Physics. 1977. 221 p.
11. Watkins G.D., Corbett J.W. // Phys. Rev. 1961. V. 121. P. 1001-1014.
12. Берман Л.С., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких уровней в полупроводниках // Ленинград. Наука. 1981. 195 с.
13. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии // М.: Мир. 1984. 475 с.
14. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности // М.: Наука 1990. 216 с.
15. Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова // М.: Энергоатомиздат. 1991. 832 с.

БАКТЕРИЦИДНАЯ И ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСИ ПОЛИАМИНОАМИДАЗОЛИНОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

© 2006 В.И. Вигдорович*, А.В. Аленкин**, А.В. Можаров*, А.В. Рязанов*

*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина

**НИИХИМПОЛИМЕР

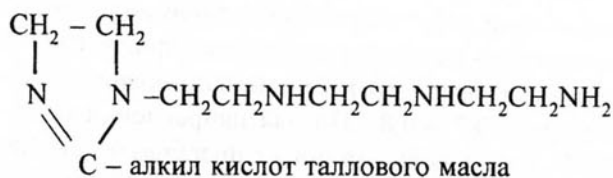
Поступила в редакцию 10.02.06

Исследована защитная и бактерицидная способность смеси полиаминоамидазолинов на основе тетраэтиленпентамина и кислот таллового масла (ЭМ9) в условиях углекислотной и сероводородной коррозии и наводороживания углеродистой стали. Рассмотрено влияние концентрации ингибитора и H_2S , давления CO_2 в азрированных и обескислороженных средах и pH. Для интерпретации результатов использованы данные коррозионных испытаний, электрохимической анодной и катодной поляризации, диффузии водорода через мембрану и электрохимического импеданса системы. Изучена эффективность подавления ингибитором численности СРБ и наработки ими H_2S .

ВВЕДЕНИЕ

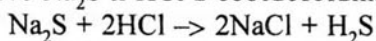
Разработка универсальных ингибиторов коррозии металлов является насущной задачей, т.к. позволяет существенно уменьшить номенклатуру подобных продуктов, и снять многие технологические вопросы их производства и применения. Под универсальностью понимается способность продуктов тормозить сразу несколько видов коррозионного воздействия или противодействовать негативному влиянию одновременно нескольких различных по природе стимуляторов коррозии. Такой подход в значительной мере снимает вопросы развития сырьевой базы, позволяет использовать исключительно отечественные ресурсы, облегчает решение проблемы экологической чистоты и импортозамещения. Особый интерес представляет использование возобновляемого природного сырья, которое имеется в стране в больших количествах. Речь идет, в частности, о применении компонентов таллового масла [1] или продуктов их химических превращений.

Целью настоящей работы является оценка универсального действия в качестве ингибитора коррозии смеси полиаминоамидазолинов, получаемых на базе тетраэтиленпентамина и кислот таллового масла – 1-(3,6-диаза-8-амин)- (С-алкилкислот таллового масла)-1,3-диазациклопентен-2 с условной молекулярной формулой (аббревиатура – ЭМ9):



МЕТОДИКА ЭКСПРЕИМЕНТА

Исследования коррозионной стойкости углеродистой стали Ст.3 проводили гравиметрически [2] при комнатной температуре с использованием шлифованных до 6 класса чистоты образцов (20x12x2 мм). Фоновые растворы во всех экспериментах содержали 50 г/л NaCl. Для введения сероводорода (25 – 100 мг/л) в процессе опыта в коррозионную среду добавляли рассчитанные количества сухого Na_2S и HCl в соответствии с реакцией:



Избыточное давление CO_2 ($1 \cdot 10^2$ и $2 \cdot 10^2$ кПа) создавалось в пластмассовых ячейках для проведения коррозионных испытаний и электрохимических измерений по [3]. Углекислый газ закачивали из баллона с последующим монотрическим контролем давления на протяжении всего опыта. Защитное действие Z рассчитано по формуле $Z = (K_0 - K_u) / K_0$, где нижние индексы относятся соответственно к среде без ингибитора и с ним (продолжительность коррозионных испытаний – 24 ч).

Потенциостатические (потенциостат П5827м) поляризационные измерения с шагом потенциала

БАКТЕРИЦИДНАЯ И ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСИВ ПОЛИАМИНОАМИДАЗОЛИНОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

0,02 В проведены в трехэлектродной ячейке из стекла «пирекс» с разделенным шлифом катодным и анодным пространствами. Вспомогательный электрод – гладкая платина, сравнения – водный насыщенный или нормальный хлоридсеребряный. Потенциалы пересчитаны на н.в.ш.

Поток диффузии водорода оценивали при $E_{кор}$ по методике [4, 5] с использованием двухкамерной ячейки типа ячейки Деванатхана (пирекс), разделенной вертикальной мембраной (сталь Ст.3, толщина – 300 мкм). Для выяснения воздействия ингибирующего продукта на поток диффузии водорода через мембрану введен коэффициент $\gamma = i_{0,H}/i_{H^+}$, где нижние индексы относятся соответственно к потоку диффузии из фонового раствора и ингибированной среды. С целью уточнения механизма действия ингибитора использована импедансная спектроскопия. Электрохимический импеданс стали измеряли в диапазоне частот $(\omega/2\pi)$ 60 кГц – 10 мГц с амплитудой переменного напряжения 0,01 мВ посредством системы фирмы Solartron (Великобритания). Рабочий ($S = 0,785 \text{ см}^2$) и вспомогательный – гладкая платина электроды располагали коаксиально (сравнения – хлоридсеребряный). Перед проведением измерений образцы полировали, обезжиривали и катодно активировали ($\Delta E = 0,2\text{В}$ от $E_{кор}$) в течение 10 – 15 мин. После снятия поляризации исследуемый электрод выдерживали 10 – 15 мин в рабочем растворе для установления квазистационарного потенциала. Расчеты проводили посредством программы, разработанной в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН для ПК и IBM PC, позволяющей использовать эквивалентные схемы с числом элементов до 12 [6]. Критерием надежности оценки в ней является величина среднего квадратичного отклонения S . Эквивалентная схема принималась как удовлетворительная при $S \leq 5\%^*$. Для избежания использования локального максимума функции расчет повторяли многократно с различными начальными значениями эквивалентной схемы.

Методика расчета pH растворов с CO_2 , H_2S или с ними одновременно базировалась на следующем (справочные данные заимствованы в [7]). Так как растворимость H_2S при 20°C и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна $0,447 \text{ г/на } 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$ или $0,13 \text{ моль/л}$, то $P_{\text{H}_2\text{S}} = 7,69 [\text{H}_2\text{S}]_ж$; $[\text{CO}_2]_ж = 0,39 P_{\text{CO}_2}$;

Авторы выражают свою искреннюю благодарность зам. директора ИФХЭХ РАН, д.х.н., профессору Ю.И. Кузнецову за предоставленную возможность проведения измерений.

$$K_{a^I}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}; K_{a^{II}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11};$$

$$K_{a^I}(\text{H}_2\text{S}) = 8,9 \cdot 10^{-8}; K_{a^{II}}(\text{H}_2\text{S}) = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

Уравнение материального баланса имеет вид:

$$[\text{H}_2\text{S}]_{исх} = [\text{H}_2\text{S}]_{равн} (0,343 V_r/V_{ж}) + 1 + K_{a^I}/[H^+] + K_{a^I} \cdot K_{a^{II}}/[H^+]^2.$$

С учетом уравнения электронейтральности:

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HS^-] + 2[S^{2-}]$$

после исключения переменных получаем:

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{[\text{CO}_2]_{ж} K_{a^I}}{[H^+](1 + 2K_{a^I}/[H^+])} - \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{исх} \left(\frac{1 + 2K_{a^I}}{[H^+]} \right)}{\left(1 + \frac{K_{a^I}}{K_{a^I} (1 + 0,343 V_r/V_{ж})} \right)} + \frac{K_{a^I}}{[H^+]} = 0$$

K_{a^I} и K_{a^I} – соответственно константы диссоциации H_2CO_3 и H_2S ; V_r и $V_{ж}$ – объемы газовой и жидкой фаз. Их отношение в расчетах принято равным 1. P_{CO_2} варьировали в пределах $10^4 - 2 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $[\text{H}_2\text{S}]_{равн}$ – в интервале 25 – 400 мг/л. $[\text{H}_2\text{S}]_{исх} = 2,94 \cdot 10^{-5} [\text{H}_2\text{S}]_{равн}$.

Изучение бактерицидной способности ингибитора проводили в питательной среде Постгейта следующего состава, г/л: $\text{NH}_4\text{Cl} - 1$; $\text{K}_2\text{HPO}_4 - 0,5$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 2$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5$; $\text{CaCl}_2 - 0,1$; лактат кальция – 3,5; дрожжевой экстракт – 1 мг/л. Бактерицидную эффективность оценивали относительно сульфатредуцирующих бактерий по двум методикам:

- по подавлению численности микроорганизмов в соответствии с зависимостью

$$S, \% = 100 [(N_0 - N_u)/N_0],$$

где N_0 и N_u – численность бактериальных образований соответственно в фоновой и ингибированной пробах;

- по подавлению нарабатывания микроорганизмами сероводорода (иодометрическое титрование). Следует учесть, что в этом варианте может сохраняться их жизнеспособность, но существенно угасает эффективность жизнедеятельности, нарабатки H_2S и опасность, в конечном счете, как стимуляторов биокоррозии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Бактерицидная способность ингибирующей смеси. Бактерицидная активность ЭМ9 достаточно высока. Даже в питательной среде, где создаются наиболее комфортные условия для жизнедеятель-

ности микроорганизмов, она, будучи функцией концентрации ингибитора, достигает 82% (таблица 1). Таким образом, в присутствии 100 мг/л ЭМ9 (90 мас.% активного начала) эффективная численность микроорганизмов снижается в 4,3 раза.

Таблица 1

Бактерицидная способность (S, %) исследуемых составов по отношению к СРБ в питательной среде Постгейта.

Концентрация ЭМ9, мг/л	S, %
25	50
100	200
73	75
77	82

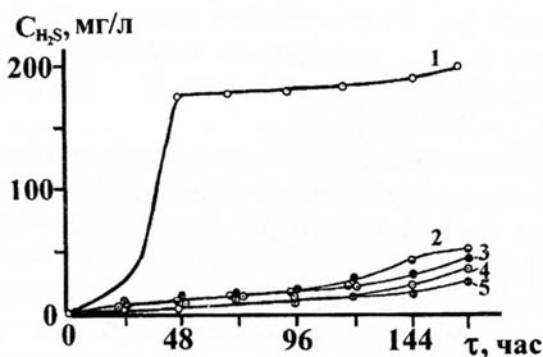


Рис. 1. Влияние концентрации ЭМ9 и продолжительности эксперимента на продуцирование сероводорода СРБ в питательной среде Постгейта. $C_{ЭМ9}$, мг/л: 1 - 0; 2 - 25; 3 - 50; 4 - 100; 5 - 200.

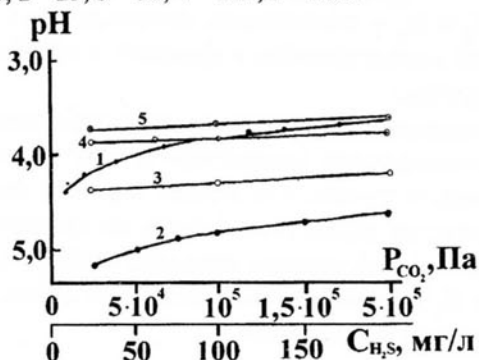


Рис. 2. Зависимость pH растворов от парциального давления CO_2 в газовой фазе и равновесной концентрации H_2S в растворе. 1. $pH = f(P_{CO_2})$ при $C_{H_2S} = 0$. 2. $pH = f(C_{H_2S})$ при $P_{CO_2} = 0$. 3. $pH = f(C_{H_2S})$ при $P_{CO_2} = 0,1013 \cdot 10^5$ Па. 4. $pH = f(C_{H_2S})$ при $P_{CO_2} = 0,013 \cdot 10^5$ Па. 5. $pH = f(C_{H_2S})$ при $P_{CO_2} = 2,026 \cdot 10^5$ Па.

Высокую бактерицидную способность ЭМ9 подтвердили исследования результатов наработки СРБ сероводорода (рис. 1). Присутствие уже 25 мг/л ингибитора резко снижает продуцирование H_2S микроорганизмами и не позволяет достичь так называемой экспоненциальной фазы их роста (рис. 1, кривые 1 и 2). Последующее повышение $C_{ЭМ9}$ еще в большей мере тормозит наработку сероводорода, но действие 50 и 200 мг/л ЭМ9 практически одинаково.

Влияние CO_2 и H_2S на pH растворов. Часто принимается, что pH пластовых вод близок к 6. Однако, H_2CO_3 и H_2S , являясь донорами протонов, должны снижать величину водородного показателя среды. Расчет, естественно, подтвердил это предположение (рис. 2). В присутствии CO_2 с ростом его равновесного давления от $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^5$ Па pH снижается от 4,3 до 3,86 (H_2S отсутствует). Наличие H_2S 25 - 200 мг/л при $= 10^5$ Па ничего не меняет. 100 мг/л H_2S (в отсутствии CO_2) приводят к $pH = 5,0$, но также отнюдь не к 6.

Результаты весовых испытаний. Углекислотные среды. При $pH = 2$ (подкисление HCl) защитное действие ЭМ9 в необескислороженных средах близко к 80%, но с уменьшением кислотности ($pH = 4$) снижается на 15 - 20% (рис. 3). В обескислороженных растворах защитная эффективность превышает технологические требования ($pH = 2$, $Z = 88\%$) или приближается к ним ($pH = 4$, $C_{ЭМ9} = 200$ мг/л, $Z = 81 - 82\%$).

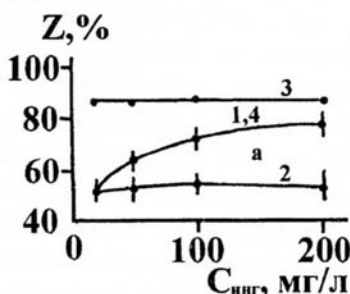


Рис. 3. Влияние pH и концентрации продукта ЭМ9 на его защитное действие при коррозии углеродистой стали Ст3 в растворах с 50 г/л NaCl и $P_{CO_2}^{равн} = 10^5$ Па. Комнатная температура. pH: 1 и 3 - 2; 2 и 4 - 4. 1 и 2 - необескислороженная, 3 и 4 - обескислороженная среда.

Сероводородные среды. В присутствии 25 мг/л H_2S $dZ/dC_{инг} > 0$, а $dZ/dpH < 0$ (рис. 4а). Увеличение концентрации H_2S в 4 раза приводит к качественно тем же результатам (рис. 4б).

Сероводородно - углекислотные среды. В этих условиях изучена защитная эффективность ЭМ9 при 100 мг/л H_2S и $- 10^5$ Па ($pH = 2$ и 4). Можно было ожидать, по крайней мере, три варианта зависимости:

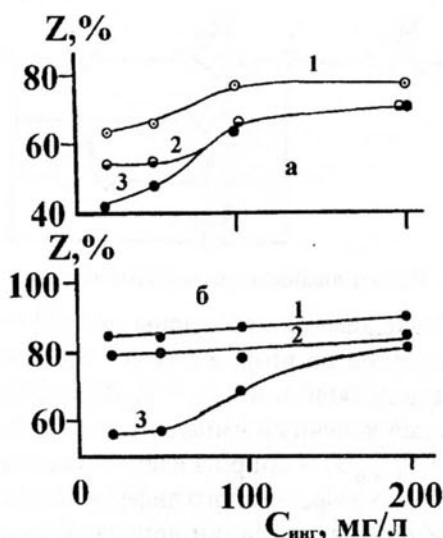


Рис. 4. Влияние pH и концентрации добавки ЭМ9 на ее защитное действие при коррозии углеродистой стали Ст.3 в необескислороженных растворах с 50 г/л NaCl и 25(а) и 100 мг/л (б) H_2S . pH: а) 1 – 2, 2 – 4, 3 – 5. б) 1 и 2 – 2, 3 и 4 – 4. Комнатная температура.

- случай, соответствующий введению лишь сероводорода, если адсорбционная способность H_2S существенно выше H_2CO_3 и CO_2 ;

- обратный случай, соответствующий введению только CO_2 ;

- возможен промежуточный вариант, когда оказывают с близким вкладом влияние оба стимулятора коррозии.

Экспериментально при $\text{pH} = 2$ защитный эффект заметно выше 80% (рис. 5), при $\text{pH} = 4$ приближается к 80%.

Диффузия водорода через мембрану. При $\text{pH} = 4$ и $C_{\text{H}_2\text{S}} = 25$ мг/л (рис. 6). $\gamma = 2$ в присутствии 100 мг/л ЭМ9 и возрастает до 6 с повышением $C_{инг}$ вдвое. Наличие в растворе 50 – 100 мг/л H_2S более чем

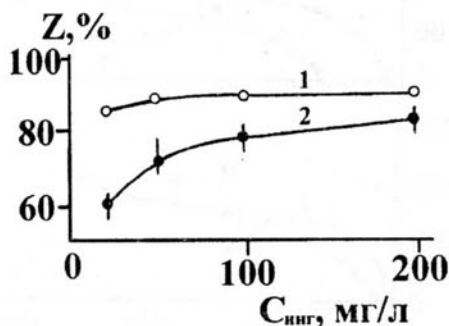


Рис. 5. Влияние pH и концентрации ЭМ9 на его защитное действие при коррозии углеродистой стали Ст.3 в растворах с 50 г/л NaCl, $C_{\text{H}_2\text{S}} = 100$ мг/л и равновесном давлении CO_2 , равном 10^5 Па. Комнатная температура, продолжительность эксперимента – 24 ч, необескислороженная среда. pH: 1 – 2; 2 – 4.



б



Рис. 6. Влияние концентрации смеси ЭМ9 на диффузию водорода через стальную (Ст.3) мембрану из растворов, содержащих 50 г/л NaCl, при $\text{pH} = 4$. Концентрация H_2S , мг/л: а – 25; б – 100. i_0 (поток диффузии в неингибированных растворах), А/м^2 : а – 0,128; б – 0,219 при $E_{кор}$ входной стороны мембраны. Комнатная температура, атмосфера – воздух.

втрое увеличивает γ . Такая картина сохраняется с понижением pH до 2 (рис. 7). Таким образом, ЭМ9 – эффективный ингибитор наводороживания.

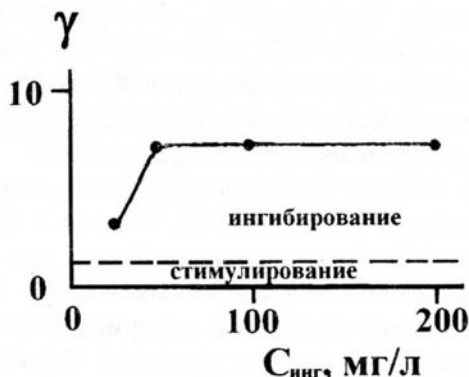


Рис. 7. Влияние концентрации смеси ЭМ9 на коэффициент подавления диффузии водорода через стальную (Ст.3) мембрану из растворов с $\text{pH} = 2$, содержащих 50 г/л NaCl, 100 мг/л H_2S при $E_{кор}$ ее входной стороны. i_0 (поток диффузии в неингибированном растворе) – 0,27 А/м^2 . Атмосфера – воздух, комнатная температура.

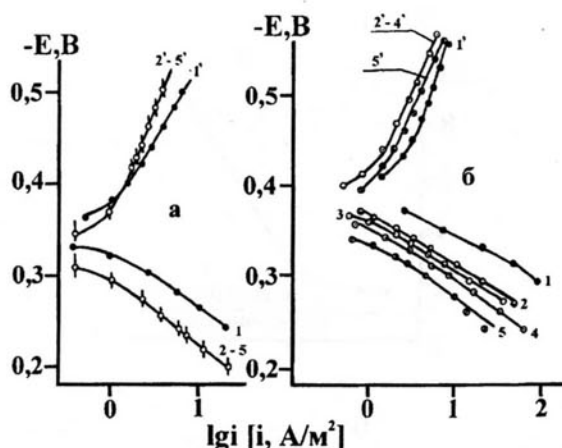


Рис. 8. Влияние концентрации добавки на кинетику катодной (1 - 5) и анодной (1 - 5) реакции при коррозии стали Ст. 3 в растворах с 50 г/л NaCl, содержащих дополнительно CO₂ при P_{CO₂}^{равн} = 10⁵ Па (а) или 100 мг/л H₂S (б). pH = 2 (необескислороженные среды). C_{инг}, мг/л. 1 и 1 - отсутствует; 2 и 2 - 20; 3 и 3 - 50; 4 и 4 - 100; 5 и 5 - 200. Комнатная температура неподвижный электрод.

Данные поляризационных измерений (карбонатные среды). В подобных средах (P_{CO₂} - 10⁵ Па, необескислороженные растворы) присутствие 20 мг/л ингибитора (рис. 8а, концентрация активного начала - 18 мг/л) в области малых катодных поляризаций ЭМ9 стимулирует катодный процесс, при E < 0,38 В - тормозит его. Но эффекты в том и другом случае невелики. Одновременно ингибитор резко замедляет анодную реакцию (рис. 8а, кривые 1 и 2). Однако дальнейшее увеличение C_{инг} не сказывается на кинетике парциальных электродных реакций.

Хлоридно - сероводородные среды. 20 мг/л ЭМ9 во всей изученной области катодных потенциалов (рис. 8б) несколько снижают скорость катодной реакции. Увеличение C_{инг} в 4 раза картины не меняет, а 200 мг/л ЭМ9 даже несколько ускоряют процесс (pH = 2). Скорость анодной реакции затормаживается весьма существенно (d*lg*_a/d*lg* C_{инг} < 0) во всем изученном интервале C_{ЭМ9} (рис. 8б).

Результаты импедансной спектроскопии. Использована схема (рис. 9), близкая к предложенной в [8]. Отличие заключается в том, что в нее дополнительно введена цепочка R_a - C_a, характеризующая адсорбцию интермедиаторов, образующихся в анодном процессе. Физический смысл остальных элементов эквивалентной схемы следующий: R₁ - сопротивление переноса заряда в анодной реакции, R₂ - сопротивление переноса заряда катодной реакции восстановления O₂ и соответствующих параллельных процессов в связи с наличием в растворе H₂S, CO₂ или их

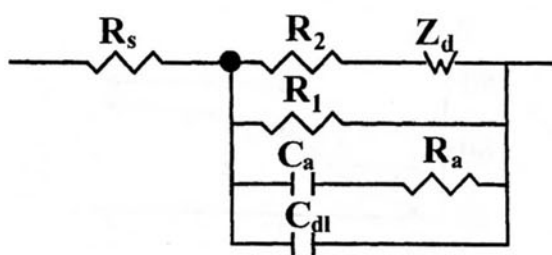


Рис. 9. Использованная эквивалентная схема.

смеси. Исследования проведены при pH = 4 и 2, когда, особенно во втором случае, возможна водородная деполяризация. Z_D = R_Dth(jωτ)^p/(γωτ)^p - обобщенный конечный импеданс диффузии. R_D = RTδ/(n²F²·C_{x=0}D) - сопротивление массопереноса, δ - толщина эффективного диффузионного слоя, D - коэффициент диффузии деполяризатора, C_{x=0} - поверхностная концентрация электроактивных частиц, 0 < p < 1. C_{dl} - емкость двойного электрического слоя, R_s - сопротивление раствора, τ = δ²/D - характеристическое время диффузии.

Согласно [9], подобная эквивалентная схема без оценки R_a - C_a пригодна для описания экспериментальных спектров импеданса стальных электродов в модельных пластовых водах, имеющих практически нейтральную реакцию среды. Однако следует иметь в виду, что пластовых вод без H₂S, создающих pH ≤ 5, и (или) без CO₂ (pH ≈ 4), не бывает. Использование предложенной эквивалентной схемы в слабокислых средах требует обоснования. При pH = 6 и 4 преобладающим катодным процессом может быть восстановление O₂. С подкислением до pH = 2 появляется водородная

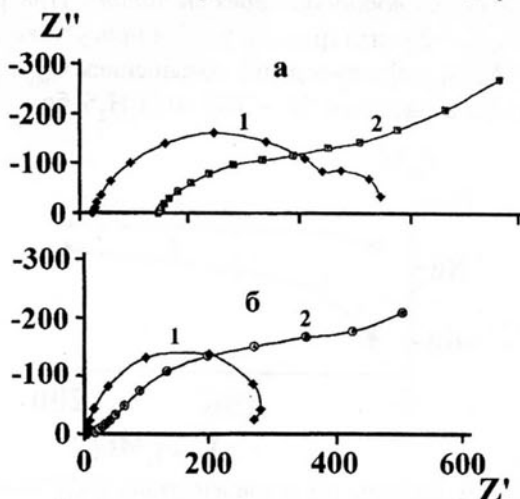


Рис. 10. Вид диаграммы Найквиста, полученной на стали Ст. 3 в углекислотных (а, P_{CO₂} - 10⁵ Па) и углекислотно-сероводородных (б, P_{CO₂} - 10⁵ Па, C_{H₂S} - 100 мг/л) растворах, содержащих 50 г/л NaCl. 1 - неингибированная среда; 2 - 100 мг/л смеси ЭМ9. Комнатная температура.

БАКТЕРИЦИДНАЯ И ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСИВ ПОЛИАМИНОАМИДАЗОЛИНОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Таблица 2

Параметры электрохимического импеданса Ст. 3, полученные с использованием эквивалентной схемы рис. 9, в растворах, содержащих стимуляторы коррозии и наводороживания и 100 мг/л ЭМ9 (рН = 2) Числитель – фоновый раствор, знаменатель – содержащий 100 мг/л ЭМ9

Состав раствора	$R_2, \text{Ом}$	$R_D, \text{Ом}$	$\tau, \text{с}$	ρ	$R_1, \text{Ом}$	$C_{a'}, \text{мкФ/см}^2$	$R_{a'}, \text{Ом}$	$C_{dl'}, \text{мкФ/см}^2$
50 г/л NaCl	16/24	5450/9335	1,4/2,1	0,73/0,76	340/360	14/8,6	35/100	13/6
+100 мг/л H ₂ S	14/36	3740/11120	0,6/0,2	0,82/0,48	250/1502	4,3/29	44/55	26/5
+1,6 г/л CO ₂ *	22/36	6120/3150	4/-	0,60/0,41	380/1680	13/17	13/173	27/18
+100 мг/л H ₂ O +46 г/л CO ₂ *	25/17	3300/3700	6,4/6,6	0,72/0,61	360/620	64/2	11/28	65/3

Таблица 3

Параметры электрохимического импеданса Ст.3, полученные с использованием эквивалентной схемы рис. 9, в растворах, содержащих 50 мг/л NaCl, 100 мг/л H₂S и ЭМ9.

рН	СЭМ9, мг/л	$R_2, \text{Ом}$	$R_D, \text{Ом}$	$\tau, \text{с}$	ρ	$R_1, \text{Ом}$	$C_{a'}, \text{мкФ/см}^2$	$R_{a'}, \text{Ом}$	$C_{dl'}, \text{мкФ/см}^2$
2	-	14	3740	0,6	0,82	250	14	835	13
	50	15	8150	0,2	0,48	950	9	100	6
	100	36	11120	0,2	0,46	1502	5	76	8
	200	33	14680	0,7	0,44	3610	4	125	7
4	-	18	2050	1,9	0,83	340	78	7	14
	50	6	6480	2,6	0,66	375	54	50	3
	100	6	7690	2,8	0,65	415	65	75	4
	200	13	9130	23	0,72	325	80	75	8

деполяризация, причем перенапряжение реакции восстановления H₃O⁺ (РВВ) не связано с перенапряжением диффузии, а обусловлено замедленностью стадий разряда или химической рекомбинации. Импеданс РВВ, в первом приближении, может быть смоделирован сопротивлением, которое включено параллельно с импедансами процессов восстановления O₂ и ионизации металла. При этом сопротивление переноса заряда РВВ объединяется с сопротивлением переноса заряда анодной реакции в R₁. Литературные [8] и наши данные показывают, что теоретические и экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются по критерию взвешенной суммы квадратичных отклонений при рН = 2 и 4. В качестве примера приведены результаты, полученные в сре-

дах с CO₂ и CO₂ + H₂S (рис. 10). Таким образом, использованная эквивалентная схема (рис. 9) удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса в слабокислых средах, содержащих H₂S, CO₂, добавку ЭМ9 или полученные в подобных неингибированных растворах.

Результаты обработки параметров эквивалентной схемы приведены в таблицах 2 и 3 (комнатная температура).

В таблице 2 в первом столбце вещество, стоящее после знака «+» введено в раствор помимо хлорида натрия.

В неингибированных растворах с введением сероводорода, CO₂ или этих продуктов одновременно сопротивление переноса катодной реакции меняется незначительно (таблица 2). Небольшие колеба-

ния R_2 представляются несущественными. Одновременно в присутствии H_2S наблюдается снижение сопротивления массопереносу, наличие CO_2 , напротив, его повышает (таблица 2). В сероводородных средах сопротивление переноса анодной реакции существенно уменьшается. В углекислотных и смешанных – оказывает обратное действие. Это коррелирует с результатами поляризационных измерений и весовых испытаний. H_2S обычно облегчает анодный процесс и увеличивает скорость коррозии, CO_2 – часто ведет себя как сравнительно малоэффективный ингибитор (с Z порядка 40%). Это, видимо, и находит отражение в характере изменения R_1 . Емкость двойного электрического слоя в присутствии H_2S и CO_2 заметно возрастает, что вероятно, связано с появлением сульфидных и карбонатных образований как продуктов коррозии.

При введении 100 мг/л ингибитора величина R_2 практически остается той же (таблица 2), что коррелирует со слабым изменением скорости катодной реакции (рис. 8), либо с практической неизменностью кинетики этого процесса. Интересно, что R_D в карбонатных средах снижается, но, согласно экспериментальным данным, также уменьшается и скорость коррозии стали (рис. 3 – 5), хотя из самых общих соображений картина должна быть обратной. Исключение составляет сероводородный раствор (без CO_2), когда введение ЭМ9 изменяет R_D «требуемым» образом (таблица 2).

Ингибитор резко увеличивает сопротивление переносу анодной реакции R_1 , но только в присутствии H_2S либо CO_2 или в сероводородно-углекислотной среде. Величина Z 100 мг/л добавки составляет соответственно 83, 77 и 42%, что коррелирует с данными весовых испытаний. Занижен лишь результат в комплексной сероводородно-углекислотной среде. Характер изменения S_a позволяет предположить, что в процессе анодного растворения стали образуются интермедиаты, а, следовательно, ионизация протекает в несколько стадий. Степень заполнения поверхности стали ЭМ9 достаточно велика, т.к. в его присутствии S_{dl} существенно уменьшается, особенно при наличии H_2S . В карбонатных средах его адсорбционная способность существенно понижена (необескислороженные среды), что также хорошо коррелирует с результатами весовых испытаний (рис. 3).

Рассмотрим влияние концентрации ингибитора на параметры используемой эквивалентной схемы (таблица 3). В сероводородных средах рост $S_{ЭМ9}$ практически вдвое увеличивает сопротивление пе-

реноса катодной реакции ($C_{инс} - 100...200$ мг/л). Но такая картина характерна для растворов с $pH = 2$. Снижение кислотности ($pH = 4$), напротив, приводит к уменьшению R_2 . Это противоречит экспериментальным данным, полученным весовым методом, т.к. ингибирование позволяет получить заметный защитный эффект (40 – 65%). Величина R_D , независимо от кислотности сероводородных растворов, возрастает симбатно $S_{инг}$. Так как $R_D \gg R_2$ и $R_D \gg R_1$, то можно было бы предположить, что скорость коррозии стали лимитируется массопереносом в катодной реакции. Но это противоречит данным поляризационных измерений (ПИ), т.к. одновременно ингибитор существенно снижает сопротивление переносу анодного процесса, что, напротив, хорошо коррелирует с ПИ. В связи с этим интересно было рассчитать защитный эффект ЭМ9 по данным R_D и R_1 .

Среды с $pH = 2$. Z_1 по характеру изменения R_D , Z_{50} , Z_{100} и Z_{200} соответственно равны (индекс – концентрация ЭМ9, мг/л): 54, 66 и 74%. Расчет по R_1 соответственно дает 73, 83 и 93%.

Среды с $pH = 4$. Z_1 по изменению R_D равны: 44, 73 и 77%. По R_1 – соответственно имеем: 7, 18 и меньше 0. Данные, полученные по R_D при $pH = 2$, несколько занижены, а по R_1 – превышают экспериментальные результаты. Со снижением кислотности до $pH = 4$ R_D позволяет получить гораздо более реальные результаты, чем R_1 .

Согласно характеру концентрационного эффекта изменения S_a следует полагать, что механизмы анодного растворения стали Ст.3 при $pH = 2$ и 4 существенно различаются. Их, видимо, нельзя описывать общей схемой, т.к. в более кислых растворах в анодном процессе образуются интермедиаты. При $pH = 4$ – их нет, либо концентрация промежуточных частиц очень мала. Очевидно, и вклад массопереноса катодной реакции и R_1 существенно зависит от кислотности среды. Это легко понять, т.к. при $pH = 4$ доля реакции выделения водорода резко падает и определяющей становится кислородная поляризация.

ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемая смесь полиаминоамидазолинов, полученных с использованием кислот таллового масла и обозначенная аббревиатурой ЭМ9, несомненно, обладает свойствами универсальной ингибирующей добавки. Мало того, что она уже в концентрации порядка 100 мг/л, а в ряде случаев и меньше (технологическая форма), существенно тормозит

БАКТЕРИЦИДНАЯ И ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСИВ ПОЛИАМИНОАМИДАЗОЛИНОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

сероводородную коррозию и наводороживание углеродистой стали. Одновременно она эффективно подавляет разрушение металла в обескислороженных углекислотных средах. Важной особенностью ЭМ9 является выраженная (с $S \approx 77 - 80\%$) бактерицидная способность по отношению к сульфатредуцирующим бактериям. Этот состав, несомненно, перспективен как ингибитор в условиях коррозии углеродистой стали в пластовых водах нефтегазодобывающих управлений, содержащих отдельно или вместе H_2S и CO_2 как стимуляторы коррозии и наводороживания, либо при постоянной подаче сероводорода в результате жизнедеятельности СРБ.

Исследования электрохимического импеданса показывают, что при $pH = 4$ коррозия контролируется массопереносом деполяризатора, которым не обязательно является растворенный кислород. В качестве окислителя могут выступать серу- и углеродсодержащие частицы. Однако подвод последних к корродирующей поверхности также лимитируется скоростью массопереноса. Это доказывается выполнением неравенств $R_D \gg R_1$ и $R_D \gg R_2$, слабой зависимостью сопротивления переноса анодной и катодной реакцией от $C_{инг}$ (таблица 3) и удовлетворительной корреляцией Z_i , полученных из данных весовых испытаний стали и электрохимического импеданса изученных систем.

Иная картина наблюдается при $pH = 2$, когда, очевидно, значительный вклад вносит реакция вы-

деления водорода, скорость которой лимитируется кинетическими факторами (разряд, химическая рекомбинация). Вклад кислородной деполяризации и других катодных процессов, контролируемых диффузией, резко снижается. И хотя по прежнему $R_D \gg R_1$ и R_D / R_2 составляет иногда 7 – 8 раз, контролирующей становится ионизация металла, которая резко затормаживается в присутствии ЭМ9. Это учитывается R_1 , в которое входит сопротивление переноса РВВ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумароков В.П., Ваньян М.Л., Аскинази А.П. Талловое масло // М.: Изд-во «Лесная промышленность». 1965. 147 с.
2. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов // М.: Металлургия. 1965. 280 с.
3. Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 5. С. 520 – 524.
4. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441 – 444.
5. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 1. С. 64 – 66.
6. Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Веселый С.С. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 6. С. 856 – 859.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии // М.: Химия. 1971. 456 с.
8. Bonnel A., Dabosi F., Deslouis C. and all. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 130 № 4. P. 753 – 761.