

УДК 539.219:621.9

СЕГРЕГАЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ, ДИФФУНДИРУЮЩЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ ВЫТЕСНЕНИЯ

© 2006 О.В. Александров, А.А. Криворучко

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Поступила в редакцию 27.02.06

Выполнен численный анализ геттерирования примеси, диффундирующей по механизму вытеснения в условиях сегрегации и пересыщения по собственным междоузельным атомам (СМА) на границе с геттером. Установлено, что наличие сегрегации приводит к уменьшению эффективного коэффициента диффузии примеси, а пересыщение по СМА увеличивает эффективность геттерирования как по концентрации, так и по глубине. Проведено сравнение расчётов с экспериментальными профилями Au в кремнии при различных методах геттерирования. Показано, что эффективность геттерирования возрастает в ряду: отжиг в вакууме, диффузия фосфора, имплантация ионов Ag^+ .

Основными загрязняющими примесями в кремниевой технологии являются 3d- и 5d-переходные металлы (Fe, Ni, Cu, Zn, Au, Pt), растворяющиеся не только в междоузлиях, но и в узлах кристаллической решётки. Эти примеси быстро диффундируют по междоузлиям и медленно по узлам, обмениваясь между двумя этими состояниями при посредстве собственных точечных дефектов (СТД) – собственных междоузельных атомов (СМА) при диффузии по механизму вытеснения [1] или вакансий при диссоциативном механизме диффузии [2]. В основе диффузии по механизму вытеснения, предложенного Гёзелем, В. Фрэнком и Зигером [1], лежит квазихимическая реакция вытеснения атома примеси из узла (A_s) в междоузлие (A_i) собственным междоузельным атомом кремния (I): $A_s + I \leftrightarrow A_i$. В основе диссоциативного механизма диффузии, предложенного Ф. Фрэнком и Турнбалом [2], лежит квазихимическая реакция диссоциации узельного атома примеси на междоузельный атом примеси и вакансию (V): $A_s \leftrightarrow A_i + V$. Результатом реакций в обоих механизмах является образование междоузельных атомов примеси, быстро диффундирующих в решетке полупроводника по прямому междоузельному механизму (т. е. без посредства СТД) до тех пор, пока не произойдут соответствующие обратные реакции и междоузельный атом примеси снова займёт узел кристаллической решетки.

Для очистки кремниевых пластин от загрязняющих примесей используют различные способы и

методы геттерирования (см. обзоры [3-6]). По физическим механизмам различают сегрегационное, релаксационное и инжекционное геттерирование [4, 7, 8]. Сегрегационное геттерирование осуществляется за счёт увеличения растворимости примеси в наносимом слое другой фазы или в легированном слое кремния вследствие изменения её химпотенциала, эффекта уровня Ферми или связывания примеси в комплексы. Примерами сегрегационного геттерирования являются геттерирование плёнками металла или примесносилкатного стекла, а также сильно легированными слоями кремния. Релаксационный механизм геттерирования обусловлен уходом примеси на стоки (дефекты, выделения второй фазы, межзёренные границы) в результате пересыщения твёрдого раствора во время охлаждения. Этот механизм реализуется при внутреннем геттерировании предварительно сформированными в объёме кремниевой подложки преципитатами оксида кремния, а также при геттерировании нарушенным слоем. В инжекционном геттерировании определяющую роль играет пересыщение по СМА, создаваемое геттерирующим слоем, например, при диффузии фосфора в кремний с высокой поверхностной концентрацией. Показано [7,9], что пересыщение по СМА, создаваемое диффузией фосфора, увеличивает эффективность геттерирования примеси Au на несколько порядков. Полагается, что это происходит из-за уменьшения растворимости узельных атомов примеси в условиях избытка СМА.

При диффузии внутрь (in-diffusion) пластин бездислокационного кремния концентрационные профили примесей, диффундирующих по механизму вытеснения, имеют *U*-образный вид, а при диффузии наружу (out-diffusion) – *S*-образный. В модели [1, 10], описывающей диффузию примеси по механизму вытеснения, это объясняется обратно-квадратичной зависимостью эффективного коэффициента диффузии от концентрации. В работе [11] анализировалась диффузия Au из образца Si (обратная диффузия), предварительно насыщенного примесью. Было показано, что профили при обратной диффузии удовлетворительно описываются тем же аналитическим решением [12], что и при прямой диффузии, но с эффективным коэффициентом диффузии узельного Au, отличающимся по величине от случая прямой диффузии. В работе Броннера и Пламмера [13] приведены профили распределения Au в Si после различных вариантов геттерирования: диффузией фосфора, слоем, имплантированным ионами Ag⁺, а также механически нарушенным слоем. Ими показано, что профили Au не могут быть описаны в рамках диссоциативного механизма диффузии с постоянным коэффициентом диффузии и высказано предположение, что диффузия контролируется реакцией Au с СМА и что геттерирующий слой является источником СМА. На основе этого предположения была проведена оценка коэффициента диффузии СМА [13]. В дальнейшем параметры СМА, а также параметры Au (коэффициенты диффузии, равновесные концентрации междуузельного и узельного компонентов) были уточнены из опытов по прямой диффузии Au в Si [14]. Из других примесей, диффундирующих по механизму вытеснения, исследовалось геттерирование примеси Pt [15]. Однако в этом случае анализировались не текущие профили примеси, а только её средние концентрации в стационарном режиме геттерирования.

Необходимо отметить, что анализ диффузии по механизму вытеснения в модели [1, 10] проводился только для случая прямой диффузии примеси в образец, при этом концентрация междуузельного компонента примеси полагалась равной предельной растворимости, а концентрация СМА на поверхности пластин равной термодинамически равновесной. Это обстоятельство ограничивает применимость модели [1, 10] к описанию обратной диффузии по механизму вытеснения как при сегрегационном, так и при инжекционном механизмах гет-

терирования и может привести к значительной недооценке времени геттерирования.

Целью настоящей работы является анализ обратной диффузии примеси по механизму вытеснения в условиях сегрегационно-инжекционного геттерирования.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Диффузия примеси по механизму вытеснения осуществляется междуузельными атомами, образующимися в результате вытеснения узельных атомов примеси в междуузлия при посредстве СМА в соответствии с квазихимической реакцией:



где k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций, соответственно. В процессе геттерирования происходит обратная диффузия загрязняющей примеси из пластины во внешний геттер или в нарушенный (легированный) слой. В первую очередь пластину стремится покинуть быстро диффундирующий междуузельный компонент примеси A_p , что в соответствии с реакцией (1) должно приводить к обеднению объёма пластины собственными междуузельными атомами. Инжекция СМА и, соответственно, пересыщение по СМА, создаваемое геттером, частично или полностью компенсирует убыль СМА в объёме, облегчая процесс геттерирования примеси. Диффузия примеси по механизму вытеснения в отсутствие внутренних стоков-источников СМА описывается системой диффузионно-кинетических уравнений [1, 10]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + k_1 C_s C_I - k_2 C_i, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_1 C_s C_I + k_2 C_i, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - k_1 C_s C_I + k_2 C_i, \quad (4)$$

где x – глубина, отсчитываемая от поверхности; t – время; C_i и C_s – концентрации междуузельных и узельных атомов примеси, соответственно; C_I – текущая концентрации СМА; D_i и D_I – коэффициенты диффузии междуузельных атомов примеси и СМА кремния, соответственно. Полагается, что примесь в узлах неподвижна ($D_s \equiv 0$) и что в

СЕГРЕГАЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ, ДИФФУНДИРУЮЩЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ ВЫТЕСНЕНИЯ

объёме образца отсутствуют дислокации, являющиеся стоками-источниками СМА.

В [1,10] показано, что система диффузионно-кинетических уравнений (2) ÷ (4) при определённых упрощающих условиях может быть сведена к одному уравнению диффузии для узельного компонента примеси,

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right), \quad (5)$$

с эффективным коэффициентом диффузии

$$D_{eff} = \frac{C_s^* C_I^*}{C_s^2} D_I, \quad (6)$$

где C_s^* – предельная растворимость узельного компонента примеси, C_I^* – термодинамически равновесная концентрации СМА. Таковыми упрощающими условиями, помимо отсутствия объёмных стоков-источников (дислокаций) внутри пластины для СМА, являются следующие [1,10]: а) большое значение коэффициента диффузии междуузельных атомов примеси, $D_i \gg D_s$, такое, что при всех временах диффузии по всей толщине пластины быстро устанавливается однородное распределение междуузельных атомов примеси:

$$C_i(x, t) = C_i^*, \quad (7)$$

где C_i^* – предельная растворимость междуузельного компонента примеси; б) высокие скорости прямой и обратной реакций (1), что равносильно условию быстрого установления локального равновесия между компонентами при всех временах диффузии, так что справедливо соотношение:

$$k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_i^*}{C_s^* C_I^*} = \frac{C_i}{C_s C_I}, \quad (8)$$

где k – константа равновесия реакции (1); а также условие в) $C_s \gg \sqrt{C_s^* C_I^*}$. Если первое условие ($D_i \gg D_s$) для рассматриваемых примесей переходных металлов безусловно выполняется [8,16], то второе условие может не выполняться при малых временах и пониженных температурах диффузии, а третье – при малых концентрациях узельного компонента примеси, поэтому более точным является решение системы (2) - (4), а не уравнения диффузии (5).

Выражение для эффективного коэффициента диффузии вида (6) было получено авторами [1,10] для случая диффузии примеси внутрь образца (in-

diffusion) с концентрацией междуузельного компонента примеси на поверхности, равной предельной растворимости, $C_i(0, t) = C_i^*$ (диффузия из металлических плёнок). В случае диффузии наружу (out-diffusion), реализуемой при геттерировании, во-первых, исходная концентрация междуузельной примеси в объёме в общем случае не равна предельной растворимости, $C_i(0, t) \neq C_i^*$. Во-вторых, на поверхности (границе с геттером) вследствие эффекта сегрегации она уменьшается по сравнению с исходной концентрацией в объёме. Поэтому в случае геттерирования вместо условия (7) имеем граничное условие:

$$C_i(0, t) = C_{i0} / s, \quad (9)$$

где C_{i0} – исходная концентрация междуузельных атомов примеси в объёме пластины, s – степень геттерирования, обусловленная сегрегацией примеси между геттером и пластиной, или степень сегрегационного геттерирования. Эти два обстоятельства приводят к изменению выражения для эффективного коэффициента диффузии (6), которое в случае диффузии наружу при геттерировании принимает вид:

$$D_{eff} = \frac{C_{i0}}{s C_i^*} \frac{C_I^* C_s^*}{C_s^2} D_I, \quad (10)$$

то есть, по сравнению со случаем прямой диффузии внутрь образца (см. выражение (6)) эффективный коэффициент обратной диффузии меньше в $s C_i^* / C_{i0}$ раз.

При инжекционном геттерировании на поверхности пластины (границе с геттером) в результате инъекции СМА геттерирующим слоем устанавливается повышенная концентрация СМА,

$$C_I(0, t) = a_{I0} C_I^*, \quad (11)$$

где a_{I0} – относительная концентрация или пересыщение по СМА на поверхности, $a_{I0} = C_I(0, t) / C_I^*$. В соответствии с законом действующих масс для реакции (1) пересыщение по СМА приводит к уменьшению концентрации узельного компонента дополнительно в a_{I0} раз сначала на поверхности:

$$C_s(0, t) = \frac{C_i(0, t)}{k C_I(0, t)} = \frac{C_{i0}}{k s a_{I0} C_I^*},$$

а затем, по мере продвижения фронта геттерирования, и в глубине образца. Это создаёт дополнительный поток примеси наружу и увеличение эффективности геттерирования. Выражение для эффективного коэффициента диффузии при неизменности концентрации междуузельного компонента на поверхности остаётся прежним (10). Одна-

ко вследствие обратно квадратичной зависимости эффективного коэффициента диффузии от концентрации узельного компонента, $D_{eff} \sim 1/C_s^2$, пересыщение по СМА приводит к увеличению глубины фронта геттерирования.

Отметим, что в процессе геттерирования пересыщение по СМА может изменяться при сохранении постоянства потока. Поэтому другим граничным условием при инъекционном геттерировании является задание потока СМА, j_{I0} , на поверхности (границе с геттером):

$$-D_I \frac{\partial C_I(0,t)}{\partial x} = j_{I0}. \quad (12)$$

В качестве начальных условий задачи геттерирования полагаем, что в начальный момент времени (до начала геттерирования) примесь была распределена однородно по толщине пластины, то есть,

$$C_s(x, 0) = C_{s0}, \quad C_i(x, 0) = C_{i0}, \quad (13)$$

а концентрация СМА в объёме соответствовала термодинамически равновесному значению при температуре геттерирования:

$$C_I(x,0) = C_I^*. \quad (14)$$

В качестве граничных условий на конце области решения (при $x = L$), полагаем условия отражения (непроницаемую границу) для примеси в междоузлиях и для СМА:

$$\frac{\partial C_i(L,t)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_I(L,t)}{\partial x} = 0, \quad (15)$$

что соответствует ситуации в середине симметричного образца.

Диффузионно-кинетические уравнения системы (2)–(4) с начальными условиями (13), (14) и граничными условиями (9), (11), (12), (15), а также уравнение диффузии (5) с эффективным коэффициентом диффузии (10) решались численно методом конечных разностей по неявной схеме [17]. Расчет проводился на примере геттерирования примеси Au из кремния при значениях параметров Au и СМА, определённых в работе [14]:

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в п.2, обратная диффузия примеси по механизму вытеснения и эффективность геттерирования определяются степенью сегрегационного геттерирования s и пересыщением по СМА на поверхности a_{I0} . На рис.1 показано влияние этих

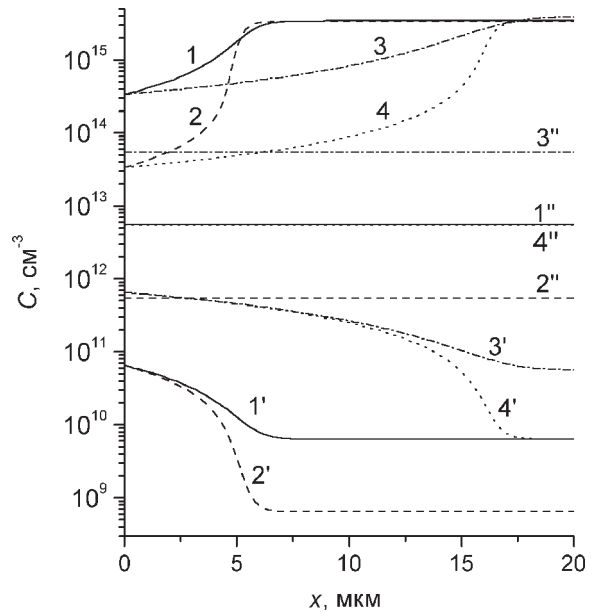


Рис. 1. Влияние степени сегрегационного геттерирования s и пересыщения по СМА a_{I0} на концентрационные профили узельного Au (1-4), межузельного Au (1''-4'') и СМА (1'-4') при $T=900$ °C, $t=1$ час. Значения s : 1, 4 – 10; 2 – 100; 3 – 1; a_{I0} : 1, 2 – 1; 3, 4 – 10.

двух параметров на концентрационные профили узельного и межузельного компонентов Au, а также СМА после геттерирования пластины кремния, насыщенной Au до равновесной концентрации (предельной растворимости) при температуре 900 °C. Как видно из рисунка, изменение s при $a_{I0} = 1$ (кр.1, 2) определяет перепад по концентрации узельного компонента между поверхностью и объёмом кремния, не оказывая заметного влияния на начало фронта геттерирования. Этот результат объясняется уменьшением эффективного коэффициента диффузии в s раз, которое компенсируется его увеличением вследствие обратно квадратичной зависимости от концентрации. При увеличении степени пересыщения по СМА при $s = 1$ (кр.3) происходит уменьшение поверхностной концентрации узельного компонента примеси в a_{I0} раз, а также увеличение глубины фронта геттерирования вследствие обратно квадратичной концентрационной зависимости эффективного коэффициента диффузии. То есть, даже в отсутствие сегрегации ($s = 1$) поверхностное пересыщение по СМА приводит к эффекту геттерирования – понижению концентрации в приповерхностной области. При совместном действии сегрегационного и инъекционного геттерирования (кр.4) имеем увеличенную глубину фронта геттерирования (как при инъекционном

СЕГРЕГАЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ, ДИФФУНДИРУЮЩЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ ВЫТЕСНЕНИЯ

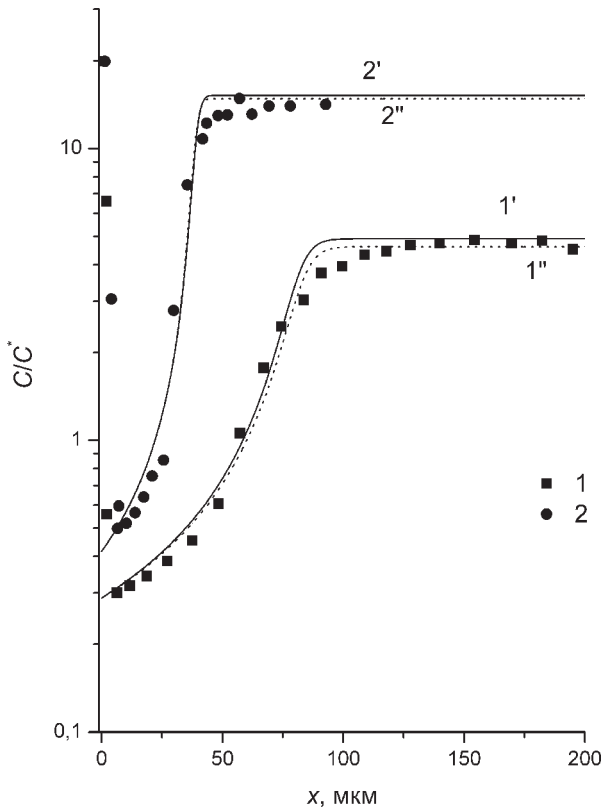


Рис. 2. Профили распределения концентрации Au по глубине при его диффузии наружу ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=13$ дней). Температура насыщения образца, $^{\circ}\text{C}$: 1, 1' – 1006, 2, 2' – 1100. Точки 1, 2 – эксперимент [11], кривые 1', 2' – решение системы (2)-(4), кривые 1''-2'' – решение уравнения диффузии с D_{eff} по (10) при значениях s : 1', 1'' – 5, 2', 2'' – 14; a_{10} : 1', 1'' – 3.3, 2', 2'' – 2.5.

геттерировании) и повышенную эффективность геттерирования, соответствующую уменьшению концентрации примеси на поверхности в $s \cdot a_{10}$ раз. Распределение междузельного Au (кр. 1'-4') однородно по глубине, а его уровень обратно пропорционален степени сегрегационного геттерирования. Профили СМА (кр. 1''-4'') в первом приближении обратно симметричны соответствующим профилям узельного Au. Этот результат показывает, что в бездислокационном кремнии обратная диффузия Au из образца контролируется прямой диффузией СМА в образец.

Проводилось сравнение расчётных и экспериментальных профилей примеси Au из работ [11,18,19] при различных условиях диффузии наружу или геттерирования.

На рис.2 приведены профили относительной полной концентрации примеси Au, C/C^* , где $C = C_s + C_p$, $C^* = C_s^* + C_i^*$ (точки 1, 2), полученные в работе [11] методами нейтроно-активационно-

го анализа, после отжига в вакууме при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ пластин кремния, насыщенных Au при температурах 1006 и $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этом случае исходная концентрация междузельных атомов Au C_{i0} превышает равновесную C_i^* соответственно в 4.6 и 15 раз. Как видно из рисунка, решение системы (2)-(4) (кр.1', 2'), также как и решение уравнения диффузии (5) с эффективным коэффициентом диффузии по (10) (кр.1'', 2'') вполне удовлетворительно описывают экспериментальные профили при значениях параметров: $s = 5$ и 14, $a_{10} = 3.3$ и 2.5, соответственно. Отметим, что совпадение решения системы (2)-(4) с решением уравнения диффузии (5) свидетельствует о справедливости используемого выражения (10) и позволяет объяснить разницу между эффективными коэффициентами диффузии при прямой и обратной диффузии Au в кремнии, замеченную в работе [11].

Наличие эффекта сегрегации Au при отжиге пластин кремния в вакууме можно связать с геттерирующим действием поверхности. Об этом свидетельствует накопление примеси в тонком приповерхностном слое (см. рис.2, точки 1, 2 вблизи поверхности). Наличие пересыщения по СМА можно объяснить испарением узельного компонента примеси Au с поверхности кремния во время отжига в вакууме. В соответствии с законом действующих масс для реакции (1) при $C_i = \text{const}$ это должно приводить к увеличению концентрации СМА на поверхности образца: $C_l = kC_i/C_s$.

На рис.3 приведены профили Au (кр. 1 - 4) из работы [18], полученные методом нестационарной ёмкостной спектроскопии (DLTS), после геттерирования при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ слоем кремния, имплантированным ионами Ag^+ . Расчётные профили полной концентрации Au (кр. 1' - 4') получены при значении $s = 25$ и значениях a_{10} , убывающих со временем от 1065 при $t = 10$ мин. до 700 при $t = 10$ час. Пересыщение по СМА происходит вследствие трансформации и перестройки радиационных дефектов, введённых имплантацией ионов Ag^+ в кремний. Со временем радиационные дефекты отжигаются и инжекция СТД падает. Отметим, что последняя является причиной переходной ускоренной диффузии основных легирующих примесей в кремнии [19]. Эффект сегрегации имплантированным слоем объясняется захватом примеси Au на протяжённые структурные дефекты – дислокационные петли и сетки, образующиеся в имплантированном слое при отжиге радиационных дефектов.

На рис.4а приведены профили сопротивления

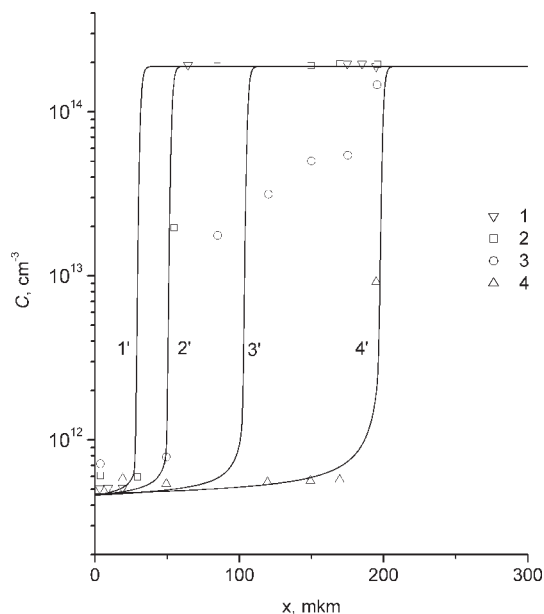


Рис. 3. Профили распределения концентрации Au по глубине при его геттерировании ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) слоем, имплантированным ионами Ag^+ (500 кэВ , 10^{15} см^{-2}). Время геттерирования, мин: 1, 1' – 10; 2, 2' – 30; 3, 3' – 120; 4, 4' – 600. Точки 1 ÷ 4 – эксперимент [18], кривые 1' ÷ 4' – расчёт при значениях $s = 25$, a_{j_0} : 1' – 1065, 2' – 1005; 3' – 985; 4' – 700.

растекания (кр. 1-5) из работы [13] после геттерирования Au с помощью диффузии фосфора при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Расчётные профили полной концентрации Au (рис.4б, кривые 1' – 5') получены при значениях параметров: $s = 50$, $j_{j_0} = 7.3 \cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}\text{c}^{-1}$. Степень пересыщения по СМА при постоянном потоке j_{j_0} изменяется от $a_{j_0} = 25$ при $t = 5$ мин до $a_{j_0} = 130$ при $t = 30$ мин. Сегрегационное геттерирование атомов Au диффузионным слоем объясняется увеличением растворимости примеси в сильно легированном фосфором слое кремния за счёт эффекта уровня Ферми и образования пар Au-P [20]. Поток СМА обеспечивается миграцией пар PI из приповерхностной сильно легированной области в хвостовую слаболегированную область концентрационного профиля фосфора с последующим распадом пар и освобождением СМА [21]. Совместное действие сегрегационного и инжекционного геттерирования обеспечивает высокую результирующую эффективность геттерирования Au при диффузии фосфора, $C_{s0}/C_s(0,t) = s \cdot a_{j_0} = 1250 - 6500$.

Таким образом, профили распределения концентрации Au по глубине при геттерировании могут быть охарактеризованы двумя параметрами – степенью сегрегационного геттерирования s и пересыщением по СМА a_{j_0} . Во всех

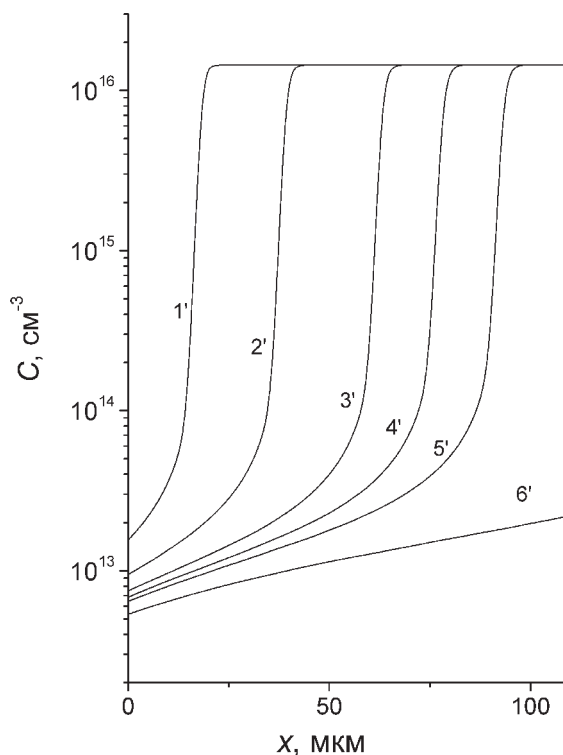
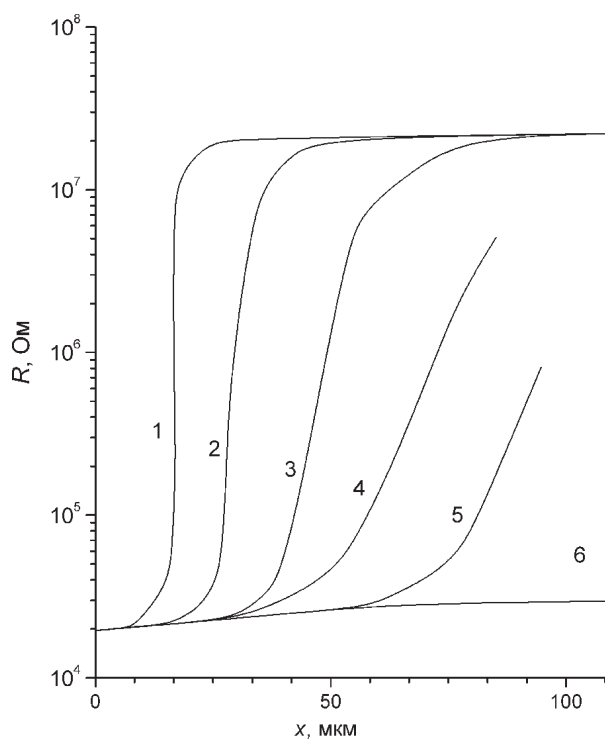


Рис. 4 а, б. Профили распределения сопротивления (а) и концентрации Au (б) по глубине при геттерировании диффузией фосфора ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$). Время геттерирования, мин: 1, 1' – 5; 2, 2' – 12; 3, 3' – 20; 4, 4' – 25; 5, 5' – 30; 6, 6' – 60. Кривые 1 ÷ 6 – эксперимент [13], кривые 1' ÷ 6' – расчёт при значениях $s = 50$; $j_{j_0} = 7.3 \cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}\text{c}^{-1}$.

СЕГРЕГАЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ, ДИФФУНДИРУЮЩЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ ВЫТЕСНЕНИЯ

рассмотренных примерах имеет место пересыщение по СМА, которое значительно усиливает эффективность геттерирования как по концентрации, так и по глубине. Эффективность геттерирования, определяемая произведением степени сегрегационного геттерирования на пересыщение по СМА (sa_{10}), увеличивается в ряду: испарение примеси с поверхности образца, диффузия фосфора, имплантация ионов Ag^+ .

ВЫВОДЫ

С помощью численного решения системы уравнений (2)-(4), а также уравнения диффузии (5) проведён анализ диффузии наружу примеси, диффундирующей по механизму вытеснения. Изучено влияние степени сегрегационного геттерирования и пересыщения по СМА на концентрационные профили примеси и эффективность геттерирования. Показано, что с увеличением степени сегрегационного геттерирования происходит уменьшение эффективного коэффициента диффузии примеси согласно выражению (10), а повышение пересыщения по СМА увеличивает эффективность геттерирования как по концентрации, так и по глубине. Из сравнения расчётов с литературными экспериментальными профилями Au определены параметры, характеризующие профили примеси, – степень сегрегационного геттерирования и пересыщение по СМА при различных вариантах геттерирования. Показано, что эффективность геттерирования, определяемая произведением степени сегрегационного геттерирования на пересыщение по СМА, возрастает в ряду: отжиг в вакууме, диффузия фосфора, имплантация ионов Ag^+ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gцsele U., Frank W., Seeger A. // Appl. Phys. 1980. Vol. 23. № 1. P. 361-368.
2. Frank F. C., Turnbull D. // Phys. Rev. 1956. Vol. 104. № 3. P. 617-618.
3. Перевоицков В.А., Скупов В.Д. Геттерирование примесей и дефектов в полупроводниках. // Н. Новгород. 2002. 220 с.
4. Istratov A.A., Hieslmair H., Weber E.R. //

Appl. Phys. A. 2000. Vol. 70. № 5. P. 489-534.

5. Kang J.S., Schroder D.K. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 65. № 8. P. 2974-2985.

6. Немцев Г.З., Пекарев А.И., Чистяков Ю.Д., Бурмистров А.Н. // Заруб. электрон. техника. 1981. № 11(245). С. 3-63.

7. Spiecker E., Seibt M., Schrueter W. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. № 15. P. 9577-9583.

8. Handbook of Semiconductor Technology. Vol.1. Eds. Jackson K.A., Schrueter W. Wiley-VCH. 2000. / Пер. с англ. под ред. Э.П. Домашевской. // Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Том. 1. Воронеж. АНО «Издательство Водолей». 2004. С. 726-747.

9. Sveinbjornsson E. Ц., Engstrom O. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. № 11. P. 7311-7321.

10. Frank W., Gцsele U., Mehrer H., Seeger A. Diffusion in silicon and germanium. // In Diffusion in crystalline solids. Eds. Murch G. E., Nowick A. S. Orlando et al. Academic Press. 1984. P. 63-142.

11. Stolwijk N.A., Schuster B., Hotzl J. // Appl. Phys. A. 1984. Vol. 33. № 2. P. 133-140.

12. Seeger A. // Phys. Status Solidi. A. 1980. Vol. 61. № 2. P. 521-529.

13. Bronner G.B., Plummer J.D. // J. Appl. Phys. 1987. № 10. Vol. 61. P. 5286-5298.

14. Zimmermann H., Ryssel H. // Appl. Phys. A. 1992. Vol. 55. № 2. P. 121-134.

15. Coffa S., Franco G., Camalleri C. M., Giraffa A. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. № 1. P. 161-166.

16. Gilles D., Schrueter W., Bergholz W. // Phys. Rev. 1990. Vol. 41. № 9. P. 5770-5782.

17. Самарский А.А. Теория разностных схем. // М.: Наука. 1977. 656 с.

18. Lecrosnier D., Paugam J., Pelous G., Richou F., Salvi M. // J. Appl. Phys. 1981. № 8. Vol. 52. № 8. P. 5090-5097.

19. Fair R.B., Wortman J.J., Liu J. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131. № 10. P. 2387-2394.

20. Baldi L., Cerofolini G.F., Ferla G., Frigerio G. // Phys. Status Solidi, A. 1978. Vol. 48. № 21. P. 523-532.

21. Александров О.В. // ФТП. 2001. Т. 35. № 11. С. 1289-1298.

УДК 620.197.3

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ CdSn, CdIn И CdBi

© 2006 А. Г. Бережная

Ростовский государственный университет

Поступила в редакцию 01.03.2005.

При помощи потенциостатических и поляризационных измерений исследованы кинетика и механизм растворения эвтектических сплавов CdSn в зависимости от состава и кислотности среды, а также сплавов эвтектического состава CdSn, CdIn и CdBi в чистых хлоридных средах и в присутствии гидрохлорида акридина и замещенного перхлората пирилия. Установлено, что в начальные промежутки времени процесс протекает при соизмеримых скоростях разряда и нестационарной жидкофазной диффузии в порах. Определены основные параметры растворения эвтектических сплавов.

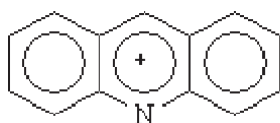
ВВЕДЕНИЕ

Сведения о закономерностях анодного поведения сплавов эвтектического строения ограничены [1-5], а о влиянии на него поверхностно-активных веществ (ПАВ) практически отсутствуют. Цель данной работы – изучение закономерностей электрохимического поведения эвтектического сплава CdSn в зависимости от состава и pH в хлоридных средах, а также сопоставление анодного поведения сплавов CdSn, CdBi, CdIn эвтектического состава в присутствии гидрохлорида акридина и производного перхлората пирилия при pH 2.

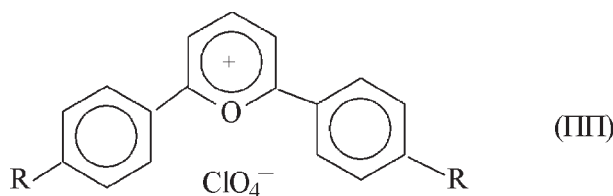
ЭКСПЕРИМЕНТ

Сплавы CdSn с содержанием кадмия $[Cd]_0 = 10, 18$ и 32 мас.%, а также сплавы CdIn и CdBi с $[Cd] = 27$ и 40 мас. % соответственно, получали сплавлением металлов в вакуумированных стеклянных ампулах. Образцы в форме цилиндра с рабочей площадью $0,26$ см² армировали в эпоксидную смолу. Непосредственно перед измерениями поверхность сплавов зачищали абразивной шкуркой с уменьшающимся размером зерна ($2 - 0$), обезжировали спиртом, промывали дистиллятом и сушили фильтровальной бумагой.

В качестве добавок исследовали гидрохлорид акридина (ГХА), 2,6-ди-(4-этоксикарбонилметоксифенил)пирилий перхлорат (ПП):



НС1 (ГХА)



Поляризационные и хроноамперометрические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ – 50.1. 1. в трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. Поляризационные кривые металлов и сплавов снимали ступенчато через 20 мВ с выдержкой при каждом заданном потенциале в течение 1 мин. Ток регистрировали с помощью универсального прибора В7 – 35. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод ЭВЛ – 1 М, противозлектродом служила платина. Приведенные в работе потенциалы E даны относительно х.с.э.

Все измерения выполнены при температуре $25 \pm 0,5$ °С, которую поддерживали с помощью термостата ИТИ – 2/77.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кадмий и олово – металлы с высоким водородным перенапряжением. В $0,01M$ HCl + $1M$ NaCl растворе катодная реакция на металлах и сплавах протекает в условиях смешанного диффузионно-кинетического контроля. Скорость растворения Cd (i_{Cd}) из сплавов ниже, чем на чистом металле и возрастает с увеличением содержания Cd в сплавах, рис. 1. Рост i_{Cd} при сдвиге потенциала в положительную сторону наблюда-

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ CdSn, CdIn И CdBi

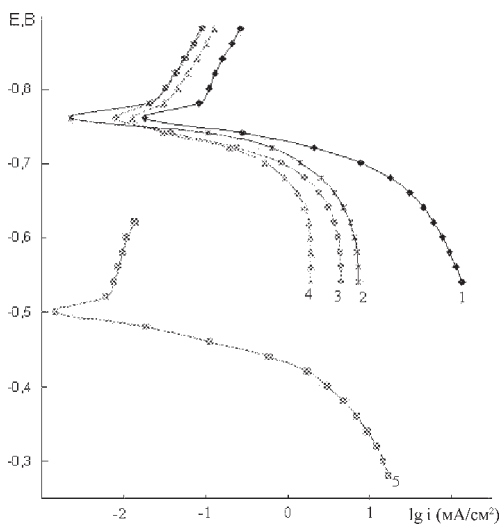


Рис. 1. Поляризационные кривые кадмия (1), олова (5) и сплавов CdSn с содержанием $[Cd]_0, \%$: 32 (2), 18 (3), 10 (4). Среда: 0,01 МНС1+ 1 М NaCl.

ется до $E = -0,64В$. При более положительных E скорость растворения Cd из сплавов практически не зависит от потенциала электрода, что связано с образованием на поверхности нерастворимых солей кадмия. В исследованной области потенциалов олово в раствор не переходит.

Известно, что растворение кадмия в кислых хлоридных средах протекает в условиях смешанного диффузионно-кинетического контроля [6].

Хроноамперограммы сплавов, построенные в координатах $i_{Cd}, \tau^{-1/2}$ и частично представленные на рис.2, можно разбить на несколько участков. Первый – практической независимости i_{Cd} от τ ,

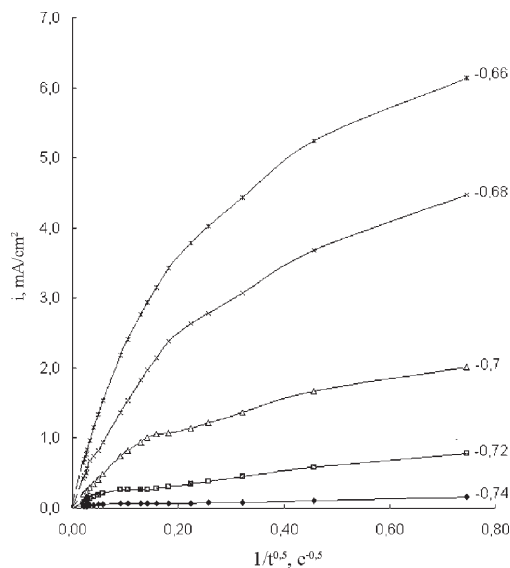


Рис. 2. Хроноамперограммы сплава CdSn ($[Cd]_0 = 32\%$) в 0,01 МНС1+ 1 М NaCl. Цифры у кривых - потенциал, E (В).

указывающий на протекание процесса в кинетическом режиме. Его продолжительность уменьшается при росте E и снижении концентрации кадмия в сплаве. Второй – область смешанной кинетики, реализуемая при всех исследованных потенциалах; третий – экстраполирующийся в начало координат и свидетельствующий о замедленности нестационарной жидкофазной диффузии в порах.

В условиях смешанной кинетики процесс растворения сплавов описывается уравнением (1):

$$i^{-2} = h + k\tau, \quad (1)$$

где h характеризует вклад стационарной скорости разряда, $k\tau$ - нестационарной жидкофазной диффузии в порах. Соотношение данных величин позволяет установить характер контроля процесса. Так, если $k\tau > h$, то растворение преимущественно лимитируется нестационарной диффузией ионов кадмия в порах, а при $k\tau < h$ – разрядом [3].

Анализ полученных значений констант k и h показал, что при растворении сплавов кадмий-олово в исследованной области E решающий вклад в процесс вносит нестационарная жидкофазная диффузия ионов кадмия в порах. Зависимости $\lg k - E$ линейны с наклоном близким к zF/RT , что также указывает на замедленность указанной стадии.

На третьем участке зависимость скорости растворения кадмия от времени описывается уравнением нестационарной диффузии (2):

$$i_{Cd} = \beta\tau^{-1/2}, \quad (2)$$

где $\beta = zFC(D_{Cd}^{2+}/\pi)^{1/2}$, D_{Cd}^{2+} – эффективный коэффициент диффузии кадмия в порах. Количественными характеристиками растворения эвтектических сплавов принято считать D_{Cd}^{2+} , фактор извилистости пор γ (3) и глубину пористого слоя L (4) [1-4]:

$$D_{Cd}^{2+} = q/\gamma^2 D^*, \quad (3)$$

$$L = 1 / zF[Cd]_0 \int_0^\tau i d\tau, \quad (4)$$

где D^* - истинный коэффициент жидкофазной диффузии Cd^{2+} ($D^* = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [7]), q - пористость, которая пропорциональна содержанию Cd в сплаве.

Величины D_{Cd}^{2+} и γ уменьшаются, а глубина пористого слоя L , образовавшегося за период растворения, растет с увеличением потенциала и $[Cd]_0$, табл.1.

Уменьшение pH среды ведет к смене контроля катодной реакции от диффузионно-кинетического к кинетическому, смещению потенциала коррозии $E_{кор}$ кадмия и сплава CdSn эвтектического состава в область отрицательных значений на 40мВ и 20 мВ, соответственно, и росту скорости анодной реакции.

Зависимость параметров растворения сплавов от E и [Cd]₀

Параметр	Значение параметра при потенциалах -E, В				
	0,74	0,72	0,70	0,68	0,66
	[Cd] ₀ =10%				
D _{Cd2+} · 10 ¹⁰ , см ² /с	0,0023	0,04	0,17	0,56	1,4
L · 10 ⁴ , см	5	20	40	78	123
γ	2765	663	317	176	111
	[Cd] ₀ =18%				
D _{Cd2+} · 10 ¹⁰ , см ² /с	0,009	0,12	0,54	3,48	7
L · 10 ⁴ , см	10	40	76	194	274
γ	1872	514	244	96	68
	[Cd] ₀ =32%				
D _{Cd2+} · 10 ¹⁰ , см ² /с	0,12	1,64	5,58	11	27,8
L · 10 ⁴ , см	34	133	245	344	547
γ	737	188	102	73	46

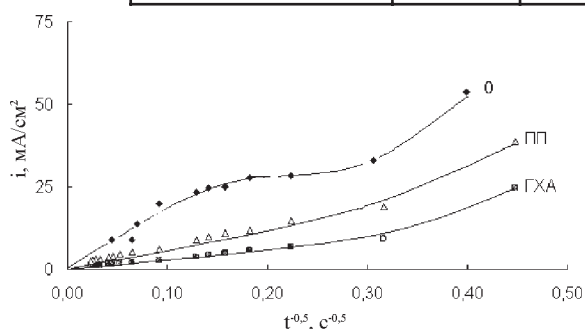


Рис. 3. Хроноамперограммы сплава CdSn эвтектического состава при E=-0,66В в 1М НСl (0) и в присутствии гидрохлорида акридина (ГПА) и замещенного перхлората пирилия (ПП).

В области рН 1-3 скорость растворения кадмия практически не зависит от кислотности среды [6]. Увеличение концентрации катионов Н₃О⁺ в десять раз приводит к появлению зависимости i_{Cd} от рН, рис.3. Порядок анодной реакции по гидроксид-ионам (∂i/∂рН)_E дробный, практически не зависит от E и в области рН 0,1-2 равен 0,20.

При переходе к более кислым растворам продолжительность первого и второго участков хроноамперограмм сокращается, а при достаточно больших E наблюдается лишь третий- свидетель-

ствующий о замедленности нестационарной жидкофазной диффузии катионов кадмия в порах.

При введении в раствор органических добавок i_{Cd} снижается во всей области исследованных E, но практически не меняется характер зависимости i_{Cd} – τ, рис.3. Присутствие ПАВ приводит к снижению β, что свидетельствует о торможении стадии диффузии в порах. В присутствии добавок увеличивается доля кинетической стадии, но при этом не изменяется соотношение констант и, следовательно, механизм процесса.

В соляной кислоте исследованные ПАВ оказывают слабое ингибирующее действие на электрохимическое поведение кадмия. Значение коэффициента торможения катодной реакции практически не зависит от E и составляет для ГПА и ПП 1,2-1,4; а анодной реакции снижается с ростом E и равен 1,2-1,0 и 2,4 – 1,2 для ГПА и ПП соответственно. Добавки стимулируют катодное выделение водорода на сплаве, смещают E_{кор} в анодную область и снижают скорость анодного процесса в 1,5-2,5 раза. При этом, защитное действие ПАВ увеличивается с ростом E, в равных условиях ГПА обладает большим ингибирующим действием.

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ CdSn, CdIn И CdBi**

Таблица 2

Зависимость k , h и kt от природы сплава, добавки и E

Параметр	Значение параметра при $-E$, В				
	0,70	0,68	0,66	0,64	0,62
	CdIn, раствор без добавки				
$k \cdot 10^4$, см ⁴ /(мА ² с)	15	3,0	7,0	2,0	0,7
h , см ⁴ /мА ²	0,91	0,05	0,02	0,02	0,01
kt , $\tau = 40$ мин	3,6	0,72	1,68	0,48	0,17
$k \cdot 10^4$, см ⁴ /(мА ² с)	46	5,0	7,0	3,0	2,0
h , см ⁴ /мА ²	0,77	0,04	0,02	0,01	0,01
kt , $\tau = 90$ с	0,41	0,05	0,06	0,03	0,02
	CdIn, раствор +ГХА				
$k \cdot 10^4$, см ⁴ /(мА ² с)	-	-	30	8,0	1,0
$h \cdot 10^3$, см ⁴ /мА ²	-	-	3,60	16,50	1,50
$kt \cdot 10^2$, $\tau = 90$ с	-	-	2,70	7,20	0,72
$k \cdot 10^4$, см ⁴ /(мА ² с)	31	-	14	5,0	0,9
h , см ⁴ /мА ²	29	-	-0,33	-0,18	$3,0 \cdot 10^{-5}$
kt , $\tau = 40$ мин	7,44		3,36	1,20	0,22
	CdIn, раствор +ПП				
$D \cdot 10^6$, см ² /с	0,39	1,19	1,28	2,51	2,60
$k \cdot 10^4$, см ⁴ /(мА ² с)	31	5,0	1,0	3,0	3,0
$h \cdot 10^2$, см ⁴ /мА ²	0,842	2,72	1,04	3,49	4,45
kt , $\tau = 40$ мин	7,44	1,2	0,24	0,72	0,72
$k \cdot 10^4$, см ⁴ /(мА ² с)	52	6,0	2,0	5,0	1,0
$h \cdot 10^3$, см ⁴ /мА ²	677	30,0	5,0	3,0	3,0
$kt \cdot 10^3$, $\tau = 90$ с	468	54,0	18,0	45,0	9,0
	CdBi, раствор без добавки				
$k \cdot 10^5$, см ⁴ /(мА ² с)	49	7,0	0,4	0,2	0,08
$h \cdot 10^2$, см ⁴ /мА ²	403	30	3,15	4,10	0,47
kt , $\tau = 40$ мин	11,76	1,68	0,096	0,048	0,019
$k \cdot 10^5$, см ⁴ /(мА ² с)	191	18	0,6	1,0	0,2
$h \cdot 10^3$, см ⁴ /мА ²	2820	267	30,4	32,5	0,34
$kt \cdot 10^2$, $\tau = 120$ с	228	21,6	0,72	1,2	0,24

Зависимость k , h и kt от природы сплава, добавки и E

CdBi, раствор +ГХА					
$k \cdot 10^5, \text{см}^4/(\text{МА}^2\text{с})$	-	30	1,0	0,9	0,5
$h \cdot 10^3, \text{см}^4/\text{МА}^2$	-	199	6,2	1,9	1,0
$kt \cdot 10^2, \tau = 40 \text{ мин}$	-	72	2,4	2,2	1,2
$k \cdot 10^5, \text{см}^4/(\text{МА}^2\text{с})$	-	-	3,0	1,0	0,6
$h \cdot 10^3, \text{см}^4/\text{МА}^2$	-	-	4,6	1,9	1,0
$kt \cdot 10^3, \tau = 60 \text{ с}$	-	-	3,6	1,2	0,7
CdBi, раствор +ПП					
$k \cdot 10^5, \text{см}^4/(\text{МА}^2\text{с})$	20	6,0	1,0	2,0	0,9
$h \cdot 10^3, \text{см}^4/\text{МА}^2$	248	66	7,0	13,5	0,6
$kt \cdot 10^3, \tau = 40 \text{ мин}$	480	140	24	48	22
$k \cdot 10^4, \text{см}^4/(\text{МА}^2\text{с})$	11	4,0	0,4	1,0	0,1
$h \cdot 10^3, \text{см}^4/\text{МА}^2$	191,9	38	6,0	5,8	1,0
$kt \cdot 10^3, \tau = 90 \text{ с}$	99	36	3,6	9,0	0,9

Стимулирующее действие ГХА на катодный процесс очевидно связано с увеличением доли, вносимой протонированной добавкой, в общую скорость разряда. Увеличение скорости катодной реакции в присутствии непротонирующегося ПП обусловлено изменением энергии связи Me-H. Это явление характерно для металлов с высоким перенапряжением выделения водорода и замедленной стадией разряда [8].

Характер изменения параметров растворения сплавов в зависимости от E в присутствии органических добавок и без них аналогичен.

Для сплава эвтектического состава ($[Cd]_0 = 32 \%$) защитное действие добавки с увеличением времени экспозиции и E снижается. В случае растворения других сплавов при более отрицательных E ингибирующее действие ПП возрастает с увеличением τ , а при более положительных E не зависит от времени. Различие в зависимости защитного действия добавки от времени для сплава эвтектического состава и доэвтектических сплавов может обуславливаться неодинаковыми размерами их структурных составляющих. Присутствие в структуре доэвтектических сплавов первичных кристаллов Cd, существенно превышающих по размеру эвтектические ячейки, приводит к тому, что составляющая тока, связанная с раство-

рением первичных кристаллов, существенно превышает ток растворения эвтектических ячеек кадмия.

Влияние размеров структурных составляющих эвтектических сплавов на величину защитного действия и характер ее изменения во времени и от потенциала делает целесообразным сопоставление электрохимического поведения кадмий-содержащих сплавов эвтектического состава в условиях стабильности второго компонента.

Анодные поляризационные кривые сплавов CdSn, CdIn и CdBi эвтектического состава характеризуются значениями тафельных коэффициентов b_a растворения кадмия из сплавов 58, 59 и 90 мВ соответственно, что не противоречит механизму растворения чистого кадмия [9,10]. Скорость растворения Cd из сплавов с учетом его мольной доли оказалась в большинстве случаев ниже скорости растворения чистого металла i_{Cd} .

Хроноамперограммы сплавов CdIn, CdBi и CdSn имеют качественно сходный вид. На всех участках процесс растворения кадмия из сплавов протекает в условиях смешанного контроля и в зависимости от временного интервала, можно говорить о преимущественном вкладе одного из них. На основании соотношения (1) разделен вклад стационарной и нестационарной составляющих процес-

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ CdSn, CdIn И CdBi

са, табл.2. Электрохимическая стадия в большинстве случаев контролирует процесс растворения кадмия из сплава CdBi в чистом растворе и в присутствии добавок при $\tau=60-120$ с. В процесс растворения кадмия из сплава CdIn в начальный промежуток времени, а также в течение всего времени экспозиции сплава, преобладающий вклад вносит нестационарная жидкофазная диффузия.

Действие исследованных добавок на анодное растворение сплавов эвтектического состава различно. Как указывалось ранее, ГХА и ПП тормозят растворение кадмия из сплава CdSn при всех исследованных E . ГХА и ПП также тормозят растворение кадмия из сплавов CdBi и CdIn при $E=-0,7$ В. При увеличении E в большинстве случаев наблюдается инициирование растворения кадмия из сплавов кадмий-висмут и кадмий-индий, табл.2. Данное различие в действии добавок может обуславливаться многими причинами, в числе которых возможно разное их влияние на скорость выделения водорода на висмуте, индии и олове, а также их анодное растворение, состояние поверхности сплавов, ее энергетическая неоднородность, неодинаковая пористость и другие факторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданов В.В., Харченко В.А., Равдель А.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 1. С. 116-119.
2. Жданов В.В., Равдель А.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 1. С. 114-116.
3. Сухарев Н.П., Жданов В.В., Равдель А.А. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 4. С. 566-571.
4. Сухарев Н.П., Жданов В.В. // Электрохимия. 1988. Т. 24. №.10. С. 1382-1384.
5. Экилик В.В., Февралева В.А., Экилик Г.Н. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 1. С. 14-17.
6. Алтухов В.К., Седых А.С., Цветкова Т.Н., Белозерова Л.П. // Электрохимия. 1986. Т. 12. С. 483.
7. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. // Электрохимия. М.: «Мир». 1977. 472 с.
8. Решетников С.М. Ингибирование кислотной коррозии металлов. // Ижевск. Изд-во «Удмурдия». 1980. 128 с.
9. Heusler K.E., Gaiser L. // J.Electrochem.Soc. 1970. V. 117. P.762.
10. Hedrich H.D., Raub E. // Metalloberflache. 1975. Bd. 29. H. 4. S. 160.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРУТИЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ НЕСОБСТВЕННОГО СЕГНЕТОЭЛАСТИКА $Ba_2NaNb_5O_{15}$

© 2006 А.В. Бирюков, С.А. Гриднев, О.Н. Иванов

Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию 09.10.06

Исследовано спонтанное закручивание образца у-ориентации монокристалла ниобата бария-натрия $Ba_2NaNb_5O_{15}$ при фазовом переходе и в несоответствующей сегнетоэластической фазе. Обнаружены аномалии на температурной зависимости крутильной деформации при температурах 453, 533 и 573 К и аномальный гистерезис температурных зависимостей крутильной деформации, снятых при нагревании и охлаждении образца. Полученные результаты обсуждаются на основе анализа температурного поведения несоответствующих 1q и 2q-структур и сегнетоэластических двойников.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1-3], что соединение $Ba_2NaNb_5O_{15}$ в температурной области существования твердого состояния претерпевает несколько структурных фазовых переходов. Самым высокотемпературным из них является сегнетоэлектрический фазовый переход, сопровождающийся изменением точечной симметрии $4/mmm \leftrightarrow 4mm$ и, соответственно, возникновением спонтанной поляризации вдоль оси c [2]. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода (точка Кюри) зависит от отклонения химического состава (соотношения ионов Ba и Na) конкретного образца от стехиометрического; наиболее часто сообщаемые в литературе значения точки Кюри попадают в интервал 830-870 К. При температуре ~ 573 К кристалл $Ba_2NaNb_5O_{15}$ испытывает еще один структурный фазовый переход $4mm \rightarrow 2mm$, который является несоответствующим сегнетоэластическим фазовым переходом. Этот переход следует рассматривать как высокотемпературный сегнетоэластический фазовый переход, поскольку предполагается [4], что сегнетоэластическая фаза является устойчивой лишь в ограниченном интервале температур 125-573 К, и ниже ~ 125 К структура вновь перестраивается (низкотемпературный сегнетоэластический фазовый переход) с восстановлением точечной симметрии $4mm$. Сегнетоэластические свойства $Ba_2NaNb_5O_{15}$ описываются поведением спонтанной сдвиговой деформации X_{12} . Необходимо отметить, что сама сегнетоэластическая фаза является одновременно и несоответствующей, причем, как было надежно установлено в последнее

время [5-7], при фазовом переходе из нормальной в несоответствующую фазу образующаяся несоответствующая фаза в достаточно широкой температурной области может быть представлена в виде двух структурных состояний: 1q-состояния с одним вектором модуляции структуры и 2q-состояния с двумя взаимно перпендикулярными векторами модуляции. Орторомбическая 1q-структура является сегнетоэластической, тогда как спонтанная деформация тетрагональной 2q-структуры равна нулю. При термоциклировании или при длительном отжиге в пределах температур несоответствующей фазы происходят перестройки 1q- и 2q-структур, которые могут обуславливать такие эффекты, как аномальный термический гистерезис различных физических свойств, эффект памяти и др. [8].

Поскольку сегнетоэластически активной деформацией является деформация X_{12} , то очевидно, что исследование температурной эволюции X_{12} позволит получить дополнительную информацию об особенностях сегнетоэластического поведения $Ba_2NaNb_5O_{15}$ как при температуре сегнетоэластического фазового перехода, так и в области сосуществования и перестроек 1q- и 2q-структур в несоответствующей фазе. Некоторые результаты такого исследования и представлены в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл $Ba_2NaNb_5O_{15}$, выращенный по методу Чохральского, был использован для приготовления образцов в виде прямоугольных брусков размерами $2 \times 2 \times 18$ мм с длинной частью, ориентированной вдоль оси b тетрагональной структуры

ИССЛЕДОВАНИЕ КРУТИЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ НЕСОБСТВЕННОГО СЕГНЕТОЭЛАСТИКА $Ba_2NaNb_5O_{15}$

(у-ориентация образца). Эксперименты были проведены на установке, в основу которой положен метод обратного крутильного маятника [9]. В процессе экспериментов нижний конец образца был закреплен неподвижно в специальном цанговом зажиме, а верхний конец прикреплялся к металлическому стержню, подвешенному на струне. В такой системе возникновение в образце крутильной деформации X_y должно приводить к вращению соединенного с ним металлического стержня (для образца у-ориентации изменение сдвиговой деформации X_{23} и/или X_{12} определяет поведение деформации X_y). Угол φ поворота стержня измеряли с помощью специальных фотоэлектрических или емкостных датчиков. Это позволяло определить величину крутильной деформации по формуле

$$\tilde{\delta} = \varphi \left(\frac{4d}{3l} \right),$$

где d — поперечный размер образца и l — его длина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлена температурная зависимость крутильной деформации X_y , записанная на двухкоординатном самописце в интервале температур 400 - 590 К в режиме нагрева и последующего охлаждения образца. Видно, что зависимость $X_y(T)$ имеет сложный характер с наличием ряда резко выраженных аномалий, причем во всей исследованной области температур наблюдается несовпадение кривых $X_y(T)$, полученных в режиме нагрева и в режиме охлаждения. Спонтанное закручивание образца наиболее сильно выражено в сегнетоэластической фазе ниже 573 К, где спонтанно возникает деформация X_{12} . Строго говоря, в сегнетоэластиках в отсутствие внешних механических напряжений макроскопическая спонтанная деформация всего образца должна быть равна нулю вследствие ее компенсации образовавшимися доменами с деформацией разного знака. Однако, как правило, в эксперименте наблюдается макроскопическая спонтанная деформация образцов (спонтанное закручивание образцов для случая сдвиговой спонтанной деформации) в результате сегнетоэластического фазового перехода и в отсутствие внешних механических напряжений. Возможно, подобная неполная компенсация макроскопической спонтанной деформации связана с наличием в образце внутренних механических напряжений, созданных либо в процессе роста, либо после механической обработки.

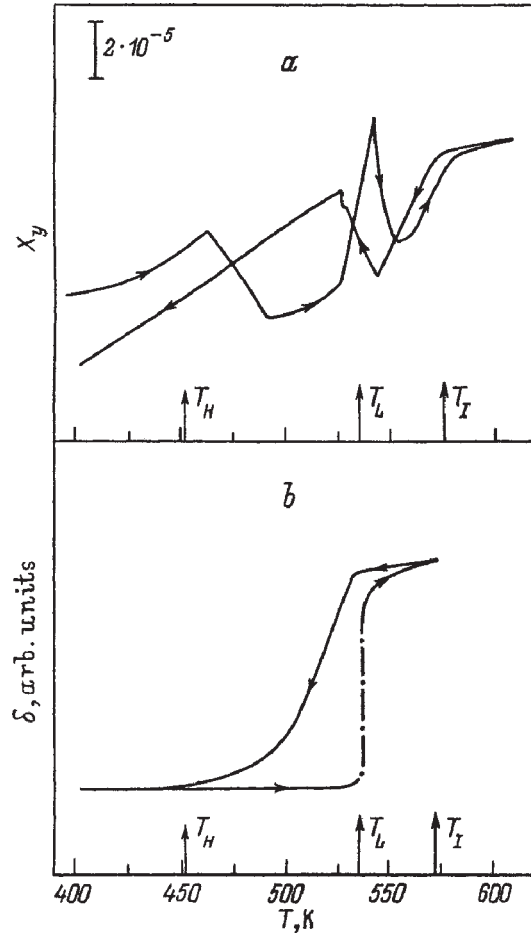


Рис. 1. Температурные зависимости крутильной деформации (а) и параметра несоразмерности [6] (б) образца $Ba_2NaNb_5O_{15}$ у-ориентации. Стрелками показано направление изменения температуры.

Подтверждением связи аномалий на кривых $X_y(T)$ (рис. 1,а) с поведением спонтанной деформации X_{12} служит тот факт, что такие аномалии отсутствуют при исследовании образца z-ориентации (для образца такой ориентации крутильная деформация не зависит от сдвиговой деформации X_{12}).

Сравним температурную зависимость X_y с температурной эволюцией параметра несоразмерности δ , представленной на рис. 1б. Зависимость $\delta(T)$ была получена в работе [6] с использованием рентгеновского метода. На ней можно выделить несколько характерных температур: температуру перехода из нормальной в несоразмерную фазу $T_1 = 573$ К, при этой температуре $d = 12\%$; lock-in-температуру $T_L = 533$ К; в интервале температур $T_L < T < T_1$ устойчивой является 2q-структура, а при T_L происходит переход между 1q- и 2q-структурами; температуру $T_F = 503$ К, ниже которой присутствует только 1q-структура; температуру перехода в квазисоразмерное состояние

$T_H = 453$ К, в котором $\delta = 1.2\%$ и не меняется при дальнейшем охлаждении.

Термический гистерезис зависимости $\delta(T)$ связывается авторами [6] с затрудненным зарождением 1 q-структуры внутри 2q-структуры при охлаждении образца.

Из сопоставления рис. 1а и б нетрудно увидеть, что на кривой $X_y(T)$, полученной при нагревании образца, имеются аномалии вблизи температур T_H (пик зависимости $X_y(T)$), T_L (пик) и T_I (излом), а на аналогичной зависимости, снятой в режиме охлаждения, — аномалии вблизи температур T_L (пик) и T_I (излом). Аномалии $X_y(T)$ при T_L и являются наиболее ярко выраженными. Согласно [8], вблизи этой температуры резко изменяется плотность стенок сегнетоэластических доменов, расположенных вдоль плоскостей (100) и (-110) в тетрагональной установке.

Термический гистерезис зависимости $\Delta(T)$ занимает меньший температурный интервал, чем термический гистерезис кривых $X_y(T)$. Наличие гистерезиса зависимости $X_y(T)$ ниже $T_H = 453$ К, вероятно, связано с сегнетоэластическими доменами. Известно [10], что при длительном нахождении образца в сегнетоэластической фазе доменные границы закрепляются точечными дефектами, перемещающимися из объема доменов к их границам. Нагрев выше температуры сегнетоэластического фазового перехода приводит к исчезновению доменных границ и к равномерному распределению точечных дефектов по объему образца. При последующем охлаждении из параэластической фазы структура будет более лабильной, так как необходимо некоторое время для закрепления доменных границ точечными дефектами. В нашем случае образец до измерений длительное время находился при комнатной температуре (сегнетоэластическая фаза) и при нагреве в образце существовала “закрепленная” доменная структура. В режиме последующего охлаждения в образце реализовывалась “свободная” доменная структура. Именно различие в степени закрепления доменных границ и может объяснить наличие аномального термического гистерезиса зависимости $X_y(T)$ в широкой температурной области, превышающей температурную область существования гистерезиса $\delta(T)$. Понятно, что в области $T_H < T < T_I$ гистерезис зависимости $X_y(T)$ может быть обусловлен как изменением в системе взаимодействующих с дефектами доменных границ, так и с перестройками 1q- и 2q-структур, ответственными за гистерезис $\delta(T)$.

Воздействовать на сегнетоэластическую доменную структуру можно приложенным к сегнетоэластику механическим напряжением, сопряженным со спонтанной деформацией. Результаты исследования влияния крутильного механического напряжения σ_y на температурную эволюцию спонтанного закручивания образца $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ представлены на рис.2. Видно, что при увеличении механического напряжения от 0 до $3 \cdot 10^6$ Па существенно возрастает полная крутильная деформация, что свидетельствует об увеличении степени монодоменизации образца в поле внешних механических напряжений и, следовательно, ведет к увеличению макроскопической спонтанной деформации. Кроме того, что приложенное механическое

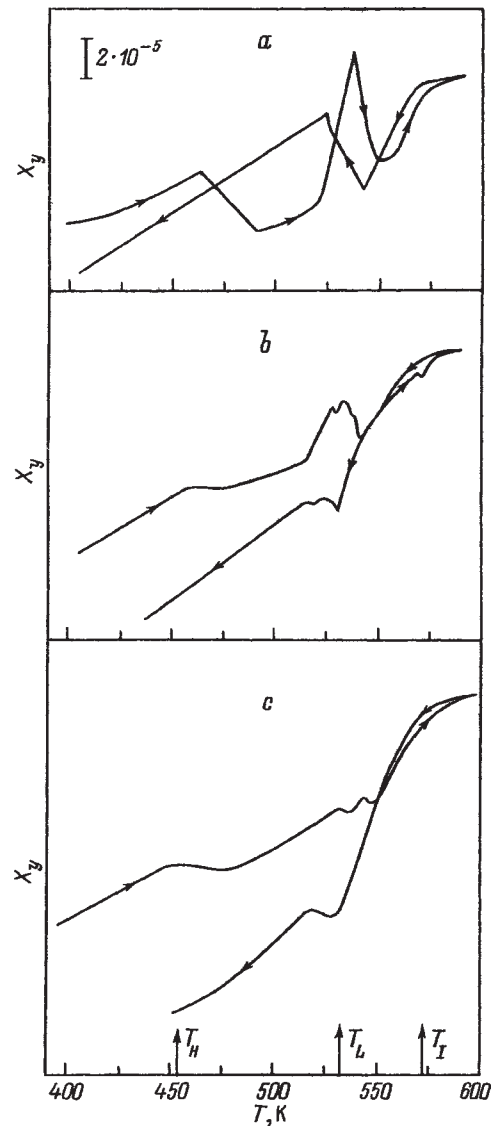


Рис. 2. Температурные зависимости X_y при разной величине приложенного к образцу крутильного механического напряжения: 0 (а), $1.5 \cdot 10^6$ (б) и $3 \cdot 10^6$ Па (с).

ИССЛЕДОВАНИЕ КРУТИЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ НЕСОБСТВЕННОГО СЕГНЕТОЭЛАСТИКА $Ba_2NaNb_5O_{15}$

кое напряжение существенно изменяет вид аномалий на кривых $X_y(T)$, оно еще и увеличивает гистерезис самих кривых. Пики при температурах T_H и T_L (кривые нагревания) и T_L (кривые охлаждения) существенно уменьшаются по величине и становятся более размытыми на температурной шкале. Вид зависимости $X_y(T)$ при T_1 не претерпевает существенных изменений под действием приложенного механического напряжения. Предполагая, что увеличение механического напряжения приводит к уменьшению содержания в сегнетоэластике доменных границ, можно заключить, что аномальное поведение спонтанного закручивания при температурах T_H и T_L связано с состоянием сегнетоэластических доменов в $Ba_2NaNb_5O_{15}$.

Можно было бы ожидать, что уменьшение содержания доменных границ в образце должно вести к уменьшению термического гистерезиса зависимости $X_y(T)$. Однако в эксперименте наблюдалась прямо противоположная тенденция. Одним из возможных объяснений такого противоречия является предположение, что внешнее механическое напряжение по-разному влияет на “закрепленную” (процесс нагревания) и “свободную” (процесс охлаждения) доменную структуру. Разумно допустить, что действие механического напряжения при охлаждении приводит к большей степени монодоменизации образца, тогда как “закрепленная” доменная структура менее эффективно перестраивается под механическим напряжением.

Очевидно, что необходимы дальнейшие эксперименты для изучения влияния механического напряжения на термический гистерезис спонтанного закручивания кристалла $Ba_2NaNb_5O_{15}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для молодых ученых № МК-7182.2006.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боднарь И.Т., Яруничев В.П. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 614.
2. Toledano J.C., Pateau L. // J. Appl. Phys. 1974. Т. 45. № 4. С. 1611.
3. Mori S., Yamamoto N., Koyama Y., Uesu Y. // Ferroelectrics. 1997. № 190. С. 13.
4. Schneck J., Paquet D. // Ferroelectrics. 1978. № 21. № 577.
5. Mori S., Yamamoto N., Koyama Y., Uesu Y. // Ferroelectrics. 1995. № 169. С. 105.
6. Kiat J.M., Galvarin G., Schneck J. // Ferroelectrics. 1990. № 105. С. 219.
7. Pan X., Unruh H.-G., Feng D. // Ferroelectrics. 1990. № 105. С. 225.
8. Saint-Gregoire P. // Ferroelectrics. 1996. № 175. С. 25.
9. Гриднев С. А., Кудряш В.И., Шувалов Л.А. / Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. № 43. С. 1718.
10. Gridnev S.A., Kudrjash V.I., Prasolov B.N., Dybov V.T., Fedosyuk R.M. // Ferroelectrics. 1990. № 111. Part B. С. 233.

УДК 541.138.2

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ OH^- НА ЗОЛОТЕ И СПЛАВАХ Ag-Au, Cu-Au

© 2006 А.В. Введенский, Н.Б. Морозова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 31.10.06

Методами хроноамперометрии и вольтамперометрии с привлечением альтернативно-кинетического моделирования установлен маршрут и кинетика процесса электроокисления (ЭО) гидроксил-иона на золоте в щелочной среде при потенциалах $0,00 \div 0,35$ В, предшествующих образованию фазовых оксидов золота. На начальном этапе процесс лимитируется стадией частичного переноса заряда с образованием анион-радикала гидроксила, затем – адсорбцией OH^- , степень частичного переноса заряда δ не превышает 14-15%. Нестационарность анодного тока обусловлена изменениями во времени степеней заполнения поверхности золота как OH^- , так и $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\delta)-}$.

Введение атомов Ag и Cu в кристаллическую решетку Au в количестве до 50 ат.% не меняет кинетической схемы процесса ЭО гидроксил-иона, однако скорость фарадеевской стадии почти в 30 раз ниже, чем на золоте. Степень частичного переноса заряда δ возрастает от 14-15% (Au) до 16-18% (Ag80Au) и 22-23% (Ag60Au и Ag50Au). Существенное снижение константы скорости десорбции гидроксил-иона при переходе от Au к Ag,Au-сплавам приводит к росту константы адсорбционного равновесия между OH^- и H_2O . В растворах с $c_{\text{OH}^-} > 0,4$ М на вольтамперограммах Ag,Au-сплавов при $E \geq 0,25$ В возникает предельный анодный ток адсорбционной природы.

Скорость реакции ЭО OH^- на Cu,Au-сплавах всех составов, а также после их предварительного селективного анодного растворения с целью обогащения поверхности золотом, практически не зависит от потенциала и концентрации гидроксил-ионов.

ВВЕДЕНИЕ

Золото, как и его некоторые сплавы, служит эффективным катализатором анодной деструкции различных органических соединений в водных щелочных средах. Интерес к электрокаталитическому окислению (ЭО) спиртов [1-5], альдегидов [1,6-11], сахаров [12-15], аминокислот [16-19] и других веществ на Au не в последнюю очередь связан с тем, что скорость целевой реакции и ее выход зачастую гораздо выше, чем на Pt в схожих условиях [6,20], а на поверхности электрода не накапливаются каталитические яды, прежде всего $\dot{\text{C}}\text{O}$, доокисляемые адсорбированным кислородом [21-23].

Общепризнанно, что OH^- -ион непосредственно участвует в брутто-реакции анодного окисления органического соединения на Au, но в какой форме, и на какой стадии, остается неясным. Если торможение процесса ЭО при достаточно высоких потенциалах обычно связывают с формированием фазовых оксидов золота, то для интервала потенциалов интенсивной деструкции органических веществ обсуждаются разные варианты кинетических схем реакций: с участием адсорбирован-

ных OH^- -ионов [7,10,14,24-26], ион-радикала* $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\delta)-}$ [14,28-31] или гидроксил-радикала $\dot{\text{O}}\text{H}$ [12,13,15,32-34]; заслуживает внимания и возможность анодного образования каталитически активного субоксида Au(I) [35-37]. Экспериментально показано, что гидроксил-анион специфически адсорбируется на Au [38,39], а также Ag [40,41] и Cu [42-44], причем на золоте его поверхностная активность даже выше, чем у хлорид-иона [45].

Гораздо менее изучен вопрос о степени частичного переноса заряда при адсорбции OH^- -ионов, прежде всего, из-за отсутствия прямых методов определения этого параметра [46]. По данным [47-49], адсорбция гидроксил-иона на золоте сопровождается весьма незначительным переносом заряда, при этом значения δ для Au (100) выше, чем Au (111) [30]. Считается, что в системе Ag| OH^- (H_2O) величина δ близка к нулю [50,51], однако, по мнению [41] $\delta \approx 1$; соответствующие сведения для меди не обнаружены.

* Здесь δ – степень частичного переноса заряда, представляющая разность между зарядом иона на поверхности электрода и в растворе [27].

В рамках феноменологической электродной кинетики анодный процесс в системе Au|ОН⁻ (Н₂О), протекающий при потенциалах, предшествующих образованию фазовых оксидов золота, вполне можно трактовать как электроокисление ОН⁻-иона. Сколь-либо детальный кинетический анализ этой реакции ранее не проводился. Практически не изучена роль химической неоднородности и вакансионной дефектности поверхности Au, хотя для теории и практики электрокатализа оба фактора весьма значимы [52,53].

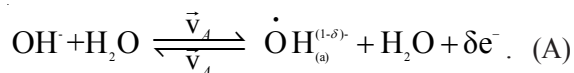
В работе предпринята попытка решения этих задач методами хроноамперометрии и вольтамперометрии в сочетании с альтернативно-кинетическим моделированием *i*_t- и *i*_E-зависимостей для различных вариантов протекания анодного процесса и сопоставлением экспериментально найденных критерияльных параметров с рассчитанными. Химическая неоднородность поверхности Au создавалась путем сплавообразования с Ag или Cu, а структурно-вакансионная разупорядоченность – за счет селективного анодного растворения Cu, Au- или Ag, Au-сплавов на основе золота, после чего их поверхностный слой представляет практически чистое золото с большим количеством вакантных узлов решетки [54].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Примем в качестве допущения, что адсорбция и электроокисление ОН⁻ осуществляется по одному доминирующему маршруту и протекает на энергетически однородной неокисленной поверхности без заметного латерального взаимодействия частиц. Адсорбция ОН⁻ происходит путем вытеснения молекулы Н₂О с занятого ею адсорбционного центра (а) и сопровождается частичным переносом заряда с аниона на металл, а потому, вообще говоря, в рамках формально-кинетического рассмотрения может трактоваться и как одно-, и как двухстадийный процесс.

Объемно-диффузионные ограничения по всем частицам предполагались отсутствующими, а потому нестационарность процесса связывали только с изменением во времени степени заполнения поверхности Θ реагентом и интермедиатами. Полагали, что общая поверхностная концентрация Γ адсорбционных центров неизменна во время опыта.

Предположим, в качестве I варианта протекающего процесса, что стадии адсорбции ОН⁻ и частичного перехода заряда совмещены:



Так как $\frac{d\Gamma_{\text{ОН}}}{dt} = \bar{k}_A c_{\text{ОН}^-} \cdot \Gamma_a - \bar{k}_A c_{\text{Н}_2\text{О}} \cdot \Gamma_{\text{ОН}}$,

то после перехода к степеням заполнения и интегрирования:

$$\Theta_{\text{ОН}}(t) = \Theta_{\text{ОН}}^{\infty} + \left(\Theta_{\text{ОН}}^0 - \Theta_{\text{ОН}}^{\infty} \right) \exp(-b_A t) \quad (1)$$

Здесь $\Theta_{\text{ОН}}^0$ и $\Theta_{\text{ОН}}^{\infty}$ - начальная и стационарная степени заполнения поверхности ион-радикалом, $\bar{k}_A = \tilde{k}_A \exp(\beta \delta FE / RT)$ $\bar{k}_A = \tilde{k}_A \exp(-(1-\beta)\delta FE / RT)$ - константы скорости, β - коэффициент переноса заряда в стадии разряда/ионизации, а

$$b_A = \bar{k}_A c_{\text{ОН}^-} + \bar{k}_A c_{\text{Н}_2\text{О}} \quad (2)$$

Выражение для $i(t) = F\Gamma d\Theta_{\text{ОН}}(t)/dt$ с учетом (1) удобно представить в виде:

$$\frac{i(t) - i_{\infty}}{i_0 - i_{\infty}} = \exp(-b_A t) \quad (3)$$

где

$$i_0 = F\Gamma \left[\bar{k}_A c_{\text{ОН}^-} - \Theta_{\text{ОН}}^0 (\bar{k}_A c_{\text{ОН}^-} + \bar{k}_A c_{\text{Н}_2\text{О}}) \right] \quad (4)$$

$$i_{\infty} = F\Gamma \left[\bar{k}_A c_{\text{ОН}^-} - \Theta_{\text{ОН}}^{\infty} (\bar{k}_A c_{\text{ОН}^-} + \bar{k}_A c_{\text{Н}_2\text{О}}) \right] \quad (5)$$

По достижении стационарного состояния, которое для одностадийного процесса (А) совпадает с равновесным

$$\Theta_{\text{ОН}}^{\infty} = \frac{K_A c_{\text{ОН}^-} / c_{\text{Н}_2\text{О}}}{1 + K_A c_{\text{ОН}^-} / c_{\text{Н}_2\text{О}}} \quad (6)$$

где $K_A = \bar{k}_A / \bar{k}_A$ - константа адсорбционно-равновесия. Из (5) и (6) следует, что $i_{\infty} = 0$, а с учетом физически реальных условий $\Theta_{\text{ОН}}^0 \ll 1$ и $K_A \gg 1$

$$i_0 \approx F\Gamma \bar{k}_A c_{\text{ОН}^-} \exp(\beta \delta FE / RT) \quad (7)$$

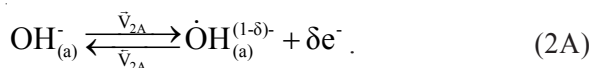
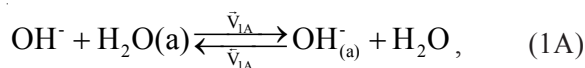
Отсюда:

$$\left. \frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_{\text{ОН}^-}} \right|_E = 1 \text{ и } \left. \frac{\partial E}{\partial \lg i_0} \right|_{c_{\text{ОН}^-}} = 2,3RT/\beta \delta F$$

Обращает внимание, что только при полном переносе заряда тафелев наклон зависимости E-*lg i*₀ составляет 0,118 В при 298 К и β = 0,5, тогда как при малом значении δ он может существенно возрасти.

Линеаризуя хроноамперограмму в полулогарифмических координатах (3), можно определить параметр b_A , а затем, используя (2), найти \bar{k}_A из зависимости b_A от c_{OH^-} . Ясно, что $db_A/dc_{OH^-} > 0$, однако влияние потенциала на величину b_A более сложное. Когда $\delta \neq 0$, значение $db_A/dE > 0$, но при изменении b_A с потенциалом не должно наблюдаться.

Рассмотрим теперь случай, когда стадии адсорбции OH^- -иона и его ионизации разделены:



Физически это означает, что трансформация первичного адсорбционного комплекса в достаточно стабильный анион-радикал гидроксила осуществляется с конечной скоростью.

Нестационарные кинетические изотермы адсорбции OH^- и $\dot{O}H^{(1-\delta)-}$ находятся из решения системы уравнений материального баланса:

$$\Gamma \frac{d\Theta_{H_2O}(t)}{dt} = -v_{1A} = -(\bar{v}_{1A} - \bar{v}_{1A}^-),$$

$$\Gamma \frac{d\Theta_{OH^-}(t)}{dt} = v_{1A} - v_{2A} = (\bar{v}_{1A} - \bar{v}_{1A}^-) - (\bar{v}_{2A} - \bar{v}_{2A}^-),$$

$$\Gamma \frac{d\Theta_{\dot{O}H}(t)}{dt} = v_{2A} = (\bar{v}_{2A} - \bar{v}_{2A}^-), \quad (8)$$

согласующейся с условием:

$$\Theta_{H_2O}(t) + \Theta_{OH^-}(t) + \Theta_{\dot{O}H}(t) = 1.$$

Процедура получения выражений для $\Theta_{OH^-}(t)$ и $\Theta_{\dot{O}H}(t)$, а также $i(t)$ существенно упрощается, если принять, что скорости отдельных стадий изначально могут заметно различаться.

Пусть, к примеру, лимитирующей является стадия (1A), а потому $\bar{v}_{1A} \gg \bar{v}_{2A}$, а \bar{v}_{2A} (как и \bar{v}_{2A}^-) $\gg \bar{v}_{1A}$. При этих условиях заполнение поверхности определяется выражениями:

$$\Theta_{OH^-}(t) = \Theta_{OH^-}^\infty + (\Theta_{OH^-}^0 - \Theta_{OH^-}^\infty) \exp(-b_{1A}t), \quad (9)$$

$$\Theta_{\dot{O}H}(t) = \Theta_{\dot{O}H}^\infty + (\Theta_{\dot{O}H}^0 - \Theta_{\dot{O}H}^\infty) \exp(-b_{1A}t), \quad (10)$$

$$\text{где } \Theta_{OH^-}^\infty \approx \frac{\bar{k}_{2A}}{\bar{k}_{2A} + \bar{k}_{2A}^-} \quad (11a); \quad \Theta_{\dot{O}H}^\infty \approx \frac{\bar{k}_{2A}}{\bar{k}_{2A} + \bar{k}_{2A}^-} \quad (11b),$$

$$b_{1A} = \bar{k}_{1A} c_{OH^-} + \bar{k}_{2A} + \bar{k}_{2A}^-. \quad (12)$$

Начальное заполнение по OH^- находится из условия исходного, до начала поляризации, равновесия стадии (1A) и характеризуется константой равновесия $K_{1A} = \bar{k}_{1A}/\bar{k}_{1A}^-$, тогда как значение $\Theta_{OH^-}^0$, скорее всего, близко к нулю. Кривая спада тока по-прежнему может быть спрямлена в координатах (3), но с наклоном b_{1A} , а выражение для начального тока имеет вид:

$$i_0 = GF \frac{\bar{k}_{1A} c_{OH^-}}{1 + K_{1A} (c_{OH^-}/c_{H_2O})} = GF \begin{cases} \bar{k}_{1A} c_{H_2O} & K_{1A} (c_{OH^-}/c_{H_2O}) \gg 1 \\ \bar{k}_{1A} c_{OH^-} & K_{1A} (c_{OH^-}/c_{H_2O}) \ll 1 \end{cases} \quad (13)$$

Отметим, что константы скоростей \bar{k}_{1A} и \bar{k}_{1A}^- не зависят от E , тогда как \bar{k}_{2A} и \bar{k}_{2A}^- меняются с потенциалом подобно \bar{k}_{1A} и \bar{k}_{1A}^- .

Если $\bar{v}_{2A} \gg \bar{v}_{1A}$ и $\bar{v}_{1A} (\bar{v}_{1A}^-) \gg \bar{v}_{2A}$, т.е. замедлена стадия (2A), формулы (3), (9) и (10) сохраняют свой вид, но лишь при использовании

$$b_{2A} = \bar{k}_{1A} c_{OH^-} + \bar{k}_{1A} c_{H_2O} + \bar{k}_{2A}^-. \quad (14)$$

В то же время выражения для начальных и стационарных заполнений поверхности по OH^- и $\dot{O}H^{(1-\delta)-}$ существенно изменятся, в итоге

$$i_0 = GF \frac{K_{1A} \bar{k}_{2A} \left(\frac{c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \right)}{1 + K_{1A} \left(\frac{c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \right)} = GF \begin{cases} \bar{k}_{2A} \exp(\beta \delta FE / RT) & K_{1A} \left(\frac{c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \right) \gg 1 \\ K_{1A} \bar{k}_{2A} \left(\frac{c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \right) \exp(\beta \delta FE / RT) & K_{1A} \left(\frac{c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \right) \ll 1 \end{cases} \quad (15)$$

Из (13) и (15) следует, что вне связи с природой лимитирующей стадии кажущийся порядок i_0 по ОН⁻-ионам способен меняться от 0 до 1 в зависимости от величины $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O}$. Однако влияние потенциала на начальный ток реакции будет наблюдаться лишь в случае контроля процесса стадией (2A), при этом $\partial E / \partial \lg i_0 \Big|_{c_{OH^-}} = 0,118/\delta$ В.

По достижению стационарного адсорбционного состояния все производные в левой части системы уравнений (8) равны нулю, а потому $i_\infty = -nF v_{1A}^\infty = nF v_{2A}^\infty = 0$, причем вне зависимости от природы лимитирующей стадии и степени ее кинетической обратимости.

Критериальные параметры, найденные с использованием i , b и i_0 при разных допущениях о величине δ , сведены в табл. 1. Из них следует, что использование db/dE и db/dc_{OH^-} в качестве критериальных параметров мало эффективно, т.к. они слабо зависят от маршрута процесса адсорбции и природы лимитирующей стадии. Тем не менее, наличие или отсутствие влияния потенциала на наклон линеаризованных хроноамперограмм позволяет, хотя и на качественном уровне, выявить воз-

можный интервал значений δ . С ростом концентрации ОН⁻-ионов величина b должна возрастать.

Для уточнения кинетической ситуации более информативны параметры, найденные с привлечением i_0 . Отметим, что значение тафелевого наклона сильно зависит от величины δ , но на концентрационной зависимости i_0 этот параметр не сказывается.

Если $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O} \gg 1$, то следует ожидать заметного различия в значениях $\partial \lg i_0 / \partial \lg c_{OH^-} \Big|_E$ для разных вариантов протекания процесса адсорбции. Напротив, когда $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O} \ll 1$, кажущиеся порядки процесса по ОН⁻ будут совпадать. Теперь для ответа на вопрос, в одну или две стадии осуществляется адсорбция ОН⁻, следует привлечь сами уравнения вольтамперограмм соответствующих процессов, например (7) – при адсорбции с одновременным переносом заряда, либо (13), (15) – если эти стадии разделены. В первом случае зависимость i_0^{-1} от $c_{OH^-}^{-1}$, построенная при $E = \text{const}$, должна исходить из начала координат, тогда как во втором соответствующий график остается линейным, но не

Таблица 1

Критериальные параметры лимитирующих стадий процесса адсорбции ОН⁻ с одновременным (I) и последующим* (II) частичным переносом заряда

Параметр	Вариант I		Вариант II			
	Стадия (A)		Стадия (1A)		Стадия (2A)	
	$\delta \rightarrow 0$	$\delta \rightarrow 1$	$\delta \rightarrow 0$	$\delta \rightarrow 1$	$\delta \rightarrow 0$	$\delta \rightarrow 1$
$di(t)/dt$	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0
$\frac{\partial E}{\partial \lg i_0} \Big _{c_{OH^-}}$, В	$\gg 0,118$	0,118	∞	∞	$\gg 0,118$	0,118
$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c} \Big _{OH^-, E}$	1	1	0 1	0 1	0 1	0 1
$\frac{db}{dE} \Big _{c_{OH^-}}$	0	>0	0	>0	0	>0
$\frac{db}{dc} \Big _{OH^-, E}$	>0	>0	>0	>0	>0	>0

*) Данные в числителе для $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O} \gg 1$; в знаменателе - для $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O} \ll 1$

экстраполируется в начало координат при $c_{OH^-}^{-1} \rightarrow 0$. Важно, что этот вывод не зависит от предположения о природе лимитирующей стадии.

Коснемся вопроса о возможности использования в анализе концепции Ленгмюра идеального адсорбционного слоя. Из рассмотрения формул (7), (13) и (15), определяющих i_0 , следует, что все они могут быть представлены в достаточно простой функциональной форме:

$$i_0 = \varphi'(\bar{k}; \bar{k}) \cdot \varphi''(c_{OH^-}) \cdot \varphi'''(E). \quad (16)$$

Здесь обозначения \bar{k} и \bar{k} отвечают комплексу констант скоростей при прямом и обратном течении разных стадий, а φ' , φ'' и φ''' - некие функции. Если поверхность энергетически неоднородна, как это обычно и бывает, то формула (16) относится к току $i_0^{(s)}$ на элементарном участке поверхности (s) с постоянной, в пределах этого участка, свободной энергией адсорбции, соответственно адсорбционный процесс характеризуется комплексом констант $\bar{k}^{(s)}$ и $\bar{k}^{(s)}$. В рамках модели Темкина [55]:

$$i_0 = \int_0^1 i_0^{(s)} ds = \Phi(\bar{k}^{(0)}; \bar{k}^{(0)}; \bar{k}^{(1)}; \bar{k}^{(1)}) \times \varphi''(c_{OH^-}) \cdot \varphi'''(E), \quad (17)$$

где $\bar{k}^{(0)}$, $\bar{k}^{(0)}$ и $\bar{k}^{(1)}$, $\bar{k}^{(1)}$ - константы скоростей на участках с максимальной и минимальной энергией связи. Из сопоставления (16) и (17) следует, что критериальные параметры, обычным образом полученные из выражений для i_0 , будут идентичны. Следовательно суждения о маршруте процесса и природе лимитирующей стадии, сделанные на основе таких критериальных параметров, по крайней мере в рассматриваемом нами случае, не зависят от используемой модели адсорбционного слоя*. Сохраняется неизменной и форма представления i, t -кривых (уравнение (3)), если на промежуточном этапе получения нестационарных кинетических изотерм адсорбции использовать, как и в [57], допущение: $\bar{k} \approx \bar{k}^{(0)}$; $\bar{k} \approx \bar{k}^{(0)}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения выполнены при 298 К с помощью потенциостата П-5848 и потенциометра КСП-4 в стеклянной ячейке с разделенными шлифами отделениями для исследуемого, вспомогательного (Pt) и хлоридсеребряного электрода сравнения. Растворы КОН (х.ч.) готовили

* Подобная ситуация ранее обсуждалась в [56].

на бидистиллированной воде и деаэрировали пропускаям особо чистого аргона. Стационарные электроды изготавливали из золота и его бинарных сплавов с медью и серебром и армировали в оправы из эпоксидной смолы; чистота металлов не ниже 99,99 ат.%. Металлургические сплавы, полученные в вакуумированных кварцевых ампулах при 1423 К, гомогенизировали 72 часа при температурах несколько ниже солидуса и закаливали в воду. Согласно диаграммам состояния систем Cu-Au и Ag-Au, температуре отжига и режиму закалки, сплавы представляли поликристаллические твердые растворы, что подтверждено металлографически. По данным рентгено-флуоресцентного анализа объемный химический состав сплавов соответствовал заданному.

Подготовка поверхности электродов включала механическую зачистку, полировку на вате с водной суспензией MgO и промывку бидистиллятом с последующей катодной активацией в рабочем растворе при $E_{акт}^k = -0,80$ В в течение трех минут.

Ряд опытов выполнен на предварительно анодно модифицированных (в отдельной ячейке с деаэрированным раствором H_2SO_4) при $E_{акт}^a = 0,40 \div 0,70$ В Cu, Au-сплавах, содержащих 50 и 60 ат.% Au. Из-за селективного растворения меди поверхность сплава представляла практически чистое, но структурно-разупорядоченное золото, обозначаемое далее как Au*. Поскольку $E_{акт}^a$ выбирали ниже критического потенциала развития поверхности сплавов [58,59], она оставалась морфологически стабильной. Варьирование $E_{акт}^a$ позволяет менять атомную долю X_{Au}^S , неравновесных вакансий в поверхностном слое сплава, представляющем диффузионную зону [60,61]. Ранее установлено, что релаксационные процессы в вакансионной подсистеме изучаемых сплавов заторможены [62,63], а потому состояние Au* можно считать достаточно устойчивым, по крайней мере на период проведения измерений в щелочной среде.

Все токи отнесены к единице истинной поверхности электродов, факторы шероховатости которых находили по [64]; потенциалы приведены по н.в.э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Золото. Анодные токи на i, E -зависимостях золота (рис.1) не превышают 1 мкА/см² вплоть до $E \leq 0,00$ В. В области адсорбции кислородсодержащих частиц (0,00÷0,35 В) токи слегка возрастают, но их наиболее заметный рост отвечает началу образования оксидов золота при $E > 0,40$ В, что

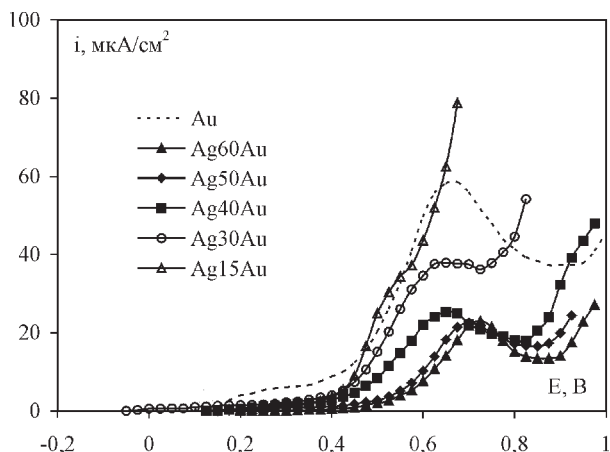


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные в 0,5M KOH при $dE/dt = 3,3$ мВ/с.

хорошо соответствует скачку контактного электро-сопротивления пары Au-Au в щелочном растворе [39]. Показательно, что введение атомов Cu и, особенно, Ag в кристаллическую решетку Au существенно снижает значение i , хотя по мере постепенного перехода к чистым электроотрицательным компонентам анодные токи начинают резко увеличиваться, предположительно из-за образования оксидов меди или серебра.

Анодные хроноамперограммы, полученные в интервале изменения $E = 0,00 \div 0,35$ В, характеризуются быстрым снижением тока с выходом на некий остаточный уровень i_{∞} , который рассматривали как фоновый. По мере роста E значения i_0 , отсчитанные к моменту $t = 0,25$ с, несколько увеличиваются. Интенсивное перемешивание раствора не влияет на величину тока в течение всего периода регистрации i, t -зависимости, а значит нестационарность процесса не связана с диффузионными ограничениями. На то же указывает и достаточно сильная зависимость токов от природы электрода, что не характерно для диффузионно лимитируемых процессов.

Хроноамперограммы, полученные на Au при разных E и c_{OH^-} , достаточно хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах (3) (рис. 2). Тем самым подтверждается, на наш взгляд, одно из исходных положений модели, согласно которому основной причиной нестационарности процесса ЭО ОН-иона является изменение во времени степени заполнения поверхности электрода реагентом или продуктом реакции. Тем не менее предсказываемая теорией экстраполяция зависимости $\ln[(i - i_{\infty})/(i_0 - i_{\infty})]$ от t в начало координат при $t \rightarrow 0$ наблюдается не во всех случаях, хотя

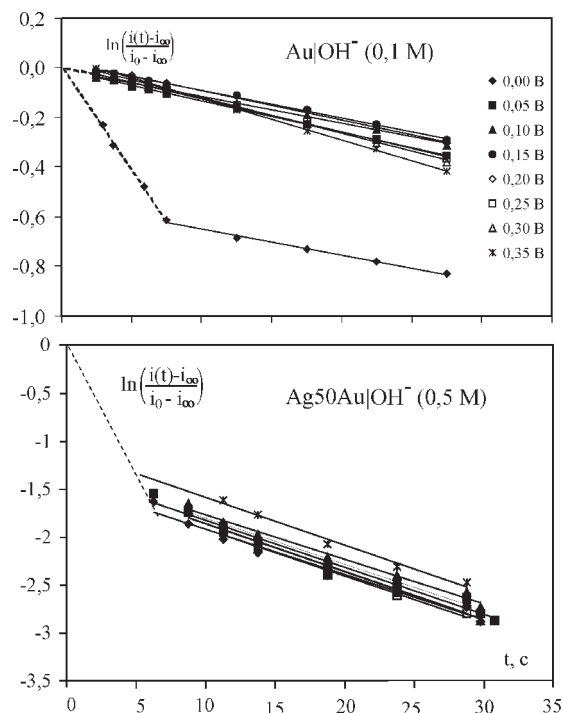


Рис. 2. Линеаризация i, t -кривых спада тока.

выполняется тем надежнее, чем выше E и c_{OH^-} . Причины подобного поведения обсуждаются далее.

Влияние потенциала на наклон b спрямленных хроноамперограмм (табл. 2) столь слабое и несистематичное, что позволяет считать $db/dE \approx 0$. Отсюда следует, что степень частичного переноса заряда при адсорбции ОН-ионов весьма мала, что вполне согласуется с заключением [47-49]. Параметр $db/dc_{OH^-} > 0$, как то и предсказывается теорией.

На анодных вольтамперограммах Au, построенных по начальным токам в координатах $E - \lg i_0$ (рис. 3), удается выделить достаточно протяженные линейные участки. Хотя их наклоны очень значительны, сколь-либо систематичной зависимости наклона от концентрации ОН-ионов не наблю-

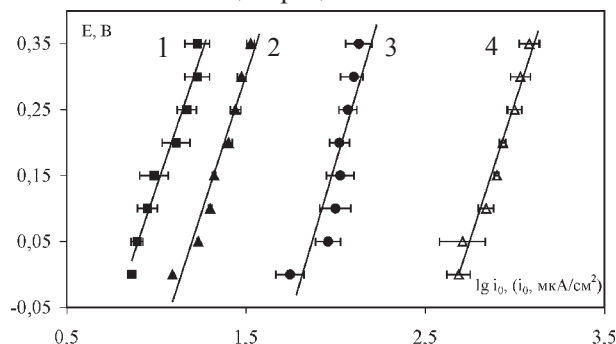


Рис. 3. Вольтамперограммы Au-электрода в растворах с $c_{OH^-} = 0,025$ (1), 0,05 (2), 0,1 (3) и 1,0 М (4), построенные по начальным токам.

Таблица 2

Наклон $b = \left| d \ln \left[\frac{(i - i_\infty)}{(i_0 - i_\infty)} \right] / dt \right|, c^{-1}$ линеаризованных кривых спада тока на Au-электроде

c_{OH^-}, M	E, В							
	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
0,1	0,0105	0,0120	0,0109	0,0110	0,0119	0,0133	0,0144	0,0166
0,5	0,0187	0,0180	0,0194	0,0178	0,0193	0,0165	0,0164	0,0173
1,0	0,0323	0,0378	0,0355	0,0354	0,0329	0,0326	0,0331	0,0344

дается, что приводит к среднему значению $dE/d \lg i_0 \Big|_{c_{OH^-}} = 0,812 \pm 0,044$ В. В то же время прослеживается четкая тенденция роста i_0 по мере увеличения c_{OH^-} . Это позволяет из наклонов $\lg i_0, \lg c_{OH^-}$ – зависимостей рассчитать кажущиеся порядки анодной реакции для нескольких потенциалов из области 0,00÷0,35 В; среднее значение $\partial \lg i_0 / \partial \lg c_{OH^-} \Big|_E = 0,84 \pm 0,04$.

Сопоставление теоретически полученных критерияльных параметров (табл. 1) с найденными экспериментально позволяет сделать ряд важных заключений. Так, из отличия порядков анодной реакции по OH^- -ионам от нуля следует, что произведение $K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O}$ должно быть заметно меньше единицы. Кроме того, можно не рассматривать в качестве лимитирующей стадию (1А), скорость которой вообще не должна зависеть от потенциала.

Степень частичного переноса заряда в реак-

* Аналогичные оценки, к примеру, приведены в [28] по данным о равновесных потенциалах, а в [65] - о тафелевом наклоне вольтамперограммы процесса ЭО железа, построенной по токам на момент $t \rightarrow 0$.

** Наличие второй, замедленной стадии процесса адсорбции OH^- -иона на Au выявлено ранее в [66] методом импедансометрии, но природа стадии не была установлена.

ции ЭО OH^- -иона точно не может быть установлена, ибо фарадеевский процесс осложнен перезарядкой емкости ДЭС в ходе адсорбционного вытеснения молекул воды с поверхности золота. Тем не менее грубая, сугубо формальная оценка значений δ возможна, если пренебречь зависимостью δ от потенциала и принять $\beta = 0,5$. В этом случае $\delta \approx (2,3RT/\beta F) \cdot (dE/d \lg i_0)^{-1} = 0,145$, т.е. степень переноса заряда OH^- -иона на Au при адсорбции, скорее всего, весьма невелика*.

Для устранения остающейся неопределенности в выборе варианта протекания процесса адсорбции OH^- -иона - в одну или две стадии, осуществлен регрессионный анализ зависимостей i_0 от c_{OH^-} , представленных в координатах:

$$\frac{1}{i_0} = m + \frac{n}{c_{OH^-}} \quad (19)$$

Как и ожидалось, соответствующие графики оказались линейными, однако они не экстраполируются в начало координат при $c_{OH^-}^{-1} \rightarrow 0$. Тот факт, что $m \neq 0$, однозначно указывает на реализацию именно двухстадийного варианта процесса хемосорбции** OH^- , при этом процесс лимитируется стадией (2А) с частичным, не более 14-15%, переносом заряда на металл. Данный вывод подтверждается и

Таблица 3

Коэффициенты линеаризации зависимости i_0^{-1} от $c_{OH^-}^{-1}$

E, В	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$m \cdot 10^6, \text{ дМ}^2/\text{мкА}$	8,3	7,2	6,2	5,3	4,6	4,1	3,5	3,0
$n \cdot 10^5, \text{ моль}/\text{дМ} \cdot \text{мкА}$	3,6	3,1	2,7	2,4	2,1	1,8	1,5	1,3
$(m/n) \cdot 10^2, \text{ дМ}^3/\text{моль}$	23,1	23,2	22,9	22,1	21,9	27,8	23,3	23,1

анализом численных значений коэффициентов m и n в уравнении (19) (табл. 3). Оба устойчиво снижаются с ростом E , хотя отношение m/n от потенциала практически не зависит. Подобное возможно лишь в единственном случае: начальный этап процесса адсорбции, характеризуемый током i_0 , действительно лимитируется стадией (2A), для которой

$$\frac{1}{i_0} = \frac{1}{FG\bar{k}_{2A}} + \frac{1}{FGK_{1A}\bar{k}_{2A}(c_{OH^-}/c_{H_2O})} \quad (20)$$

Из сравнения (19) и (20) следует, что $m^{-1} = FG\bar{k}_{2A}$, $n^{-1} = FG\bar{k}_{2A}K_{1A}/c_{H_2O}$, а отношение $m/n = K_{1A}/c_{H_2O}$, при этом:

$$\bar{k}_{2A} = \bar{k}_{2A} \exp(\delta\beta FE/RT).$$

Поскольку среднее значение $m/n = 0,234$ дм³/моль, то произведение $K_{1A}c_{OH^-}/c_{H_2O}$, как несложно убедиться, действительно заметно ниже единицы. Ранее это было установлено сугубо качественно, исходя лишь из отличия от нуля порядка реакции по ОН-ионам. Константа адсорбционного равновесия $K_{1A} = 13,0$, а потому изменение стандартной свободной энергии Гиббса в ходе адсорбции ОН-иона на Au с одновременным вытеснением молекулы H₂O невелико, составляя -6,34 кДж/моль. Поскольку это лишь разница между ΔG_{adc}^0 (ОН⁻/Au) и ΔG_{adc}^0 (H₂O/Au), собственно стандартные энергии Гиббса процессов адсорбции ОН⁻ и H₂O остаются неизвестными.

По наклону зависимости b от c_{OH^-} найдено значение константы скорости адсорбции $\bar{k}_{1A} = 0,44 \cdot 10^{-2}$ дм³/моль·с, что с учетом величины K_{1A} дает $\bar{k}_{1A} = 3,38 \cdot 10^{-4}$ дм³/моль·с.

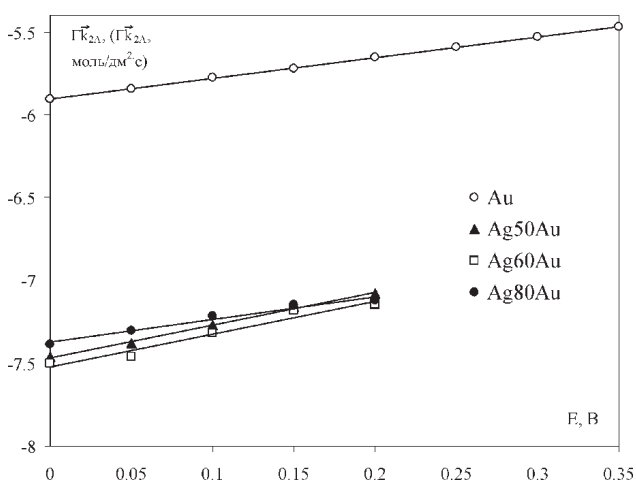


Рис. 4. Влияние потенциала на параметр $\Gamma\bar{k}_{2A}$.

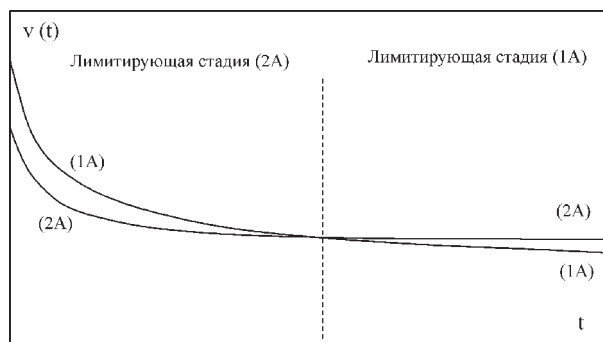


Рис. 5. Схема изменения во времени скоростей адсорбции и ионизации гидроксил-иона.

Зависимость $\lg \Gamma\bar{k}_{2A}$ от E , как и ожидалось, является линейной (рис. 4), что позволяет определить не только значение $\Gamma\bar{k}_{2A} = 1,25 \cdot 10^{-6}$ моль/дм²·с, но и еще раз оценить значение δ . Последнее оказалось равным 0,142, что практически совпадает с величиной, найденной из наклона вольтамперограммы $E-\lg i_0$.

Знание кинетической схемы процесса адсорбции позволяет понять, почему в ряде случаев на линеаризованных кривых спада тока (рис.2) возникают два линейных участка. Для этого следует принять во внимание, что в процессе адсорбции происходит снижение во времени результирующих скоростей обеих элементарных стадий:

$$v_{1A} = \Gamma \left[\bar{k}_{1A}c_{OH^-} \left(1 - \Theta_{OH^-} - \Theta_{OH} \right) - \bar{k}_{1A}c_{H_2O}\Theta_{OH^-} \right]$$

$$\text{и } v_{2A} = \Gamma \left[\bar{k}_{2A}\Theta_{OH^-} - \bar{k}_{2A}\Theta_{OH} \right].$$

Если при этом реализуется ситуация, схематично отраженная на рис. 5, то в какой-то момент возможна смена контролирующей стадии – от (2A) к (1A), чему благоприятствует рост E и снижение c_{OH^-} . По всей видимости, при потенциалах $\geq 0,05$ В подобная смена контроля завершается сразу после начала регистрации i, t -кривой. Как результат, на линеаризованных хроноамперограммах выявляется только второй линейный участок с наклоном b_{1A} , практически исходящий из начала координат. При $E = 0,0$ В скорость стадии (2A) изначально невысока, а потому переход к контролю со стороны стадии (1A) происходит позже. В итоге график $\ln[(i - i_\infty)/(i_0 - i_\infty)]-t$ состоит уже из двух линейных участков, причем наклон первого (b_{2A}) заметно выше. Поскольку:

$$b_{2A}/b_{1A} = (\bar{k}_{1A}c_{OH^-} + \bar{k}_{1A}c_{H_2O} + \bar{k}_{2A}) / (\bar{k}_{1A}c_{OH^-} + \bar{k}_{2A} + \bar{k}_{2A})$$

то наблюдаемое на опыте соотношение $b_{2A}/b_{1A} > 1$ выполняется при допущении: $k_{1A}c_{H_2O} > k_{2A}$, вполне согласующимся с выводом о замедленном протекании стадии (2A) в начальный период получения i, t -кривой.

Сплавы Ag-Au. При переходе от золота к его серебрясодержащими сплавам, процесс ЭО ОН⁻ остается существенно нестационарным в течение 30-40 секунд, причем токи в целом понижены. Можно полагать, что как и на Au, появление нестационарности тока на сплавах связано с изменением во времени степеней заполнения поверхности электродов ОН⁻ и $\text{OH}^{(1-\delta)-}$. На это указывает четкая линейаризация хроноамперограмм в координатах $\ln[(i - i_\infty)/(i_0 - i_\infty)] - t$ (рис.2), причем независимо от состава сплава, концентрации щелочного раствора и потенциала. Отметим, что выбранный для исследований интервал значений $E = 0,00 \div 0,35$ В расположен отрицательнее равновесных потенциалов образования фазовых оксидов не только золота, но и серебра*.

Наклон b линейаризованных хроноамперограмм практически не меняется с потенциалом, т.е. $db/dE = 0$. В соответствии с выводами теоретического анализа это означает, что степень частичного переноса заряда δ при адсорбции ОН⁻ иона не только на Au, но и на Ag, Au-сплавах весьма незначительна. С ростом c_{OH^-} значения b слабо, но закономерно возрастают (табл. 4), что вполне согласуется с одним из выводов моделирования, согласно которому $db/dc_{\text{OH}^-} > 0$. Важно, что усредненные по потенциалам значения b для Au-электрода существенно меньше, составляя 0,0126; 0,0179 и 0,0343 для $c_{\text{OH}^-} = 0,1; 0,5$ и 1,0 М соответственно. При этом основной рост параметра b , характеризующего скорость спада i, t -

* Равновесный потенциал реакции $2\text{Ag} + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$ ($E^0 = 0,345$ В) в 0,5 М КОН составляет 0,371 В, хотя фактически он еще более положителен из-за снижения термодинамической активности серебра в сплаве.

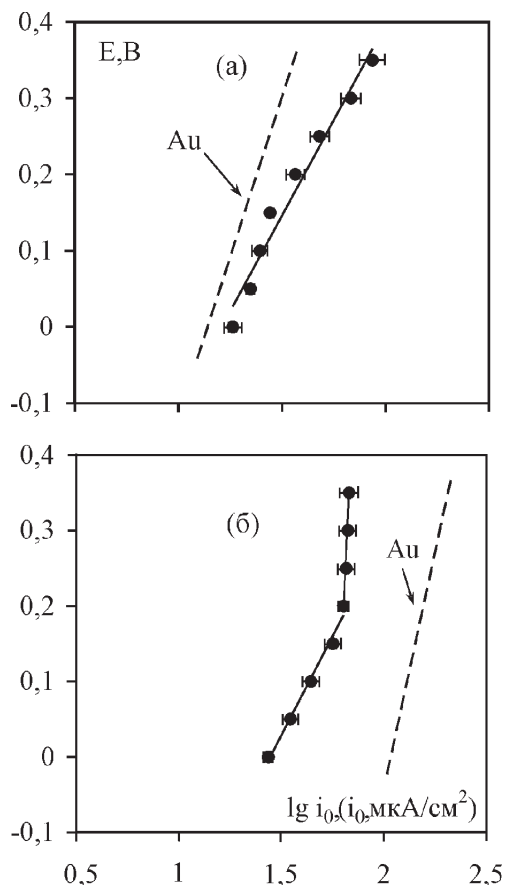


Рис. 6. Вольтамперограммы сплава Ag50Au, построенные по начальным токам при $c_{\text{OH}^-} = 0,05$ (а) и 0,5 М (б).

кривых, происходит при введении в золото уже 20 ат.% серебра. Дальнейшее снижение X_{Au} приводит к существенно меньшему увеличению b , и то лишь в области относительно разбавленных растворов, когда $c_{\text{OH}^-} \leq 0,2$ М.

Вольтамперограммы Ag, Au-сплавов с $X_{\text{Au}} = 50, 60$ и 80 ат.%, полученные в растворах с одной и той же концентрацией ОН⁻, вполне схожи; типичные представлены на рис. 6. При этом если в разбавленных растворах начальные токи ЭО ОН⁻ на

Таблица 4

Наклон $b = \left| d \ln \left[\frac{(i - i_\infty)}{(i_0 - i_\infty)} \right] / dt \right|$, с⁻¹ спрямленных кривых спада тока

X_{Au} , ат.%	c_{OH^-} , М							
	0,05	0,10	0,20	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00
50	0,0429	0,0450	0,0471	0,0469	0,0487	0,0485	0,0534	0,0561
60	0,0343	0,0427	0,0469	0,0471	0,0435	0,0465	0,0521	0,0547
80	0,0333	0,0383	0,0414	0,0437	0,0477	0,0481	0,0459	0,0510

Таблица 5

Наклон вольтамперограмм, линеаризованных в полулогарифмических координатах, и кажущийся порядок процесса электроокисления ОН⁻ на Ag,Au-сплавах. Значения, представленные в знаменателе, получены при E ≥ 0,25 В

X _{Au} , ат. %	$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg i_0} \Big _{c_{OH^-}}\right)^*$ В	$\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big _E\right)^{**}$	
		c _{ОН⁻} ≤ 0,4 М	c _{ОН⁻} > 0,4 М
50	0,552 >1,00	0,27 0	0
60	0,530 >1,00	0,29 0	0
80	0,665 >1,00	0,24 0	0,24 0

*) - усреднение массива данных по c_{ОН⁻}
 **) - усреднение массива данных по E

разных сплавах даже несколько превосходят таковые для золота, то уже начиная с c_{ОН⁻} > 0,2 М ситуация меняется и i₀ становятся существенно ниже.

Важной особенностью E,lg i₀-кривых, снятых на Ag,Au-сплавах в средах с c_{ОН⁻} ≥ 0,4 М, является достижение предельного анодного тока. Сложный вид анодных вольтамперограмм сплавов приводит к тому, что найденные по ним критериальные параметры процесса ЭО оказываются разными в различных интервалах значений E и c_{ОН⁻}. Последнее особенно характерно для кажущихся порядков анодной реакции по ОН⁻-ионам, полученных дифференцированием lg i₀, lg c_{ОН⁻} – зависимостей (табл. 5).

Сопоставляя расчетные критериальные параметры (табл. 1) с экспериментально найденными, приходим к заключению: в области невысоких концентраций гидроксил-ионов и при потенциалах, предшествующих достижению предельного анодного тока, начальный этап процесса ЭО ОН⁻ на Ag,Au-сплавах лимитируется стадией (2А), как и на Au- электроде. Значительно более низкое значение параметра $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big|_E$ указывает, что произведение константы адсорбционного равновесия K_{1А} на отношение c_{ОН⁻}/c_{H₂O} для сплавов должно быть заметно выше, чем для золота. Альтернативное предположение о контроле ЭО при t→0 стадией (1А) требует выполнения условия $\frac{\partial E}{\partial \lg i_0} \Big|_{c_{OH^-}} = \infty$, что противоречит экспериментальным данным, полученным при E ≤ 0,25 В.

Для подтверждения кинетической схемы ЭО зависимости i₀-c_{ОН⁻} перестраивали в координатах $i_0^{-1} = m + n \cdot c_{OH^-}^{-1}$. Установлено, что m ≠ 0, причем если m и n снижаются с ростом потенциала, то их отношение от E практически не зависит. Согласно модельным представлениям, это возможно лишь в случае стадийного течения процесса, что означает: установленные для Au маршрут и кинетика ЭО ОН⁻-иона остаются неизменными и при переходе к Ag,Au-сплавам с достаточно высоким содержанием золота. Кроме того, оказалось, что произведение K_{1А} c_{ОН⁻}/c_{H₂O}, рассчитанное для c_{ОН⁻} = 0,4 М, составляет 5,89 (Ag50Au), 9,24 (Ag60Au) и 7,60 (Ag80Au), т.е. действительно заметно выше единицы.

Анализируя характеристики элементарных стадий (1А) и (2А) (табл. 6), приходим к ряду важных заключений. Так, переход от Au к Ag,Au-сплавам сопровождается значительным, в 60÷100 раз, увеличением константы адсорбционного равновесия K_{1А}, отражающим заметный рост стандартной свободной энергией Гиббса процесса обменной адсорбции ОН⁻-ионов. Принципиально, что сдвиг адсорбционного равновесия стадии (1А) вправо главным образом обусловлен не слабым ростом $\bar{k}_{1А}$, сколь гораздо более резким торможением десорбции ОН⁻-иона на сплавах, проявляющимся в снижении $\bar{k}_{1А}$. Не исключено, что последнее связано с начинающимся связыванием гидроксил-ионов в субоксид серебра, предположительно AgOH [3]. Данный процесс, помимо прочего, вполне может быть и причиной некоторого увеличения степени частичного переноса заряда в стадии (2А). В то же время произведение $\Gamma \bar{k}_{2А}$, включающее плотность адсорбционных центров Γ и константу скорости перехода заряда при E = 0 В, падает почти в 30 раз уже при введении 20 ат.% Ag в Au. Дальнейшее снижение $\Gamma \bar{k}_{2А}$ по мере роста концентрации серебра в сплаве выражено крайне слабо (табл. 6, рис. 4).

Проведем некоторые полезные количественные оценки, используя выражения для плотностей токов стадий (1А) и (2А):

$$i_0(1A) = F\Gamma \frac{\bar{k}_{1A} c_{OH^-}}{1 + K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O}}, \quad (21)$$

$$i_0(2A) = F\Gamma \frac{\bar{k}_{2A} K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O}}{1 + K_{1A} c_{OH^-} / c_{H_2O}} \times \exp(\delta\beta FE / RT) \quad (22)$$

Таблица 6

Параметры стадий адсорбции и ионизации OH^- с частичным переносом заряда

Параметр	X_{Au} , ат.%			
	50	60	80	100
$\bar{k}_{1A} \cdot 10^2$, дм ³ /моль·с	1,25	1,56	1,54	0,44
$\bar{k}_{1A} \cdot 10^5$, дм ³ /моль·с	1,53	1,21	1,46	33,8
K_{1A}	817	1289	1055	13,0
$\Delta G_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	-16,59	-17,73	-17,22	-6,34
$\Gamma \bar{k}_{2A} \cdot 10^7$, моль/дм ² ·с	0,37	0,31	0,42	12,5
δ^*	0,229 0,223	0,226 0,225	0,160 0,185	0,142 0,145

* Значение δ для сплавов найдены так же, как и для Au

При $E = 0,0$ В отношение $i_0(2A)_{\text{спл}}/i_0(2A)_{\text{Au}}$ найденное с использованием данных табл. 6, составляет 1,08 (если $c_{\text{OH}^-} = 0,05$ М) и 0,25 – если $c_{\text{OH}^-} = 0,5$ М. Соответствующие значения, полученные непосредственным расчетом по токам i_0 , равны 1,25 и 0,26, т.е. весьма близки.

Расчетное соотношение $[i_0(1A)/i_0(2A)]_{\text{спл}}/[i_0(1A)/i_0(2A)]_{\text{Au}}$ для сплавов с $X_{\text{Au}} = 80, 60$ и 50 ат.% равно 1,28; 1,45 и 1,54. Видно, что переход от золота к сплавам сопровождается нарастанием различий в начальных скоростях стадий адсорбции и перехода заряда, а значит теоретически предсказываемая смена кинетического контроля – от (2А) к (1А) – должно происходить позже. Это, собственно, и наблюдается: линейные участки на зависимости $\ln[(i - i_0)/(i_0 - i_T)] \cdot t$, в отличие от Au, не экстраполируются в ноль при $t \rightarrow 0$ во всем диапазоне изменений E и c_{OH^-} .

В заключение данного раздела отметим, что предельный ток, наблюдаемый на $E, \lg i_0$ -зависимостях при повышенных значениях E и c_{OH^-} , уже на момент начала фиксации i, t -кривых имеет адсорбционную природу. Отсюда следует, что в данных условиях анодный процесс лимитируется стадией (1А), для которой, исходя из (21), характерно отсутствие зависимости тока от E и, с учетом неравенства $K_{1A} c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}} > 1$, от c_{OH^-} (табл. 5).

Сплавы Cu-Au. Детальный кинетический анализ процесса ЭО с вариацией c_{OH^-} в этом случае не проводился. Возможность линейризации i, t -кри-

вых (рис. 7) в координатах (3) лишь косвенно свидетельствует о сохранении маршрута и общей кинетической схемы ЭО. При этом практически полная независимость параметра b от потенциала по-

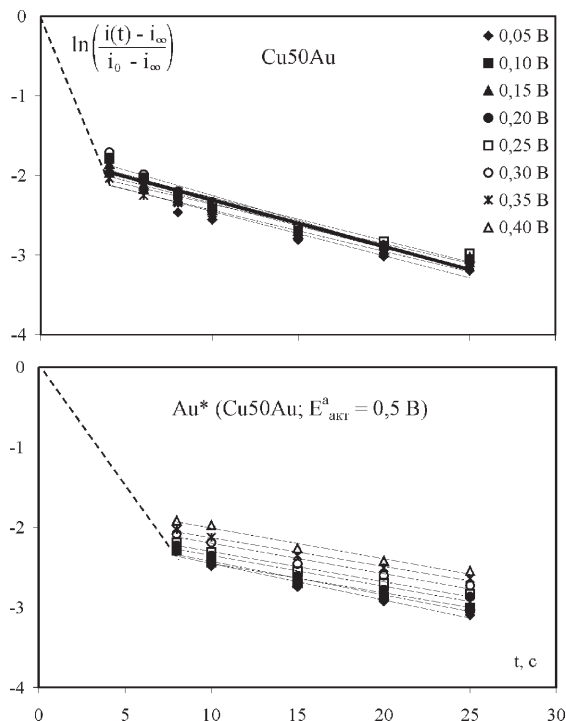


Рис. 7. Линейризованные в критериальных координатах хроноамперограммы электроокисления OH^- -иона на сплаве Cu50Au с равновесным и структурно-разупорядоченным поверхностным слоем.

Таблица 7

Характеристики процесса ЭО ОН⁻ на Cu,Au-сплавах

Электрод	b, с ⁻¹	$\partial E / \partial \lg i_0, B$
Cu50Au	0,0558	> 1,0
Au*(Cu50Au; E _{акт} ^a =0,5 В)	0,0390	> 1,0
Cu60Au	0,0745	> 1,0
Au*(Cu60Au; E _{акт} ^a =0,4 В)	0,0560	> 1,0
Au*(Cu60Au; E _{акт} ^a =0,7 В)	0,0486	> 1,0

зволяет считать, что в ходе окисления ОН⁻ на Cu,Au-сплавах произведение $K_{1A} c_{ОН^-} / c_{H_2O} \gg 1$. Кроме того, из сопоставления значений параметра b, представленных в табл. 4 и 7, следует, что константа скорости адсорбции k_{1A} на сплавах золота с медью в целом выше, чем с серебром, тем более чем на чистом золоте. Обогащение поверхности Cu,Au-сплавов золотом в ходе предварительного селективного растворения меди при разных E_{акт}^a несколько понижает наклон b спрямленных в характеристических координатах кривых спада тока, хотя и не до величины 0,0179, полученной при ЭО ОН⁻ на Au в 0,5 М КОН.

Скорость анодной реакции на сплавах меди с золотом различного исходного состава, а также после анодной модификации их поверхности до Au*, фактически не зависит от E уже во всей области изменений потенциалов и на всех участках получения i,t-кривых. Данное обстоятельство исключает даже возможность оценки величины δ при адсорбции ОН⁻-ионов на сплавах меди.

Показательно, что значения предельного адсорбционного тока на Cu,Au-сплавах очень слабо различаются между собой и, по существу, не зависят от уровня структурно-вакансионного разупорядочивания поверхностного слоя. Последнее, однако, вполне может быть связано с наличием на поверхности Cu,Au-сплавов не только субоксида типа CuOH [67,68], но и фазового оксида Cu₂O, равновесный потенциал образования которого по реакции $2Cu + 2OH^- = Cu_2O + H_2O + 2e^-$ (E⁰ = -0,358 В) при c_{ОН⁻} = 0,5 М составляет -0,331 В.

ВЫВОДЫ

1. Методами хроноамперометрии, вольтамперометрии и альтернативно-кинетического моделирования показано, что анодный процесс, протекающий в системе Au|ОН⁻(H₂O) в области потенциалов 0,00±0,35 В, предшествующей образованию фазовых оксидов золота, представляет сочетание стадий адсорбции ОН⁻ и частичного переноса заряда на металл с образованием анион-радикала $OH^{(1-\delta)-}$. При относительно невысоких анодных потенциалах, низких концентрациях ОН⁻-ионов и малых временах лимитирующей является стадия переноса заряда. Увеличение указанных параметров опыта способствует переходу контроля к стадии адсорбции. Снижение тока во времени обусловлено изменением степеней заполнения поверхности золота как ОН⁻, так и $OH^{(1-\delta)-}$.

2. Формальные константы скоростей адсорбции и десорбции ОН⁻ на Au составляют 0,44·10⁻² и 3,38·10⁻⁴ дм³/моль·с соответственно, а изменение стандартной свободной энергии Гиббса в процессе адсорбционного замещения H₂O на ОН⁻ равно -6,34 кДж/моль. Согласно качественной оценке, степень частичного переноса заряда при адсорбции ОН⁻ не превышает 14-15%, а произведение формальной константы скорости этой стадии (при E = 0 В) на плотность адсорбционных центров равно 1,25·10⁻⁶ моль/дм²·с.

3. Введение атомов серебра в кристаллическую решетку золота в количестве 20±50 ат.% не меняет маршрута и кинетики анодной реакции, хотя степень частичного переноса заряда δ возрастает до 16-18% (Ag80Au) и 22-23% (Ag60Au и Ag50Au). Пока E < 0,25 В, а концентрация ОН⁻ не превышает 0,4 М, анодный процесс в системе Ag-Au|ОН⁻(H₂O) на начальном этапе также лимитируется стадией частичного переноса заряда, однако ее скорость на сплавах падает более чем в 30 раз в сравнении с найденной на золоте. С течением времени контроль переходит к стадии адсорбции ОН⁻, но, в отличие от Au, смена лимитирующей стадии происходит позже. Присутствие уже 20 ат.% серебра в золоте приводит к резкому сдвигу вправо адсорбционного равновесия между H₂O и ОН⁻. Главным образом это связано с существенным снижением константы скорости десорбции ОН⁻-иона, а не слабым ростом константы скорости его адсорбции.

Предельный анодный ток, возникающий на вольтамперограммах Ag,Au-сплавов, снятых при

$E \geq 0,25$ В в растворах с $c_{\text{OH}^-} > 0,4$ М, имеет адсорбционную природу.

4. На сплавах Au-Cu (20÷50 ат.% Cu) в изученном диапазоне изменений E и c_{OH^-} термодинамически возможно образование не только субоксида, но и фазового оксида Cu (I). По всей видимости, это является основной причиной практически полной независимости нестационарного анодного тока от потенциала и концентрации щелочного раствора; то же характерно и для анодного модифицированных до Au* сплавов золота с медью. Тем не менее, независимо от природы легирующего компонента (Cu; Ag), степени структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя сплавного электрода и потенциала, хроноамперограммы могут быть спрямлены в тех же критериальных координатах, что и для чистого золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ и CRDF (США), грант VZ-010 (Программа «Фундаментальные исследования и высшее образование»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beden B., Cetin J., Kahyaogly D., Takky D., Lamy C.* // J. Catalysis. 1987. № 1. V. 104. P. 37-46.
2. *Bilgic S., Kabasakalogly M.* // Chim. Acta Turc. 1985. V. 13. № 3. P. 419-432.
3. *Kadirgan F., Bouhier-Charbonnier E., Lamy C., Leger J.M., Beden B.* // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 2986. № 1-2. P. 41-61.
4. *Roy C.B., Nandi D.K., Rao K.B.* // Indian J. Chem. 1985. V. 24A. P. 742-744.
5. *Venkateswara R.K., Roy C.B.* // Indian J. Chem. 1985. V. 24A. P. 820-824.
6. *Parsons R., Vardernut T.* // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 257. № 1-2. P. 9-45.
7. *Beltowska-Brzezinska M.* // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. №9. P. 1193-1198.
8. *Nishimura K., Machida K., Enyo M.* // J. Electroanal. Chem. 1988. T. 260. № 1. P. 103-116.
9. *Avramov-Ivic M.L., Anastasijevic N.A., Adzic R.R.* // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. № 4. P. 725-729.
10. *Kortenaar M.V., Tessont C., Kolar Z.J., Weijde H.* // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 6. P. 2146-2155.
11. *Ристич Н.М., Лачниевак Ч.М., Иокич А.М., Циплакидес Д., Якшич М.М.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 7. С. 777-789.
12. *Popovic K.D., Markovic N.M., Tripkovic A.V., Adzic R.R.* // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 313. № 2. P. 181-199.
13. *Vassilyev Yu.B., Khazova O.A., Nikolaeva N.N.* // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 196. № 1. P. 127-144.
14. *Adzic R.R., Hsiao M.W., Yeager E.B.* // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 280. № 3. P. 475-485.
15. *Castro Luna A.M., Mele M. F. L., Arvia A.J.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 323. № 1-2. P. 149-162.
16. *Богдановская В.А.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 441-447.
17. *Баканина Ю.Н., Жукова Е.А., Абдулина И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К.* // Журнал общей химии. 2000. Т. 70. № 6. С. 897-900.
18. *Сафронов А.Ю., Александрова Л.Р., Черных С.Г., Черняк А.С.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 5. С. 648-654.
19. *Сафронов А.Ю., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Черняк А.С.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 421.
20. *Appley A.J. Electrocatalysis.* / Compr. Treatise Electrochem. V.7: N.-Y., London: Plenum Press. 1983. 239 p.
21. *Nishimura K., Machida K., Enyo M.* // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 251. № 1. P. 117-125.
22. *Avramov-Ivic M., Adzic R.R.* // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 240. № 1-2. P. 161-169.
23. *Parida G.R., Schell M.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 6. P. 2356-2361.
24. *Adzic R.R., Avramov-Ivic M., Tripkovic A.V.* // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. № 10. P. 1353-1357.
25. *Kortenaar M.V., Kolar Z.J., PeGoecij J.J.M., Frenz G.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 8. P. E327-E335.
26. *Larew L.A., Johuson D.S.* // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 262. № 1-2. P. 167-182.
27. *Schultze J.W., Vetter K.J.* // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 44. № 1. P. 63-81.
28. *Adzic R.R., Strbac S., Anastasijevic N.A.* // Mater. Chem. Phys. 1989. V. 22. № 4. P. 349.
29. *Conway B.E.* // Progr. Surf. Sci. 1995. V. 49. № 4. P. 331.
30. *Avramov-Ivic M., Adzic R.R.* // Bull. Soc. Chim. Belgrad. 1983. V. 48. № 7. P. 357-364.
31. *Strobac S., Adzic R.R.* // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 403. № 1. P. 169-181.
32. *Spasojevic M.D., Adzic R.R., Despic A.R.* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 109. № 1-3. P. 261-269.
33. *Хазова О.А., Николаева Н.И.* // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1991. Т. 31. С. 203-240.
34. *Adzic R.R., Avramov-Ivic M.* // J. Electroanal.

- Chem. 1982. V. 134. № 1. P. 177-180.
35. *Burke L.D., Cunnane V.J.* // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. № 8. P. 1657-1660.
36. *Burke L.D., Lee B.H.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 330. № 1-2. P. 637-661.
37. *Burke L.D., O'Sullivan J.F.* // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. № 4. P. 585-594.
38. *Horanyi G.* // Electrochim. Acta. 1991. V. 36. № 9. P. 1453-1463.
39. *Маричев В.А.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 4. С. 474-481.
40. *Cere S., de Sanchez S.R., Schiffrin J.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 386. № 1-2. P. 165-171.
41. *Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K.* // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 430. № 1-2. P. 47-56.
42. *Elsner C.J., Salvarezza R.C., Arvia A.* // J. Electrochim. Acta. 1988. V. 33. №12. P. 1735-1741.
43. *Chan H.Y.H., Takoudis C.G., Weaver M.J.* // J. Phys. Chem. (B). 1999. V. 103. № 3. P. 357.
44. *Hartinger S., Pettinger B., Doblhofer K.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 397. № 1-2. P. 335-338.
45. *Chan A., Lipkowski J.* // J. Phys. Chem. (B). 1999. V. 103. № 4. P. 682.
46. *Маричев В.А.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 6. С. 565-582.
47. *Desilvestro J., Weaver M.J.* // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 209. № 2. P. 377-386.
48. *Gao P., Patterson M.L., Tadayyoni M.A., Weaver M.J.* // Langmuir. 1985. V. 1. № 1. P. 173.
49. *Marichev V.A.* // Surf. Sci. Reports. 2001. № 3/6. P. 51.
50. *Hest D., Strehblow H.-H.* // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 440. № 1-2. P. 211-217.
51. *Маричев В.А.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 184-201.
52. *Скундин А.М.* // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1979. Т. 15. С. 227-264.
53. *Скундин А.М.* // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1982. Т. 18. С. 228-263.
54. *Введенский А.В., Маршаков И.К., Стороженко В.Н.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459-472.
55. *Ройтер В.А., Голодец Г.И.* Введение в теорию кинетики и катализа. // Киев: Наукова думка. 1971. 184 с.
56. *Гилеади Е., Конузэй Б.Е.* В кн.: Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конузэя. М.: Мир. 1967. С. 392.
57. *Морозова Н.Б., Щеблыкина Г.Е., Введенский А.В.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 3. С. 337-346.
58. *Введенский А.В., Анохина И.В., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 174-182.
59. *Введенский А.В., Бобринская Е.В., Маршаков И.К., Стороженко В.Н.* // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 4. С. 560-567.
60. *Введенский А.В., Маршаков И.К., Стороженко В.Н.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459-472.
61. *Введенский А.В., Морозова Н.Б., Щеблыкина Г.Е.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 4. С. 440-449.
62. *Введенский А.В.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 2. С. 256-262.
63. *Vvedenskii A.V., Marshakov I.K.* // Electrochim. Acta. 1991. V. 36. № 5-6. P. 905-910.
64. *Щеблыкина Г.Е., Бобринская Е.В., Введенский А.В.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 11-14.
65. *Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н., Соколова Л.А.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 5. С. 482.
66. *Рогожников Н.А.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 11. С. 1292-1297.
67. *Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N.* // Corrosion Sci. 2003. V. 45. P. 2391-2413.
68. *Введенский А.В., Грушевская С.Н.* // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346-354.

УДК 535.37:535.34:539.21

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ, ВНЕДРЕННЫХ В ПОРИСТУЮ СТЕКЛЯННУЮ МАТРИЦУ

© 2006 Т.В. Волошина, Е.Ю. Сошнина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.04.06

Были изучены спектры поглощения и фотолюминесценции молекул органических красителей, внедренных в пористое стекло (ПС). Взаимодействие молекул красителя и стеклянной матрицы приводит к значительным изменениям интенсивностей спектров поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) и положений их максимумов. Увеличение концентрации красителя в ПС сопровождается уменьшением сдвига максимума полосы ФЛ. Уменьшение интенсивности возникает вследствие тушения люминесценции.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе матричного принципа построения композиции являются предметом интенсивных исследований в связи с фундаментальными научными проблемами и перспективами использования таких материалов в различных областях техники. В настоящее время широко известно применение растворов различных органических красителей в качестве активных сред перестраиваемых лазеров. Кроме того, наряду с жидкостными, в последние годы используются и твердотельные активные элементы, в качестве которых, в частности, выступают мелкопористые силикатные стекла (ПС), активированные органическими молекулами различных красителей. Основным преимуществом использования активированного ПС в лазерах, помимо более простого устройства и удобства в эксплуатации, является существенное уменьшение температурной чувствительности длины волны генерации лазера [1]. Показано, что температурная чувствительность длины волны генерации лазера со светоиндуцированной распределенной обратной связью для сухого образца ПС в 40 раз меньше, чем для спиртового раствора. Твердотельный активный элемент на основе ПС с внедренными в него молекулами красителя обладает малыми (по сравнению с жидкостными) значениями температурного показателя преломления ($dn/dT \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [2]. Таким образом, создание композиционных материалов на основе ПС является перспективным направлением в лазерной технике. Актуальность работ в области поиска новых оптических материалов обусловлена, например, разработкой градиентных элементов оптики, созданием реверсивных сред с управляемыми оптическими параметрами.

Задачей данной работы является исследование электронных спектров двух типов красителей, адсорбированных пористым стеклом.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Матрицей для создания композиционного материала с внедренными молекулами органических красителей (флуоресцеина и родамина 6Ж) послужило пористое двухфазное стекло – продукт сквозного кислотного выщелачивания ликвидированных щелочно – боросиликатных (ШБС) стекол с двухкаркасной структурой [3]. Полированные пластинки размером $10 \times 10 \times 1$ мм натриевоборосиликатного стекла состава (мол. %) $7\text{Na}_2\text{O} \times 23\text{B}_2\text{O}_3 \times 70\text{SiO}_2$ подвергали термообработке в течение трех суток при $T = 803 \text{ K}$, а затем трех часовому отжигу при 753 K с последующим остыванием в печи. Выщелачивание ликвидированных образцов производилось при комнатной температуре $0,1 \text{ M}$ соляной кислотой в течение ~ 72 часов [4]. Для наших образцов объем пор составлял $\epsilon = 0,553 \text{ см}^3/\text{г}$, а средний радиус пор соответствовал величине $\approx 40 \text{ \AA}$.

При работе с флуоресцеином использовались водные растворы красителя различных концентраций $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л или $6 \times 10^{14} - 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Для родамина 6Ж (Р6Ж) в качестве растворителя был выбран этанол, концентрация раствора оставалась постоянной и составляла 10^{-4} моль/л. Можно оценить величину удельной поверхности пор для получения необходимой концентрации [5]. Примем величину заполнения монослоя равной $0,1$. Допустим, что площадь, которую занимает молекула красителя на поверхности пор матрицы, равна $S_m = 120 (\text{ \AA}^2)$. Плотный

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ, ВНЕДРЕННЫХ В ПОРИСТУЮ СТЕКЛЯННУЮ МАТРИЦУ

монослой при концентрации молекул $N=10^{16} \text{ см}^{-3}$ занимает $S_0=10^{16} \times 120 \times 10^{-16}=120 \text{ см}^2/\text{см}^3$. Если предположить, что поры сферические (и учесть их радиус $\approx 40 \text{ \AA}$), то поверхность одной сферы $S_1=2 \times 10^{-14} \text{ см}^2$. Число сфер m , образующих поверхность монослоя молекул красителя, в 1 см составляет $m=6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а объем, который занимают эти сферы, $V_{\text{сф}}$, составит $V_{\text{сф}} \approx 1,7 \times 10^{-4} \text{ см}^3$.

Внедрение обоих красителей в ПС производилось методом адсорбции молекул этих соединений из соответствующих растворов. Затем исследуемые образцы подвергались сушке в термостате при температуре 130°C в течение двух часов с целью удаления растворителя. Спектры стационарной люминесценции измерялись с помощью спектральной установки в режиме «счета фотонов». Длина волны возбуждающего света составляла 365 нм. Спектры поглощения были получены на приборе СФ-56. Получение образцов и все измерения были проведены при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 изображены спектры люминесценции и поглощения водных растворов флуоресцеина, соответствующие двум концентрациям. Из графиков видно хорошее выполнение закона зеркальной симметрии. Гипохромный эффект в спектре люминесценции по мере увеличения концентрации, по всей видимости, обусловлен проявлением концентрационного тушения люминесценции (КТЛ). Как известно [6], применение этанола в качестве растворителя препятствует образованию ассоциатов в растворе, в этом случае заметное тушение наблюдается лишь при концентрациях 10^{-2} моль/л. Для водных растворов эффект КТЛ наблюдается уже при гораз-

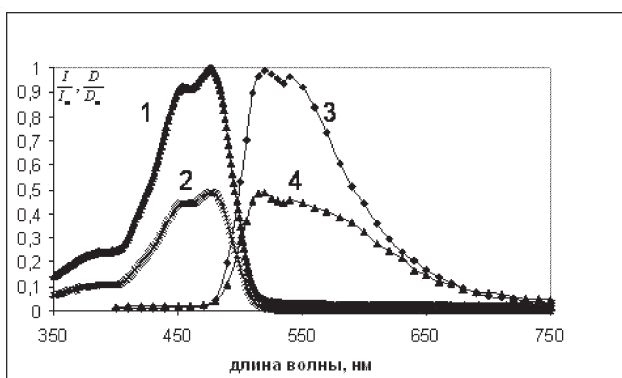


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) водного раствора флуоресцеина различных концентраций: 10^{-4} моль/л (1, 4) и 10^{-5} моль/л (2, 3). $\lambda_{\text{max}}^1 = \lambda_{\text{max}}^2 = 480 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}}^3 = \lambda_{\text{max}}^4 = 520 \text{ нм}$.

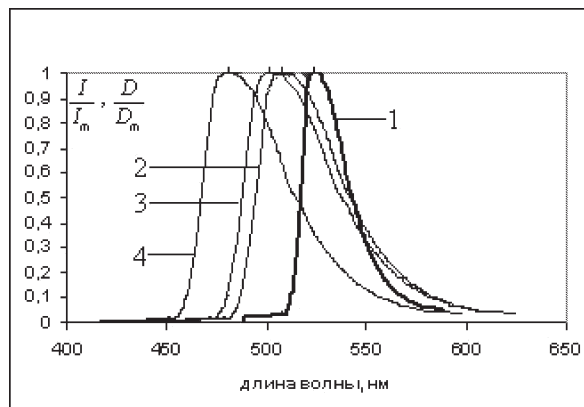


Рис. 2. Спектры флуоресценции водного раствора флуоресцеина (1) и ПС, активированного молекулами красителя при разных концентрациях: 10^{-4} моль/л (2), 10^{-5} моль/л (3), 10^{-6} моль/л (4). $\lambda_{\text{max}}^1 = 520 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}}^2 = 510 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}}^3 = 505 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}}^4 = 485 \text{ нм}$.

до меньших концентраций. Положение максимумов полос поглощения и люминесценции остается постоянным. Однако при адсорбции молекул красителя поверхностью ПС (рис.2) наблюдается сдвиг максимума полосы флуоресценции в коротковолновую область и незначительная деформация спектра. Кроме того величина сдвига уменьшается по мере увеличения концентрации. Так для раствора $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$, вследствие процесса адсорбции λ_{max} ПС при концентрациях раствора 10^{-4} моль/л, 10^{-5} моль/л, 10^{-6} моль/л составили 510 нм, 505 нм и 485 нм соответственно. Явление уменьшения сдвига максимума полосы флуоресценции молекул, адсорбированных в ПС, с увеличением концентрации для другого красителя было установлено авторами работы [7]. Это связано с безызлучательным переносом энергии (БПЭ) электронного возбуждения. Однако, полученные данные свидетельствуют об ином механизме БПЭ в ПС, отличающемся от растворов. Экспериментальную зависимость можно объяснить, используя тот факт, что при усилении связи взаимодействующих осцилляторов их частоты раздвигаются. Одним из возможных механизмов БПЭ между молекулами в ПС могут быть процессы переноса, в которых принимают участие поляритоны матрицы. Во всех случаях при переходе молекул из раствора в матрицу уменьшается величина стоксова сдвига, который определяется разностью частот, соответствующих максимумам полос поглощения ($\nu_{\text{полл}}$) и флуоресценции ($\nu_{\text{фл}}$).

Хорошо известно, что свойства молекул одного и того же вещества в растворе и в адсорбированном состоянии существенно отличаются. Об-

наружена [8] зависимость степени нарушения универсального соотношения Степанова от частоты возбуждающего света. Скорость обмена колебательными возбуждениями между многоатомной молекулой и адсорбентом в условиях адсорбции значительно меньше скорости колебательной релаксации адсорбированных молекул простого строения и скорости колебательной релаксации сложных молекул в гомогенных конденсированных средах, например, в растворах.

Как уже было показано ранее [9], весьма существенным обстоятельством, которое определяет свойства вещества в состоянии адсорбции является следующее. Недавно было установлено, что сложная многоатомная молекула в состоянии физической адсорбции может иметь более одного положения устойчивого равновесия на поверхности диэлектрика [10]. Каждому из таких положений отвечает определенная ориентация относительно поверхности и ориентационная подвижность, своя энергетика и набор определенных характеристик. Последнее обстоятельство связано с тем, что в формировании оптических свойств молекулы участвуют межмолекулярные силы, различные при разных ориентациях анизотропной молекулы. Таким образом, речь идет о существовании разных ориентационных состояниях одной и той же многоатомной молекулы на поверхности адсорбента.

Даже небольшое нарушение плоскостного строения, которое не приводит к полному снятию перекрытия соседних р-электронных облаков и полному разобщению участков цепи сопряжения, лежащих по обе стороны от места нарушения параллельности осей симметрии р-электронных облаков, сказывается на поглощении света: λ_{\max} сдвигается в сторону более коротких волн [11]. Смещение полосы поглощения происходит при наличии в сопряженной системе электронодонорных заместителей, которые усиливают делокализацию р-электронов в основном состоянии, что приводит к сближению их граничных орбиталей и к сдвигу. Важным фактором влияния электронодонорных заместителей на электронный спектр поглощения является снятие запретов по симметрии на вероятность электронных переходов. Свободное вращение отдельных частей молекулы также имеет большое значение. Как известно, чем больше поворот вокруг простой связи, тем больше затраты энергии на восстановление плоскостности молекулы и тем сильнее гипсохромный сдвиг полосы поглощения по сравнению с соединениями, в молекулах которых свободное вращение

невозможно. Причиной же существенной деформации адсорбированной молекулы может быть как принципиально анизотропное по своей природе силовое воздействие поверхности на молекулу, так и неоднородность этой поверхности, в частности, переменность ее локальной кривизны [12]. Фактор прогиба молекулы может иметь довольно существенное значение, поскольку молекулы сорбируются преимущественно в наиболее мелких порах, обладающих адсорбционной способностью [13].

Матрица, фиксируя молекулы красителя на центрах адсорбции, препятствует их ассоциации [14]. Взаимодействие поверхности ПС с молекулами адсорбата, содержащих как электронодонорные (ЭД), так и электроноакцепторные заместители, приводит к сдвигам электронных спектров красителей по отношению к растворам [15]. Эти сдвиги для разных веществ различны по величине и по направлению. Характер сдвигов при переходе молекул в адсорбированное состояние хорошо укладывается в границы уже существующих представлений [11]. Ионизация молекул, приводящая к уничтожению ЭД заместителей, сопровождается сдвигом максимума полосы поглощения в длинноволновую часть спектра. При удалении растворителя из ПС ионы красителя фиксируются на центрах адсорбции, которыми, вероятно, являются О-Н группы, структурно связанные с поверхностными атомами кремния, или комплексы типа $V(OH)_2^+$, сообщающие поверхности протонноакцепторные свойства [14]. Содержание V_2O_3 в ПС отвечает в основном оксиду бора, находившемуся в нестойкой фазе и не извлеченному из стекла в силу его задержки в пористом слое в виде труднорастворимых боросодержащих продуктов [3]. Положение полосы поглощения красителя определяется физическим взаимодействием молекул флуоресцеина с поверхностными группами атомов, образующих стенки пор.

Спектры поглощения и люминесценции красителя Р6Ж в этанольном растворе и в ПС изображены на рис. 3. Ионизация ЭД аминогруппы $-NH_2 - \dot{N}H + H^+$ приводит к исчезновению неподеленной пары электронов азота, и аминогруппа перестает быть ЭД заместителем. Этот процесс приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения красителя [15]. Полученные результаты можно объяснить в рамках модели потенциальных кривых. Гипсохромные сдвиги полос поглощения и флуоресценции при переходе от раствора Р6Ж к матрице составляют $\Delta\lambda_{\text{пол}} = 8,1$ нм и $\Delta\lambda_{\text{фл}} = 16,4$ нм. Схемы соответствующих потенциальных кри-

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ, ВНЕДРЕННЫХ В ПОРИСТУЮ СТЕКЛЯННУЮ МАТРИЦУ

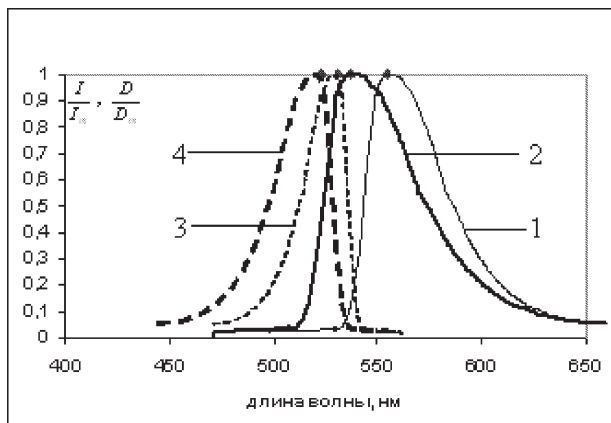


Рис. 3. Спектры флюоресценции (1, 2) и поглощения (3, 4) этилового раствора родамина 6Ж (1, 3) и ПС, с адсорбированными молекулами этого красителя (2, 4). $\lambda_{\max}^1 = 554$ нм, $\lambda_{\max}^2 = 537$ нм, $\lambda_{\max}^3 = 531$ нм, $\lambda_{\max}^4 = 523$ нм.

вых как для раствора (а), так и для ПС (б) приведены на рис.4. Они описывают электронные состояния молекул. Величина стоксова сдвига определяет смещение кривых по оси абсцисс, а частота чисто электронного перехода $\nu_{эл}$ определяет смещение кривых для основного (0) и возбужденного (1) состояния молекул по вертикальной оси. При построении кривых использовались величины частот, определенных из условия зеркальности спектров. Возможность применения принципа Франка-Кондона позволяет объяснить наблюдаемые значения частот $\nu_{полл}$ и $\nu_{фл}$ при сдвиге потенциальных кривых для адсорбированных молекул по осям абсцисс и ординат в процессе адсорбции из раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При адсорбции молекул флуоресцеина поверхностью стеклянной матрицы обнаружен сдвиг максимума полосы флуоресценции в коротковолновую область и незначительная деформация спектра.

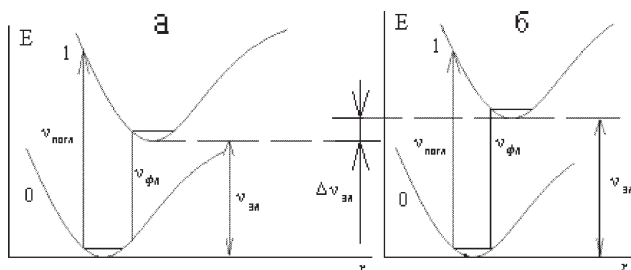


Рис. 4. Зависимость электронной энергии молекулы Р6Ж в этанольном растворе (а) и в ПС (б) от обобщенной ориентационной координаты для основного (0) и возбужденного (1) состояний. а: $\nu_{полл} = 18830$, $\nu_{фл} = 18950$, $\nu_{эл} = 18460$, $\Delta\nu_{эл} = -430$ см⁻¹; б: $\nu_{полл} = 19120$, $\nu_{фл} = 18600$, $\nu_{эл} = 18890$ см⁻¹.

При увеличении концентрации красителя величина сдвига уменьшается, что, вероятно, обусловлено безызлучательным переносом энергии, в котором принимают участие поляритоны матрицы.

При работе с родамином 6Ж в процессе адсорбции наблюдались гипсохромные сдвиги полос поглощения и флуоресценции. Полученные результаты хорошо укладываются в рамки модели потенциальных кривых. В результате перехода молекул красителей из раствора в матрицу наблюдается уменьшение величины стоксова сдвига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рубинов А.Н., Эфендиев Т.Ш. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. Вып. 12. С. 2359-2366.
2. Земский В.И., Колесников Ю.А., Мешковский И.К. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 6. С. 331-335.
3. Антропова Т.В., Дроздова И.А., Цыганова Т.А. // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 4. С. 524-531.
4. Вережинская Р.Л., Буркат Т.М., Пак В.Н. и др. // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25, № 6. С. 688-692.
5. Мешковский И.К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. // СПб. 1998. 332 с.
6. Левшин В.Л., Баранова Е.Г. // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 6. Вып. 1. С. 55-63.
7. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Сечкарев А.В. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 13. С. 781-786.
8. Сечкарев А.В., Бергер В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. Вып. 3. С. 560-564.
9. Сечкарев А.В., Бергер В.Н. // Изв. АН. Серия Химия. 1995. № 7. С. 1284-1288.
10. Земский В.И., Сечкарев А.В., Стуклов И.Г. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. С. 549-553.
11. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. // М. Химия. 1984. 592 с.
12. Бергер В.Н., Сечкарев А.В. // Оптика и спектроскопия. 1993. Т. 74. Вып. 3. С. 513-517.
13. Сечкарев А.В., Бергер В.Н. // Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. 1991. Вып. 5. С. 69-92.
14. Земский В.И., Мешковский И.К., Соколов И.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. Вып. 2. С. 328-330.
15. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. Вып. 5. С. 932-936.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ C_{60} В ПОСТОЯННЫХ И СВЧ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2006 Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.К. Николаев*, В.В. Родаев

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина

*Институт физики твердого тела РАН

Поступила в редакцию 20.06.06

Исследовано влияние постоянного и удовлетворяющего условию ЭПР микроволнового магнитных полей на фотопроводимость монокристаллического фуллерита C_{60} . Анализ магнитно-полевого эффекта и спектра ЭПР показал, что процесс фотогенерации свободных носителей заряда в исследуемом материале имеет спинзависимую стадию, связанную с изменением состояния короткоживущих экситонов определенного типа в магнитном поле. Предположительно, за этот процесс отвечают экситоны, образованные в результате фотоиндуцированного переноса заряда между соседними молекулами фуллерена.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены и их химические производные являются перспективными материалами для использования в полупроводниковой технике и нанoeлектронике [1]. Эффект нелинейной прозрачности фуллеренов [2] открывает возможности их применения в качестве оптических ограничителей интенсивности лазерного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Высокая эффективность светопоглощения и разделения зарядов в композитах проводящих полимеров с фуллереном C_{60} позволяет прогнозировать создание на их основе фотодиодов, транзисторов, солнечных батарей и других оптико-электрических устройств [3]. Предполагается, что фуллерены и их эндодральные производные могут с успехом использоваться в квантовых компьютерах [4]. Рассматриваются также возможности применения фуллереносодержащих материалов в качестве электрооптических переключателей [5] и ориентирующих покрытий для жидкокристаллических технологий [6]. В связи с этим становится актуальной проблема поиска путей высокоскоростного, бесконтактного, селективного управления электронно-оптическими свойствами фуллеренов и соединений на их основе.

В [7] было показано, что энергетически слабое магнитное поле (МП) с индукцией $B < 1$ Тл оказывает эффективное воздействие на фотопроводимость монокристаллического C_{60} . В отличие от неорганических фотопроводников, в молекулярных кристаллах практически не происходит прямого межзонно-

го поглощения света, приводящего к появлению свободных электронов и дырок, поэтому фототок обусловлен движением зарядов, образующихся в результате диссоциации экситонных состояний. Известно, что мультиплетность последних существенно влияет на скорость тех процессов с их участием, которые проходят за времена, существенно меньшие, чем время спин-решеточной релаксации [8]. Поэтому авторы [7] предположили, что магниточувствительность фотопроводимости фуллерита C_{60} , возбуждаемой белым светом, обусловлена изменением спинового состояния промежуточных электронно-дырочных пар под действием МП.

Цель данной работы заключалась в идентификации экситонных состояний, спиновое состояние которых влияет на процесс фотогенерации свободных носителей заряда в фуллерите C_{60} .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали монокристаллические образцы C_{60} чистотой 99,95%, выращенные в ИФТТ РАН. Возбуждение фотопроводимости осуществлялось светом от ксеноновой лампы ДКСШ -200, пропущенным через монохроматор с дисперсией 0,6 нм/мм. Характеристикой фотопроводимости служил ток I , протекающий через индиевые контакты, которые крепили на одной грани образца при помощи серебряной пасты. К контактам прикладывалось постоянное напряжение 20-50 В. Измерительная ячейка с образцом находилась в герметичной кварцевой ампуле, помещенной в резонатор ЭПР-спектрометра Radiopan SE/X-2547, что позволяло про-

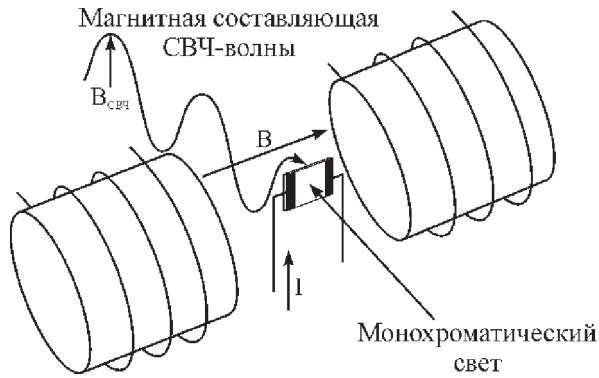


Рис. 1. Схема эксперимента по исследованию фотопроводимости монокристалла C_{60} в условиях ЭПР.

водить измерения как в условиях постоянного МП, так и в условиях ЭПР (рис. 1). Комбинирование в одном экспериментальном комплексе фотоэлектрических и радиоспектроскопических средств измерения позволило реализовать методику обращенного ЭПР, детектируемого по изменению фотопроводимости - PCDMR (от английского Photoconductivity Detected Magnetic Resonance). Этот метод, в отличие от классического ЭПР, детектируемого по изменению добротности СВЧ-резонатора, обладает гораздо более высокой чувствительностью (10^3 - 10^5 спинов в образце против 10^{11} - 10^{13}) и позволяет устанавливать непосредственную взаимосвязь между спиновыми состояниями пар парамагнитных частиц и исследуемыми макроскопическими характеристиками материала [9]. Все измерения производились при комнатной температуре $T=293$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение спектров оптического поглощения и люминесценции кристаллического C_{60} показало, что его электронно-оптические свойства во многом определяются межмолекулярными электронными процессами, приводящими к возникновению экситонов с переносом заряда (СТ-экситонов (от английского Charge Transfer Excitons)) [10]. В [11] было обнаружено, что спектральная зависимость фотопроводимости монокристаллического C_{60} имеет резко выраженный максимум при 2,64 эВ. Он обусловлен экситонным состоянием, образованным в результате фотоиндуцированного переноса электронной плотности с высшей заполненной молекулярной орбитали (МО) C_{60} на низшую свободную МО соседней молекулы фуллерена. В связи с этим было проведено исследование влияния МП с индукцией $B < 1$ Тл на фотопроводимость фуллерита

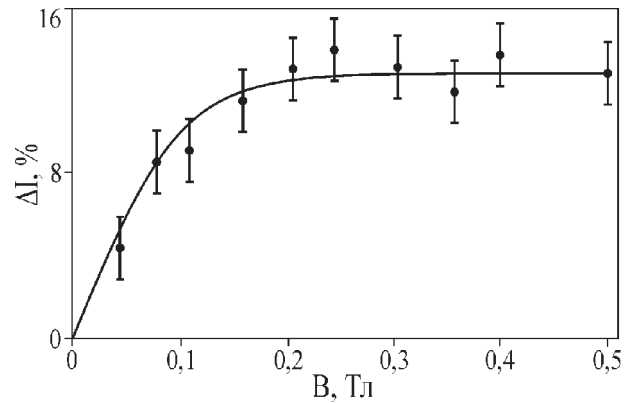


Рис. 2. Зависимость относительной прибавки фототока ΔI в фуллерите C_{60} от индукции постоянного МП B при энергии квантов возбуждающего света 2,64 эВ.

C_{60} , возбуждаемую монохроматическим светом с энергией фотонов 2,64 эВ.

Полевая зависимость относительного изменения фототока ΔI характеризовалась насыщением при $B \approx 0,2$ Тл и максимальной величиной эффекта 11-14% (рис. 2). Знак и величина магнитно-полевого эффекта, а также его насыщение при $B > 0,1$ Тл в пределах разброса данных от образца к образцу совпадают с полученными в [7] при возбуждении фотопроводимости белым светом. Это позволяет считать, что магниточувствительность процесса фотогенерации свободных носителей заряда в фуллерите C_{60} обусловлена, в основном, изменением спинового состояния СТ-экситонов с энергией 2,64 эВ.

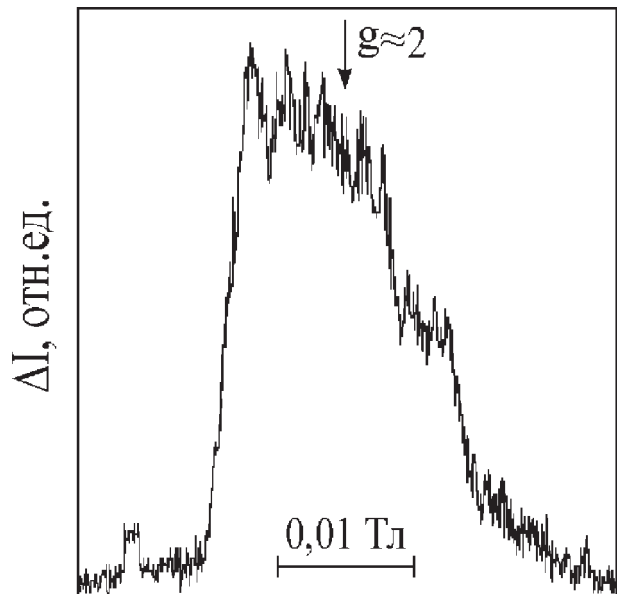


Рис. 3. PCDMR-спектр монокристалла C_{60} при фотовозбуждении монохроматическим светом с энергией фотонов 2,64 эВ.

Для подтверждения влияния мультиплетности вышеупомянутых электронно-дырочных пар на величину фотопроводимость фуллерита C_{60} был получен спектр PCDMR (рис. 3). Резонансный сигнал представлял собой одиночный пик с полушириной на половине высоты $\Delta B \approx 0,007$ Тл, центр которого соответствовал фактору спектроскопического расщепления $g \approx 2$. Наблюдаемый рост фототока в условиях ЭПР свидетельствует о том, что вероятность образования свободных носителей заряда из синглетных СТ-экситонов с энергией 2,64 эВ ниже, чем из триплетных.

Таким образом, на основании анализа полученных экспериментальных данных, механизм влияния внешних магнитных полей на процесс фотогенерации свободных носителей заряда в фуллерите C_{60} можно представить в виде следующей схемы. Согласно принципу сохранения полного спина системы при поглощении света в результате дипольно-разрешенного оптического перехода $h_u \rightarrow t_{1g}$ между соседними молекулами фуллерена C_{60} первоначально образуются синглетные СТ-экситоны, часть которых, из-за взаимодействия с решеткой, переходит в триплетное состояние. В состоянии термодинамического равновесия отношение заселенностей триплетного (T_0) и синглетного (S) состояний определяется их статистическими весами и временами жизни. Различие g-факторов электрона и дырки обуславливает появление в МП интеркомбинационных S- T_0 переходов между спиновыми состояниями СТ-экситонов, в результате чего концентрация триплетных электронно-дырочных пар возрастает. Поскольку в молекулярных кристаллах рекомбинация из синглетного состояния происходит эффективнее, чем из триплетного, то вероятность образования свободных носителей заряда в присутствии МП увеличивается (положительный магнитно-полевой эффект на фотопроводимости (рис. 2)). При наложении перпендикулярно постоянному МП СВЧ магнитного поля, удовлетворяющего условию ЭПР, осуществляются переходы между уровнями Зеемана $T_{\pm 1}$ и T_0 , приводящие к обеднению смешанного за счет постоянного МП S- T_0 состояния. Другими словами, микроволновое МП индуцирует "утечку" СТ-экситонов в $T_{\pm 1}$ -состояния. В результате увеличивается выход триплетных экситонов, что приводит, в конечном счете, к резонансному изменению фотопроводимости (рис. 3).

Необходимым условием эффективного действия МП на фототок в рамках этого и других подобных механизмов является соотношение: $\tau_{S-T} < \tau < \tau_r$ (1), где τ_{S-T} -время спиновой конверсии, τ_{S-T} -время спиновой релаксации. Это обеспечивает отсутствие термализации спиновой системы за время жизни электронно-дырочной пары (τ) и, одновременно, достаточно высокую скорость S-T переходов. Для большинства молекулярных кристаллов $\tau_r = 10^{-6} - 10^{-8}$ с [9]. Данные, полученные из спектра PCDMR, позволили оценить время жизни и время спиновой конверсии СТ-экситона с энергией 2,64 эВ как $t \approx 10^{-9}$ с и $\tau_{S-T} \approx 10^{-10}$ с, что удовлетворяет условию (1).

Таким образом, в работе показано, что магниточувствительность процесса фотогенерации свободных носителей заряда в монокристаллическом фуллерите C_{60} , возбуждаемом белым светом, обусловлена, в основном, изменением в МП стационарной концентрации СТ-экситонов с энергией 2,64 эВ, образованных в результате фотоиндуцированного межмолекулярного переноса электронной плотности между соседними молекулами C_{60} .

Работа выполнена при поддержке Роснауки (государственный контракт № 02.442.11.7470).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. // М.: Экзамен. 2005. 688 с.
2. Белоусова И.М., Белоусов В.П., Данилов О.Б. и др. // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 3. С. 3-12.
3. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.K. / Adv. Funct. Mater. 2001. V. 11. № 1. P. 15-26.
4. Park S., Srivastava D., Cho K. // Nanotechnology. 2001. V. 12. № 3. P. 245-249.
5. Каманина Н.В., Денисюк И.Ю. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 1. С. 78-87.
6. Ракчеева Л.П., Каманина Н.В. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 11. С. 28-36.
7. Осипьян Ю.А., Головин Ю.И., Лопатин Д.В. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 11. С. 2097-2099.
8. Dyakonov V., Frankevich E. // Chem. Phys. 1998. V. 227. № 2. P. 203-217.
9. Buchachenko A.L., Frankevich E.L. Chemical generation and reception of radio- and microwaves. // New York: VCH Publishers. 1994. 180 p.
10. Макарова Т.Л. // ФТП. 2001. Т. 35. № 3. С. 257-290.
11. Головин Ю.И., Лопатин Д.В., Николаев Р.К. и др. // ДАН. 2002. Т. 387. № 6. С. 1-3.

УДК 548.571; 548.4

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОВУШЕК В ФУЛЛЕРИТЕ C_{60} , ОПРЕДЕЛЕННОЕ МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТОКА

© 2006 Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.К. Николаев*, А.А. Самодуров, Р.А. Столяров

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина

* Институт физики твердого тела РАН

Поступила в редакцию 20.06.06

В работе проведено исследование энергетического спектра ловушек в запрещенной зоне фуллерита C_{60} . Установлено, что на проводимость кристалла существенное влияние оказывают ловушки с максимумом на глубине $W_1 = 0,32 \pm 0,04$ эВ от дна зоны проводимости с гауссовским распределением уровней.

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение природы физических свойств, обусловленных особенностями электронной и дефектной структуры, имеет особое значение для фуллеритов и их химических производных в связи с перспективами их применения в нанотехнологиях. Известно, что внутри щели запрещенных энергий реальных молекулярных полупроводниковых кристаллов C_{60} находятся многочисленные локальные уровни дефектов, определяющие ряд электронно-оптических свойств. В обзоре [1] приведена модель проводимости фуллерита C_{60} , основанная на предположении об экспоненциальном распределении ловушек в запрещенной зоне. Однако, такой характер распределения недостаточно обоснован и требует экспериментальной верификации. Целью настоящей работы являлось определение спектра ловушек, влияющих на проводимость монокристаллов C_{60} .

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Энергетический спектр ловушек носителей заряда исследовали методом токовой термостимулированной поляризации (ТСП) [2]. Данный метод термоактивационной спектроскопии имеет большую чувствительность и не страдает известным пороком оптических методов – температурным тушением излучательной способности. Вместе с тем он обладает большой информативностью, обусловленной выбором в качестве стимулирующего фактора теплового движения молекул вещества, которое лежит в основе любого релаксационного процесса. ТСП осуществляется посредством линейного нагрева образца в условиях действия постоянного электрического поля (рис.1).

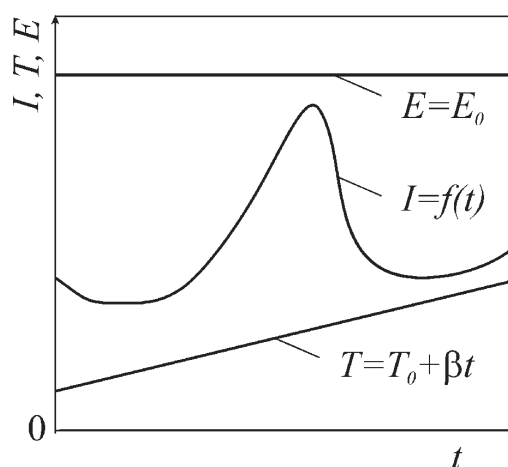


Рис. 1. Эпюры температуры T , напряженности электрического поля E и тока I при измерении ТСП; v – скорость нагрева, t – время.

В работе исследовали монокристаллические образцы C_{60} чистотой 99,95%, выращенные в ИФФТ РАН, толщиной от 100 до 500 мкм. Средняя напряженность электрического поля между серебряными контактами составляла $E_0 \sim 10^5$ В/м. Измерительная цепь состояла из последовательно соединенных источника напряжений, ячейки с образцом и наноамперметра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально получены спектры термостимулированного тока фуллерита C_{60} при разных скоростях нагрева (рис. 2). Кривые асимметричны и имеют один максимум при температуре, определяемой глубиной ловушек, сечением захвата и скоростью нагревания. Это свидетельствует о присутствии ловушек одного типа, находящихся на определенной глубине. С увеличением скорости нагрева максимум спектра увеличивается и смещается в

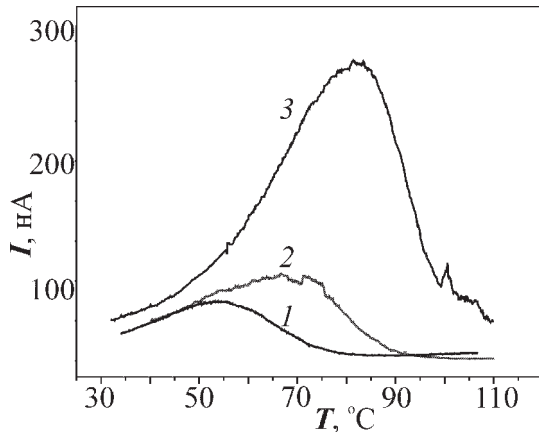


Рис. 2. Кривые термостимулированного тока в фуллерите C_{60} . Скорость нагрева β : 1 – 3 К/мин, 2 – 5 К/мин, 3 – 8 К/мин.

сторону высоких температур. Анализ формы спектров термостимулированного тока показывает, что для наблюдаемых пиков выполняется условие

$$\frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1} > e^{-1} \left(1 + \frac{2kT_m}{W_t} \right),$$

где T_m – температура максимума пика; T_1, T_2 – температуры, соответствующие половине интенсивности максимума пика со стороны низкой и высокой температуры, W_t – глубина залегания уровня ловушек от дна зоны проводимости. Соблюдение этого неравенства указывает на наличие в фуллерите быстрых уровней захвата [3], для которых отношение скорости захвата электрона к скорости его рекомбинации с дыркой $R \gg 1$.

Начальный участок пика термостимулированного тока не является прямой линией в координатах $\ln(I) - 1/kT$, причем угол наклона с ростом температуры увеличивается (рис.3а). Данная особенность кривых показывает, что в фуллерите имеются ловушки с гауссовым распределением по энергии. В этом случае зависимость плотности локальных состояний $N(W)$ от энергии W можно описать функцией [4]:

$$N(W) = \frac{N_t}{\sqrt{\pi}\Delta W} \exp\left(-\frac{(W - W_t)^2}{\Delta W^2}\right), \quad (1)$$

где N_t – плотность ловушек на энергетическом уровне W_t , ΔW – ширина энергетического распределения. Оценка плотности состояний N_t по максимуму термостимулированного тока дает величину порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ м}^{-3}$. ΔW оценивается по формуле:

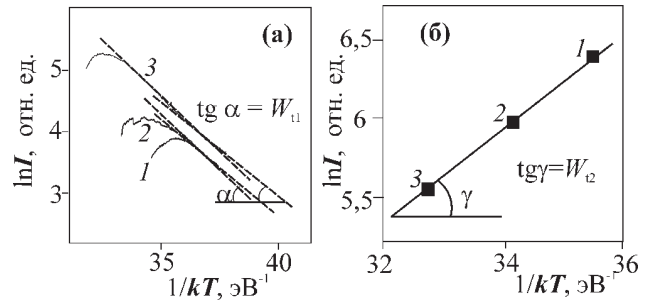


Рис. 3. Определение W_t а) по начальному участку пика ТСП, б) посредством варьирования скорости нагрева. 1, 2, 3 соответствуют спектрам термостимулированного тока со скоростью нагрева $\beta = 3, 5$ и 8 К/мин соответственно.

$$\Delta W \approx \sqrt{\frac{2kT_{m1}T_{m2}}{T_{m2} - T_{m1}}} [W_t(T_{m2}) - W_t(T_{m1})],$$

где T_{m1} и T_{m2} – температуры, соответствующие максимумам спектров ТСП, $W_t(T_{m1})$ и $W_t(T_{m2})$ – энергии активации, определенные из этих спектров. Ширина $\Delta W \approx 0,14$ эВ.

Другим подтверждением гауссова распределения энергетического спектра ловушек в фуллерите является реализация дисперсионного режима переноса заряда в кристалле. При этом большинство носителей заряда захвачено на «глубокие» ловушки. Это вытекает из выполнения условий $\Delta W > kT$ и $E_0 < \Delta W/qd$, где q – элементарный заряд, $d \sim \sqrt[3]{1/N_t}$ – среднее расстояние между центрами захвата. Как следует из теории термостимулированных токов, в этом случае форма кривой термостимулированного тока качественно отображает энергетическое распределение локализованных состояний по энергии. Полученные спектры ТСП (рис. 2) имеют колоколообразный вид, что свидетельствует о гауссовом распределении плотности состояний в запрещенной зоне.

Глубина залегания уровня ловушек W_t определена по наклону начального участка пика термостимулированного тока [2] (рис. 3а).

$$W_{t1} = -\frac{d(\ln I)}{d(-1/kT)}$$

Среднее значение W_{t1} по результатам трех серий измерений с различными β составило $W_{t1} = 0,34 \pm 0,02$ эВ. Для контроля глубина залегания уровня ловушек определена другим способом – посредством варьирования скорости нагрева. Из условия максимума, представленного в виде $\ln(T_m^2/\beta) = W_t/kT_m + \ln(W_t/k\omega) - \ln[1 + (n-1)2kT_m/W_t]$

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОВУШЕК В ФУЛЛЕРИТЕ C_{60} , ОПРЕДЕЛЕННОЕ МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТОКА

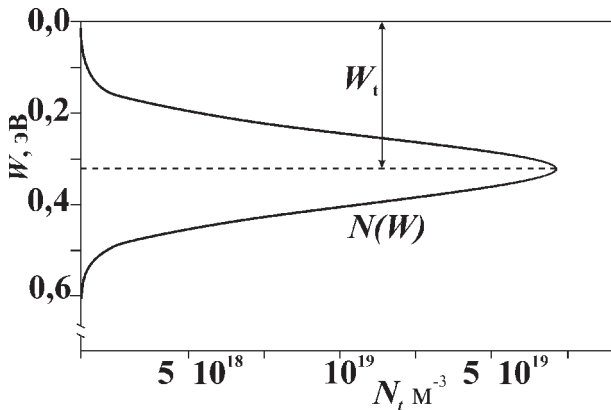


Рис. 4. Распределение ловушек в запрещенной зоне в монокристалле C_{60} с максимумом при W_t , определенное методом ТСП.

(без учета температурной зависимости частотного фактора ω и порядка кинетики n релаксационного процесса) вытекает, что зависимость $\ln(T_m^2/\beta)$ от $1/kT_m$, полученная при варьировании скорости нагрева, должна быть линейной, а ее наклон определяет среднюю энергию активации электрически активных дефектов (рис.3б). Найденное таким образом значение $W_{t2} = 0,29 \pm 0,03$ эВ. Усредняя найденные W_{t1} и W_{t2} , определим наиболее вероятное значение глубины залегания уровней ловушек $W_t = 0,32 \pm 0,04$ эВ.

Соотношение (1) позволяет сделать обобщение полученных результатов и построить распределение ловушек в запрещенной зоне фуллерита C_{60} по энергии (рис.4).

Таким образом, в работе установлено, что в фуллерите C_{60} в процессах переноса и накопления за-

ряда происходит захват носителей на локализованные состояния в запрещенной зоне (ловушки), которые имеют гауссово распределение по энергии с максимумом на глубине $W_t = 0,32 \pm 0,04$ эВ от дна зоны проводимости. Следует также отметить, что подобного вида зависимость термостимулированного тока и энергетический спектр распределения ловушек в фуллерите C_{60} наблюдались нами во всех исследуемых образцах, несмотря на то, что примесный состав их мог несколько отличаться. Это дает основание предположить, что определенные центры захвата носителей заряда обусловлены либо собственными дефектами, либо вышшими фуллеренами C_{74} , C_{80} , имеющимися в образце вследствие неглубокой очистки материала.

Работа выполнена при поддержке гранта Роснаука (контракт № 02.442.11.7470).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарова Т.Л. // ФТП. 2001. Т. 35. № 3. С. 257 - 293.
2. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. // М. Наука. 1991. 248 с.
3. Нифтиев Н.Н. // ФТП. 2002. Т. 36. № 7. С. 836 - 837.
4. Андреев В.А., Курик Н.В., Нешпурек С., Силиньш Э.А., Сугаков В.М., Тауре А.Ф., Франкевич Е.Л., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Перенос, захват, спиновые эффекты. // Рига. Зинатне. 1992. 364 с.

ИНДУЦИРОВАННЫЙ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫМ ШУМОМ СДВИГ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

© 2006 Ю.В. Гудыма, Л.П. Щербак

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича

Поступила в редакцию 06.03.06

В работе показано, что мультипликативный (параметрический) шум может быть причиной предпереходных явлений при неравновесных фазовых переходах между конденсированными фазами. Получена зависимость критической температуры фазового перехода от дисперсии мультипликативного шума в приближении среднего поля. Результат качественно соответствует экспериментально наблюдаемым явлениям при плавлении полупроводников.

ВВЕДЕНИЕ

В классической термодинамической теории фазовых превращений первого рода [1,2] обычно во внимание принимается не кинетика превращений, а равновесие между исходной и образующейся фазой в предположении, что последняя достигла полного развития и, что поверхность раздела между обеими фазами является плоской. При этом под температурой перехода (критической точкой T_0) подразумевается не та, при которой переход фактически начинается, а конечная, при которой обе фазы могут оставаться в равновесии неограниченно долго.

Согласно представлениям Френкеля [2], при нагревании кристалла увеличение расстояния между атомами в решетке происходит до определенной критической величины. При достижении последней атомы уже не стремятся сохранить структуру кристалла, а образуют небольшие группировки с параметрами кристаллического тела, дальний порядок исчезает. Такое локальное «упорядочивание» обеспечивает условие минимума потенциальной энергии как индивидуальной группировки, так и системы в целом. В кристалле образуются «локальные разрывы, которые закрываются в одних местах и возникают в новых» [2]. Такой подход приводит к неминимумности предпереходных явлений типа предплавления [2-4]. Френкель предложил предпереходному состоянию идеализированной системы поставить в соответствие гетерогенную систему, возникающую вследствие гетерофазных флуктуаций [2].

Существование гетерофазных флуктуаций и связанных с ними предпереходных явлений зачас-

тую сложно выявить экспериментальным путем. Так, для точки перехода газ-жидкость ($G \leftrightarrow Ж$) их практически невозможно обнаружить [2]. Однако в последнее время во многих работах иллюстрируется неизотермический характер фазовых превращений $T \leftrightarrow Ж$, происходящих в реальных неравновесных условиях. Последние возникают, в частности, при многократных повторениях процессов плавление-кристаллизация (термо-циклировании). Так, методами дифференциально-термического анализа выявлены вариации температур плавления и кристаллизации как элементарных (Sb, Te, Ge [5-10]), так и бинарных полупроводниковых соединений (CdTe [11], CdSb [9], InSb [12], In_2Te_3 [13]). Нестабильность температуры плавления полупроводников и микронеоднородность их расплавов подтверждена также измерениями вязкости жидкого теллурида кадмия [14], германия [15].

Целью настоящей работы является анализ влияния параметрического шума на положение критической точки (температуры фазового перехода первого рода) в неравновесной системе, в рамках приближения среднего поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, что развитие новой фазы, возникшей из исходной, возможно лишь при определенном отклонении от условий равновесия между ними. Простейшим способом учета неравновесности системы является дополнение кинетических уравнений случайными потоками. Так, кинетические уравнения, используемые для описания критической динамики, т.е. зависящих от времени явлений вблизи точек перехода, представляют

собой обобщения уравнений броуновского движения. Произвольный характер движения атомов обуславливает статистическое распределение величин, характеризующих состояние системы, и отвечает за необратимые процессы. Более того, мгновенно образующиеся структуры могут быть и не самыми выгодными с точки зрения термодинамической стабильности. Таким образом, от случайных факторов зависит и управляющий параметр системы. В результате возникает мультипликативный (параметрический) шум.

Изучим зависимость положения критической точки, т.е. точки перехода неравновесной системы, от дисперсии этого шума. В общем случае критическая динамика амплитуды гидродинамической моды (как макроскопической переменной) $x(r;t)$ задается стохастическим уравнением Ланжевена

$$\dot{x} = -\frac{\delta U}{\delta x} + \varepsilon(r, t), \quad (1)$$

где $\varepsilon(r;t)$ - случайный источник („шум“) с гауссовским распределением, заданным коррелятором

$$\langle \varepsilon(r, t) \varepsilon(r', t') \rangle = \delta(r - r') \delta(t - t') \quad (2)$$

и условием

$$\langle \varepsilon(r, t) \rangle = 0. \quad (3)$$

Здесь

$$U[x] = \int \left[V(x) + \frac{1}{2} (\nabla x)^2 \right] dr dt \quad (4)$$

- обобщенный потенциал, где для фазового перехода первого рода

$$V(x) = \frac{1}{2} \alpha x^2 - \frac{1}{2} \alpha x^4 + \frac{1}{6} b x^6. \quad (5)$$

Если все постоянные в (5) положительны и $a^2 > ab$, то функция $V(x)$ с необходимостью имеет метастабильный минимум при $x=0$ и энергетически выгоден при $x = x_0 \neq 0$.

$$x_0^2 = \frac{1}{b} \left[a + (a^2 - ab)^{1/2} \right]. \quad (6)$$

Усредняя выражение (1) и пренебрегая корреляциями, получаем уравнение Ландау-Халатникова для параметра порядка $\langle x(r, t) \rangle$. Параметр порядка характеризует степень порядка в размещении микрочастиц системы. По отношению к параметру порядка величина α является управля-

ющим параметром системы. Введем случайную величину $\xi(r;t)$ как флуктуацию управляющего параметра, т.е. $\alpha(r;t) = \alpha + \xi(r;t)$. Тогда критическая динамика поля задается уравнением

$$\dot{x} = -\frac{\delta U}{\delta x} + x \xi(r, t) + \varepsilon(r, t), \quad (7)$$

где $\xi(r;t)$ удовлетворяет условиям

$$\langle \xi(r, t) \xi(r', t') \rangle = \sigma^2 \delta(r - r') \delta(t - t'),$$

$$\langle \xi(r, t) \rangle = 0. \quad (8)$$

Из уравнения (7) следует, что если фазовый переход моделировать на кубической решетке, то переменная x_i каждой отдельной составляющей на узле решетки i удовлетворяет следующему стохастическому дифференциальному уравнению в смысле Стратоновича

$$\dot{x}_i = \alpha x_i - 2\alpha x_i^3 + b x_i^5 + \frac{C}{2d} \sum_j (x_j - x_i) + x_i \xi_i(t) + \varepsilon_i(t) \quad (9)$$

Суммирование здесь проводится по $2d$ ближайшим соседям узла i . Параметр C контролирует силу пространственного связывания компонент. Считается, что все компоненты одинаковые. Таким образом, (9) представляет собой систему связанных между собой нелинейных стохастических дифференциальных уравнений. В приближении среднего поля уравнения (9) распадутся на набор идентичных, не связанных между собой, уравнений, число которых равно количеству узлов в решетке. Поэтому уравнения (9) перепишем в приближении среднего поля, опуская индексы [16]:

$$\dot{x} = \alpha x - 2\alpha x^3 + b x^5 + C(\langle x \rangle - x) + x \xi(t) + \varepsilon(t) \quad (10)$$

Среднее значение величины x определяется из самосогласованного условия

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x P_{st}(x, \langle x \rangle) dx, \quad (11)$$

где распределение вероятности установившихся состояний:

$$P_{st}(x, \langle x \rangle) = \frac{K(\langle x \rangle)}{\sqrt{\sigma^2 x^2}} \times \exp \left(2 \int_0^x \frac{\alpha y - 2ay^3 + by^5 + C(\langle x \rangle - y)}{\sigma^2 y^2} dy \right). \quad (12)$$

Здесь $K(\langle x \rangle)$ - постоянная нормализации.

Усредним правую и левую часть уравнения (10) и, используя формулу Фуруцу-Новикова [17], получим уравнение динамики для среднего значения (первого момента) величины $\langle x \rangle$

$$\langle \dot{x} \rangle = \left(\alpha + \frac{\sigma^2}{2} \right) \langle x \rangle - 2a \langle x^3 \rangle + b \langle x^5 \rangle. \quad (13)$$

Первый момент $\langle x \rangle$ связан с моментами высшего порядка случайной величины x , что существенно усложняет задачу нахождения $\langle x \rangle$. Однако можно исследовать поведение этой величины за очень малый отрезок времени для распределения с начальным условием $P(x, t=0) = \delta(x-x_0)$. Тогда можно пренебречь флуктуациями величины x вблизи $\langle x \rangle$ и переписать:

$$\langle \dot{x} \rangle = \left(\alpha + \frac{\sigma^2}{2} \right) \langle x \rangle - 2a \langle x \rangle^3 + b \langle x \rangle^5. \quad (14)$$

Согласно основным аргументам теории Ландау, в детерминированном случае в самой точке перехода при $T=T_0$ величина коэффициента $\alpha=0$. Естественно предположить, что коэффициент при квадратичном члене в разложении U в окрестности T_0 является линейной функцией температуры [1]:

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_0) + \dots \quad (15)$$

Подставляя это значение в уравнение (14) получим эффективное значение критической температуры.

$$T_{eff} = T_0 \left(1 - \frac{\sigma^2}{2\alpha_0} \right). \quad (16)$$

Из формулы (16) видно, что в описанных условиях значение критической температуры зависит от случайных внешних факторов и уменьшается с ростом их интенсивности. Эта зависимость выражена здесь через дисперсию мультипликативного шума. В классической теории фазовых переходов Ландау

управляющий параметр системы практически идентифицируется с отклонением от температуры перехода. Иные факторы считаются не просто вторичными, а полностью игнорируются. В нашем подходе через мультипликативный шум эффективно учитываются факторы, отличающиеся от разности температур. Мультипликативный (параметрический) шум, в отличие от аддитивного, имеет не тепловую природу, а может быть связан, например, со случайным изменением координационного числа компонентов системы (структурной упаковки кристаллической решетки) при плавлении и кристаллизации [6].

ВЫВОДЫ

В рамках приближения среднего поля показано, что в неравновесной системе параметрический шум сдвигает температуру фазового перехода. Эффективное значение этой температуры оказывается зависимым от дисперсии шума и может отличаться от равновесного. Более того, при изменении условий измерения значения эффективной температуры будут разными.

В работе рассмотрено единичный фазовый переход, в то время как экспериментально исследуются серии переходов твердое тело-жидкость и наоборот [3,7]. Такое рассмотрение расширяет область фазовых переходов в обе стороны на величину пропорциональную σ^2 , что качественно объясняется выражением (16).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. // Ч.1. М.: Наука. Физматлит, 1995. 608с.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. // Л.: Наука, 1975. 592 с.
3. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. / Пер. с англ. // М.: Металлургия, 1982. 376 с.
4. Глазов В.М. // Неорганические материалы. 1996. Т. 31. № 11. С. 1287-1305.
5. Битюцкая Л.А., Машикина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 20. С. 30-33.
6. Битюцкая Л.А., Машикина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 18. С. 8-11.
7. Битюцкая Л.А., Машикина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 4. С. 1-5.
8. В.Д. Александров // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 709-714.
9. Падалко А.Г. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 4. С. 396-401.
10. Глазов В.М., Чижевская С.Н. // Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 2. С. 171-174.

ИНДУЦИРОВАННЫЙ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫМ ШУМОМ СДВИГ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

11. *Shcherbak L.* // J. Crystal Growth. 1998. V. 184/185. P. 1057-1060.
12. *Глазов В.М.* // Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 10. С. 1775-1778.
13. *Garbato L., Ledda F.* // Thermochimica Acta. 1977. V. 19. P. 267-273.
14. *L. Shcherbak, O.Korach, Yu.Plevachuk, V.Sklyarchuk, Ch.Dong, P.Siffert* // J Crystal Growth 2000. V. 212. P. 385–390.
15. *Глазов В.М., Петров Д.А.* // Изв. АН СССР. Отделение техн. наук. 1958. № 2. С.15-19.
16. *C. Van den Broeck, J.M.R.Parrondo, J. Armero, A.Hernández-Machado* // Phys.Rev. E 1994. V.49. №.4. P. 2639-2642.
17. *Е.А. Новиков* // ЖЭТФ. 1965. Т. 47. № 5. С.1919-1926.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr (111)

© 2006 Н.С. Звиденцова, И.Л. Швайко, Н.В. Герасимчук, С.А. Созинов,
Т.В. Морозова, Л.В. Колесников

Кемеровский государственный университет
Поступила в редакцию 15.07.06

В работе [1] обнаружено влияние скорости кристаллизации на ионную проводимость эмульсионных микрокристаллов (МК) AgBr (111). Известно, что в МК AgBr проводимость осуществляется путем переноса междоузельных ионов серебра, и их концентрация в основном определяет эффективность образования центров скрытого изображения при записи информации в процессе освещения. В связи с этим, ниже будут изложены экспериментальные результаты по исследованию свойств МК AgBr (111), синтезированных с использованием различных скоростей подачи реагентов. Проведена оценка значений величины пересыщения, критического размера зародыша и критической скорости роста в процессе синтеза МК. Показано, что высокая скорость роста на начальных стадиях кристаллизации приводит к разупорядочению кристаллической структуры в объеме МК и увеличению ионной проводимости. Вследствие этого светочувствительность эмульсий с МК AgBr (111) уменьшается.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс кристаллизации ионных кристаллов в растворах обычно описывается с позиций термодинамики, что позволяет ввести понятие движущей силы кристаллизации. С другой стороны, используется кинетический подход, где основным параметром является скорость кристаллизации.

В процессе кристаллизации происходит выделение энергии и уменьшение свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{T,p} < 0$) или энергии Гельмгольца ($\Delta F_{V,p} < 0$). В равновесии химические потенциалы веществ на поверхности кристалла ($\mu_{кр}$) и в растворе ($\mu_{раств}$) равны. При отклонении от равновесия условие кристаллизации запишется: $\Delta\mu = (\mu_{раств} - \mu_{кр}) > 0$

Величины ΔG , ΔF и $\Delta\mu$ – есть движущие силы кристаллизации и если их определение затруднено, то используют понятия пересыщения (ΔC) или переохлаждения (ΔT) раствора. В соответствии с условиями в наших экспериментах будем считать, что движущей силой кристаллизации является пересыщение. При постоянной скорости подачи растворов, температуре и концентрации желатина в первом приближении можно принять, что соотношение между числом зародышей и растущей популяцией микрокристаллов будет зависеть от закона изменения пересыщения. Так, на начальной стадии роста МК величина пересыщения будет

отличаться от значения, при котором кристаллизуется выделившаяся популяция МК по завершении синтеза. При гомогенном образовании зародышей можно предположить, что центрами или областями зародышеобразования будут области флуктуаций диэлектрической проницаемости (ϵ) в эмульсионном растворе (для воды $\epsilon=81$, для желатина $\epsilon=4.5$). В областях с меньшей ϵ повышается вероятность зародышеобразования и формирования устойчивых зародышей, способных к дальнейшему росту. Для описания роста объемных микрокристаллов используются различные модели, пригодные для ряда частных случаев.

В модели, учитывающей рост МК AgBr в желатиновой среде, объемную диффузию растворенных ионов к поверхности растущего кристалла и встраивание ионов в решетку, скорость роста микрокристалла, согласно [2], описывается уравнением:

$$v_{лин} = \frac{K_i (C - C_d)}{1 + \epsilon d}, \quad (1)$$

где $v_{лин}$ – линейная скорость роста, d – размер МК, K_i – константа скорости встраивания ионов в решетку растущего кристалла, C – текущая концентрация ионов в растворе, C_d – равновесная концентрация ионов в растворе для кри-

сталлов с размерами d , ϵ – коэффициент, характеризующий сопротивление объемной диффузии компонентов раствора при встраивании ионов в решетку МК ($\epsilon = \rho K_i / 4D$, где ρ – плотность МК, D – коэффициент диффузии).

Согласно Гиббсу-Томсону, растворимость мелких МК выше, чем больших МК, что связано с их большей удельной поверхностью:

$$C_d = C_o \exp\left(\frac{\Gamma_d}{d^*}\right), \quad (2)$$

где $\Gamma_d = 4V_m \gamma / R_g T$. Здесь C_o – концентрация в растворе в равновесии с большими кристаллами (произведение растворимости ПР), d^* – критический размер устойчивого зародыша в растворе, V_m – молярный объем AgBr, γ – энергия поверхности, R_g – газовая постоянная, T – абсолютная температура, G_d – минимальный размер устойчивого зародыша.

Из приведенных выражений следует, что движущая сила роста для малых кристаллов ($C - C_d$) меньше, чем для больших ($C - C_o$).

Из выражения (2) можно оценить критический размер устойчивого зародыша, в растворе с любым пересыщением, способного к дальнейшему росту:

$$d^* = \frac{\Gamma_d}{\ln \frac{C_d}{C_o}}. \quad (3)$$

$$\text{В итоге: } v_{\text{лин}} = \frac{K_i \left[C - C_o \exp\left(\frac{\Gamma_d}{d^*}\right) \right]}{1 + \epsilon d}$$

Если $C_d > C$, то скорость роста мелких кристаллов становится «отрицательной» и они растворяются.

Пусть в кристаллизаторе существует популяция МК с широким распределением по размерам, среднее расстояние между кристаллами много больше толщины диффузионного слоя. Пренебрегая эффектом Гиббса-Томсона, запишем выражение для линейной скорости роста МК [3]:

$$v_{\text{лин}} = \frac{DV_m}{d} (C - C_o) = \frac{DV_m C_o}{d} (S - 1),$$

где $S = C/C_o$ – пересыщение в растворе, а

$S^* = C^*/C_o$ – критическое пересыщение, при котором нарушается равновесие в растворе для роста монодисперсных МК (C^* – критическая концентрация ионов в растворе).

Величина S^* играет важную роль в получении однородных микрокристаллов. Для объемной скорости роста:

$$v_{\text{об}} = \frac{dV}{dt} = \beta DV_m C_o d (S - 1), \quad (4)$$

где $\beta = \frac{1}{r^2} \frac{dV}{dr}$ – фактор формы МК ($\beta = 4\pi$

для сферических кристаллов), $r \equiv d$ – размер МК, V – объем микрокристалла.

При $S < S^*$ растет только имеющаяся популяция микрокристаллов (n_s) и новые не образуются. В этом случае объемная скорость роста основной популяции МК:

$$v_{\text{об}}^S = \frac{dV_s}{dt} = \frac{WV_m}{n_s}, \quad (5)$$

где V_s – объем МК основной популяции, W – скорость введения реагентов, n_s – число МК в реакторе.

Из (4) и (5) получим:

$$S - 1 = \frac{W}{\beta D C_o n_s d_s}, \quad (6)$$

где d_s – размер МК основной популяции.

В случае если часть подаваемых растворов расходуется на образование новых МК, то в знаменателе будет присутствовать множитель ($n_s d_s + n_n d_n$), где n_n , d_n – число и размер МК новой популяции, соответственно.

Приведенные соотношения будут использованы в работе для анализа условий в растворе при заданных режимах синтеза МК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эмульсии с МК AgBr (111) были получены методом контролируемой двухструйной кристаллизации. В процессе синтеза в термостатируемый реактор, содержащий 3%-ный водно-желатиновый раствор, одновременно со скоростью W подавались однонормальные растворы азотнокислого серебра $AgNO_3$ и бромида калия KBr . С целью определения изменения пересыщения в растворе во время синтеза проводились измерения концентра-

ции ионов брома $[Br^-]$ и серебра $[Ag^+]$ с помощью бромсеребряного и сульфидсеребряного электродов, и хлорсеребряного электрода сравнения. Пересыщение рассчитывалось по следующей формуле:

$$S = \frac{[Ag^+] \cdot [Br^-]}{ПП}$$

В ходе синтеза проводился отбор проб эмульсий для электронно-микроскопического анализа с целью контролирования размеров и формы МК. По микрофотографиям определялся средний размер МК (\bar{d}), среднеквадратичное отклонение (σ) и коэффициент вариации (C_V) по формулам:

$$\bar{d} = \frac{\sum y_n \cdot d_n}{\sum y_n}, \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum y_n (d_n - \bar{d})^2}{\sum y_n}}, \quad C_V = \frac{\sigma}{\bar{d}}$$

где n – номер класса, y_n – число МК данного класса, $\sum y_n = N$ – общее число МК. Для исследования фотографических характеристик фотослоев применялся сенситометрический метод с использованием сенситометра ФСР-41. Экспонирование проводилось при цветовой температуре $T_{цв} = 5500$ К и выдержке 0.05 сек. Для всех исследованных эмульсий проводились испытания на денситометре ДП-1М с определением светочувствительности по критерию $S_{0.85}$ и уровня вуали D_0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости изменения числа микрокристаллов (n) от продолжительности синтеза ($t_{\text{синт}}$) и скорости подачи растворов (W) $AgNO_3$ и KBr в реактор. Полученные зави-

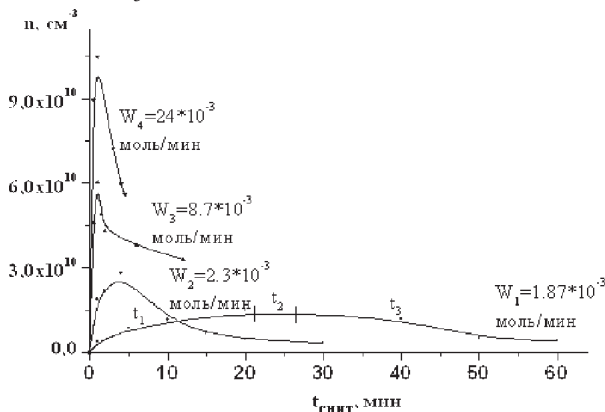


Рис. 1. Изменение числа октаэдрических кристаллов во время синтеза в зависимости от скорости подачи растворов. Конечные размеры МК $AgBr$ при W_1, W_2, W_3, W_4 равны 1.7, 1.25, 1.05, 0.5 мкм, соответственно.

симости имеют качественно общий характер: начальный рост, достижение максимума и уменьшение числа микрокристаллов. В данных экспериментах скорость подачи растворов поддерживалась постоянной. В момент времени $t=1$ мин, для синтеза со скоростью подачи растворов $W=1.87 \cdot 10^{-3}$ моль/мин, средний размер МК равен 0.63 мкм, и число МК равно $3.7 \cdot 10^9$ см⁻³. До десятой минуты синтеза методом электронной микроскопии наблюдается образование мелкой фазы, которая в дальнейшем исчезает. Коэффициент вариации по размерам (C_V) для растущей популяции МК меняется от 20% при $t=20$ мин, до 9% в конце синтеза ($t=60$ мин). При $t=35$ мин наблюдается скругление формы МК (111), которая в конце синтеза переходит в октаэдрическую. Полученные результаты свидетельствуют, что при данных условиях синтеза формирование зародышей и их дальнейший рост происходит непрерывно до достижения значения $n=1.5 \cdot 10^{10}$ см⁻³ ($t=25$ мин). В дальнейшем наблюдается уменьшение n до $5 \cdot 10^9$ см⁻³, что свидетельствует о проявлении эффекта Гиббса-Томсона и растворении части МК.

В связи с этим можно предположить следующие соотношения между величинами пересыщения на обсуждаемых стадиях роста МК: при $t_1=1-20$ мин $S > S^*$; при $t_3 > 25$ мин $S < S^*$; при $t_2=20-25$ мин $S = S^*$. Под S^* понимается критическое пересыщение, при котором происходит рост только имеющейся популяции МК, и новые микрокристаллы не появляются, что было подтверждено методом электронной микроскопии. На рис. 2 представлены микрофотографии кристаллов на стадиях t_1, t_2, t_3 , обработка которых показала, что при t_1 величина C_V равна 20% и на фотографии присутствует мелкая и крупная фракции МК. В условиях синтеза, когда $S < S^*$, вслед-

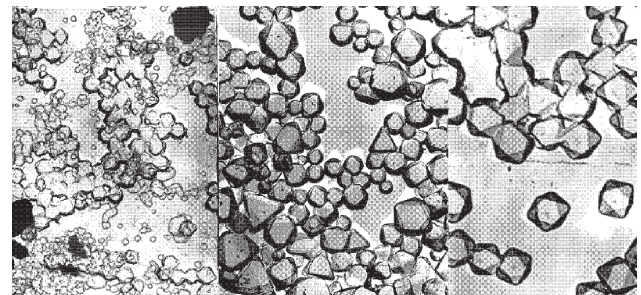


Рис. 2. Микрофотография октаэдрических МК $AgBr$, $W=1.87 \cdot 10^{-3}$ моль/мин, при времени синтеза: t_1 – присутствует основная популяция МК и мелкая фаза (слева); t_2 – полидисперсная система (средняя часть); t_3 – присутствует только основная популяция МК (справа); конечный средний эквивалентный размер МК $d=1.7$ мкм.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr (111)

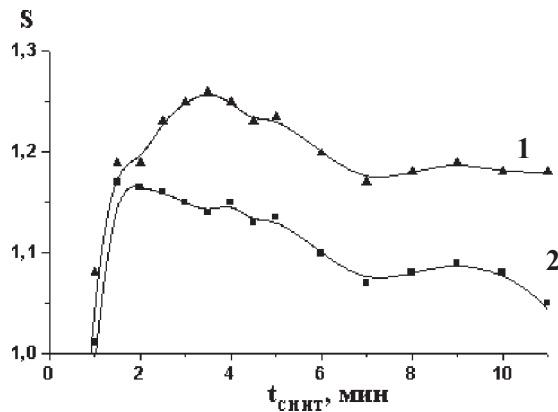


Рис. 3. Типичная зависимость изменения пересыщения S от времени синтеза для МК AgBr (111), $d=0.4$ (2), 0.6 (1) мкм, $pBr=1.6$, $T=60^\circ C$.

ствие эффекта Гиббса-Томсона формируются однородные по размерам МК ($C_V=9\%$).

Временная эволюция пересыщения для ряда размеров МК приведена на рис. 3, откуда следует, что величина S не превышает значения 1.25, что находится в согласии с данными работ [3, 4, 5]. Для определения величины критического пересыщения S^* при используемых скоростях синтеза, в соответствии с выражением (6), были построены зависимости величины S от W/nd для ряда размеров МК AgBr (111) на разных стадиях синтеза. На рис. 4 приведены данные для МК AgBr (111) $d=0.6$ и 0.4 мкм, и $n=2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ на стадии синтеза t_1-t_2 . В построенной зависимости четко проявляется излом, свидетельствующий о появлении зародышей новой популяции МК, в полном соответствии с результатами электронной микроскопии.

Координаты точки излома (рис. 4) соответствуют значению $(S-1)^*=0.17$ при $W^*/nd=6.55 \cdot 10^{-9} \text{ моль с}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Тот факт, что при скорости подачи растворов в реактор меньшей, чем W^*/nd , на графике наблюдается прямо пропорциональная зависимость, свидетельствует о том, что эти условия удовлетворяют росту только основной популяции МК. Выше точки перегиба возможно образование новых зародышей, критический размер d^* которых зависит от пересыщения, т.е. от размеров МК в исходной популяции. Так, для МК с $d=0.6$ мкм значение S^* немного больше, чем для МК с $d=0.4$ мкм в силу большей общей площади растущих микрокристаллов. Отмеченное выше относится к стадии синтеза t_1-t_2 . По мере роста МК при $t > t_2$ (рис. 1), величина S снижается, и мелкие МК не образуются. Наклон на зависимости S от W/nd позволяет определить движущую силу кристаллизации DC_0 , что дает:

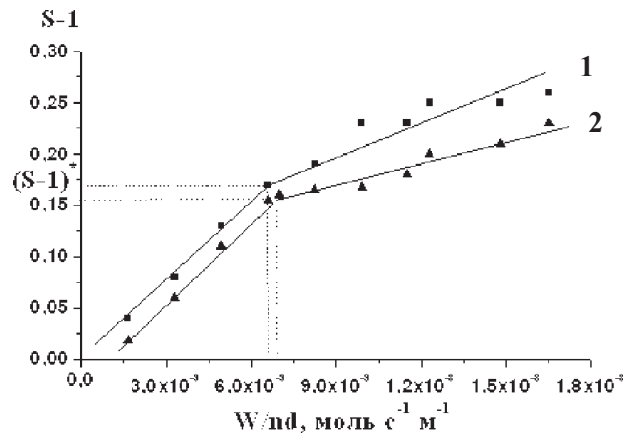


Рис. 4. Зависимость величины пересыщения S от W/nd на стадии t_1-t_2 в соответствии с выражением (6). Точка перегиба соответствует критическому пересыщению S^* и критической скорости подачи растворов W^* . На графике приведены данные для $d=0.4$ мкм (1), 0.6 мкм (2), $n=2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Скорость подачи растворов одинакова для обоих размеров МК.

$DC_0=(2-3) \cdot 10^{-12} \text{ моль с}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Таким образом, для исследуемых размеров МК критическое пересыщение S^* находится в диапазоне значений 1.1–1.2 и не сильно зависит от их размеров. Вэй и Стронг [6] получили значение для критического пересыщения в пределах 1.097 для AgBr, а в работе [4, 5] для значения S^* приводятся величины 1.1–1.25.

Принимая величину поверхностной энергии γ для AgBr в пределах $100-160 \text{ эрг/см}^2$, по соотношению Гиббса-Томсона рассчитаем размер критического зародыша в зависимости от условий кристаллизации, в том числе, от размера МК в исходной популяции:

$$d^* = \frac{4\gamma V_m}{RT \ln S^*} = 30 \text{ нм}$$

Для сравнения, согласно литературным данным [3], значение d^* для AgCl равно $42-55$ мкм, что объясняется большей растворимостью AgCl по сравнению с AgBr. В точке перегиба значение W/nd позволяет оценить критическую скорость роста $v^* \approx 1 \text{ Е/с}$.

Если рост МК определяется диффузией ионов в растворе, то критическая скорость роста будет обратно пропорциональна размеру МК (см. ур. (1)). Для учета влияния эффекта Гиббса-Томсона на условия роста МК необходимо в выражение (6) добавить слагаемое $4\gamma V_m / RT d_s$, тогда выражение (6) запишется в виде:

$$S - 1 = \frac{W}{\beta DC_0 n_s d_s} + \frac{4V_m \gamma}{RT d_s} \quad (7)$$

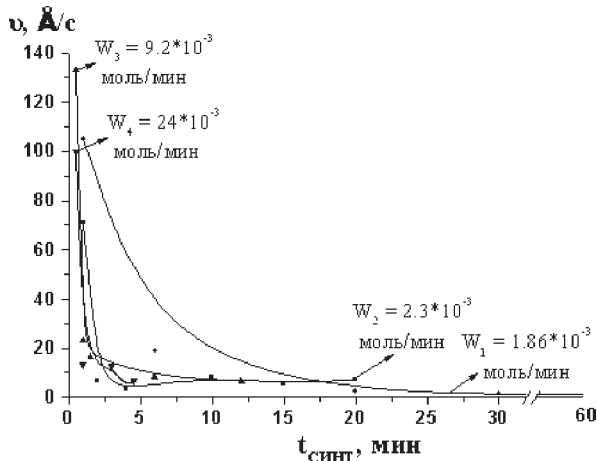


Рис. 5. Изменение скорости роста МК AgBr (111) во время синтеза при различных скоростях подачи растворов.

Последнее слагаемое становится заметным на заключительной стадии синтеза и определяющим после прекращения подачи растворов, т.е., на стадии физического созревания.

На рис. 5 приведены зависимости скорости роста МК AgBr (111) при различных скоростях подачи растворов в реактор, полученные из анализа результатов электронной микроскопии. Как следует из приведенных данных, значение $v^* = 1$ Е/с достигается только при малых скоростях введения реагентов на заключительной стадии синтеза. При всех других временах значение v^* находится в пределах 10–100 Е/с.

Многочисленные эксперименты по эпитаксиальному росту монокристаллических пленок полупроводников, металлов и диэлектриков свидетельствуют, что при скоростях осаждения ~ 1 Е/с на подложке при $T > 400$ °С формируются монокристаллические пленки. При всех других скоростях, даже при $T \sim 400$ °С растут разориентированные блочные структуры – текстуры или поликристаллические и аморфные слои [7].

Применительно к условиям кристаллизации МК AgBr это означает, что на начальных стадиях эффективная скорость роста выше критической более чем на порядок величины. Поэтому есть основания предполагать, что ядровая часть МК представляет собой разупорядоченную структуру. На заключительной стадии синтеза условия осаждения удовлетворяют требованиям для формирова-

ния монокристаллической, более совершенной структуры. С этим предположением находятся в соответствии данные по увеличению проводимости МК AgBr (111) с увеличением скорости синтеза, а также по растворимости этих МК, обнаруживающих блочную структуру [8]. Увеличение проводимости МК (111), имеющих блочную структуру, по сравнению с монокристаллическими МК можно объяснить меньшей энергией образования собственных дефектов на границах раздела между монокристаллическими блоками. Если на внешней поверхности МК адсорбция стабилизаторов созревания (например, тетраазаиндена) приводит к уменьшению ионной проводимости, то вклад внутренних границ раздела в ионную проводимость остается неизменным. Высокая концентрация Ag_i^+ в объеме и является причиной уменьшения значения светочувствительности в фотографических системах на основе МК AgBr (111), полученных при высоких скоростях кристаллизации.

Полученный результат позволяет объяснить рост ионной проводимости с увеличением скорости роста МК [1] и, как следствие, меньшую эффективность собственного созревания [8] этих эмульсий и уменьшение светочувствительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеева И.А., Шапошникова Е.В., Бондаренко П.С., Колесников Л.В. // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2000. Т. 45. № 3. С. 23.
2. Wey J.S., Strong R.W. // Photogr. Sci. and Engineering. 1977. V. 21. № 5. P. 248.
3. Shiba F., Okava Yu., Ohno T. and Kobayashi H. // J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan. 2001. V. 64. № 2. P. 77.
4. Ingo H. Leubner // J. of Imag. Sci. 1985. V. 29. P. 219.
5. Ingo H. Leubner // J. of Imag. Sci. 1993. V. 37. P. 267.
6. Wey J.S., Strong R.W. // Photogr. Sci. Eng. 1977. V. 21. P. 14.
7. Палатник Л.С., Папиров И.И. Эпитаксиальные пленки. М.: Наука, 1971. 480 с.
8. Sozinov S.A., Kolesnikova I.L. // Intern. Symp. IS&T/SPSTY's AgX-2000, Canada, Quebec, 2000. P. 165.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИОННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КАЛЬЦИЯ СЕРНОКИСЛОГО ЧЕРЕЗ МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕМЕНТ ТРУБЧАТОГО ТИПА

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

Тамбовский государственный технический университет

Поступила в редакцию 04.04.06

В данной работе представлены экспериментальные и расчетные данные по влиянию концентрации раствора и температуры на диффузионную проницаемость мембранного элемента трубчатого типа в водном растворе кальция сернокислого. Опыты проводились на экспериментальной лабораторной установке, оснащенной разделительным элементом трубчатого типа, на фторопластовой мембране «Владипор». Исследования проведены при изменении концентрации кальция сернокислого в исходном растворе 0,25; 0,5; 1; 2 кг/м³ при различных температурах 22; 27; 32; 45 °С.

Установлено, что с увеличением исходной концентрации кальция сернокислого в растворе значение коэффициента диффузионной проницаемости уменьшается. Установлено, что с повышением температуры раствора значение коэффициента диффузионной проницаемости по кальцию сернокислому увеличивается. Предложена аппроксимационная зависимость для расчета данных характеристик.

ВВЕДЕНИЕ

В расчетах мембранных аппаратов трубчатого типа используют коэффициент диффузии вещества в мембране. Однако данные величины экспериментально определить сложно, поэтому в расчетах используют коэффициенты диффузионной проницаемости. Зная коэффициент диффузионной проницаемости можно оценить вклад диффузионного потока в массоперенос. Коэффициент диффузионной проницаемости можно определить опытным путем. Наиболее простой является плоскокамерная ячейка [1]. Недостатком данной ячейки является то, что в ней не отражается гидродинамика реальных аппаратов, например аппарата трубчатого типа. Этому недостатку лишена установка, приведенная на рис. 1.

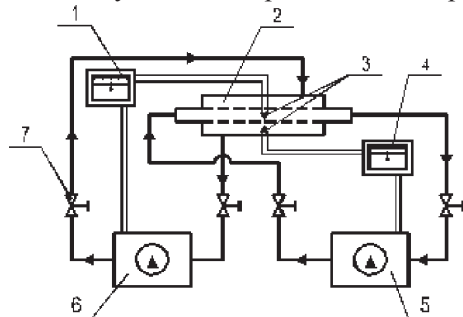


Рис. 1. Схема проточной установки трубчатого типа: 1,4 – потенциометры; 2 - мембранный модуль; 3 - термопары градуировки ХК; 5,6 - термостатированные емкости с насосами; 7 - вентили.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Установка включает в себя мембранный модуль 2, термостатированные емкости 5 и 6 с насосами для исследуемого раствора и дистиллированной воды, систему вентилей 7.

Контроль над температурой растворов в трубном и межтрубном пространстве осуществляется с помощью термопар 3 градуировки ХК, подключенных к потенциометрам 1 и 4.

Данная установка предназначена для исследования диффузионной проницаемости полимерных мембран для двух, трех и многокомпонентных растворов. На ней можно проводить эксперименты по изучению влияния различных видов турбулизаторов на гидродинамику кольцевого канала и наложения, различных полей.

Модуль для проведения процесса представлен на рис. 2. Он состоит из цилиндрического корпуса (1) с фланцами (3), пористой трубки (6), на которую снаружи нанесена мембрана (2), опирающейся на трубные решетки (5) зажатые между фланцами (3) и (4), штуцеров для ввода и вывода исходного раствора (7, 10) и дистиллированной воды (8, 9).

Коэффициент диффузионной проницаемости определяется по формуле [2]:

$$P_{\partial} = [(C_2 \cdot V_2 \cdot \delta) / ((C_1 - C_2) \cdot S \cdot \tau)], \quad (1)$$

где P_d - коэффициент диффузионной проницаемости, m^2/c ; C_1 - концентрация растворенного вещества в исходном растворе, kg/m^3 ; C_2 - концентрация растворенного вещества перешедшего через мембрану, kg/m^3 ; V_2 - объем исследуемого раствора, m^3 ; δ - толщина мембраны, m ; S - рабочая поверхность мембраны, m^2 ; τ - время проведения эксперимента, c .

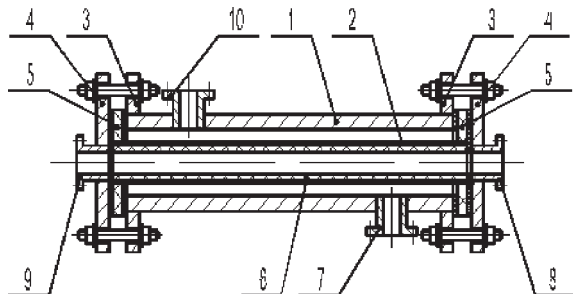


Рис. 2. Схема мембранного модуля трубчатого типа: 1 - цилиндрический корпус; 2 - мембрана; 3, 4 - фланцы; 5 - трубные решетки; 6 - пористая трубка; 7, 8, 9, 10 - штуцера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были проведены эксперименты по определению коэффициентов диффузионной проницаемости (P) на фторопластовой мембране для водного раствора кальция сернокислого с исходными концентрациями соли в растворе 0,25; 0,5; 1; 2 kg/m^3 при температурах 22; 27; 32; 45 $^{\circ}C$. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 3.

Анализируя зависимость коэффициента диффузионной проницаемости от концентрации приведенную на рис. 3. Необходимо иметь в виду, что растворимое вещество может диффундировать в мембране как через поровое пространство, заполненное

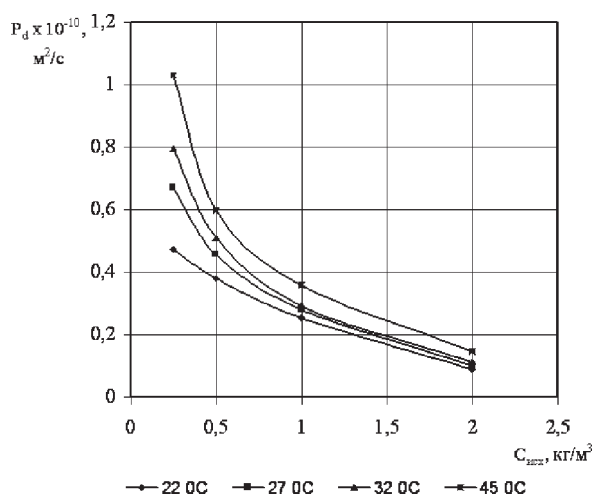


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости от исходной концентрации соли в растворе.

раствором, так и через аморфные области набухшей мембраны. С увеличением концентрации раствора кальция сернокислого протекает процесс сужения и далее закупоривания пор мембраны, вызванный сорбционными процессами, что приводит к снижению коэффициента диффузионной проницаемости [3]. Очевидно, раствор кальция сернокислого не пластифицирует мембрану или пластифицирует ее незначительно, поэтому снижение коэффициента диффузионной проницаемости наблюдается на всем исследуемом интервале изменения концентрации раствора кальция сернокислого.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что с повышением температуры раствора кальция сернокислого значение коэффициента диффузионной проницаемости увеличивается. Это соответствует общепринятым представлениям о влиянии температуры на коэффициент диффузионной проницаемости воды в полимерах [2,4].

В связи с тем, что зависимость диффузионной проницаемости от концентрации раствора и температуры имеет плавный характер, представляется целесообразным рассмотреть аппроксимационную зависимость вида:

$$(2)$$

где P_d - коэффициент диффузионной проницаемости, m^2/c ; C - концентрация растворенного вещества в исходном растворе, kg/m^3 ; T - рабочая температура, K ; T_0 - начальная температура, K ; A , B , m - эмпирические коэффициенты, подобранные в результате расчета, табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов A , B , m в уравнении (2) для водного раствора кальция сернокислого

Водный раствор	коэффициенты		
	A	B	m
кальция сернокислого	0,70161	-1,1187	6,80883

Сравнение экспериментальных и расчетных значений диффузионной проницаемости раствора кальция сернокислого приведенных на рис. 4, показало, что погрешность расчета находится в допустимых пределах (± 15).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИОННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КАЛЬЦИЯ СЕРНОКИСЛОГО ЧЕРЕЗ МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕМЕНТ ТРУБЧАТОГО ТИПА

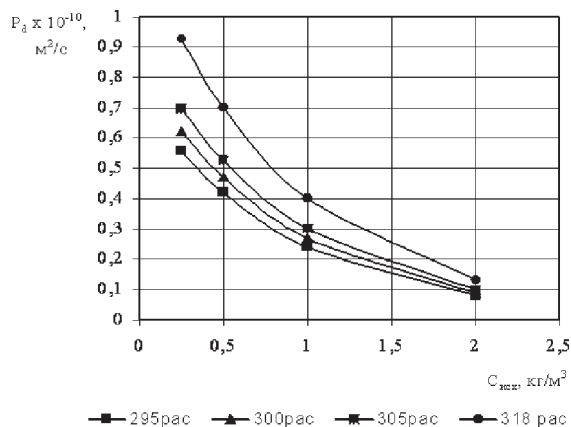


Рис. 4. Аппроксимационная зависимость коэффициента диффузионной проницаемости от исходной концентрации соли в растворе.

ВЫВОДЫ

Проанализированы и получены экспериментальные данные по коэффициенту диффузионной проницаемости кальция сернокислого во фторопла-

стовой мембране в зависимости от концентрации и температуры раствора. Установлено, что с увеличением исходной концентрации кальция сернокислого в растворе значение коэффициента диффузионной проницаемости уменьшается, а с повышением температуры раствора значение коэффициента диффузионной проницаемости по кальцию сернокислому увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарев С.И., Коробов В.Б. // Диффузионная, осмотическая и электроосмотическая проницаемость обратнoосмотических мембран. Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 2. С. 244-249.
2. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. // М.: Химия. 1980. 232 с.
3. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. /Пер. с англ. под ред. Ю.И. Дытнерского. // М.: Химия. 1981. 464 с.
4. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. // М.: Химия. 1974. 272 с.

МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕАТ-ИОНА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ

1. ПОДГОТОВКА НИКЕЛЯ К ИСПЫТАНИЯМ

© 2006 И.К. Маршаков, Н.В. Гаврилова, И.В. Протасова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 28.06.06

Получены никелевые электроды, которые позволяют отдельно изучать влияние присутствия цинка, сорбированного водорода, величины электрохимически активной поверхности и подложки электрода на реакцию гидрирования непредельных органических соединений. Это компактный никель Ni^0 , наводороженный компактный никель Ni^0/H , мелкодисперсный никель на никелевой подложке $Ni^0/Ni^*/H (Zn)$, полученный по методике приготовления скелетного катализатора Ренея, мелкокристаллический никель без остатков цинка $Ni^0/Ni^*/H$, мелкокристаллический никель без остатков цинка и сорбированного водорода Ni^0/Ni^* и мелкокристаллический никель с сорбированным водородом после катодной поляризации $Ni^0/Ni^*/H(I_k)$. Изучены электрохимические и другие свойства этих электродов. Определены количества сорбированного ими водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Скелетный никель Ренея, полученный методом травления в щелочи интерметаллидов типа $NiAl_3$ или $NiZn_3$ и др., является эффективным катализатором реакции гидрирования непредельных углеводородов [1]. Однако механизм этой реакции в присутствии никеля Ренея остается не полностью ясным. В связи с этим изучена каталитическая активность никеля при гидрировании малеат-иона в щелочном растворе в зависимости от предварительной его подготовки. Был использован компактный никель с обычной механической зачисткой поверхности, а также никель с такой же обработкой, но наводороженный по специальной методике. Скелетный никель на никелевой подложке получен по методике [1-2], затем из одного образца никеля были удалены анодной поляризацией остатки электроотрицательного металла (цинка), а из другого - растворены не только цинк, но и водород. Подготовленные таким образом образцы никеля затем испытывались как катализаторы гидрирования. Для такой подготовки никеля потребовалось специальное электрохимическое исследование, поэтому настоящая работа состоит из двух частей. В первой из них описаны способы получения никеля, обладающего теми или иными свойствами, и во второй - каталитическая активность полученных образцов никеля при гидрировании малеат-иона и обсуждение результатов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Компактный никель Ni^0 представлял собой электролитический никель (не более 0,01% примесей), армированный в отвержденную эпоксидную смолу. Одна из сторон никелевого электрода была вскрыта и являлась рабочей поверхностью. Её зачищали на наждачной бумаге с последовательным уменьшением номера зерна (1; 0.5; 0). Затем промывали дистиллированной водой и полировали на замше взвесью MgO , снова промывали дистиллированной водой, обезжиривали этиловым спиртом и высушивали на воздухе.

Наводороженный компактный никель Ni^0/H получали катодной поляризацией Ni^0 в щелочном деаэрированном растворе при потенциале¹ -1.00 В. Деаэрацию раствора осуществляли продуванием аргона марки х.ч. до тех пор, пока предельный ток восстановления кислорода на платиновом электроде становился не более $0.01 - 0.02$ А/м². Раствор щелочи готовился из реактивов ч.д.а. на бидистиллированной воде. Поляризация проводилась в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В период деаэрации раствора в ячейке исследуемый электрод находился над раствором и только после достижения необходимой степени деаэрации он с помощью подвижного шлифа опускался в раствор.

¹ Здесь и далее потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода

МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕАТ-ИОНА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ
1. ПОДГОТОВКА НИКЕЛЯ К ИСПЫТАНИЯМ

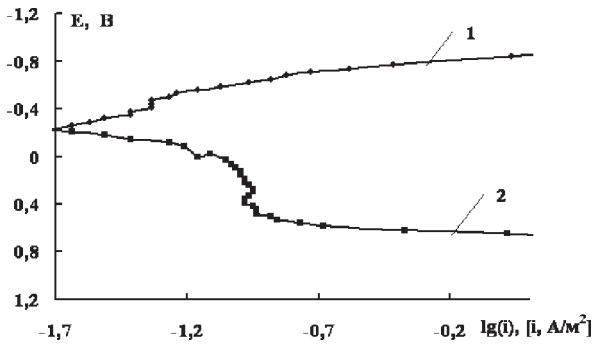


Рис. 1. Катодная (1) и анодная (2) потенциодинамические (0,5 мВ/с) поляризационные кривые никеля Ni⁰ в 1 М NaOH без предварительной катодной поляризации.

Поляризация и измерения проводились на потенциостате П-5848.

Методом анодной поляризации [3] наводороживание никеля было охарактеризовано количественно. Электрохимическую основу этого метода составляет то, что между катодной и анодной поляризационными кривыми для никеля в щелочном растворе имеется достаточно протяженная область потенциалов от -0.500 В до 0.500 В, при которых электрохимические реакции протекают с весьма малыми скоростями (рис.1). В этой области потенциалов можно было ожидать анодное окисление водорода, ранее сорбированного электродом при катодной поляризации. При снятии анодной поляризационной кривой на наводороженном никеле при потенциале -0.430 ± 0.020 В наблюдается пик, связанный с окислением водорода (рис.2). В [3-5] было показано, что водород в никеле образует гидрид Ni₂H. При анодной поляризации концентрация водорода в поверхностных слоях снижается и возникает градиент концентрации, что вызывает нестационарную диффузию водорода к поверхности электрода. Возникающий диффузионный слой крайне специфичен: на границе поверхность –

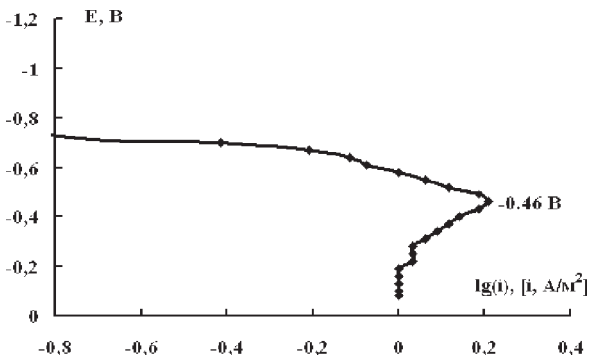


Рис. 2. Анодная потенциодинамическая поляризационная кривая никеля Ni⁰/H (наводороженного в 1 М NaOH в течение 1 ч).

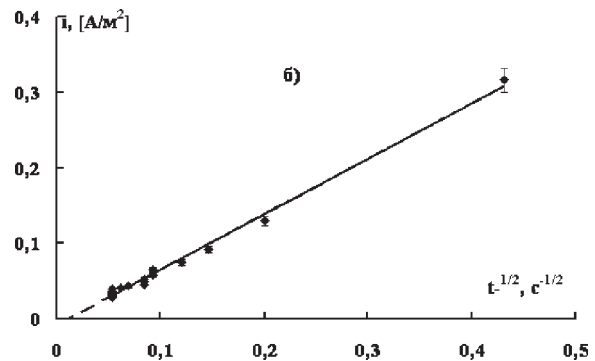
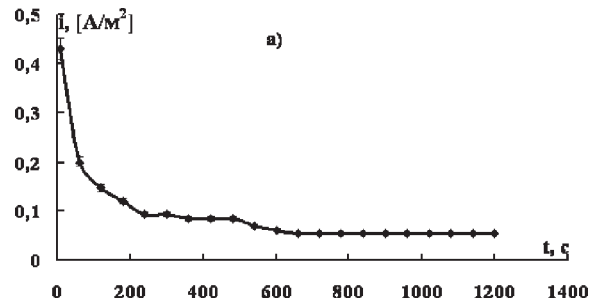


Рис. 3. Хроноамперограммы электрода Ni⁰/H в 1 М NaOH при потенциале 0.420 В. Наводороживание в том же растворе в течение 1ч.

раствор электролита концентрация водорода будет практически равна нулю, а фронт диффузии, перемещающийся в глубину металла, будет иметь постоянную концентрацию, определяемую химическим составом гидрида никеля. При движении этого фронта, толщина диффузионного слоя будет возрастать и массоперенос водорода, определяемый законом нестационарной диффузии должен падать. Этому явлению отвечает снижение тока во времени при потенциале ионизации водорода (рис.3а). Если рассмотренные условия дополнить постоянством коэффициента диффузии, то диффузионный поток водорода (анодный ток) должен подчиняться уравнению Коттреля [5]

$$i = n \cdot C_0^H \cdot F \cdot D_H^{1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot \tau^{-1/2} \quad (1)$$

На рис.3б показано, что $i, \tau^{1/2}$ -зависимость действительно линейна и экстраполируется в начало координат. Из наклона этой зависимости рассчитан коэффициент диффузии и эффективная толщина наводороженного слоя в никеле по [3-5], рассматривая процесс ионизации водорода из наводороженного никеля как селективное растворение водорода [3-5]. Они равны $(1 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$ см²/с и $(2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ см соответственно. Коэффициент диффузии также определили из уравнения Рендлса-Шевчика [5]:

$$i_{II} = 0.4465 \cdot (n \cdot F)^{3/2} \cdot C_0^H (v \cdot D_H)^{1/2} \cdot (R \cdot T)^{-1/2} \quad (2)$$

Таблица 1

Количество сорбированного водорода в никеле n на единицу геометрической поверхности электрода в зависимости от времени наводороживания в 1М NaOH при разных потенциалах E

τ , ч	E , В	n , моль/см ²
2	-1.00	$(0,60 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$
1	-1.00	$(0,36 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$
0,5	-1.00	$(0,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$
2	-0.90	$(0,23 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$

где i_p - ток пика на циклической вольтамперограмме. Коэффициент диффузии в этом случае оказался равным $(2 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$ см²/с.

Хроновольтамперометрические измерения анодного окисления водорода позволили определить общее количество водорода, ионизирующееся из наводороженного никеля. Для этого с помощью программы MathCad 2000 Professional интегрированием находили площади криволинейных трапеций, под пиками. Пределы интегрирования от 10 до 2000 с соответствовали области растворения водорода при хроноамперометрии. В зависимости от времени катодной поляризации, можно в никель Ni⁰ ввести различное количество водорода (табл. 1).

Скелетный никель Ренея Ni⁰/Ni*/H (Zn) получали из поверхностного Ni, Zn – сплава селективным растворением цинка в щелочи [1, 2, 6]. Для этого никелевые пластины площадью 0,5 см², шлифовали наждачной бумагой с последовательным уменьшением номера зерна (1; 0,5; 0), затем обезжировали изопропиловым спиртом и травили в 1 М HCl при 20°C в течение 10 минут. На подготовленные пластины электрохимически наносили цинк в ванне состава ZnSO₄ 250 г/л, Na₂SO₄ – 100 г/л, Al₂(SO₄)₃ – 35 г/л, декстрин – 8 г/л при плотности тока 4 А/дм² [7]. Время осаждения цинка рассчитывали так, чтобы толщина покрытия была 40 мкм. Затем пластины с нанесенным слоем цинка помещали в кварцевые ампулы, из которых откачивали воздух до 10⁻³ атм, и запаивали. Ампулы с образцами нагревали при 600°C в течение 30 минут в муфельной печи. При такой термической обработке цинк взаимодействует с никелевой подложкой и образует слой, состоящий из интерметал-

лидов от NiZn до NiZn₃ [1-2, 6]. Из этих интерметаллидов скелетный никель получали травлением в 2 М NaOH при 80°C на водяной бане в течение 24 часов. К этому времени видимое выделение водорода практически прекращалось. При этом основная масса цинка растворяется и на поверхности никелевой подложки образуется мелкокристаллический никель, который во время травления сорбирует выделяющийся водород. Для того, чтобы растворить остатки интерметаллидов, а также сорбированный никелем водород, электрод Ni⁰/Ni*/H (Zn) анодно поляризовали при потенциале -0.40 ± 0.02 В в 2 М NaOH. Время выдержки может быть разным, но анодный ток должен быть не более 2-3 мкА. Этот образец будем обозначать как электрод Ni⁰/Ni*, где Ni*-мелкодисперсный никель. При достижении потенциала электрода Ni⁰/Ni* значений потенциала Ni⁰ в 2 М NaOH ($E = -0.12 \pm 0.02$ В), определяли увеличение его электрохимически активной площади по сравнению с соответствующей площадью компактного никеля методом анодной хронопотенциометрии [8-9].

Было установлено, что электрохимически активная поверхность мелкокристаллического электрода Ni⁰/Ni* значительно превосходит соответствующую поверхность компактного никеля Ni⁰. Коэффициент относительной шероховатости равен 178 ± 2 .

Таким образом, электрод Ni⁰/Ni*/H (Zn), полученный травлением интерметаллидов системы Ni – Zn в щелочи, после анодного потенциостатического растворения остатков цинка и сорбированного водорода, представляет собой электрод Ni⁰/Ni*, который от компактного электрода Ni⁰ отличается размером электрохимически активной поверхности.

Анодная поляризация электрода Ni⁰/Ni*/H (Zn) в 2 М NaOH при потенциале -0.700 ± 0.010 В, позволяет растворить остатки интерметаллидов цинка, но при этом мелкокристаллический никель на никелевой подложке останется наводороженным. Будем обозначать этот электрод так Ni⁰/Ni*, Н. Этот же электрод можно получить катодной поляризации Ni⁰/Ni* в щелочном растворе. Для того чтобы отличить его от предыдущего электрода, обозначим его как Ni⁰/Ni*/H (I_к), то есть это наводороженный внешней катодной поляризацией мелкокристаллический никель на никелевой подложке. На рис.4 приведены зависимости тока растворения водорода от потенциала. Анодные пики, соответствующие растворению водорода из электродов Ni⁰/Ni*/H и Ni⁰/Ni*/H (I_к) (кривые 1,2) располагаются при разных потенциалах. Максимум

МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕАТ-ИОНА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ

1. ПОДГОТОВКА НИКЕЛЯ К ИСПЫТАНИЯМ

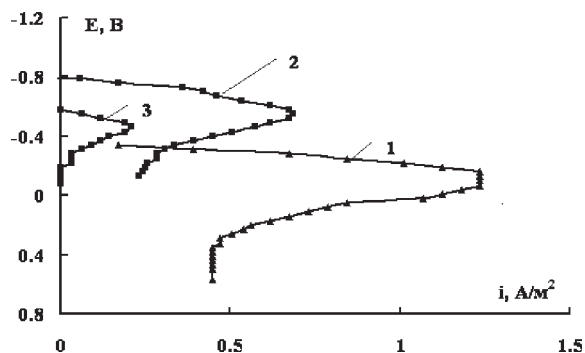


Рис. 4. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые (0,5 мВ/с) в 1 М NaOH для электродов: 1 - Ni°/Ni*/H (Zn); 2 - Ni°/Ni*/H (наводороженный в течение 0,5 ч); 3 - Ni°/H (наводороженный в течение 2 ч).

анодного растворения водорода из электрода Ni°/Ni*/H (I_k) (кривая 2) находится при более отрицательном потенциале (-0.550 ± 0.02 В), но это значение совпадает с потенциалом максимума анодного тока, соответствующего растворению водорода из наводороженного компактного никеля Ni°/H (кривая 3). Ионизация водорода при более положительных потенциалах для электрода Ni°/Ni*/H, видимо, связана с тем, что наводороживание этого электрода происходит при выщелачивании цинка в течение 24 часов и за это время концентрация водорода в никеле значительно выше, чем в никеле, который наводороживается в течение 2 часов.

Количество водорода, сорбированного этими электродами, весьма значительно различается, если его относить на единицу видимой поверхности. По данным, приведенным в табл. 2, можно сделать вывод, что компактный электрод Ni°/H сорбирует на два порядка меньше, чем электроды Ni°/Ni*/H и Ni°/Ni*/H (I_k). Если учесть, что электрохимически активная поверхность электрода с мелкокристаллическим никелем Ni°/Ni* по отношению к соответствующей поверхности компактного никеля Ni° в 180 раз больше, то оказывается, что количество водорода, сорбированного на единицу поверхности компактного никеля несколько выше, чем у никелевого

электрода с развитой поверхностью. Это, видимо, связано с тем, что в последнем случае в процессе наводороживания участвует не вся поверхность, так как доступ катодного тока в поры слоя мелкокристаллического никеля затруднен из-за омического сопротивления растворов в этих порах, а также из-за закрытия их пузырьками водорода.

Следует также отметить, что количество сорбированного водорода мелкокристаллическим никелем во время травления Ni, Zn – сплава на никеле в щелочном растворе больше, чем количество водорода сорбированного тем же мелкокристаллическим никелем, но наводороженного катодной поляризацией после удаления из него анодной поляризацией водорода и остатков цинка (табл. 2, электроды Ni°/Ni*/H и Ni°/Ni*/H (I_k)). Это обстоятельство легко объяснимо. При создании электрода Ni°/Ni*/H травление Ni, Zn – сплава шло постепенно. Вначале вытравливался цинк из верхних слоев и образовавшиеся кристаллики никеля тут же сорбировали водород. Такое постоянное травление способствовало сорбции водорода мелкодисперсным никелем в большом количестве. При наводороживании катодной поляризацией электрода Ni°/Ni*, на котором уже имеется готовый слой мелкокристаллического никеля, осуществление реакции выделения водорода в глубоких порах затруднено. В этом случае количество сорбированного водорода электродом Ni°/Ni*/H (I_k) несколько меньше, чем электродом Ni°/Ni*/H.

С целью исключения наводороживания подложки при получении мелкокристаллического никеля на никелевой основе, был получен скелетный слой никеля на графитовых пластинах C/Ni*. На графитовые пластины площадью 3,28 см² электрохимически осаждали никель из электролита состава NiSO₄ – 200 г/л; Na₂SO₄ – 100 г/л; NiCl₂ – 20 г/л; H₃BO₃ – 20 г/л при токе 0,02 А/см² при 20°С [7]. Время осаждения задавали таким образом, чтобы толщина покрытия составляла 45 мкм. Коэф-

Таблица 2

Количество сорбированного водорода на единицу видимой поверхности n и на единицу электрохимически - активной поверхности n' различными электродами, наводороженными в 1М NaOH в течение 0.5 ч.

Электрод	n , моль/см ²	n' , моль/см ²
Ni°/H	$(0,60 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	_____
Ni°/ Ni*/ H	$(0,59 \ 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(0,34 \ 0,02) \cdot 10^{-5}$
Ni°/Ni*/ H (I_k)	$(0,30 \ 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(0,226 \pm 0,002) \cdot 10^{-5}$

фициент шероховатости этого покрытия относительно компактного никеля составил $2,5 \pm 0,2$. Количество водорода, абсорбированное после катодной поляризации никелевым покрытием на графите, близко к поглощенному мелкодисперсным никелем $Ni^{\circ}/Ni^*/H(I_k)$, потенциалы растворения водорода из них также близки.

Таким образом, были созданы электроды, которые позволяют отдельно изучать влияние различных факторов (присутствие цинка или интерметаллидов типа $NiZn_3$, сорбированного никелем водорода, величины электрохимически активной поверхности и самой подложки) на реакцию гидрирования непредельных органических соединений. Такое расчленение сложного процесса на ряд простейших моделей позволяет наиболее точно и с минимальными затратами получить представления о механизме сложного химического процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ya Xu, Satochi Kameoka* // *Intermetallics*. 2004. № 1. P. 101-105.
2. *Ермолаев В.Н., Пушкарева Г.А., Фасман А.Б.* // *Кинетика и катализ*. 1988. Т. 29. Вып. 2. С. 431-436.
3. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. // М.: Мир, 1974. 446 с.
4. *Сирота Д.С., Пчельников А.П.* // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 1. С. 47-51.
5. *Сирота Д.С., Пчельников А.П.* // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 1. С. 52-54.
6. *Протасова И. В.* Кинетика растворения интерметаллидных фаз $NiZn$ и $NiZn_3$ в хлоридных растворах / И. В. Протасова: Автореф. дис. канд. хим. наук. // Воронеж, 1997. 23с.
7. *Федотьев Н.П., Алабашев А.Ф., Ротинян А.Л.* Прикладная электрохимия. // Л.: Изд-во «Химия», 1967. 600 с.
8. *Пшеничников А.Г., Кудрявцев З.И., Буркальцева Л.А., Жучкова Н.А.* // *Электрохимия*. 1987. Т. 23. Вып. 4. С.480-484.
9. *Буриштейн Р.Х., Пшеничников А.Г., Ковалевская В.Д., Беляева М.Б.* // *Электрохимия*. 1970. Т. 6. №. 11. С. 1756 - 1759.

УДК 541.138.2

МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕАТ – ИОНА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ

2. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЯ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ МАЛЕАТ-ИОНА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

© 2006 И. К. Маршаков, Н. В. Гаврилова, И.В. Протасова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 28.06.06

Определена каталитическая активность никеля, когда это компактный и скелетный никель Ренея. Из последнего в отдельных случаях были удалены остатки цинка и сорбированный водород. Полученные результаты показывают, что за каталитическую активность никеля в реакции гидрирования малеат-иона отвечает адсорбированный водород, который выделяется при щелочном травлении или внешней катодной поляризации. Поэтому наложение катодного тока на никель в процессе гидрирования значительно повышает его каталитическую активность и продолжительность жизни неограниченно возрастает.

ВВЕДЕНИЕ

Полученные ранее [1] образцы никеля, подготовленные специальными способами, позволяют отдельно изучать влияние тех или иных свойств никеля на реакцию гидрирования непредельных соединений. Оказалось возможным определить каталитическую активность компактного и мелкокристаллического никеля, а также содержащего сорбированный водород и остатки интерметаллидов системы Ni - Zn. Экспериментальные результаты этих исследований должны позволить лучше понять механизм реакций гидрирования непредельных углеводородов в присутствии скелетного никеля Ренея. Сложность проблемы заключается в том, что непредельное соединение, которое подвергается гидрированию, должно находиться в щелочной среде, поскольку в кислой среде никель подвергается растворению, что усложняет электрохимические измерения, а продукты его окисления мешают химическому анализу раствора. Вследствие этого в качестве модельного раствора для изучения реакции гидрирования в присутствии никелевых электродов был выбран щелочной раствор малеата натрия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В результате предварительных опытов найдено, что в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М C₄H₄O₄ с pH 12.7 ± 0.2 никель достаточно устойчив и не дает заметного количества продуктов окисления. В этом

растворе также сохраняются электрохимические свойства как компактного и мелкокристаллического никеля, так и наводороженного, которые наблюдаются в чисто щелочном растворе [1, 2]. Это позволяет использовать полученные результаты для интерпретации явлений, наблюдаемых в щелочном растворе малеата натрия при гидрировании последнего в присутствии никелевых электродов.

Гидрирование осуществлялось в электрохимической ячейке, в которой исследуемый раствор предварительно подвергался деаэрации продуванием аргоном марки х.ч. в течение 2 часов. Никелевый электрод в этот период находился над раствором и опускался в него с помощью подвижного шлифа только после достижения необходимого уровня деаэрации раствора (0.01 - 0.02 А/м² катодного тока на Pt-электроде). Погружение никелевого электрода в раствор считалось началом опыта гидрирования. На протяжении опыта непрерывно измерялся потенциал никелевого электрода относительно электрода сравнения Ag/AgCl, Cl⁻. Затем все потенциалы были пересчитаны относительно стандартного водородного электрода.

По окончании опыта по гидрированию рабочий раствор сливался из ячейки, измерялся его объем и затем он анализировался на остаточное содержание малеат-иона на спектрофотометре СФ-46 с вакуумными диодами. Анионы янтарной кислоты (сукцинат-ионы), которые являются продуктом гидрирования малеат-ионов, не мешают анализу, так

как их спектры не накладываются друг на друга [3]. Максимум поглощения малеат-иона находится при длине волны 204 нм при фотометрировании стандартного раствора $4 \cdot 10^{-5}$ М $C_4H_4O_4 + 4 \cdot 10^{-4}$ М NaOH, поэтому исходный рабочий раствор перед проведением анализа разбавляли.

Эффективность гидрирования характеризовали процентом гидрированных малеат-ионов от общего количества малеат-ионов, находившихся в растворе до начала эксперимента. Время испытания было 2 ч. Соотношение между объемом раствора и видимой (геометрической) поверхностью электрода было постоянным и равнялось для компактного никеля $6.5 \cdot 10^{-3}$ мл/см² и для мелкокристаллического никеля $2.5 \cdot 10^{-3}$ мл/см².

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Компактный никель Ni⁰, а также мелкокристаллический никель Ni⁰/Ni*, в условиях наших опытов не проявляет каталитической активности относительно реакции гидрирования малеат-ионов (табл.1). Точность использованного в работе метода анализа на малеат-ионы не позволяла обнаружить уменьшения их концентрации. Следовательно, можно заключить, что величина поверхности никеля и размер его кристаллов не способствуют проявлению заметной каталитической активности. Однако те же никелевые электроды, предварительно наводороженные катодной поляризацией в щелочном растворе (это электроды Ni⁰/H и Ni⁰/Ni*/H (I_k)) являются

достаточно эффективными катализаторами (табл.1). Правда, процент гидрирования малеат-иона в присутствии Ni⁰/H весьма мал и удаётся его определить только при наводороживании не менее чем в течение 2 часов. В этом случае количество сорбированного водорода на единицу видимой поверхности никеля достигает $0.6 \cdot 10^{-5}$ моль [1].

Скелетный никель, наводороженный как катодной поляризацией Ni⁰/Ni*/H (I_k), так и при травлении в щелочи Ni⁰/Ni*/H, ещё более заметно ускоряет реакцию гидрирования. Причем последний электрод эффективнее, что, видимо, связано с большей сорбцией им водорода. Но наибольшей эффективностью обладает скелетный никель Ni⁰/Ni*/H (Zn), полученный травлением интерметаллидов системы Ni-Zn в щелочном растворе. Интерметаллиды никеля за время травления полностью не разрушаются, поэтому при гидрировании малеат-ионов они продолжают растворяться с выделением водорода, который дополнительно участвует в реакции гидрирования.

Неожиданным оказался результат сравнения каталитической эффективности Ni⁰/H и Ni⁰/Ni*/H. Если процент гидрирования относить к видимой поверхности электродов, то он значительно выше в присутствии Ni⁰/Ni*/H. Однако если его отнести к электрохимически активной поверхности, которая у второго электрода в 178 раз [1] больше, чем у первого, то удельная каталитическая эффективность электрода с развитой поверхностью Ni⁰/Ni*/H оказывается ниже компактного электрода. Видимо, доступ малеат-ионов к никелю в пористом электроде более затруднен, чем на компактном никеле. Это и определяет более низкую удельную эффективность пористого электрода.

Полученные экспериментальные данные однозначно указывают на то, что каталитическая активность скелетного никеля обусловлена наличием растворенного в нем водорода, причем, чем больше сорбировано никелем водорода, тем выше процент гидрирования малеат-иона. Однако в реакции гидрирования, конечно, участвует не абсорбированный водород, а адсорбированный. Поверхностная концентрация последнего в результате гидрирования малеат-ионов уменьшается, поэтому водород из приповерхностных слоев никеля диффундирует и пополняет количество адсорбированного водорода. Отсюда следует, что каталитическая активность никеля, в котором абсорбировано больше водорода, выше. Определенные представления об изменении концен-

Таблица 1

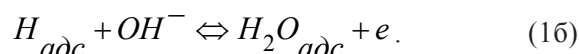
Процент гидрирования малеат-ионов $\eta_{м.и}$ в присутствии различных никелевых электродов в щелочном растворе $0,01M C_4H_2O_2Na_2$.

Электрод	$\eta_{м.и}$, %
Ni ⁰	0,00
Ni ⁰ /H	0,040±0,002
Ni ⁰ /Ni*	0,00
Ni ⁰ /Ni*/H	7,5±1,0
Ni ⁰ /Ni*/H (Zn)	10,3±1,0
Ni ⁰ /Ni*/H (Ik)	5,6±1,0
C/Ni	0,00
C/Ni/H (Ik)	0,200±0,002

МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕАТ-ИОНА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ 2. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЯ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ МАЛЕАТ-ИОНА ...

трации адсорбированных атомов водорода на наводороженном никеле можно получить при наблюдении за электродным потенциалом.

Согласно [2,4] на гидриде никеля в NaOH реализуется равновесный потенциал, определяемый реакцией:



Рассчитывается он при $p_{H_2} = 1 \text{ атм}$ и заданном pH по уравнению:

$$E_{H_2O/H_{адс}} = E^0 - \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \lg a_{H_{адс}}. \quad (2)$$

При погружении электрода Ni⁰/H или Ni⁰/Ni*/H в деаэрированный 1 М NaOH электродный потенциал в начале сдвигается в положительном направлении, затем уменьшается и снова увеличивается (рис.1) Смещение электродного потенциала на участке А связано с тем, что при погружении наводороженного никеля в раствор на его поверхности активность $H_{адс}$ максимальна за счет распада гидроксида [4]:



Этот водород рекомбинирует в молекулы, которые легко переходят в раствор, поскольку равновесное давление водорода в результате термического разложения воды при 25 °С не более 10⁻²⁵ атм. Вследствие этого концентрация водорода на никеле резко падает, что и приводит согласно уравнению (2) к увеличению равновесного водородного потенциала, который реализуется на наводороженном никеле.

На участке Б из-за возникновения вначале значительного градиента концентрации сорбированного водорода в поверхностных слоях никеля нестационар-

ная диффузия водорода достаточно велика. Видимо, она превосходит десорбцию адсорбированного водорода и поэтому его концентрация возрастает и электродный потенциал сдвигается в отрицательном направлении.

Со временем нестационарный массоперенос сорбированного водорода из поверхностных слоев никеля уменьшается, концентрация снижается, и электродный потенциал вновь увеличивается (участок В, рис. 1).

Иное дело, когда идет гидрирование малеат-ионов. Взаимодействие с адсорбированным водородом происходит быстрее, чем с газообразным водородом [5-8], так как свободная энергия адсорбированного водорода выше, чем у газообразного. В процессе гидрирования концентрация адсорбированного водорода на поверхности никеля быстро понижается, и это ведет к увеличению электродного потенциала наводороженного никеля (рис. 2). При этом взаимодействие малеат-ионов, видимо, происходит достаточно быстро, поэтому концентрация адсорбированного водорода на поверхности электрода резко снижается и остается весьма малой. Дальнейшее гидрирование малеиновой кислоты идет за счет диффузионного подвода водорода из приповерхностных слоев никелевого электрода, образовавшегося за счет распада гидроксида никеля. Постепенно градиент активности водорода между поверхностью и объемом никеля уменьшается и поверхностная активность водорода все более снижается, поэтому потенциал никеля постепенно дрейфует в положительном направлении, пока весь водород не исчезнет и процесс гидрирования прекратится.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют предположить следующие схемы химических реакций, протекающих при получении скелетного никеля Ренея и при гидрирова-

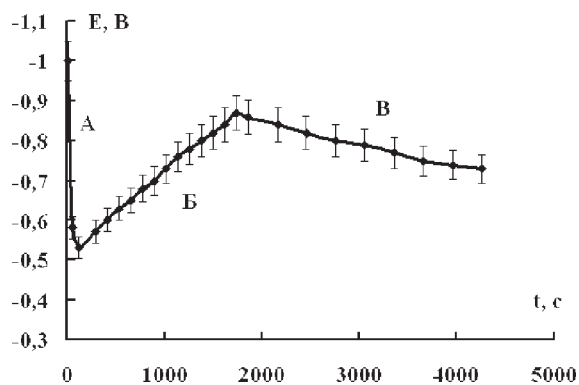


Рис. 1. Хронопотенциограмма наводороженного компактного никеля Ni⁰/H в течение 2 ч в растворе 1 М NaOH.

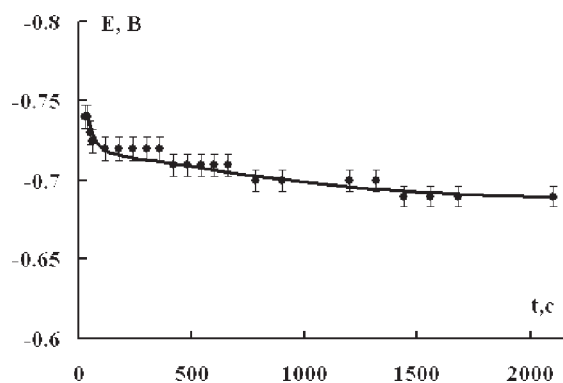
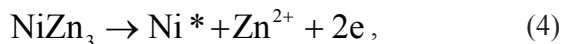
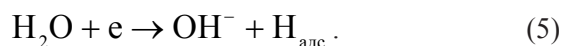


Рис. 2. Хронопотенциограмма мелкокристаллического никеля Ni⁰/Ni*/H(I_к) в растворе 0,1 М NaOH + 0,01 М С₄Н₄О₄.

нии малеат-ионов. Травление в щелочи интерметаллида $NiZn_3$ представляет собой электрохимический процесс, состоящий из анодного селективного растворения $NiZn_3$ с образованием мелкокристаллического никеля в собственной фазе Ni^* [9]:



и катодного выделения водорода:

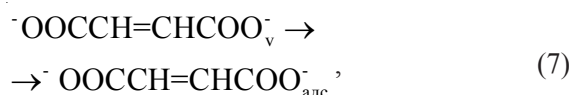


Адсорбированный водород частично молизуется в газообразный водород

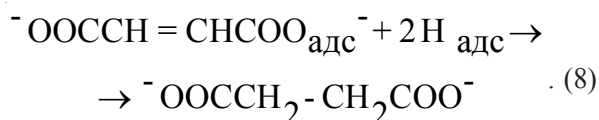


а другая его часть абсорбируется никелем с образованием твердого раствора внедрения $Ni - 0.03$ ат. % H (α - фаза) и гидрида никеля Ni_2H (β - фаза).

При погружении наводороженного никеля в раствор, содержащий малеат ионы, происходит, видимо, их адсорбция на никеле, также как это происходит на платиновой черни [7]:



а затем уже протекает химическое взаимодействие адсорбированных частиц с образованием аниона янтарной кислоты:



Полученные результаты убеждают, что за каталитическую активность никеля ответственны не развитая поверхность в случае скелетного никеля, не наличие водорода, растворенного в никелевом электроде, а присутствие на поверхности никеля адсорбированного водорода. Отсюда следует, для того чтобы повысить каталитическую активность и продолжительность жизни скелетного никеля необходимо пополнять запас адсорбированного водорода. Этого можно достичь, проводя дополнительную катодную поляризацию никелевого электрода во время гидрирования. В табл. 2 показано, что процент гидрирования малеат-ионов в присутствии мелкокристаллического никеля Ni^0/Ni^* возрастает до 46 – 53 %. Такой же результат наблюдается, если катодно поляризовать предварительно наводороженный никель $Ni^0/Ni^*/H(I_k)$. Степень превращения в этом случае увеличивается

до 60 – 73 %, а сорбированный водород играет роль резервного запаса. Даже компактный никель Ni^0 при катодной поляризации является эффективным катализатором. Поляризация такого электрода при – 1.00 В в течение 2 часов обеспечивает степень превращения, равную 11-12%.

Использование в качестве подложки графита (электрод С/Ni) не вносит существенных изменений в механизм гидрирования. Особенность заключается в том, что осажденный на графит никель имеет достаточно развитую поверхность. Её площадь по сравнению с компактным никелем примерно в 3 раза больше, поэтому и степень гидрирования в присутствии наводороженного никеля на графите в 2 раза выше, чем в случае компактного электрода. Но в отсутствие наводороживания, никель на графите полностью неактивен относительно малеиновой кислоты, как и компактный ненаводороженный никель Ni^0 . Интересно также отметить, что выделяющийся водород при катодной поляризации никелевых электродов практически полностью вступает в реакцию гидрирования. Из табл.2 видно, что количество водорода, вступившего в реакцию гидрирования, достигает 73-97% независимо от типа никелевых электродов. Процент использования водорода рассчитывали, относя его количество, израсходованное в реакции гидрирования (7), к общему количеству, выделившегося в процессе катодной поляризации и с учетом предварительно адсорбированного водорода электродом при наводороживании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитическая активность при гидрировании малеат-ионов и, видимо, других непредельных углеводородов обусловлена не каким-то особым состоянием скелетного никеля Ренея, не его развитой поверхностью и не величиной кристаллов, а присутствием на никеле адсорбированного водорода и абсорбированного в нем водорода. Адсорбированный водород имеет повышенную свободную энергию Гиббса по сравнению с газообразным водородом, поэтому энергия активации процесса ниже. Соответственно скорость взаимодействия адсорбированного водорода с малеат-ионом значительно выше, чем при гидрировании в атмосфере водорода. Компактный никель так же, как и мелкокристаллический никель Ренея или шероховатый никель, осажденный на графит, не имеющий адсорбированного и абсорбированного водорода,

**МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕАТ – ИОНА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ
2. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЯ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ МАЛЕАТ-ИОНА ...**

Таблица 2

Процент гидрирования малеат-иона $\eta_{\text{м.и}}$ и процент использования выделяющегося водорода η_{H} в реакции гидрирования при катодной поляризации никелевых электродов

Электрод	$\eta_{\text{м.и}}, \%$			$\eta_{\text{H}}, \%$		
	0,5 ч	1 ч	1,5 ч	0,5 ч	1 ч	1,5 ч
1. Ni ⁰	7,0±1,0	8,6±1,0	11,0±1,0	96,0±2,0	96,0±2,0	97,0±2,0
2. Ni ⁰ / H	8,0±1,0	9,8±1,0	13,0±1,0	96,0±2,0	96,3±2,0	97,0±2,0
3. Ni ⁰ / Ni*	47,0±2,0	49,0±2,0	53,0±2,0	75,0±2,0	76,0±2,0	76,0±2,0
4. Ni ⁰ /Ni*/ H (I _к)	60,0±2,0	64,0±2,0	71,0±2,0	72,0±2,0	73,0±2,0	72,0±2,0
5. C/ Ni	15,0±1,0	19,8±1,0	27,0±2,0	99,2±2,0	73,9±2,0	68,5±2,0
6. C/ Ni/ H(I _к)	28,0±1,0	20,0±1,0	17,0±1,0	96,3±2,0	65,3±2,0	64,2±2,0

не является катализатором реакции гидрирования малеат-ионов. Развитая поверхность скелетного катализатора Ренея увеличивает процент превращения малеат-иона только за счет большой площади соприкосновения раствора малета натрия с поверхностью никеля, на которой находится адсорбированный водород. Концентрация последнего в реакции гидрирования снижается, и это вызывает диффузионный поток водорода на поверхность никелевого электрода из приповерхностных слоев. Источником водорода является разложение гидроксида никеля, который образуется при сорбции водорода, выделяющегося в процессе получения скелетного никеля травлением NiZn₃ и других интерметаллидов в щелочном растворе или при внешней катодной поляризации. Большая эффективность скелетного никеля, полученного травлением Ni, Zn – сплавов в щелочи, связана с тем, что оставшиеся вкрапления этих интерметаллидов растворяются в период гидрирования с выделением водорода, который адсорбируется на поверхности никеля и тем самым способствует гидрированию.

Поддержать концентрацию (активность) адсорбированного водорода на необходимом для гидрирования уровне возможно также катодной поляризацией с выделением водорода непосредственно в растворе малеат-ионов. При этом эффективность скелетного никеля как катализатора значительно возрастает, так как возможно достижение заметно большей активности адсорбированного водорода, чем при обычном способе приготовления его травлением Ni,Zn - сплавов в щелочи. При этом время его работы значительно увеличивается и ограничивается

только механической прочностью электрода.

Интересно также отметить, что полученный экспериментальный материал иллюстрирует два примера электродных сопряжений. В одном из них при щелочном травлении интерметаллида NiZn₃ в результате селективного растворения цинка [9] образуется поверхностный слой, обогащенный сверхравновесными вакансиями. Разрушение его сопровождается образованием мелкокристаллического никеля в собственной фазе. В другом случае при катодной поляризации никеля возникающий в результате восстановления воды адсорбированный водород вступает в реакцию гидрирования малеат-ионов. Таким образом, селективное анодное растворение цинка обуславливает фазовое превращение никеля, а электрохимическое восстановление – реакцию гидрирования малеат-ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилова Н. В., Маршаков И. К., Протасова И. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 3.
2. Сирота Д. С., Пчельников А. П. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 52-54.
3. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. // М.: Мир. 2004. Т. 1. 608с., Т 2. 728с.
4. Маркосян Г.Н., Пчельников А.П., Лосев В.В. // Защита металлов. 1997. Т. 38. № 5. С. 503 - 505.
5. Ермолаев В.Н., Пушкарева Г.А., Фасман А.Б. // Кинетика и катализ. – 1988. Т. 29. Вып. 2. С. 431-436.

6. *Кудряшов И.В., Кочетков В.Л.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. XI. № 3. С. 692-695.
7. *Черный В.В., Васильев Ю.Б.* // Электрохимия. 1976. Т. XII. № 6. С. 872-878.
8. *Кирилос И.В.* Электрокаталитическое гидрирование. // Алма-Ата: Наука. 1981. 135с.
9. *Протасова И.В.* Кинетика растворения интерметаллидных фаз NiZn и NiZn₃ в хлоридных растворах / И. В. Протасова: Автореф. дис. канд. хим. наук. // Воронеж. 1997. 23с.

УДК 544.6.018.42-16:546.34'82:543.429.23

БАЛАНС СКАЧКОВ НОСИТЕЛЕЙ И ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В ТВЁРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$

© 2006 А.А. Сурин, А.В. Хребтов*, А.П. Степанов*, В.П. Обросов, В.Т. Суриков**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

* Институт физики металлов УрО РАН,

** Институт химии твёрдого тела УрО РАН

Поступила в редакцию 27.06.06

Синтезированы образцы $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO) с концентрациями вакансий 5 и 10 ат. % в А-подрешётке и различным изотопным составом литиевых носителей тока. Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) измерена скорость спин-решёточной релаксации в образцах на ядрах ^7Li в диапазоне температур 100-673 К на рабочих частотах 13 и 35 МГц. Из полученных данных ЯМР рассчитана энергия активации ближнего движения литиевых носителей. Показано, что энергия активации ближнего движения не зависит ни от концентрации вакансий в катионной подрешётке, ни от изотопного состава литиевых носителей. Рассчитаны частоты результативных прыжков изотопов ^7Li . Для расчёта результативных прыжков носителей предложено уравнение, в котором неизвестными параметрами являются частота колебаний ионов и энергия образования вакансий. Неизвестные параметры были найдены методом подбора, критерием правильности которого служило соответствие рассчитанных данных результатам эксперимента. Частота колебаний ионов лития в данном электролите составляет величину порядка 10^9 Гц. Энергия образования катионных вакансий в LLTO равна 32 и 24 кДж/моль с 5 и 10 ат. % вакансий в А-подрешётке соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее мы показали, что изотопный состав литийкатионных проводников сильно влияет на дальнейшее движение носителей и практически не отражается на их ближнем движении [1, 2, 3]. Эти факты можно непротиворечиво интерпретировать на основе модели, предложенной в ряде работ Ngai [4, 5, 6, 7] и Jonscher [8, 9, 10] с соавторами, и успешно применённой для объяснения суперионной проводимости стёкол и некоторых твёрдых электролитов. Суть модели состоит в том, что при ионном транспорте в твёрдых телах возникает корреляция между носителями, достигающая максимальных значений при длительных возмущениях системы постоянными внешними полями, например, при измерениях проводимости на постоянном токе или низких частотах. Наоборот, при высокочастотных измерениях, например методом ЯМР на ядрах носителей тока, мы наблюдаем поведение частиц столь короткое время, что затруднения их движению, кроме преодоления истинного барьера, не успевают проявиться в полной мере, и корреляционные взаимодействия между носителями минималь-

ны или отсутствуют. В этом случае измеряемые энергии активации подвижности ионных носителей тока являются высотами истинных барьеров, существующих в решётке. Их величина не зависит от состава носителей и частот внешних полей, используемых для измерений. При промежуточных частотах эксперимент даёт некоторые эффективные значения энергий активации и самих измеряемых величин. Другими словами, при измерениях на постоянном токе или низких частотах получаемая энергия активации может быть выражена соотношением $E_a = U + \sum_i E_{ik}$ [5, 6], где U-высота истинного барьера в решётке, а второе слагаемое равно сумме энергий всех видов корреляций ионных носителей между собой, исчезающее при высоких частотах. Определив интервал рабочих частот, в котором энергия активации ближнего движения ионных носителей постоянна, а значит соответствует высоте истинного барьера решётки, и вычислив частоты скачков ионов ^7Li в зависимости от их концентрации в образцах, мы можем получить информацию о прыжках носителя не только в свободные ближайшие узлы, но и в позиции,

занятые в данное время ионами ${}^6\text{Li}$. Считая, что последний тип прыжков реализуется в две стадии, а именно стадию образования вакансий с выбиванием ${}^6\text{Li}$ в следующую координационную сферу и последующий прыжок в неё ${}^7\text{Li}$, можно предполагать, что уравнения балансов частот прыжков ${}^7\text{Li}$ будут чувствительны к значениям энергий образования катионных вакансий. Такой подход позволяет определять энергии образования вакансий, по которым реализуется движение ионных носителей, независимо от природы их происхождения.

Для экспериментального определения числа скачков ионов ${}^7\text{Li}$ в образцах электролита с известной концентрацией вакансий и ${}^6\text{Li}$ был использован метод измерения скоростей спин-решёточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}$ (ЯМР). Отслеживая движение только ионов ${}^7\text{Li}$ при разбавлении системы носителей ионами ${}^6\text{Li}$, которое не изменяет межчастичных взаимодействий в решётке электролита, мы получаем общую частоту прыжков ионов ${}^7\text{Li}$ в зависимости от их концентрации в решётке. Экспериментальные концентрационные зависимости далее можно аппроксимировать аналитической кривой, коэффициенты которой подобрать с помощью компьютера. Сравнивая их с константами расчётных уравнений, получаем возможность оценок значений энергии образования вакансий.

В качестве объекта экспериментального исследования выбрали широко изучаемый в разных странах твёрдый электролит $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, ионная проводимость которого обусловлена движением катионов лития по вакансиям в катионной подрешётке [11, 12, 13]. В цитированных работах предложено записывать формулу соединения в виде $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$, где символом \square обозначены вакансии и откуда непосредственно следует, что концентрация последних в катионной подрешётке электролита однозначно задаётся соотношением атомных долей лантана и лития.

Целью работы является иллюстрация возможностей предлагаемого метода определения энергий образования катионных вакансий на примере модельного твёрдого электролита $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы соединения $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ с разной концентрацией изотопов лития и вакансий синтезировали твердофазным методом в четыре стадии, описанным во многих публикациях [11, 12, 13]. В качестве исходных веществ использовали La_2O_3 , TiO_2 марки “ч” и продукт выпаривания растворов

металлических ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в воде с добавкой изопропилового спирта, смешанных для задания изотопного состава в определённых количествах. Изотопный состав продуктов определяли на установке “Spektromass-2000” с прямой связанной плазмой. Содержание общего лития в осадке определяли пламенно-фотометрическим методом. Взвешенные количества исходных веществ перетирали в агатовой ступке, прессовали в таблетки диаметром 15 и высотой 3-5 мм при давлении 558 МПа и помещали в печь в корундовых тиглях. Первый синтез проводили на воздухе при 900 °С в течение 10 часов. Образцы после этого растирали, прессовали и новый синтез проводили при 1200 °С в течение тех же 10 часов. Операции синтезов при 1200 °С повторяли три раза с промежуточными перетираниями образцов. На последнем этапе образцы отжигали при 1200 °С и охлаждали со скоростью не более 1 град/мин во избежание закалки разупорядоченного состояния вакансий в образцах, отмеченного в работе [13]. Синтезировали образцы электролита с 5,0 и 10,0 атомными % вакансий в катионной подрешётке соединения. Фазовый состав образцов исследовали на рентгеновской установке ДРОН-3,5М в $\text{Cu } K_\alpha$ излучении, а также методом нейтронографии. На рентгенограммах не было обнаружено примесных линий.

Для измерений ЯМР на ядрах ${}^7\text{Li}$ образцы измельчали и порошкообразный продукт помещали в пробирки из паспортизованного по магнитным примесям стекла.

Скорости спин-решёточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}$ в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ измеряли на модернизированной установке SXP4-100 фирмы “Бруккер” в интервале температур 100-673 К на рабочих частотах 13 и 35 МГц. Рабочие частоты изменяли с целью исследования частотных зависимостей скоростей спин-решёточной релаксации и, следовательно, энергий активации ближнего движения носителей. Характерные температурные зависимости скоростей приведены на рисунке 1.

Экспериментальные данные по скоростям спин-решёточной релаксации обрабатывали по теории БПП (Бломбергера-Парселла-Паунда), рассчитывая энергии активации ближнего движения U литиевых носителей по линейным участкам низко- и высокотемпературной частей графика на рисунке 1, разделённых температурой T_c , при которой скорость максимальна. Полученные значения U и T_c на образцах $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ с разным изотопным составом литиевых носителей приведены в табли-

**БАЛАНС СКАЧКОВ НОСИТЕЛЕЙ И ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ
В ТВЁРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$**

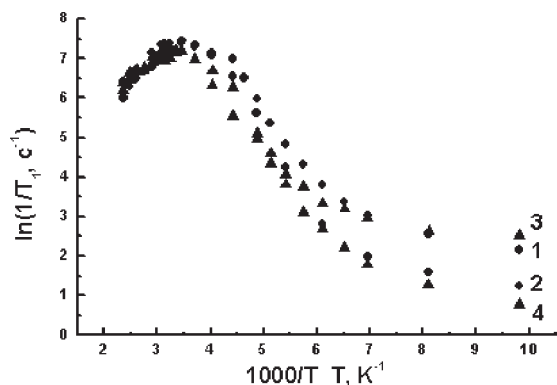


Рис. 1. Характерные температурные зависимости скоростей спин-решёточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}$ в решётке $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ с 5 ат. % вакансий: 1 - 7.5 ат. % ${}^6\text{Li}$, 13 МГц; 2 - 7.5 ат. % ${}^6\text{Li}$, 35 МГц; 3 - 74.54 ат. % ${}^6\text{Li}$, 13 МГц; 4 - 74.54 ат. % ${}^6\text{Li}$, 35 МГц.

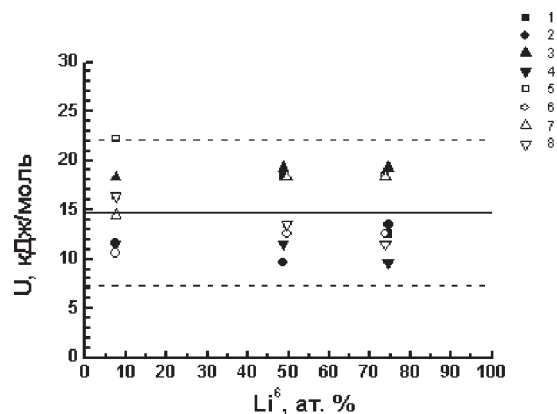


Рис. 2. Концентрационные зависимости высоты барьера ближнего движения литиевых носителей, полученные при измерениях ЯМР в разных температурных областях и на разных рабочих частотах: 1 - низко- и 2 - высокотемпературная на 13 МГц, 3 - низко- и 4 - высокотемпературная на 35 МГц для LLTO с 5 ат. % вакансий; 5 - низко- и 6 - высокотемпературная на 13 МГц, 7 - низко- и 8 - высокотемпературная на 35 МГц для LLTO с 10 ат. % вакансий.

це 1 и на рисунке 2. Ошибки определения энергий активации ближнего движения литиевых носителей в исследованном электролите оцениваются нами в пределах 15 % её величины.

Из таблицы и рисунка видно, что энергия активации ближнего движения литиевых носителей в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ практически не зависит от частоты измерений и очень слабо изменяется с ростом концентрации вакансий в электролите. Это означает, что при измерениях в высокочастотном диапазоне мы получаем энергию активации действительно равную высоте барьера, существующего в решётке электролита. По крайней мере, можно утверждать, что более низкая величина не может быть получена существующими ныне методиками.

В точке T_c частота результирующих прыжков носителей совпадает с рабочей частотой измерений, что позволяет производить расчёты необходимых величин из экспериментальных данных [5, 6]. Расчёты нормировочной константы ω_0 проводили по формуле:

$$\omega_p = \omega_0 \cdot e^{-\frac{U}{kT_c}} \quad (1)$$

Таблица 1

Концентрационные и частотные зависимости энергий активации U , кДж/моль, ближнего движения ионов ${}^7\text{Li}$ и температуры резонанса в твердом электролите $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$

Концентр. ${}^6\text{Li}$	Концентр. вакансий	Рабочая частота 13 МГц			Рабочая частота 35 МГц		
		Низкотемпературный наклон	Высокотемпературный наклон	T_c , К	Низкотемпературный наклон	Высокотемпературный наклон	T_c , К
7,50	5,0	16,42	11,58	290	18,34	11,58	299
	10,0	22,20	10,62	270	14,48	16,41	290
48,64	5,0	18,34	9,65	299	19,38	11,58	290
	10,0	13,51	12,55	290	18,34	13,52	290
75,54	5,0	12,55	13,51	290	19,38	9,65	319
	10,0	18,34	13,51	280	18,34	11,58	290

Таблица 2

Частоты результативных прыжков ионов ${}^7\text{Li}$ в твердом электролите $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ различного изотопного состава литиевых носителей, полученные при измерениях скоростей спин-решеточной релаксации на разных рабочих частотах

C_v , ат. % в А-подреш.	Li-6, ат. %	13 МГц					35 МГц				
		Т, К					Т, К				
		100	200	300	400	500	100	200	300	400	500
0,05	7,5	$3,17 \cdot 10^1$	$6,09 \cdot 10^5$	$1,53 \cdot 10^7$	$4,87 \cdot 10^7$	$9,77 \cdot 10^7$	$1,48 \cdot 10^1$	$9,10 \cdot 10^5$	$3,55 \cdot 10^7$	$1,13 \cdot 10^8$	$2,28 \cdot 10^8$
	48,64	$5,51 \cdot 10^0$	$3,38 \cdot 10^5$	$1,32 \cdot 10^7$	$3,46 \cdot 10^7$	$6,19 \cdot 10^7$	$8,72 \cdot 10^0$	$9,55 \cdot 10^5$	$4,11 \cdot 10^7$	$1,31 \cdot 10^8$	$2,63 \cdot 10^8$
	74,54	$6,63 \cdot 10^2$	$1,25 \cdot 10^6$	$1,57 \cdot 10^7$	$6,07 \cdot 10^7$	$1,37 \cdot 10^8$	$4,21 \cdot 10^0$	$4,61 \cdot 10^5$	$2,21 \cdot 10^7$	$7,31 \cdot 10^7$	$1,31 \cdot 10^8$
0,10	7,5	$6,55 \cdot 10^1$	$4,09 \cdot 10^5$	$2,09 \cdot 10^7$	$6,04 \cdot 10^7$	$1,14 \cdot 10^8$	$6,09 \cdot 10^2$	$3,67 \cdot 10^6$	$7,27 \cdot 10^7$	$3,76 \cdot 10^8$	$1,01 \cdot 10^9$
	49,62	$3,10 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^7$	$5,43 \cdot 10^7$	$1,16 \cdot 10^8$	$1,87 \cdot 10^1$	$1,14 \cdot 10^6$	$4,22 \cdot 10^7$	$1,63 \cdot 10^8$	$3,68 \cdot 10^8$
	73,68	$9,09 \cdot 10^0$	$5,57 \cdot 10^5$	$1,86 \cdot 10^7$	$6,54 \cdot 10^7$	$1,39 \cdot 10^8$	$1,87 \cdot 10^1$	$1,14 \cdot 10^6$	$4,11 \cdot 10^7$	$1,31 \cdot 10^8$	$2,63 \cdot 10^8$

где правая часть (1) равна частоте результативных прыжков при температуре T_c , а ω_p рабочая частота измерений соответственно, k - постоянная Больцмана. Зная ω_0 , рассчитывали по формуле типа (1) частоты результативных прыжков ${}^7\text{Li}$ через барьер U при других температурах и концентрациях изотопов. Результаты приведены в таблице 2.

Эти данные являются экспериментальной основой последующего анализа статистики прыжков носителей тока в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ и расчетов энергий образования вакансий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты таблицы 2 показывают, что частота прыжков ионов ${}^7\text{Li}$ зависит от концентрации изотопа ${}^6\text{Li}$ в решётке. Сравним эти экспериментальные данные с расчетным количеством прыжков, полученным в рамках следующих предположений:

1. Ионы изотопов лития и катионные вакансии статистически распределены в проводящих слоях катионной подрешётки.

2. Попытки преодоления барьера U носителем в проводящих плоскостях равновероятны во всех направлениях.

Получим уравнение для частоты результативных прыжков ионов ${}^7\text{Li}$ в соединении с учётом его конкретных составов по концентрациям вакансий и изотопов. Для этого обозначим атомные доли изотопов лития, ионов лантана и вакансий в катионной подрешётке соединения символами C_6 , C_7 , C_{La} и C_v , а частоты результативных прыжков ближнего движения в течение секунды через барьер - ω , с соответствующим символом внизу.

Справедливы очевидные соотношения:

$$C_6 + C_7 = C_{Li} \quad (2)$$

$$C_6 + C_7 + C_{La} + C_v = 1. \quad (3)$$

Ионы ${}^7\text{Li}$ могут совершать прыжки трех типов: по свободным катионным вакансиям, по узлам, занятым в этот момент ионами ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$, с вытеснением последних в два этапа в следующие координационные сферы.

Рассчитаем частоту прыжков ${}^7\text{Li}$ по свободным вакансиям:

$$\omega_{7/v} = \omega_{07} \cdot C_7 \cdot C_v \cdot e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (4)$$

где ω_{07} -частота попыток преодоления барьера.

Ионы ${}^7\text{Li}$ совершают прыжки не только по свободным вакансиям, но и также с малой, но не нулевой вероятностью, обмениваются местами с узлами, занятыми в данный момент другим ${}^7\text{Li}$ или ${}^6\text{Li}$. Только при этом уже преодолевается барьер $U + E_v$, где E_v - энергия образования вакансии в катионной подрешётке. В таком случае частота прыжков ${}^7\text{Li}$ по узлам первого типа составляет

$$\omega_{7/7} = \omega_{07} \cdot C_7 \cdot C_7 \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_v}{kT}}, \quad (5)$$

а по узлам второго типа

$$\omega_{7/6} = \omega_{07} \cdot C_7 \cdot C_6 \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_v}{kT}}. \quad (6)$$

Общее число скачков ${}^7\text{Li}$ равно сумме всех частот, рассчитываемых по соотношениям (4)-(6). Такое суммирование с учётом уравнения (2) приводит к конечному равенству, определяющему баланс частот ближних скачков ${}^7\text{Li}$, определяемый в экспериментах ЯМР:

**БАЛАНС СКАЧКОВ НОСИТЕЛЕЙ И ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ
В ТВЁРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$**

$$\omega_{\text{изм}} = \omega_{07} \cdot C_v \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \times \left[1 + \frac{C_{\text{Li}}}{C_v} \cdot e^{-\frac{E_v}{kT}} \right] \cdot C_7 = a \cdot C_7 \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что с учётом формулы соединения $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, все концентрации частиц в уравнении (7) известны. Это даёт возможность определить частоту ω_{07} попыток преодоления барьера изотопом ^7Li и энергию E_v образования литиевых вакансий путём подгонки экспериментальных данных таблицы 2 уравнением (7). На рисунке 3 приведен характерный пример такого фиттинга данных, полученных на образцах электролита с концентрацией вакансий 10 ат. %.

Процедуру начинали с расчёта из экспериментальных данных сложного множителя a , стоящего перед C_7 в уравнении (7). Затем его значения представляли графически по точкам и подбирали на компьютере величины ω_{07} и E_v , оптимизируя решение уравнения (7).

Из данных рисунка 3 видно, что наиболее точно экспериментальные данные описываются полученным уравнением, учитывающим не только высоту преодолеваемого ионами барьера, но и энергию образования вакансий, нежели уравнением только с учётом барьера.

Получены следующие значения частоты попыток преодоления барьера ^7Li и энергии образования вакансий;

$$\omega_{07} = (5,788 \pm 0,003) \cdot 10^9 \text{ 1/сек}; U = 14,75 \pm 4,50 \text{ и } E_v = (24,2 \pm 0,1) \text{ кДж/моль.}$$

Несколько менее точные значения этих величин получены для электролита с 5 ат. % вакансий:

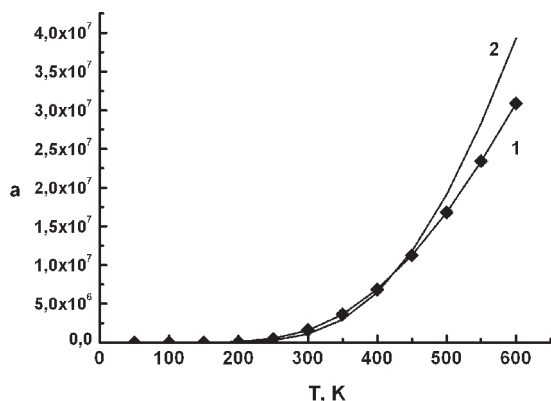


Рис. 3. Температурная зависимость параметра [формула (7)] для LLTO с 10 ат. % вакансий: 1(точки) - эксперимент, 1(линия) - аппроксимация a по уравнению (7), 2 - аппроксимация a по одной экспоненте (для сравнения).

$$\omega_{07} = (3,4 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ 1/сек}; U = 14,75 \pm 4,50 \text{ и } E_v = (32 \pm 4) \text{ кДж/моль.}$$

Полученные оценочные данные с нашей точки зрения полностью характеризуют динамику вакансионного движения литиевых носителей в твёрдом электролите $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$. Катионы лития с частотой $\sim 10^{10}$ 1/сек совершают попытки преодоления барьера высотой ~ 15 кДж/моль для перехода непосредственно в ближнюю катионную вакансию и величины ~ 42 кДж/моль при прыжке по механизму выталкивания соседей в более далёкую вакансию. Соотношения между потоками изотопов по этим механизмам определяются их концентрациями.

Такую картину прыжков носителей тока мы фиксируем при наблюдениях в течение очень малых времён, то есть при высокочастотных измерениях. При измерениях на низких частотах или пропускании постоянного тока на неё наложатся корреляционные явления, например кулоновская корреляция, энергия которой может дать вклад, сравнимый, а в некоторых случаях и превышающий приведённые выше энергетические затраты [3].

Частоту попыток прыжков носителей тока часто считают равной частоте колебаний иона в решётке и увязывают с дебаевской температурой кристалла [14]. Следуя этим рекомендациям, оценим температуру Дебая соединения $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$: $\theta_D = 0,3 \text{ К}$.

В дополнение к изложенному можно провести оценки температур, при которых концентрация термически активированных вакансий станет выше количества примесных дефектов. При концентрации последних 10 ат. % эта температура может быть оценена из соотношения

$$e^{-\frac{E_v}{kT}} \geq 0,1, \quad (8)$$

что даёт $T \geq 1115 \text{ К}$. Соединение $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ до высоких температур остаётся литиевым проводником с примесными вакансиями в катионной подрешётке.

ВЫВОДЫ

1. Методом измерения скоростей спин-решёточной релаксации на ядрах ^7Li измерены на разных рабочих частотах энергии активации результирующих скачков ближнего движения литиевых носителей в твёрдом электролите $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ с разным изотопным отношением ^7Li и ^6Li , и концентраций катионных вакансий 5 и 10 ат. %. Установлено, что энергии не зависят от частоты измерений и соотношения изотопов лития в соединении.

2. Предложено уравнение полного числа скачков ионов ${}^7\text{Li}$ в исследованном электролите. Методом подгонки параметров уравнения и экспериментальных значений частот скачков оценены энергии образования катионных вакансий в соединении $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ с концентрациями последних 5 и 10 ат. %, равные 24,2 и 32 кДж/моль.

3. Определены высота барьера ближнего движения и частота попыток его преодоления литиевым носителем в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, равные 14,75 кДж/моль и $(3,4\text{ч}5,7)\cdot 10^9$ 1/сек соответственно.

Работа поддержана РФФИ. Грант № 03-03-32771.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М.И. Пантюхина, Г.В. Зелютин, Н.Н. Баталов, В.П. Обросов. Влияние изотопного замещения ${}^6\text{Li}$ на ${}^7\text{Li}$ на ионную проводимость $\alpha\text{-Li}_3\text{BO}_3$ // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 7. С. 894-898.

2. В.П. Обросов, М.И. Пантюхина, О.В. Волкова, М.Ю. Богомолов, В.Х. Тамм, Г.Г. Архипов, Н.Н. Баталов, А.П. Степанов. Влияние изотопного замещения на ионный транспорт в литий-содержащих твердых электролитах // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 3. С. 435-438.

3. М.Ю. Богомолов, В.П. Обросов, Н.Н. Баталов, Г.Г. Архипов, З.С. Мартемьянова, А.П. Степанов. Изотопный эффект ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ в транспорте катионов Li^+ через Li_5SiN_3 // ДАН. 2001. Т. 378. № 6. С. 790 – 793.

4. K.L. Ngai, S.W. Martin. Correlation between the activation enthalpy and Kohlrausch exponent for ionic conductivity in oxide glasses // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 15. P. 10550-10556.

5. K.L. Ngai. Analyses of NMR and conductivity – relaxation measurements in glassy $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ fast-ion conductors // Phys. Rev. B. 1998.

V. 48. № 18. P. 3481-13485.

6. K.L. Ngai, C. Leon. Recent advances in relating macroscopic electrical relation data to microscopic movements of the ions in ionically conducting materials // Solid State Ionics. 1999. V. 125. P.81-90.

7. K.L. Ngai, G.N. Greaves, C.T. Moynihan. Correlation between the Activation Energies for Ionic Conductivity for Short and Long Time Scales and the Kohlrausch Stretching Parameter b for Ionically Conductivity Solids and Melts // Phys. Rev. Letters. 1998. V. 80. № 5. P. 1018-1021.

8. A.K. Jonscher. The universal dielectric response // Nature. 1977. V. 267. № 6. P. 673-679

9. A.K. Jonscher // J. Phys.D: Appl. Phys. 1980. V. 13. L 89-93.

10. Andrew K. Jonscher // J. Phys.D: Appl. Phys. 1999. V. 32. R 57-70.

11. Y. Harada, T. Ishigaki, H. Kawai. Lithium ion conductivity polycrystalline perovskite $\text{La}_{0,67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions // Solid State Ionics. 1998. V. 108. P. 407-413.

12. O. Bohnke, J. Emery, A. Veron, J.L. Fourquet, J.Y. Buzare, P. Florian, D. Massiot. A distribution of activation energies for the local and long-range ionic motion is consisteat with the disordered structure of the perovskite $\text{Li}_{3x}\text{La}_{0,67-x}\text{TiO}_3$ // Solid State Ionics. 1998. V. 109. P. 25-34.

13. C. Leon, M.L. Luca, J. Santamaria, M.A. Paris, J. Sawz, A. Varez. Electrical conductivity relaxation and nuclear magnetic resonance of Li conducting $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 1. P. 184-189.

14. В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. М.: «Химия», 1978. 312 с.