

УДК 539.219:621.9

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

© 2006 О.В. Александров, А.И. Дусь

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический университет «ЛЭТИ»

Поступила в редакцию 10.10.06

Предложена новая модель термического окисления кремния в сухом кислороде, основанная на учете генерации междоузельных атомов кремния на межфазной границе Si-SiO<sub>2</sub>. Модель расширяет концепцию линейно-параболической модели Дила-Гроува, используя три составляющие скорости окисления: поверхностную, межфазную и объемную. Основной вклад в ускорение окисления на начальной стадии (при толщинах оксида до 30-50 нм) вносит диффузия междоузельных атомов кремния на внешнюю поверхность оксида с последующим их окислением кислородом газовой фазы. Модель хорошо описывает экспериментальные данные в широком интервале времен и диапазоне температур при минимальном числе физических параметров.

### ВВЕДЕНИЕ

Тенденция развития современных интегральных схем идет по пути увеличения степени интеграции за счет уменьшения как горизонтальных, так и вертикальных размеров элементов. Формирование тонких и сверхтонких подзатворных слоев диоксида кремния является одним из определяющих факторов перехода современной микроэлектроники в нанодиаметр. Поэтому адекватное физико-технологическое моделирование процесса термического окисления кремния является важной задачей технологии ИМС нанометрического диапазона.

Классическая модель термического окисления Дила-Гроува [1] обеспечивает хорошее совпадение расчетных результатов с экспериментальными данными, за исключением начального этапа роста диоксида кремния, когда его толщина меньше 30 нм. Существует ряд моделей (см. обзоры [2-4]), для объяснения начального ускоренного роста первых 30-50 нм оксида. Однако в них зачастую используется полуэмпирический подход. Так, в работах Массоуда [5,6] начальный этап роста аппроксимируется линейной комбинацией двух экспонент с разными показателями, связанными либо с толщиной оксида, либо со временем окисления.

Целью настоящей работы является создание физической модели, описывающей процесс формирования как толстых, так и тонких (меньше 30-50 нм) плёнок диоксида кремния в сухом кислороде. Основой модели является учёт генерации междоузельных атомов кремния на межфазной границе Si-SiO<sub>2</sub>.

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Представленная ниже модель развивает концепцию линейно-параболической (ЛП) модели Дила-Гроува [1], в основе которой лежат три последовательных процесса:

- адсорбция окислителя на внешней поверхности оксида;
- диффузия окислителя – молекулярного кислорода - через оксид к межфазной границе Si-SiO<sub>2</sub>;
- взаимодействие окислителя с кремнием на межфазной границе Si-SiO<sub>2</sub> ( $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ ).

Этих процессов оказывается недостаточно для описания роста оксидов с толщинами менее 30-50 нм. Следовательно, можно предположить наличие дополнительных физических факторов, ответственных за быстрый рост диоксида на начальной стадии. Одним из таких факторов является генерация междоузельных атомов (МА) кремния на межфазной границе (МФГ) Si-SiO<sub>2</sub> в процессе окисления кремния [7]. Накапливаясь на МФГ, МА кремния могут диффундировать через оксид к поверхности и окисляться на ней кислородом газовой фазы. Другим фактором является возможность взаимодействия молекул окислителя с МА кремния в объёме оксида.

Таким образом, формирование слоя оксида происходит за счет: 1) реакции окисления кремния на внутренней межфазной границе Si-SiO<sub>2</sub> ( $F_1$ ), 2) реакции окисления МА кремния в объёме диоксида ( $F_2$ ) и 3) реакции окисления МА кремния на поверхности диоксида кремния ( $F_3$ ). Учет этих трех вза-

имосвязанных процессов позволяет записать уравнение для скорости роста диоксида в виде:

$$\partial L/\partial t = (F_1 + F_2 + F_3)/N_{\text{ox}},$$

где  $L$  – толщина диоксида кремния,  $N_{\text{ox}}$  – концентрация атомов кислорода в диоксиде кремния  $\text{SiO}_2$  ( $N_{\text{ox}} = 4.4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ),  $F_1 = k_i C_{\text{ox}}$ ;  $F_2 = \int_0^L k_v C_{\text{ox}} C_{\text{si}} dx$ ;  $F_3 = k_s C_{\text{O}_2} C_{\text{si}}$ , где  $C_{\text{ox}}$  и  $C_{\text{si}}$  – концентрации окислителя (молекулярного кислорода) и МА кремния в объеме диоксида кремния, соответственно,  $k_i$  – константа скорости реакции окисления на межфазной границе,  $k_v$  – константа скорости объемной реакции окисления МА кремния,  $k_s$  – константа скорости реакции окисления МА кремния на внешней поверхности диоксида,  $C_{\text{O}_2}$  – концентрация молекул кислорода  $\text{O}_2$  в газовой фазе.

Решение задачи окисления заключается в нахождении распределения концентраций для встречных диффузионных потоков окислителя от поверхности оксида к МФГ и инжектированных МА кремния от МФГ к внешней поверхности оксида, которые описываются системой диффузионно-кинетических уравнений:

$$\partial C_{\text{ox}}/\partial t = D_{\text{ox}} \partial^2 C_{\text{ox}}/\partial x^2 - k_v \cdot C_{\text{ox}} \cdot C_{\text{si}},$$

$$\partial C_{\text{si}}/\partial t = D_{\text{si}} \partial^2 C_{\text{si}}/\partial x^2 - k_v \cdot C_{\text{ox}} \cdot C_{\text{si}},$$

где  $D_{\text{ox}}$  – коэффициент диффузии кислорода в диоксиде,  $D_{\text{si}}$  – коэффициент диффузии МА атомов кремния в диоксиде.

Граничные условия выражаются следующим образом: на поверхности (при  $x = 0$ ):

$$C_{\text{ox}}(0, t) = C_s; \quad D_{\text{si}} \partial C_{\text{si}}(0, t)/\partial x = k_s C_{\text{si}}(0, t) C_{\text{ox}}(0, t);$$

на межфазной границе (при  $x = L$ ):

$$D_{\text{ox}} \partial C_{\text{ox}}(L, t)/\partial x = -k_i C_{\text{ox}}; \quad D_{\text{si}} \partial C_{\text{si}}(L, t)/\partial x = \theta k_i \cdot C_{\text{ox}}(L, t) - s C_{\text{si}}(L, t)$$

где  $\theta$  – коэффициент инжекции МА атомов кремния в диоксид кремния,  $s$  – скорость рекомбинации МА атомов кремния на МФГ.

Решение задачи проводилось численно методом конечных разностей с использованием неявной разностной схемы. Расширение плёнки в процессе окисления учитывалось либо путем редукции к неподвижным границам, либо путём коррекции ширины области решения и соответствующего приращения по координате на каждом шаге по времени.

### ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ

Константа скорости реакции окисления на межфазной границе  $k_i$  определялась из константы скорости линейного окисления,  $k_i = K_l \cdot N_{\text{ox}}/C_s$ , где  $K_l$  – константа скорости линейного окисления,  $K_l = 0.10 \exp(-2.0/(kT)) \text{ см/с}$ , для Si ориентации (100) [1, 8],  $C_s$  – пре-

дельная растворимость кислорода в оксиде,  $C_s = 5.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , при давлении газа  $\text{O}_2$  1 атм [1].

Коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния  $D_{\text{ox}}$  определялся из константы скорости параболического окисления,  $D_{\text{ox}} = K_p \cdot N_{\text{ox}}/2C_s$ , где  $K_p$  – константа скорости параболического окисления,  $K_p = 2.14 \cdot 10^{-9} \exp(-1.23/(kT))$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$  [1, 8].

Константа скорости поверхностной реакции окисления МА кремния с молекулярным кислородом в газовой фазе полагалась большой,  $k_s > 10^{-24} \text{ см}^4/\text{с}$  (бралось  $k_s = 1 \cdot 10^{-23} \text{ см}^4/\text{с}$ ), так чтобы реакция окисления на внешней поверхности диоксида кремния лимитировалась диффузионным подводом МА кремния от МФГ.

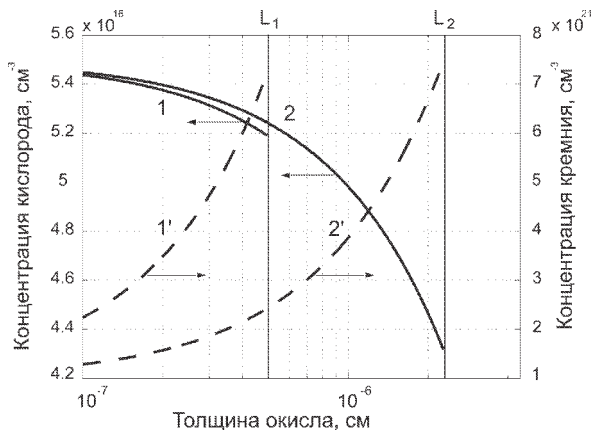
Константа скорости реакции взаимодействия молекулярного кислорода с МА кремния в диоксиде кремния, наоборот, полагалась малой,  $k_v = 1 \cdot 10^{-29} \text{ см}^3/\text{с}$ , так что вклад объёмного окисления не превышал 10%.

Остальные параметры модели определялись по наилучшему соответствию расчётов экспериментальным данным [5, 9-11]: коэффициент диффузии МА кремния в диоксиде кремния,  $D_{\text{si}} = 4.86 \cdot 10^{-15} \exp(-0.04 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}$ , коэффициент инжекции МА кремния в диоксид кремния,  $\theta = 8$  и скорость рекомбинации МА кремния на МФГ,  $s = 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ см/с}$ .

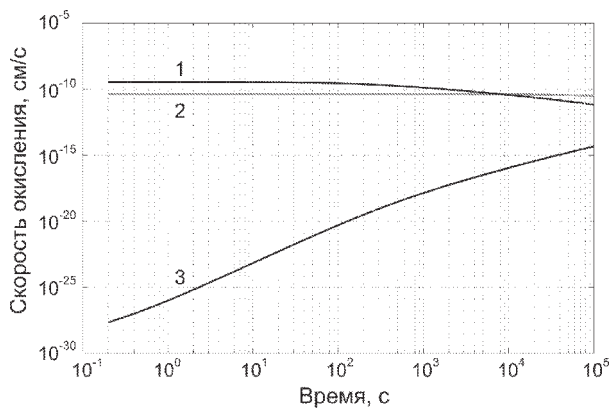
### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ

Согласно предложенной модели, в оксиде кремния имеют место два встречных потока – окислителя (молекулярного кислорода) от внешней поверхности оксида к МФГ и МА кремния от МФГ к внешней поверхности оксида. Частично МА кремния могут реагировать с кислородом в объеме оксида. МА кремния выходят на поверхность диоксида, где вступает в реакцию с кислородом газовой фазы, приводя к росту оксида со стороны его внешней поверхности. На рис 1. показаны расчеты распределения концентраций кислорода и МА кремния по толщине оксида при окислении кремния в сухом кислороде через 100с и 1000с при температуре 1000°C. Как видно из рисунка, с увеличением времени выход МА кремния на поверхность замедляется, что приводит к ослаблению его влияния на скорость окисления.

Вклад всех трёх составляющих скорости окисления показан на рис.2. Как видно из рисунка, при небольших временах окисления преобладает скорость окисления инжектированных МА кремния на внешней поверхности диоксида (1). Со временем она



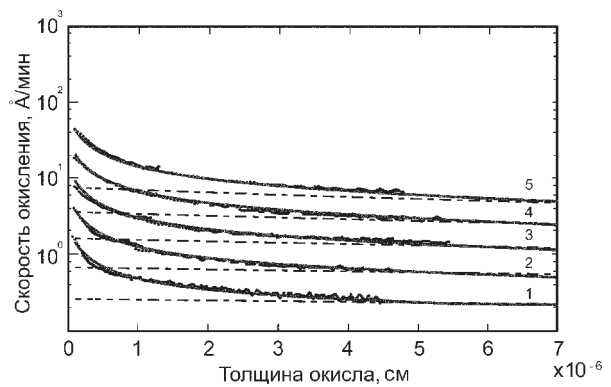
**Рис. 1.** Распределение концентрации кислорода 1, 2 и МА кремния 1', 2' по толщине диоксида кремния при  $T = 1000^\circ\text{C}$ . Время окисления, с: 1, 1' - 100, 2, 2' - 1000; толщина окисла:  $L_1 = 5 \text{ нм}$ ,  $L_2 = 23 \text{ нм}$ .



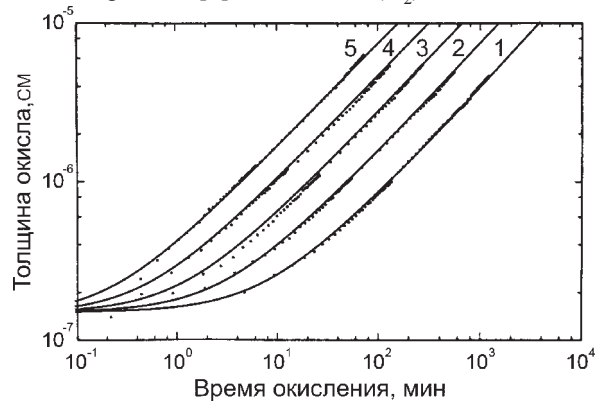
**Рис. 2.** Кинетика изменения составляющих скорости при термическом окислении кремния: 1 – поверхностной, 2 - межфазной, 3 – объёмной ( $T = 800^\circ\text{C}$ , сухой  $\text{O}_2$ ).

падает и суммарная скорость окисления определяется преимущественно реакцией на МФГ Si-SiO<sub>2</sub> (2). Объёмное окисление МА кремния (3) не позволяет объяснить начальное ускорение скорости окисления и поэтому его вклад полагался малым. Когда толщина окисла превышает 30-50 нм, влияние инъекции МА атомов кремния ослабляется настолько, что основной вклад в процесс вносит окисление кремния на МФГ. Это приводит к асимптотическому приближению предлагаемой модели к линейно-параболической модели Дила-Гроува [1].

Зависимость скорости окисления от толщины окисла, рассчитанная по модели, сравнивалась с экспериментальными данными Массоуда [5], полученными с помощью автоматической эллипсометрии непосредственно в процессе окисления (in situ) кремния ориентации (100) в диапазоне температур 800-1000°C при давлении кислорода  $P(\text{O}_2) =$



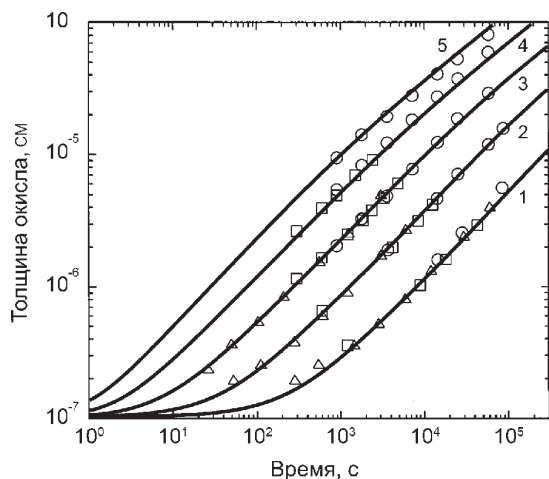
**Рис. 3.** Зависимость скорости окисления Si(100) от толщины окисла при температурах, °C: 1 - 800, 2 - 850, 3 - 900, 4 - 950, 5 - 1000. Сплошные линии – расчёт по модели, пунктир – расчёт по модели Дила-Гроува, точки - эксперимент [5]. Давление  $P(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$ .



**Рис. 4.** Зависимость толщины окисла от времени окисления Si(100) при температурах, °C: 1 - 800, 2 - 850, 3 - 900, 4 - 950, 5 - 1000. Сплошные линии – расчёт по модели, точки - эксперимент [5]. Давление  $P(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$ .

1 атм. (рис. 3). Как видно из рисунка, во всем диапазоне толщин окисла при всех температурах имеет место хорошее соответствие расчёта с экспериментом. При толщинах окисла свыше 30-50 нм скорость окисления соответствует модели Дила-Гроува [1] (пунктирные линии).

На рис. 4 дано сравнение расчёта модели с экспериментальными данными [5] по зависимости толщины диоксида кремния от времени окисления Si(100) в сухом кислороде при давлении кислорода  $P(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$  в диапазоне температур 800-1000°C. Начальная толщина окисла в этом эксперименте составляла 1.5 нм. На рис. 5 расчёт по модели сравнивается с данными экспериментов [9-11] по окислению Si(100) в сухом кислороде при давлении кислорода  $P(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$  в диапазоне температур 800-1200°C. Начальная толщина окисла в этих экспериментах составляла 1 нм. Как видно из рисунков



**Рис. 5.** Зависимость толщины оксида от времени окисления Si(100) при температурах, °С: 1 - 800, 2 - 900, 3 - 1000, 4 - 1100, 5 - 1200.

Сплошные линии – расчёт по модели, кружки - эксперимент [9], квадратики - эксперимент [10], треугольники - эксперимент [11]. Давление  $P(O_2) = 1$  атм.

4 и 5, в обоих случаях имеется хорошее соответствие расчетов по модели с экспериментальными зависимостями [5, 9-11] во всём интервале времён и диапазоне температур.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предлагаемой модели соответствие расчета с экспериментальными данными в широком интервале времён и диапазоне температур достигается при минимальном числе определяемых физических параметров модели - коэффициенте диффузии МА кремния в диоксиде кремния, коэффициенте инжекции МА кремния в диоксид кремния и скорости рекомбинации МА кремния на МФГ.

Найденный коэффициент диффузии МА кремния в диоксиде кремния,  $D_{si} = 4.86 \cdot 10^{-15} \exp(-0.04/(kT))$  см<sup>2</sup>/с, на несколько порядков превышает коэффициент самодиффузии кремния в диоксиде кремния [12]. По этой причине возможность поверхностного окисления ранее отвергалась. Отметим, однако, что в нашей модели диффундирует не сеточный кремний как при самодиффузии, а междоузельный кремний, слабо связанный с сеткой диоксида и с малой энергией активации диффузии (0.04 эВ). Возможность выхода кремния на поверхность в процессе отжига в кислороде была недавно экспериментально показана для системы Si-SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> [13]. Отметим, что коэффициент диффузии МА кремния определяет протяженность начальной стадии быстрого окисления ( $L = 30-50$  нм).

Значение коэффициента инжекции МА кремния на МФГ можно оценить из отношения теплоты реакции, выделяемой в одном акте окисления (~ 9 эВ по оценкам [14]), к энергии связи атомов кремния друг с другом (1.8 эВ [1]),  $\theta \cong 5$ . В модели определено несколько большее значение ( $\theta = 8$ ), что может быть связано с меньшей энергией связи атомов кремния на МФГ. Величина  $q$  определяет величину ускорения окисления на начальном этапе.

Скорость рекомбинации МА кремния на МФГ слабее других параметров влияет на скорость окисления. Найденная величина ( $s = 2.2 \cdot 10^{-8}$  см/с) меньше литературных значений ( $1.1 \cdot 10^{-6}$  см/с при 1000°C) [15]. Отметим, однако, что определялась она по поведению дефектов упаковки или по величине коэффициента ускоренной окислением диффузии в кремнии в предположении коэффициента сегрегации МА кремния на МФГ Si-SiO<sub>2</sub> равного примерно  $10^3$  [7]. Последний же, как показано в работе [16], оказался значительно больше ( $10^8-10^9$ ), что должно привести к переоценке значений скорости рекомбинации МА кремния на МФГ Si-SiO<sub>2</sub>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана новая модель термического окисления кремния, учитывающая поток МА кремния от МФГ к поверхности диоксида кремния. При малых толщинах плёнки диоксида ( $L \leq 30-50$  нм), МА кремния достигают внешней поверхности диоксида, где окисляются кислородом из газовой фазы. Окисление МА кремния на поверхности диоксида обеспечивает повышенную скорость окисления на начальном этапе. Сравнение расчёта по модели с экспериментальными данными показывает их хорошее соответствие в широком интервале времён и диапазоне температур при минимальном числе физических параметров модели.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deal B.E., Grove A.S. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 12. P.3770-3778.
2. Глухенький К.Г., Зайцев Н.А., Суrowиков М.В. // Электрон. техн. Сер.6. 1990. Вып. 4(249). С. 9-16; 1991. вып. 1(255). С. 3-10.
3. Красников Г.Я., Зайцев Н.Я. Система кремний-диоксид кремния субмикронных СБИС. / М.: Техносфера, 2003. 384 с.
4. Beck R.B. // Mater. Science Semicond. Proc. 2003. V. 6. P. 49-57.
5. Massoud H.Z., Plummer J.D. // J. Electrochem.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Soc. 1985. V. 132. P. 2685-2693.

6. *Massoud H. Z., Plummer J. D., Irene E. A.* / *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. P. 3416-3423.

7. *Hu S.M.* // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. P. 1567-1573.

8. *Deal B.E.* // *J. Electrochem. Soc.* 1978. V. 125. P. 576-579.

9. *Hess D. W., Deal B. E.* // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124. P. 735-739.

10. *Uematsu M., Kageshima H., Shiraishi K.* // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 1948-1953.

11. *Massoud H. Z., Plummer J. D., Irene E. A.* / *J. Electrochem. Soc.* 1985. V. 132. P. 1745-1753.

12. *Mathiot D., Schunck J.P. Perego M.,*

*Fanciuli M., Normand P., Tsamis C., Tsoukalas D.* / *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 3. P. 2136-2138.

13. *Ming Z., Nakajima K., Suzuki M., Kimura K.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 1535-16(3).

14. *Арсламбеков В.А.* В сб. Проблемы физической химии поверхности полупроводников. / Под ред. А.В. Ржанова. // Новосибирск. Наука, 1978. С. 107-154.

15. *Rorris E., O'Brien R.R., Morehead F.F., Lever R.F., Peng J.P., Svinivasan G.R.* // *IEEE Trans. Computer-Aided Design.* 1990. V. 9. № 10. P. 1113-1122.

16. *Agarwal A.M., Dunham S.T.* // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. № 9. P. 5313-5319.



УДК 541.138.2:546.59

## ЛИНЕЙНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ O<sub>x</sub>, RED – ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ КОНУЭЯ – ГИЛЕАДИ

© 2006 А.В. Введенский, Е.В. Бобринская, Т.В. Карташова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.10.06

Развита теория метода линейной вольтамперометрии применительно к гетерогенной O<sub>x</sub>, Red – реакции, сопровождаемой недиссоциативной адсорбцией реагента (или продукта). Установлено, что основные критериальные соотношения метода линейной вольтамперометрии в случае указанной выше реакции инвариантны к типу адсорбционной изотермы, а также к числу активных центров, занимаемых одной частицей. Степень кинетической необратимости стадии разряда / ионизации может быть установлена по характеру влияния скорости сканирования потенциала на потенциал, но не ток пика. Характер влияния концентрации реагентов, участвующих в O<sub>x</sub>, Red – реакции, на ток в максимуме может быть использован для качественного выявления природы адсорбата.

### ВВЕДЕНИЕ

Кинетику электродной реакции зачастую упрощают при помощи нестационарных методов исследований, в частности, линейной вольтамперометрии (ЛВА) [1-4]. Теоретические основы метода ЛВА детально разработаны для случая, когда стадия перехода заряда в процессе:



осложнена объемным массопереносом реагентов. Однако, в электрокаталитических процессах с участием органических соединений основным осложняющим фактором чаще всего является не массоперенос, а адсорбционное накопление на электроде исходных веществ, продуктов реакции или интермедиатов<sup>1</sup>. Для случая, когда собственно гетерогенное O<sub>x</sub>, Red - превращение сопровождается недиссоциативной адсорбцией O<sub>x</sub> – или Red - формы с “захватом” одного адсорбционного центра на энергетически однородной электродной поверхности (модель Ленгмюра), а потенциал электрода линейно меняется во времени:

$$E(t) = E(0) \pm v t, \quad (2)$$

теория предсказывает появление характерного пика тока как на анодной, так и катодной ветви  $i$ ,  $E(t)$  – зависимости. Плотность фарадеевского тока реакции  $i_F^m$  и потенциал пика  $E^m$  связаны с  $v$  критериальными для данной модели соотношениями [5-9]:

$$i_F^m = C_1 v, \quad (3)$$

$$E^m = C_2 + C_3 \lg v, \quad (4)$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  – постоянные.  $C_3$  не равна, или напротив, равна нулю соответственно при кинетически необратимом и квазиравновесном протекании стадии разряда / ионизации.

Представленная модель однако, является крайне упрощенной. Поверхность твердого электрода обычно структурно несовершенна. Это приводит к появлению зависимости стандартной свободной энергии Гиббса  $\Delta G^0$  адсорбции от степени заполнения  $\Theta$  реагентом, который, к тому же, может занимать не один, а несколько адсорбционных центров. Еще одной причиной появления  $\Delta G^0$ ,  $\Theta$  – зависимости даже не идеальной, в структурном отношении, поверхности, является аттракционное взаимодействие частиц сорбата.

Вне зависимости от причин возникновения локальной энергетической неоднородности, характер влияния  $\Theta$  на  $\Delta G^0$  задается дифференциальным соотношением  $\Delta G^0/d\Theta = f(\Theta)$ , интегральная форма которого [9,10]:

$$G^0(\Theta) = \Delta G^0(0) + RTf(\Theta). \quad (5)$$

Вид функции  $f(\Theta)$  определяет тип равновесной изотермы адсорбции. В условиях реализации модели Ленгмюра  $f(\Theta) = 0$ ; для модели Темкина  $f(\Theta) = f \cdot \Theta$ , где  $f$  – фактор энергетической неоднородности; для модели Фрумкина  $f(\Theta) = -2b \cdot \Theta$  ( $b$  – параметр аттракционного взаимодействия). В общем случае адсорбция O<sub>x</sub> с вытеснением  $p$  молекул воды с адсорбционных центров подчиняется так называемой обобщенной изотерме Конуэя – Гилеади:

<sup>1</sup> Ситуация с одновременной адсорбцией двух и более веществ не поддается аналитическому описанию в терминах ЛВА.

**ЛИНЕЙНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ O<sub>x</sub>, Red – ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТЕРМЫ  
АДСОРБЦИИ КОНУЭЯ – ГИЛЕАДИ**

$$\frac{\Theta_{Ox}^e}{(1-\Theta_{Ox}^e)^p} = \frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}^p} \exp\left(\frac{-\Delta G^0(\Theta_{Ox}^e)}{RT}\right) = \frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}^p} B_{Ox}^0 \exp[-f(\Theta_{Ox}^e)] \quad (6)$$

где  $\Theta_{Ox}^e$  - равновесное заполнение, а – термодинамическая активность. Адсорбция Red описывается аналогичным соотношением. Видно, что  $B_{Ox}^0$  (как и  $B_{Red}^0$ ) представляют константу адсорбционного равновесия при использовании изотермы Ленгмюра.

В настоящее время неясно:

- сохраняют ли свой вид критериальные соотношения (3) и (4) для осложненной адсорбцией реагентов O<sub>x</sub>, Red – реакции, протекающей на энергетически неоднородной поверхности с аргументом неизвестной функцией  $f(\Theta)$ ;

- возможно ли путем более детального анализа результатов ЛВА установить природу адсорбированной частицы (реагент, продукт) и количество “захваченных” ею адсорбционных центров;

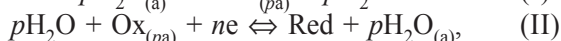
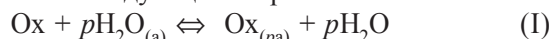
- можно ли в данном случае выявить степень кинетической обратимости стадии разряда / ионизации.

Задача работы: развить теорию метода линейной вольтамперометрии применительно к гетерогенной O<sub>x</sub>, Red – реакции, сопровождаемой недиссоциативной адсорбцией реагента (или продукта) при произвольной форме зависимости стандартной энергии Гиббса адсорбции от степени заполнения поверхности электрода.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

*Адсорбция O<sub>x</sub>*

Схема O<sub>x</sub>, Red – процесса может быть представлена следующим образом:



сумма стадий (I) и (II) приводит к (1). Здесь (a) – адсорбционные центры предположительно одинаковой физической природы, поверхностная концентрация которых  $\Gamma$  полагается неизменной в ходе реакции. Диффузионные ограничения по O<sub>x</sub> и Red предполагаются отсутствующими, перенос  $n$  электронов осуществляется в одну стадию. Дальнейшее рассмотрение базируется на допущении, что одна из последовательных стадий, (I) или (II), рассматривается как лимитирующая, а оставшаяся может трактоваться как квазиравно-

весная; ситуация с сопоставимыми скоростями стадий (I) и (II) здесь не анализируется.

*a) Стадия перехода заряда необратима*

Выпишем общие выражения для парциальных фарадеевских токов стадии (II), используя подход, развитый в [11-13]:

$$\bar{i}_F = nF\bar{k}(1-\Theta_{Ox})^p \frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}^p} e^{-\frac{(1-\alpha)\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox})}{RT}} e^{\frac{\alpha nF E}{RT}} \quad (7)$$

$$\bar{i}_F = nF\bar{k}(1-\Theta_{Ox})^p \frac{a_{Red}}{a_{H_2O}^p} e^{-\frac{\beta\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox})}{RT}} e^{\frac{\beta nF E}{RT}}, \quad (8)$$

при этом  $\Delta G_{Ox}^0$  определяется следующим образом:

$$\Delta G_{Ox}^0 = (\mu_{Ox(pa)}^0 + p\mu_{H_2O}^0) - (\mu_{Ox}^0 + p\mu_{H_2O(a)}^0) \quad (9)$$

где  $\mu$  - химический потенциал.

В (7) и (8)

$$\bar{k} = k_s \frac{\gamma_{H_2O}^p}{\gamma^{\neq}} \Gamma^p e^{\frac{\alpha nF E^0}{RT}} \quad (10)$$

$$\bar{k} = k_s \frac{\gamma_{H_2O}^p}{\gamma^{\neq}} \Gamma^p e^{\frac{-\beta nF E^0}{RT}} \quad (11)$$

Кажущаяся стандартная гетерогенная константа скорости задана обычным соотношением:

$$k_s = k_s^0 e^{\frac{(\alpha n - z_{Ox}) F \psi_1}{RT}} = k_s^0 e^{\frac{(\beta n + z_{Red}) F \psi_1}{RT}} \quad (12)$$

где  $k_s^0$  - стандартная гетерогенная константа скорости,  $\psi_1$  - потенциал на внешней плоскости Гельмгольца,  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты переноса заряда в катодной и анодной реакциях,  $z_{Ox}$  и  $z_{Red}$  - зарядовые числа O<sub>x</sub> и Red - форм,  $\gamma$  – коэффициент активности, а  $E^0$  - стандартный электродный потенциал процесса (1).

Несложно убедиться, что при  $\bar{i}_F = \bar{i}_F$  электродный потенциал принимает равновесное значение

$$E^e = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \text{ Поскольку стадия (I) здесь}$$

предполагается квазиравновесной, для нее выполняется уравнение изотермы (6), в котором тем не менее фигурирует не равновесное, а текущее значение степени заполнения  $\Theta_{Ox}$ , способное к изменению во времени. С учетом (5) и (6) формулы (7) и (8) приобретают вид:

$$\bar{i}_F = nF\bar{k}\Theta_{Ox}(B_{Ox}^0)^{-\alpha} e^{\alpha f(\Theta_{Ox})} e^{-\frac{\alpha nF E}{RT}} \quad (13)$$

$$\bar{i}_F = nF\bar{k}(1 - \Theta_{Ox})^p \frac{a_{Red}}{a_{H_2O}^p} (B_{Ox}^0)^\beta e^{-\beta f(\Theta_{Ox})} e^{\frac{\beta nF}{RT} E(t)} \quad (14)$$

Рассмотрение (13) и (14) показывает, что предполагаемое увеличение  $\Theta_{Ox}$  в ходе анодной поляризации (как и понижение  $\Theta_{Ox}$  - при катодной) действительно способно привести к появлению максимума на  $i, E(t)$  - зависимости, которому отвечает некоторое значение  $\Theta_{Ox}^{max}$ .

Ограничимся анализом анодного процесса. Следуя [9], найдем положение максимума тока на ЛВА, исходя из условия  $d\bar{i}_F/dt = 0$  и учитывая, что  $\Theta_{Ox} = \Theta_{Ox}(t)$ . Дифференцирование (14) приводит к выражению:

$$\frac{d\Theta_{Ox}}{dt} \Big|_{\Theta_{Ox}^m} = \frac{\beta nF}{RT} v \frac{(1 - \Theta_{Ox}^m)}{[p + \beta(1 - \Theta_{Ox}^m) \frac{df}{d\Theta_{Ox}} \Big|_{\Theta_{Ox}^m}]} \quad (15)$$

Учтем, что

$$\bar{i}_F = nF \frac{dC_{Ox}(t)}{dt} = nF\Gamma \frac{d\Theta_{Ox}(t)}{dt} = q_{mon} \frac{d\Theta_{Ox}(t)}{dt} \quad (16)$$

где  $q_{mon}$  - заряд, протекающий через электрод при монослойном заполнении всех адсорбционных центров. Сочетание (15) и (16) дает:

$$\bar{i}_F^m = q_{mon} \frac{\beta nF}{RT} v \frac{(1 - \Theta_{Ox}^m)}{[p + \beta(1 - \Theta_{Ox}^m) \frac{df}{d\Theta_{Ox}} \Big|_{\Theta_{Ox}^m}]} \quad (17)$$

Записав (14) для условий, отвечающих максимуму тока ЛВА ( $E \rightarrow E^m$ ;  $\Theta_{Ox} \rightarrow \Theta_{Ox}^m$ ), получим:

$$E^m = \frac{RT}{\beta nF} \times \quad (18)$$

$$\times \ln \left\{ \frac{q_{mon} \beta v e^{\beta f(\Theta_{Ox}^m)} (1 - \Theta_{Ox}^m)^{1-p}}{RT \bar{k} (B_{Ox}^0)^\beta \left( \frac{a_{Red}}{a_{H_2O}^p} \right) \left[ p + \beta(1 - \Theta_{Ox}^m) \frac{df}{d\Theta_{Ox}} \Big|_{\Theta_{Ox}^m} \right]} \right\}$$

Исходным для поиска  $\Theta_{Ox}^m$  является соотношение:

$$\Gamma \frac{d\Theta_{Ox}(t)}{dt} = \bar{i}_F - \bar{i}_F \approx \bar{i}_F, \quad (19)$$

справедливое при достаточно заметном смещении анодного потенциала от  $E^c$ . Интегрирова-

ние (19) с учетом (14) приводит после ряда преобразований к соотношению:

$$\int_{\Theta_{Ox}^c}^{\Theta_{Ox}^m} e^{\beta f(\Theta_{Ox})} \frac{d\Theta_{Ox}}{(1 - \Theta_{Ox})^p} = \frac{(1 - \Theta_{Ox}^m)^{1-p} e^{\beta f(\Theta_{Ox}^m)}}{[p + \beta(1 - \Theta_{Ox}^m) \frac{df}{d\Theta_{Ox}} \Big|_{\Theta_{Ox}^m}]} \quad (20)$$

Его левая часть сводится к показательной интегральной функции  $p$ -го порядка, поэтому точное решение интегрального трансцендентного уравнения (20) по  $\Theta_{Ox}$  может быть получено только численно, и то при условии, что функция  $f(\Theta_{Ox})$  известна. Тем не менее уже из общего вида (20) следует важный вывод: значение  $\Theta_{Ox}^m$  не зависит от  $v$  и  $a_{Red}$ , а определяется лишь величинами  $p$  и  $a_{Ox}$ ; последняя входит в (20) через  $\Theta_{Ox}^c$ .

Постоянство  $\Theta_{Ox}^m$  при изменении скорости сканирования потенциала позволяет записать еще одно полезное соотношение, связывающее  $\bar{i}_F^m$  и  $E^m$ :

$$\ln \bar{i}_F^m = C_4 + \frac{\beta nF}{RT} E^m \quad (21)$$

Исходным при получении (21) является уравнение (14), которое справедливо при любых заполнениях поверхности, в том числе и отвечающих потенциалу пика.

б) Стадия перехода заряда квазиравновесна

Полагая, как и в [9], что в данных условиях при любом  $\Theta_{Ox} \neq \Theta_{Ox}^c$  и  $\bar{i}_F \approx \bar{i}_F$ , получим из (13) и (14) выражение для "кинетической" изотермы адсорбции  $Ox$ :

$$e^{f(\Theta_{Ox})} \frac{\Theta_{Ox}}{(1 - \Theta_{Ox})^p} = K_{Ox} \frac{a_{Red}}{a_{H_2O}} e^{\frac{nF}{RT} E(t)} \quad (22)$$

где  $K_{Ox} = B_{Ox}^0 \frac{\bar{k}}{k}$ . Дифференцирование (22) по

времени приводит, с учетом (16), к формуле, определяющей форму хроновольтамперограммы:

$$\bar{i}_F = q_{mon} K_{Ox} \frac{nF}{RT} \times e^{-f(\Theta_{Ox})} e^{\frac{nF}{RT} E(t)} \frac{(1 - \Theta_{Ox})^{p+1}}{[1 + (p-1)\Theta_{Ox} + \Theta_{Ox}(1 - \Theta_{Ox}) \frac{df}{d\Theta_{Ox}}]} \quad (23)$$

Найдя, как и ранее, положение максимума этой зависимости, и принимая, что  $a$  приходим к формуле для тока в максимуме:



**ЛИНЕЙНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ O<sub>x</sub>, RED – ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ КОНУЭЯ – ГИЛЕАДИ**

$$\bar{i}_F^m = q_{\text{mon}} \frac{nFv}{RT} \frac{(1 - \Theta_{Ox}^m)}{[(p+1) + (1 - \Theta_{Ox}^m) \frac{df}{d\Theta_{Ox}} |_{\Theta_{Ox}^m}]} \quad (24)$$

Из (23) и (24) следует:

$$E^m = \frac{RT}{nF} \times \quad (25)$$

$$\times \ln \left\{ \frac{[1 + (p-1)\Theta_{Ox}^m + \Theta_{Ox}^m(1 - \Theta_{Ox}^m) \frac{df}{d\Theta_{Ox}} |_{\Theta_{Ox}^m}] e^{f(\Theta_{Ox}^m)}}{K_{Ox} \left( \frac{a_{Red}}{a_{H_2O}^p} \right) (1 - \Theta_{Ox}^m)^p [(p+1) + (1 - \Theta_{Ox}^m) \frac{df}{d\Theta_{Ox}} |_{\Theta_{Ox}^m}]} \right\}$$

Видно, что в (25), в отличие от (18),  $v$  уже не входит.

Подставив (25) в формулу (23), записанную для условий максимума, можно показать, что при квазиравновесном протекании стадии разряда/ ионизации  $\Theta_{Ox}^m = 1/2$ . Соответственно формулы (24) и (25) можно записать в более простом виде:

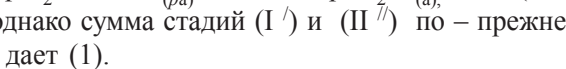
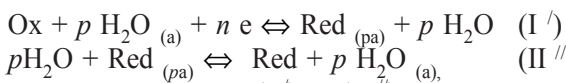
$$\bar{i}_F^m = q_{\text{mon}} \frac{nFv}{RT[2(p+1) + \frac{df}{d\Theta_{Ox}} |_{\Theta_{Ox}^m}]} \quad (26)$$

$$E^m = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{2^{(p-1)} e^{f(\Theta_{Ox}^m)}}{K_{Ox} \left( \frac{a_{Red}}{a_{H_2O}^p} \right)} \right\} \quad (27)$$

Логарифмируя уравнение (23), представленное в форме, отвечающей достижению максимума тока, получим:

$$\ln \bar{i}_F^m = C_5 + \frac{nF}{RT} E^m \quad (28)$$

**Адсорбция Red.** Форма записи O<sub>x</sub>, Red – процесса теперь немного изменится:



однако сумма стадий (I') и (II'') по – прежнему дает (1).

а) Стадия перехода заряда кинетически необратима

Парциальные токи процесса (I'):

$$\bar{i}_F = nF\bar{k}(1 - \Theta_{Red})^p \frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}^p} e^{-\frac{\alpha \Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red})}{RT}} e^{-\frac{\alpha nF E}{RT}} \quad (29)$$

$$\bar{i}_F = nF\bar{k}(1 - \Theta_{Red})^p \frac{a_{Red}}{a_{H_2O}^p} e^{-\frac{(1-\beta)\Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red})}{RT}} e^{\frac{\beta nF E}{RT}} \quad (30)$$

где  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$  по-прежнему определяются соотношениями (10) и (11). В условиях выполнимости изотермы Конуэя – Гилеади формулы (29) и (30) принимают следующий вид:

$$\bar{i}_F = nF\bar{k}(1 - \Theta_{Red})^p (B_{Red}^0)^{-\alpha} \times \left( \frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}^p} \right) e^{-\alpha f(\Theta_{Red})} e^{-\frac{\alpha nF E}{RT}} \quad (31)$$

$$\bar{i}_F = nF\bar{k}\Theta_{Red} (B_{Red}^0)^\beta e^{\beta f(\Theta_{Red})} e^{\frac{\beta nF E}{RT}} \quad (32)$$

Максимум как на анодных, так и катодных  $i_F(E)$  – зависимостях может возникнуть из-за противоположного характера изменения  $\Theta_{Red}$  и  $E$  во времени.

Используя описанную выше процедуру применительно к условиям анодной поляризации и учитывая, что в данном случае

$$\begin{aligned} \bar{i}_F^m &= -nF \frac{dC_{Red}}{dt} = -nFT \frac{d\Theta_{Red}}{dt} = \\ &= -q_{\text{mon}} \frac{d\Theta_{Red}}{dt} \end{aligned} \quad (33)$$

запишем окончательное выражение для  $\bar{i}_F^m$  и  $E^m$ :

$$\bar{i}_F^m = q_{\text{mon}} \frac{\beta nF}{RT} v \frac{\Theta_{Red}^m}{[1 + \beta \Theta_{Red}^m \frac{df}{d\Theta_{Red}} |_{\Theta_{Red}^m}]} \quad (34)$$

$$E^m = \frac{RT}{\beta nF} \ln \left\{ \frac{q_{\text{mon}} \beta v e^{-\beta f(\Theta_{Red}^m)}}{RT\bar{k}(B_{Red}^m)^\beta [1 + \beta \Theta_{Red}^m \frac{df}{d\Theta_{Red}} |_{\Theta_{Red}^m}]} \right\} \quad (35)$$

Интересно, что в данном случае характеристики максимума тока на ЛВА вообще не зависят от  $p$ .

Интегральное уравнение, определяющее величину  $\Theta_{Red}^m$ , таково:

$$(36)$$

Как и ранее, оно не разрешимо относительно  $\Theta_{Red}^m$  аналитически. Однако, численное решение может быть получено, если известен вид функции  $f$

( $\Theta_{Red}$ ), то есть задан тип изотермы адсорбции. Принципиальным является то обстоятельство, что в (36) не входит  $v$ ,  $a_{Ox}$  и  $p$ , поэтому значение  $\Theta_{Red}^m$  может зависеть только от концентрации Red – формы. Последнее позволяет, используя (32) (переписанное для условий максимума тока) и поддерживая постоянной величину  $a_{Red}$ , получить формулу:

$$\ln \bar{i}_F^m = C_6 + \frac{\beta nF}{RT} E^m. \quad (37)$$

б) Стадия перехода заряда квазиравновесна  
Исходя из этого условия, найдем вид кинетической изотермы адсорбции Red:

$$e^{-f(\Theta_{Red})} \left( \frac{1 - \Theta_{Red}^p}{\Theta_{Red}} \right) = K_{Red} \frac{a_{H_2O}^p}{a_{Ox}} e^{\frac{nF}{RT} E}, \quad (38)$$

где  $K_{Red} = B_{Red}^0 \frac{\bar{k}}{k}$ . После дифференцирования (38) по времени и нахождения  $dI_{Red}/dt$  получим выражение для анодной хроновольтамперограммы:

$$\bar{i}_F = q_{mon} \frac{nFv}{RT} K_{Red} \left( \frac{a_{H_2O}^p}{a_{Ox}} \right) \times \frac{\Theta_{Red}^2 (1 - \Theta_{Red})^{1-p} e^{\frac{nF}{RT} E}}{[1 + (p-1)\Theta_{Red} + \Theta_{Red}(1 - \Theta_{Red}) \frac{df}{d\Theta_{Red}}]}. \quad (39)$$

Параметры максимума тока на этой зависимости (с точностью до членов порядка  $d^2 f / d\Theta_{Red}^m$ ) таковы:

$$\bar{i}_F^m = q_{mon} \frac{nF}{RT} v \frac{\Theta_{Red}^m}{[(p+1) + \Theta_{Red}^m \frac{df}{d\Theta_{Red}}]_{\Theta_{Red}^m}}. \quad (40)$$

$$E^m = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{[1 + (p-1)\Theta_{Red}^m + \Theta_{Red}^m(1 - \Theta_{Red}^m) \frac{df}{d\Theta_{Red}}]_{\Theta_{Red}^m} \frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}^p} e^{-f(\Theta_{Red}^m)}}{K_{Red} \Theta_{Red}^m (1 - \Theta_{Red}^m)^{1-p} [(p+1) + \Theta_{Red}^m \frac{df}{d\Theta_{Red}}]_{\Theta_{Red}^m}} \right\} \quad (41)$$

Совместив (39) (записанное для условий максимума) с (41), получим, что  $\Theta_{Red}^m = 1/2$ . Поэтому более простой вид (40) и (41):

$$\bar{i}_F^m = q_{mon} \frac{nF}{RT} v \frac{1}{[2(p+1) + \frac{df}{d\Theta_{Red}}]_{\Theta_{Red}^m}} \quad (42)$$

$$E^m = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}^p} e^{-f(\Theta_{Red}^m)}}{K_{Red} 2^{p-1}} \right\}. \quad (43)$$

Логарифмирование выражения (39), представленного в форме, отвечающей  $\Theta_{Red}^m$ , приводит к формуле:

$$\ln \bar{i}_F^m = C_7 + \frac{nF}{RT} E^m. \quad (44)$$

Рассмотрение выражений (17), (18), (26), (27), (34), (35) и (42), (43) показывает, что основные критериальные соотношения метода линейной хроновольтамперометрии, представленные в форме уравнений (3) и (4), остаются справедливыми и при использовании обобщенной изотермы Конуэя – Гилеади, то есть фактически остаются инвариантными к выбору изотермы адсорбции. Физически это означает, что определяющим при переходе к соотношениям типа (3) и (4) служит сам факт адсорбции реагента или продукта гетерогенного Ox, Red – превращения, а не тип адсорбционной изотермы. То же касается количества центров адсорбции  $p$ , занимаемых частицей Ox - или Red – формы на поверхности электрода: соотношения (3) и (4) выполнимы при любом значении  $p$ .

Дифференциальные критериальные параметры метода линейной вольтамперометрии гетерогенного Ox, Red – процесса, осложненного недиссоциативной адсорбцией реагентов по обобщенной изотерме Конуэя – Гилеади с “захватом” произвольного числа адсорбционных центров, представлены в табл.1.

Видно, что отсутствие зависимости  $E^m$  от скорости сканирования потенциала по-прежнему может служить критерием квазиравновесности ста-

дии разряда / ионизации. Дополнительным критерием является величина наклона  $E^m$ ,  $\lg \bar{i}_F^m$  - зависимости, в этом случае равного 0,059 В. Подчеркнем, что вне связи с видом изотермы, по которой идет адсорбция Ox или Red, следует ожидать линеаризации именно  $E^m$ ,  $\lg \bar{i}_F^m$  - зависимости, но не собственно полулогарифмических вольтамперо-

## ЛИНЕЙНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ O<sub>x</sub>, Red – ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ КОНУЭЯ – ГИЛЕАДИ

рамм  $E^m - \lg \bar{i}_F^m$  (полученных при  $v = \text{const}$ ). Действительно, в последнем случае  $\Theta$  может зависеть, и существенно, от потенциала электрода, тогда как  $\Theta^m$  является постоянным параметром, хотя и разным при разных  $v$ .

**Таблица 1**

Дифференциальные критериальные параметры, полученные в условиях постоянства  $a_{O_x}$  или  $a_{Red}$  при 298 К

Адс. форма	Стадия перехода заряда	Параметр		
		$\frac{d \lg \bar{i}_F^m}{d \lg v}$	$\frac{dE^m}{d \lg v}, B$	$\frac{dE^m}{d \lg \bar{i}_F^m}, B$
O <sub>x</sub>	Необратима	1	0,118	0,118
	Квазиравновесна	1	0	0,059
Red	Необратима	1	0,118	0,118
	Квазиравновесна	1	0	0,059

Анализ концентрационной зависимости  $\bar{i}_F^m$  и  $E^m$  требует детализации формы изотермы. Соответствующие данные, полученные с использованием моделей адсорбции Ленгмюра и Темкина, представлены в табл. 2 и 3 для наиболее простой ситуации, когда  $p=1$ . Из их рассмотрения следует, что в условиях квазиравновесности стадии разряда / ионизации значения  $\bar{i}_F^m$  нечувствительны к тому, адсорбция какой частицы сопровождается переходом заряда.

Напротив, при кинетически необратимом течении стадии разряда / ионизации  $\bar{i}_F^m$  уже по – разному реагирует на изменение концентрации O<sub>x</sub> – и Red – форм. Это может служить важным дополнительным диагностическим критерием, ранее не используемым при обработке результатов линейной хроновольтамперометрии. При этом, в рамках выполнимости ленгмюровского приближения, можно ожидать линеаризации  $\bar{i}_F^m, C_{O_x}$  – и  $\bar{i}_F^m, C_{Red}$  – зависимостей, причем в разных координатах:

$$(\bar{i}_F^m)^{-1} = r + rB_{O_x}^0 \left( \frac{a_{O_x}}{a_{H_2O}} \right), \quad (45)$$

$$(\bar{i}_F^m)^{-1} = r + \frac{r}{B_{Red}^0} \left( \frac{a_{Red}}{a_{H_2O}} \right)^{-1}, \quad (46)$$

где  $r = RTe / \beta nFv$ .

Достаточно характеристичным является и влияние объемных концентраций реагентов на параметр  $E^m$ , что также можно использовать при установлении природы адсорбирующейся частицы. Более наглядно роль концентрационного фактора отражена в вспомогательных параметрах метода линейной хроновольтамперометрии, сводка которых дана в таблице 4.

Отметим, что условия  $\beta f(1 - \Theta_{O_x}^m) \gg 1$  и  $\beta f \Theta_{Red}^m \gg 1$ , при которых влияние концентрации O<sub>x</sub> и Red соответственно на  $\bar{i}_F^m$  практически исчезает, на наш взгляд не должны выполняться даже при больших  $f$ . Это связано с тем, что в ходе анодной поляризации значения  $\Theta_{O_x}^m$  должны существенно возрастать, а  $\Theta_{Red}^m$ , напротив, будут сильно снижаться.

В заключение отметим, что если стадия переноса заряда не является квазиравновесной, характер влияния  $a_{O_x}$  и  $a_{Red}$  на  $E^m$ , вообще говоря, может быть более сложным, чем это отражено в табл.3 и 4, особенно в случае, когда O<sub>x</sub> – и Red – форма (либо обе) являются ионными. Теперь изменение концентрации реагента способно воздействовать на  $E^m$  не только непосредственно, но и косвенно, через изменение  $\psi_1$  – потенциала и, соответственно, константы скорости  $k$ . Данное обстоятельство, по сути являющееся отражением двойнослойных эффектов в хроновольтамперометрии, в вышеприведенном анализе не учитывалось.

### ВЫВОДЫ

1. Основные критериальные соотношения метода линейной хроновольтамперометрии O<sub>x</sub>, Red – процесса, сопровождаемого адсорбцией O<sub>x</sub> – или Red – форм, инвариантны к типу адсорбционной изотермы. Они сохраняют свой вид и в случае, если адсорбция реагента сопровождается вытеснением с активного центра адсорбции не одной, а нескольких молекул растворителя.

2. Степень кинетической необратимости стадии разряда / ионизации может быть установлена по характеру влияния скорости сканирования на потенциал пика  $E^m$ , но не ток  $\bar{i}_F^m$  в пике вольтамперограммы, а также по величине наклона  $E^m, \lg \bar{i}_F^m$  – зависимости.

3. Степень заполнения поверхности электрода адсорбатом  $\Theta^m$  в максимуме  $i, E(t)$  – зависимости равна 0,5 при квазиравновесном течении стадии разряда / ионизации. Если эта стадия кинетически необратима, значение  $\Theta^m \neq 0,5$  и может

Таблица 2

Выражения для тока  $\bar{i}_F^m$  в пике анодной хроновольтамперограммы Ox,  
Red – процесса с адсорбцией реагентов

Адс. форма	Стадия перехода заряда	f (Θ)	$\bar{i}_F^m$
Ox	Необратима	0	$q_{\text{мон}} \frac{\beta n F v}{RTe(1 + B_{\text{Ox}}^0 a_{\text{Ox}} / a_{\text{H}_2\text{O}})}$
		f·Θ <sub>Ox</sub>	$q_{\text{мон}} \frac{\beta n F v}{RT} \begin{cases} \frac{1}{\beta f}, & \text{если } (\beta f(1 - \Theta_{\text{Ox}}^m) \gg 1) \\ \left[ 1 - \frac{1}{f} \ln(B_{\text{Ox}}^0 a_{\text{Ox}} / a_{\text{H}_2\text{O}}) \right], & (\beta f(1 - \Theta_{\text{Ox}}^m) \ll 1) \end{cases}$
	Квази-равновесна	0	$q_{\text{мон}} \frac{n F v}{4RT}$
		f·Θ <sub>Ox</sub>	$q_{\text{мон}} \frac{n F v}{RT(4 + f)}$
Red	Необратима	0	$q_{\text{мон}} \frac{\beta n F v}{RTe} \frac{B_{\text{Red}}^0 a_{\text{Red}} / a_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + B_{\text{Red}}^0 a_{\text{Red}} / a_{\text{H}_2\text{O}})}$
		f·Θ <sub>Red</sub>	$q_{\text{мон}} \frac{\beta n F v}{RT} \begin{cases} \frac{1}{\beta f}, & \text{если } (\beta f(\Theta_{\text{Red}}^m) \gg 1) \\ \left[ \frac{1}{f} \ln(B_{\text{Red}}^0 a_{\text{Red}} / a_{\text{H}_2\text{O}}) \right], & (\beta f(\Theta_{\text{Red}}^m) \ll 1) \end{cases}$
	Квази-равновесна	0	$q_{\text{мон}} \frac{n F v}{4RT}$
		f·Θ <sub>Red</sub>	$q_{\text{мон}} \frac{n F v}{RT(4 + f)}$

**ЛИНЕЙНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ O<sub>x</sub>, RED – ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТЕРМЫ  
АДСОРБЦИИ КОНУЭЯ – ГИЛЕАДИ**

*Таблица 3*

Выражения для потенциала E<sup>m</sup> пика анодной хроновольтамперограммы O<sub>x</sub>,  
Red – процесса с адсорбцией реагентов.

Адс. форма	Стадия перехода заряда	f(Θ)	E <sup>m</sup>
O <sub>x</sub>	Необратима	0	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[ \frac{q_{\text{мон}} \beta v}{RT \bar{k} B_{\text{Ox}}^0 (a_{\text{Red}}/a_{\text{H}_2\text{O}})} \right]$
		f·Θ <sub>Ox</sub>	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[ \frac{q_{\text{мон}} \beta v (a_{\text{Ox}}/a_{\text{H}_2\text{O}})^\beta}{RT \bar{k} (a_{\text{Red}}/a_{\text{H}_2\text{O}})} \right]$
	Квазаравновесна	0	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[ \frac{1}{K_{\text{Ox}} (a_{\text{Red}}/a_{\text{H}_2\text{O}})} \right]$
		f·Θ <sub>Ox</sub>	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[ \frac{e^{f/2}}{K_{\text{Ox}} (a_{\text{Red}}/a_{\text{H}_2\text{O}})} \right]$
Red	Необратима	0	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[ \frac{q_{\text{мон}} \beta v}{RT \bar{k} (B_{\text{Ox}}^0)^\beta} \right]$
		f·Θ <sub>Red</sub>	$\frac{RT}{\beta nF} \ln \left[ \frac{q_{\text{мон}} \beta f v}{RT \bar{k} (B_{\text{Red}}^0)^{2\beta} (a_{\text{Red}}/a_{\text{H}_2\text{O}})^\beta} \right]$
	Квазаравновесна	0	$\frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{(a_{\text{Ox}}/a_{\text{H}_2\text{O}})}{K_{\text{Red}}} \right]$
		f·Θ <sub>Red</sub>	$\frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{(a_{\text{Ox}}/a_{\text{H}_2\text{O}}) e^{-f/2}}{K_{\text{Red}}} \right]$

быть найдено путем численного решения трансцендентного интегрального уравнения при известной изотерме адсорбции.

4. Изменение объемной концентрации участников O<sub>x</sub> – или Red – реакции по – разному сказывается на пиковом токе вольтамперограмм, сня-

тых при v=const для случаев адсорбции O<sub>x</sub> – или Red – формы, что может быть использовано в ходе качественного выявления природы адсорбата. Применение для этой цели концентрационной зависимости E<sup>m</sup> существенно осложняется влиянием двойнослойных эффектов.



Таблица 4

Влияние концентрации реагентов на параметры пика вольтамперограммы O<sub>x</sub>, Red – процесса.

Адс. форма	Стадия перехода заряда	f(Θ)	Параметр			
			$\frac{d \lg \bar{i}_F^m}{d \lg a_{Ox}}$	$\frac{d \lg \bar{i}_F^m}{d \lg a_{Red}}$	$\frac{dE^m}{d \lg a_{Ox}}, B$	$\frac{dE^m}{d \lg a_{Red}}, B$
O <sub>x</sub>	Необратима	0	<0	0	0	-0,118
		f·Θ <sub>Ox</sub>	<0*		0,059	
	Квазиравновесна	0	0	0	-0,059	
		f·Θ <sub>Ox</sub>		0		
Red	Необратима	0	0	>0	0	
		f·Θ <sub>Red</sub>		>0**		-0,059
	Квазиравновесна	0	0	0	0,059	0
		f·Θ <sub>Red</sub>				

\*) Близко к нулю, если  $\beta f \cdot (1 - \Theta_{Ox}^m) \gg 1$ ; \*\*) Близко к нулю, если  $\beta f \cdot \Theta_{Red}^m \gg 1$

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. J. E.B. Randles // Trans. Farad. Soc. 1948. V. 44. P. 327.
2. A. Sevcik // Coll. Czech. Chem. Commun. 1948. V. 13. P. 349.
3. З. Галюс Теоретические основы электрохимического анализа. // М.: Мир, 1974. С. 552
4. A.J. Bard, L.R. Faulkner. Electrochemical methods: fundamentals and applications. // Hamilton: John Wiley. 2001. P. 833.
5. R. H.Wopschall, I.Shain // J. Anal. Chem. 1967. V. 39. P. 1541.
6. S. Srinivasan, E. Gileadi // Electrochim. Acta. 1966. V. 11. P. 321.
7. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. // М.: Мир, 1965. 599с.

8. С.Г. Майрановский. Кинетические и каталитические волны в полярографии. // М.: Наука, 1966. С. 288.
9. J.O' M. Bockris, S.U.M. Khan. Surface electrochemistry : a molecular level approach. // N. – Y. London: Plenum Press, 1993. P. 1014
10. Е. Гилеади, Б.Е. Конуэй // В кн. : Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса, Б. Конуэя. // М.: Мир, 1967. С. 392.
11. П. Делахей. Двойной электрический слой и кинетика электродных процессов. // М.: Мир, 1967. С. 351.
12. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. // М.: Высшая школа, 1975. С. 416.
13. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. Электрохимия. // М.: Химия, 20001. С. 623.

УДК 539.219.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ НИКЕЛЯ В СУЛЬФИДЕ САМАРИЯ

© 2006 В.А. Дидик, В.В. Каминский, Е.А. Скорятина, В.П. Усачева,  
Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Поступила в редакцию 10.10.06

Впервые методом радиоактивных изотопов исследована диффузия никеля в сульфиде самария в интервале температур 900-1050°C. Определены коэффициенты диффузии никеля как в моно-, так и в поликристаллическом SmS. Коэффициент диффузии в монокристалле при 1050°C составляет  $2 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Показано, что в поликристаллах диффузия Ni описывается как медленной ( $D \cong 4 \cdot 10^{-11} \div 1 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с), так и быстрой ( $D \cong 9 \cdot 10^{-10} \div 5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с) компонентами, что скорее всего связано с преимущественной миграцией никеля по границам поликристаллов.

Никель используется для изготовления коммутирующих элементов в полупроводниковых структурах на основе SmS, используемых в преобразователях тепловой энергии в электрическую [1], поэтому изучение его диффузии в SmS важно как для совершенствования технологии изготовления, так и для выявления факторов, ограничивающих эксплуатационные возможности термоэлементов (температурная и временная стабильность). Ранее диффузия никеля в SmS не исследовалась. В настоящей работе она исследована в монокристаллах и поликристаллах SmS.

Поликристаллы SmS были синтезированы из простых веществ (самария и серы), сбрикетированы, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу в запаянных молибденовых тиглях. Монокристаллы SmS были получены методом зонной плавки поликристаллов [2]. В настоящей работе приведены результаты исследования диффузии никеля в моно- и поликристаллах SmS с использованием радиоактивного изотопа <sup>63</sup>Ni. Для определения концентрационного профиля использовался метод секционирования, состоящий в измерении остаточной бета-радиоактивности образцов после снятия тонких слоев, последовательно удаляемых с образца. Радиоактивные измерения осуществлялись на установке малого фона УМФ-1500 с использованием газоразрядного счетчика СБТ-13.

Концентрационные профили распределения никеля, полученные после отжига монокристаллических образцов SmS при температуре 1050°C, пред-

ставляют собой монотонно спадающие кривые (рис. 1). Проведенные с использованием уравнения Фика расчеты коэффициента диффузии показали, что никель диффундирует в монокристаллический SmS при исследованной температуре с коэффициентом диффузии  $\sim 1.8 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с.

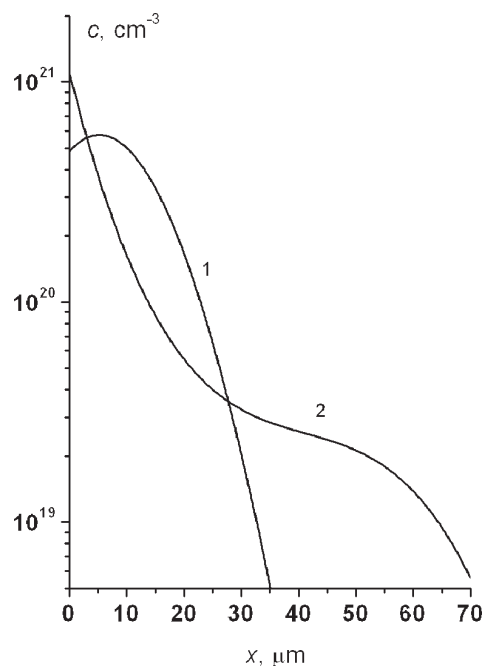


Рис. 1. Концентрационные профили распределения Ni в SmS после вакуумного отжига при  $T = 1050^\circ\text{C}$  в течение 2 h: 1 – монокристалл; 2 – поликристалл.

Диффузионные профили никеля в поликристаллическом SmS носят сложный характер (рис. 1). Было обнаружено, что в поликристаллических

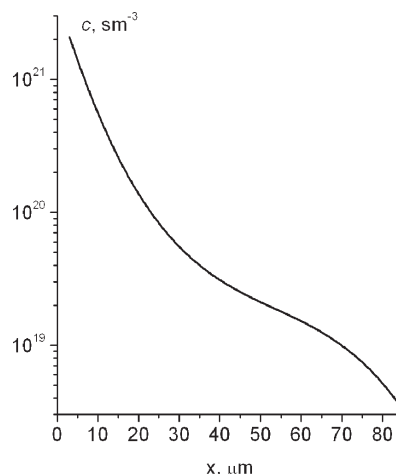
образцах SmS никель, как и европий[3], диффундирует значительно быстрее, чем в монокристаллических образцах. Для описания процесса диффузии в таких образцах мы представляли концентрационные кривые в виде двух зависимостей, соответствующих быстрой и медленной компонентам диффузии. Медленная компонента соответствует диффузии по узлам кристаллической решетки SmS, при этом значения коэффициентов диффузии близки к данным для монокристаллического SmS. Быстрая же компонента соответствует скорее всего диффузии по путям ускоренной миграции – по границам областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения [3]. Коэффициенты диффузии никеля в моно- и поликристаллических образцах SmS представлены в таблице.

Диффузия никеля в поликристаллическом SmS при более низких температурах (900°C) также носит сложный характер (рис. 2.)

**Таблица**

Коэффициенты диффузии  $^{63}\text{Ni}$  в SmS

	T°C	$D_{\text{медл.}}, \text{cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{быстр.}}, \text{cm}^2/\text{s}$
Поликристалл	900	$4,2 \cdot 10^{-11}$	$9,2 \cdot 10^{-10}$
Поликристалл	1050	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
Монокристалл	1050	$1,8 \cdot 10^{-10}$	-



**Рис. 2.** Концентрационный профиль распределения Ni в поликристалле SmS после вакуумного отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 4 h.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М. и др. Термоэлектрический генератор и способ изготовления термоэлектрического генератора. Заявка на изобретение №2005120519/28 от 22.06.2005
2. Голубков А.В., Гончарова Е.И., Жузе В.П. и др. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
3. Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1192-1194.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦИН

© 2006 О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Е.С. Шаманаева

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.10.06

Изучена кинетика электровосстановления ионов никеля из водных электролитов, содержащих глицин, в зависимости от ряда факторов: концентрации аминокислоты, рН раствора, природы фона, температуры, скорости сканирования потенциала и частоты вращения дискового электрода. На основании полученных данных и термодинамических расчетов предложен возможный механизм процесса, предполагающий, что все существующие в растворе комплексы восстанавливаются одновременно, и регистрируемый катодный ток определяется долей каждого из них. При этом восстановление комплексных ионов Ni(II) происходит необратимо в смешанно-диффузионном режиме с преимущественным контролем стадией переноса заряда. Процесс осложнен адсорбцией реагентов и предшествующей химической реакцией.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди различных нетоксичных комплексообразователей, широко используемых в современной гальванотехнике для нанесения никелевых покрытий, важное место занимают аминокислоты, поскольку их применение с одной стороны значительно повышает лабильность внутренней координационной сферы комплексов, открывая практически неограниченные возможности управления процессом электровосстановления, а с другой – позволяет решить проблему утилизации отходов [1]. Одной из часто используемых в электролитах никелирования аминокислот является глицин (HGly), который помимо комплексообразующих проявляет высокие буферные свойства и позволяет поддерживать относительное постоянство рН прикатодного слоя [2]. Изучению характерных особенностей выделения никеля из электролитов, содержащих глицин, был посвящен целый ряд работ [3-9 и ссылки в них], однако до сих пор вопрос о природе разряжающейся частицы и механизме процесса остается открытым. Такое положение дел обусловлено, с одной стороны, сложным составом электролита, а с другой – значительным различием экспериментальных условий, даже у одних и тех же авторов. Исследования проводились как на твердом никелевом [3-5, 7-9], так и на ртутном капельном [6] электродах при разных соотношениях концентраций основных компонентов раствора (при-

чем сами эти концентрации различаются иногда на порядок), с фоновым электролитом [5, 6, 9] или без [3, 4]; с поддержанием постоянной ионной силы [6, 9] или концентрации фона [5]. В связи с этим целью данного исследования было установление влияния ряда факторов на кинетику электровосстановления ионов никеля из глицинсодержащих электролитов и уточнение механизма этого процесса.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Базовый электролит для исследования кинетики катодного восстановления ионов Ni<sup>2+</sup> из комплексов с глицином имел следующий состав (моль/л): NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 0.08; NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH·H<sub>2</sub>O – 0.20; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O – 0.60. Варьировали концентрацию аминокислоты от 0.02 до 2.00 М, рН раствора (2.5–9.0) и природу аниона фона (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ac<sup>-</sup>). При этом концентрацию фона выбирали таким образом, чтобы ионная сила раствора была постоянна и равна 2 моль/л. Нужного значения кислотности достигали прибавлением 10%-ных растворов HCl и NaOH и контролировали посредством универсального иономера ЭВ-74 (точность ± 0.05).

Электрохимические исследования проводили при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и лабораторным двухкоординатным самописцем ПДА-1. Применяли трехэлектродную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочих использовали Ni(99.99)-электроды – статичный

( $S=0.52 \text{ см}^2$ ) и вращающийся дисковый ( $S=0.71 \text{ см}^2$ ). Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный – платина большой площади. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед каждым экспериментом рабочий электрод подвергали механической зачистке на наждачной бумаге с последовательно уменьшающимся размером зерна, затем полировали оксидом магния и мягкой замшей и обезжиривали этиловым спиртом. Подготовленный таким образом электрод поляризовали от стационарного значения потенциала ( $E_{st}$ ) до  $-1.2 \text{ В}$  и обратно. Скорость сканирования потенциала  $v$  варьировали в пределах  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$ . Частоту вращения дискового электрода  $z$  изменяли от 2 до 25 об/с. Температурные исследования проводили при помощи универсального термостата УТ-15 (точность поддержания температуры  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) в интервале  $20 - 70^\circ\text{C}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Нами было исследовано влияние на параметры процесса электровосстановления ионов никеля двух групп факторов. Первая группа включает в себя факторы, определяющие состав электролита: рН, концентрация аминокислоты  $C_{\text{HGly}}$  и природа аниона фона; вторая – условия эксперимента: скорость развертки потенциала  $v$ , частота вращения дискового электрода  $z$  и температура  $T$ .

Рассмотрим вначале основные аспекты влияния факторов первой группы. Роль рН раствора и концентрации аминокислотной кислоты была рассмотрена на примере сульфатных электролитов никелирования. Было установлено, что варьирование указанных величин сказывается, прежде всего, на значении стационарного потенциала никелевого электрода. Данный параметр становится более отрицательным как с ростом  $C_{\text{HGly}}$ , так и с повышением рН (табл. 1). Потенциал пика ( $E_p$ ) сдвигается в отрицательную область по мере подкисления раствора; при увеличении концентрации аминокислоты этот сдвиг менее заметен (табл. 1). Изменяется также и величина катодного тока пика ( $i_p$ ). Зависимости<sup>1</sup>  $i_p$  от  $C_{\text{HGly}}$  для различных значений рН представлены на рис. 1. Характерно, что малые концентрации аминокислоты (0.04-0.08 М) способствуют ускорению процесса, тогда как дальнейшее увеличение  $C_{\text{HGly}}$  вызывает его

<sup>1</sup> Здесь и далее анализируются значения токов пика, исправленные на величину фоновых токов

**Таблица 1**  
Влияние концентрации глицина на стационарный потенциал никелевого электрода и потенциал пика катодных поляризационных кривых, снятых в сульфатных растворах с различными значениями рН ( $v = 0.05 \text{ В/с}$ )

$C_{\text{HGly}}, \text{ М}$	$E_{st}, \text{ В}$				$E_p, \text{ В}$			
	рН 2.5	рН 5.5	рН 7.5	рН 9.0	рН 2.5	рН 5.5	рН 7.5	рН 9.0
0.02	-0.017±0.004	0.005±0.007	0.000±0.042	-	-0.930±0.014	-0.910±0.014	-0.890±0.006	- <sup>1</sup>
0.04	-0.015±0.003	0.007±0.006	-0.050±0.020	- <sup>1</sup>	-0.947±0.031	-0.925±0.028	-0.910±0.017	- <sup>1</sup>
0.08	-0.014±0.006	0.017±0.012	-0.070±0.017	- <sup>1</sup>	-0.998±0.025	-0.957±0.012	-0.940±0.036	- <sup>1</sup>
0.20	-0.015±0.004	0.017±0.035	-0.053±0.011	-0.220±0.003	-0.950±0.013	-0.950±0.010	-0.938±0.046	-0.905±0.018
0.40	-0.013±0.003	0.006±0.006	-0.065±0.022	-0.244±0.017	-0.942±0.010	0.955±0.035	-0.970±0.017	-0.970±0.017
0.80	-0.012±0.003	-0.013±0.006	-0.105±0.007	-0.265±0.009	-0.965±0.036	-0.965±0.036	-0.990±0.020	- <sup>2</sup>
2.00	-0.015±0.010	-0.035±0.007	-0.140±0.007	-0.315±0.023	-0.955±0.014	-1.017±0.048	- <sup>2</sup>	- <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Раствор нестабилен (выпадает осадок гидроксида никеля); <sup>2</sup> Пик на катодной кривой отсутствует



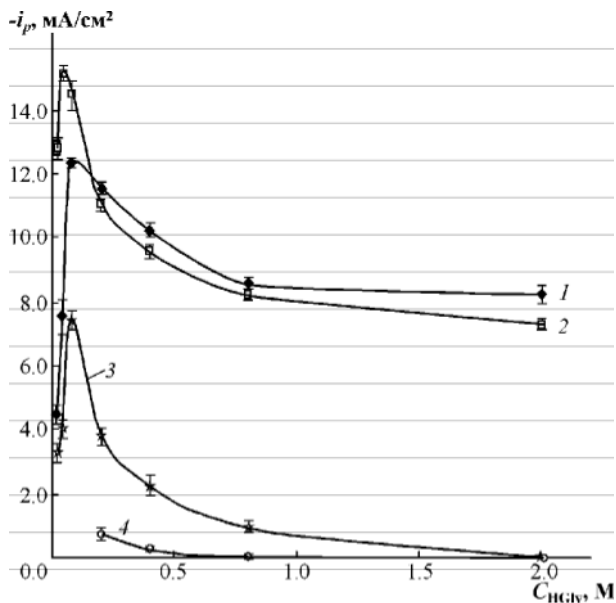


Рис. 1. Зависимости плотности тока катодного пика вольтамперограмм, снятых в сульфатных электролитах с различными значениями pH, от концентрации глицина;  $v = 0.05$  В/с, pH: 1 – 2.5; 2 – 5.5; 3 – 7.5; 4 – 9.0.

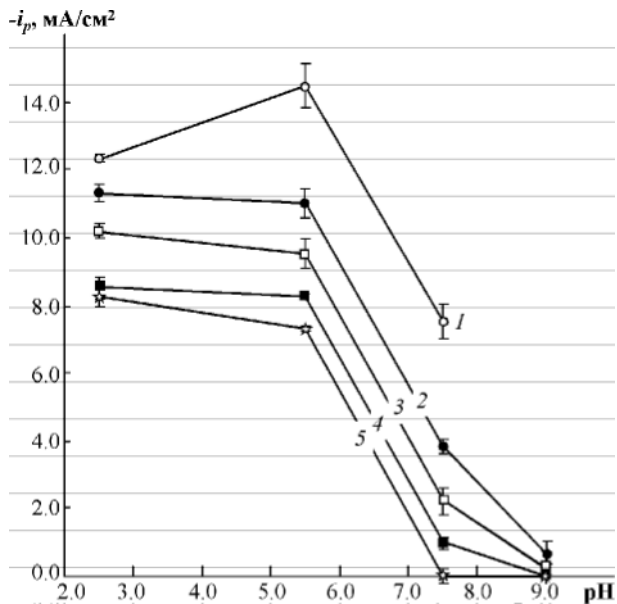


Рис. 2. Зависимости плотности тока катодного пика от кислотности раствора для разных концентраций аминокислоты: 1 – 0.08; 2 – 0.20; 3 – 0.40; 4 – 0.80; 5 – 2.00 моль/л (сульфатные электролиты,  $v = 0.05$  В/с).

замедление. На рис. 2 показана зависимость плотности тока пика от pH для разных  $C_{HGly}$ . Видно, что чем выше концентрация аминокислоты, тем быстрее ток пика спадает до нуля.

Для изучения роли природы фона был выбран электролит с  $pH=5.5$  и  $C_{HGly} @ 0.20$  М,

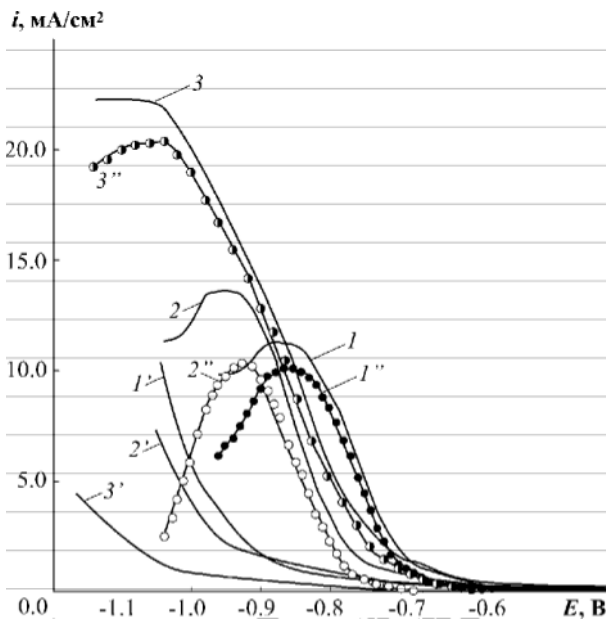
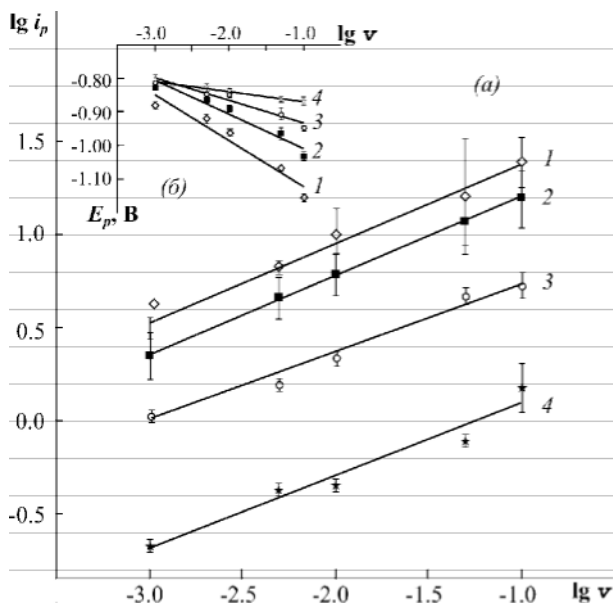


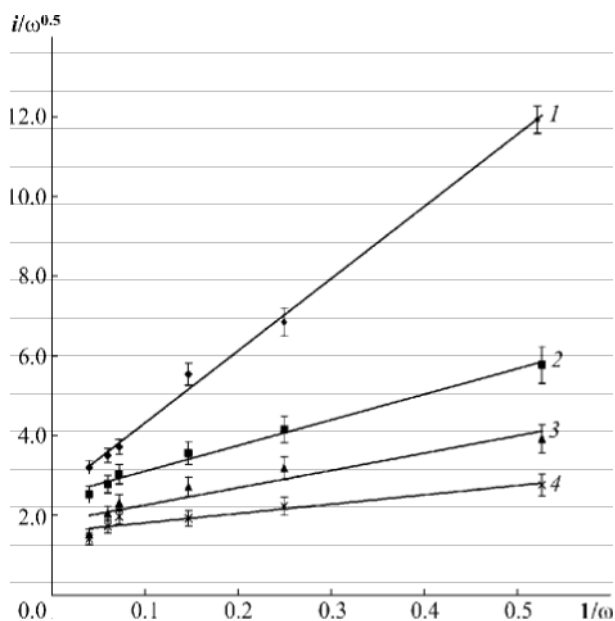
Рис. 3. Вольтамперные кривые электровосстановления ионов никеля, полученные в растворах с различной природой фонового аниона: 1 –  $SO_4^{2-}$ , 2 –  $Cl^-$ , 3 –  $Ac^-$ , соответствующие фоновые кривые ( $1'-3'$ ) и вольтамперограммы за вычетом фона ( $1''-3''$ ).  $C_{HGly} = 0.20$  М;  $C_{Cl^-} @ C_{Ac^-} @ 1.80$  М,  $C_{SO_4^{2-}} @ 0.60$  М;  $v = 0.05$  В/с.

$C_{Ac^-} @ C_{Cl^-} @ 1.8$  М;  $C_{SO_4^{2-}} @ 0.60$  М (для получения постоянной ионной силы  $I=2$ ). На рис. 3 представлены катодные вольтамперограммы, снятые в сульфатном (1), хлоридном (2) и ацетатном (3) электролитах никелирования, и соответствующие фоновые ( $1'-3'$ ) кривые. Оказалось, что природа аниона фона оказывает заметное влияние на величину и положение катодного максимума:  $i_p$  увеличивается, а сам пик сдвигается в область более отрицательных потенциалов в ряду  $Cl^- @ SO_4^{2-} @ Ac^-$ . После вычитания фонового тока скорости процесса в сульфатном и хлоридном электролитах выравниваются; в то же время скорость восстановления ионов никеля в ацетатном растворе остается аномально высокой.

Влияние факторов второй группы на параметры исследуемого процесса изучали в базовом электролите никелирования с различными значениями pH. Было установлено, что увеличение скорости развертки, как в кислых, так и в щелочных средах, вызывает заметное возрастание плотности тока пика, пропорциональное  $v^n$  с коэффициентом корреляции не хуже 0.97 (рис. 4а), а также сдвиг потенциала пика в отрицательном направлении, причем последний линейно зависит от  $\ln v$  (рис. 4б). Полученные зависимости плотности тока от частоты вращения дискового электрода для различ-



**Рис. 4.** Влияние скорости развертки потенциала на величину плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) вольтамперограмм, снятых в сульфатных электролитах никелирования с различными значениями рН: 1 – 2.5; 2 – 5.5; 3 – 7.5; 4 – 9.0. ( $C_{\text{HGly}} = 0.20 \text{ M}$ ,  $C_{\text{SO}_4^{2-}} @ 0.60 \text{ M}$ ).



**Рис. 5.** Влияние частоты вращения дискового электрода на величину плотности тока пика вольтамперограмм, снятых в сульфатных электролитах никелирования с различными значениями рН: 1 – 2.5; 2 – 5.5; 3 – 7.5; 4 – 9.0 ( $C_{\text{HGly}} = 0.20 \text{ M}$ ,  $C_{\text{SO}_4^{2-}} @ 0.60 \text{ M}$ ,  $v = 0.05 \text{ B/c}$ ).

ных рН раствора приведены на рис. 5 в критерийных координатах  $i/\sqrt{z} @ 1/z$ . Рост  $z$  от 2.0 до 17.0 об/с приводит к заметному возрастанию скорости процесса в сильнокислых средах; по мере

**Таблица 2**

Значения эффективной энергии активации процесса электроосаждения ионов никеля из сульфатно-глицинатных электролитов с разными значениями рН

$G E = E - E_{st}$ , мВ	$W_{\text{акт}}$ , кДж/моль			
	рН=2.5	рН=5.5	рН=7.5	рН=9.0
-500	27.94	51.39	40.57	36.48
-600	25.33	38.66	50.40	31.65
-700	25.13	23.61	48.14	26.66
-800	15.89	17.33	43.71	24.34

подщелачивания раствора скорость меняется с частотой менее резко. Дальнейшее увеличение  $z$  до 25 об/с во всех случаях практически не оказывает влияния на величину тока пика. Рост температуры оказывает существенное влияние на параметры процесса: при всех значениях рН раствора  $G E @ E_p @ E_{st}$  выделения никеля существенно снижается, а скорость процесса увеличивается. Рассчитанные по полученным данным значения эффективной энергии активации ( $W_{\text{акт}}$ ) приведены в табл. 2 в зависимости от рН раствора и поляризации  $G E$ , при которой измерялась плотность тока. Согласно данным табл. 2, энергия активации процесса восстановления ионов никеля, вне зависимости от поляризации, максимальна в растворе с рН=7.5

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В водных растворах ионы никеля в зависимости от соотношения концентраций компонентов и кислотности раствора образуют с  $\alpha$ -аминоуксусной кислотой комплексы трех типов:  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$  и  $[\text{NiGly}_3]^-$ , а также существуют в виде гексагидратов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Анионы фона также способны к комплексообразованию с ионами  $\text{Ni}^{2+}$ . В результате в растворе устанавливаются сложные ионные равновесия, представленные в табл. 3. Распределительные диаграммы для систем  $\text{Ni}^{2+} - \text{Gly}^- - \text{X}^-$  (где  $\text{X}^-$  – это  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Ac}^-$ ), полученные на основании стандартного термодинамического анализа, представлены на рис. 6 в зависимости от концентрации глицина  $C_{\text{HGly}}$  и рН раствора. В кислой среде в ацетатных и сульфатных электролитах в широкой области концентраций глицина преобладают комплексы никеля с анионами фона, в то время как в ра-

Таблица 3

Константы ионных равновесий в электролитах никелирования с различной природой фона ( $I = 2$ ) [10, 11]

Равновесие		lg K
с участием глицина	$Ni^{2+} + Gly^- \rightarrow [NiGly]^+$	5.87
	$Ni^{2+} + 2Gly^- \rightarrow [NiGly_2]^0$	10.54
	$Ni^{2+} + 3Gly^- \rightarrow [NiGly_3]^-$	14.26
	$H^+ + Gly^- \rightarrow HGly$	9.72
	$H^+ + HGly \rightarrow H_2Gly^+$	2.56
с участием ионов $SO_4^{2-}$	$Ni^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow NiSO_4$	2.32
	$H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow HSO_4^-$	3.00
	$H^+ + HSO_4^- \rightarrow H_2SO_4$	-1.92
с участием ионов $Cl^-$	$Ni^{2+} + Cl^- \rightarrow [NiCl]^+$	-0.69
	$Ni^{2+} + 2Cl^- \rightarrow [NiCl_2]^0$	-1.89
	$H^+ + Cl^- \rightarrow HCl$	7.00
с участием ионов $Ac^-$	$Ni^{2+} + Ac^- \rightarrow [NiAc]^+$	1.43
	$Ni^{2+} + 2Cl^- \rightarrow [NiAc_2]^0$	2.12
	$H^+ + Ac^- \rightarrow HAc$	-4.76

створах, содержащих в качестве фона NaCl, основным видом частиц являются аквакомплексы. При pH в интервале от 3.0 до 8.0 в электролитах никелирования обнаруживаются комплексы различного состава в зависимости от соотношения  $C_{Ni^{2+}} : C_{HGly}$ . Дальнейшее повышение pH (8-10) приводит к тому, что Ni(II) находится преимущественно в виде  $[NiGly_3]^-$ .

Различия потенциалов катодных пиков на  $i, E$ -кривых, полученных в сульфатных, хлоридных и ацетатных растворах (рис. 3), могут быть связаны, с одной стороны, с пассивацией поверхности, характерной для никелевых электродов, а с другой – с различием устойчивости комплексов  $Ni^{2+}$  с анионами фона. Известно, что  $Cl^-$ -ионы, в отличие от  $SO_4^{2-}$  и  $Ac^-$ , являются хорошими активаторами, чем, возможно, и объясняется меньшая поляризация выделения никеля ( $\Delta E = E_p - E_{st}$ ) в хлоридных растворах. Высокая поляризация при осаждении из ацетатных электролитов обусловлена, вероятно, большой прочностью комплексов  $[NiAc]^+$  и особенно  $[NiAc_2]^0$  (см. табл. 3). Несмотря на это ско-

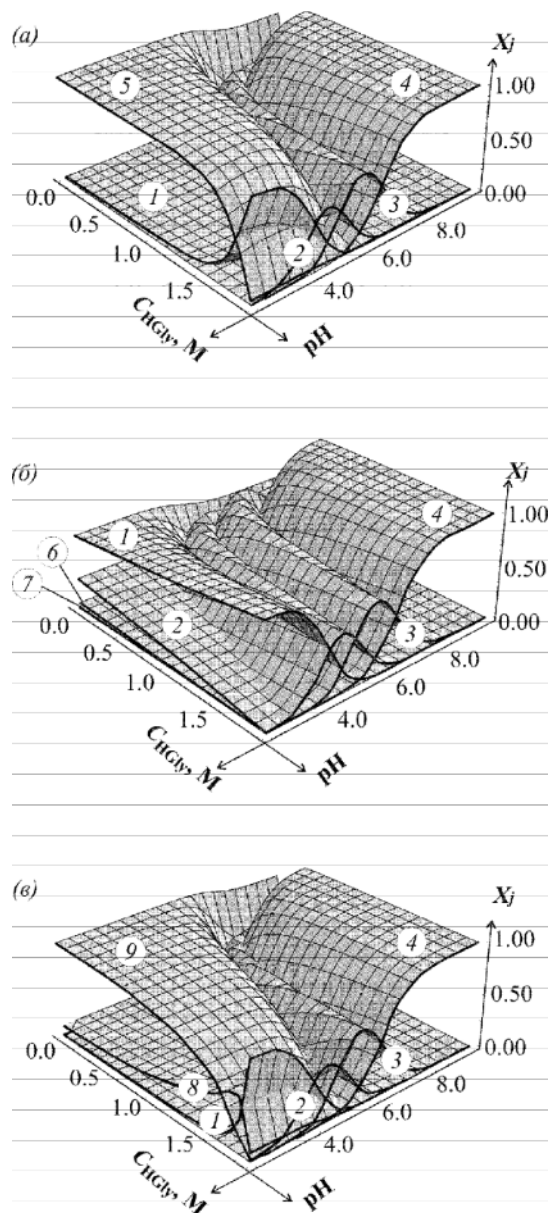


Рис. 6. Зависимости степеней накопления комплексов Ni(II) в электролитах никелирования с различной природой фона от концентрации глицина и pH:

- a – сульфатный; б – хлоридный, в – ацетатный.
- 1 –  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ; 2 –  $[Ni(H_2O)_4Gly]^+$ ; 3 –  $[Ni(H_2O)_2Gly_2]^0$ ;
- 4 –  $[NiGly_3]^-$ ; 5 –  $[Ni(H_2O)_4]SO_4$ ; 6 –  $[Ni(H_2O)_4Cl]^+$ ;
- 7 –  $[Ni(H_2O)_2Cl_2]^0$ ; 8 –  $[Ni(H_2O)_4Ac]^+$ ; 9 –  $[Ni(H_2O)_2Ac_2]^0$ .

рость осаждения никеля в этих растворах остается аномально высокой по сравнению с хлоридными и сульфатными электролитами даже после вычета фонового тока. Это явление отмечалось и ранее в работах авторов [12] и объяснялось миграцией монолигандных ацетатных комплексов. Анализ приведенных на рис. 6 распределительных диаграмм позволяет объяснить наблюдаемый

сдвиг в отрицательном направлении  $E_{st}$  с ростом рН и концентрации глицина (а  $E_p$  – с уменьшением рН) перераспределением ионов никеля между комплексами различного состава: при подкислении раствора заметно уменьшается доля глицинатных комплексов никеля, что приводит к накоплению свободной аминокислоты. Последнее, в свою очередь, вызывает сдвиг равновесного потенциал а разряда комплексных ионов в отрицательном направлении согласно уравнению [13]:

$$E_{[NiGly_i]^{2-i}/Ni} @ E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=0}^m e_i [Gly]^i \cdot \frac{RT}{zF} \ln C_{Ni^{2+}} \quad (1)$$

где  $E_0$  – стандартный электродный потенциал пары  $[NiGly_i]^{2-i}/Ni$ ;  $\beta_i$  – константа устойчивости соответствующего комплекса. Наличие зависимости  $i_p$  от  $C_{HGly}$  в кислых растворах (рН=2.5), где никель существует лишь в виде комплексов с анионами фона или гидратированных ионов может быть связано только с влиянием адсорбированного глицина: его малые концентрации облегчают процесс выделения никеля за счет мостикового механизма [4], а дальнейшее накопление на поверхности приводит к ее блокировке. В растворах с преобладанием глицинатных комплексов никеля вид кривой  $i_p @ f(C_{HGly})$  однозначно определяется плавным изменением качественного и количественного состава раствора по мере увеличения концентрации аминокислоты. Спад тока до нуля при высоких и рН раствора связан с накоплением комплексов  $[NiGly_3]^-$ , разряд которых в обычных условиях затруднен.

Если в кислых (рН=2.5) и щелочных (рН=9.0) растворах пик на поляризационной кривой (или его отсутствие) однозначно определяется только одним видом комплексов, то в растворах с промежуточными значениями рН, где одновременно присутствуют несколько частиц, способных разряжаться, единственность катодного пика порождает вопрос об установлении природы электроактивного комплекса. Здесь возможны следующие варианты:

- восстанавливается лишь один вид ионов (преобладающий в растворе при данных условиях), а другие комплексные частицы в разряде не участвуют;
- разряжается только какой-либо конкретный комплекс, а остальные переходят в него в результате предшествующей диссоциации, как это предполагалось в работе [7];

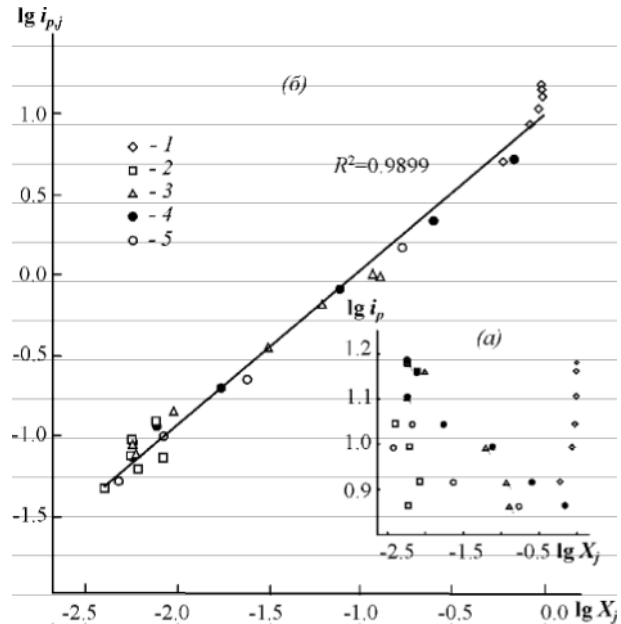


Рис. 7. Зависимости полного (а) и частичных (б) токов восстановления комплексов никеля (II) от их степени накопления в сульфатном электролите в билогарифмических координатах ( $v = 0.05$  В/с).

- все существующие в растворе частицы восстанавливаются параллельно.

В первом случае следовало бы ожидать пропорциональной зависимости тока пика от доли электроактивного комплекса. Вместе с тем представленные на рис. 7а данные не выявляют такой взаимосвязи ни для одного из комплексов: не зависит от долей сульфатных и аквакомплексов и уменьшается с ростом концентрации глицинатных.

Если же электроактивны все частицы, присутствующие в растворе, то суммарный ток катодного процесса в отсутствие специфической адсорбции на металлическом электроде выражается уравнением [14]:

$$i_p @ \sum_{j=1}^n i_{p,j} @ \sum_{j=1}^n i_p \alpha X_j, \quad (2)$$

где  $i_{p,j}$  – парциальный ток восстановления  $j$ -го комплекса,  $X_j$  – доля  $j$ -го комплекса в растворе. Рассчитанные по уравнению (2) значения парциальных токов для всех исследованных рН электролита и концентраций аминокислоты показаны на рис. 7б в зависимости от соответствующих долей комплексов в объеме раствора. Тот факт, что эти зависимости представляют собой прямую линию, на которую укладываются данные для всех изученных условий эксперимента, на наш взгляд, свидетельствует в первую очередь о том, что состав комплексов в

Диагностические критерии

№ п/п	Критерий	Поведение			
		pH=2.5	pH=5.5	pH=7.5	pH=9.0
1	$X_v @ \uparrow \gg \lg i_p / \gg \lg v_{I_C}$	0.4388	0.4332	0.3682	0.3931
2	$X_C @ \uparrow \gg \lg i_p / \gg \lg C_{I_v}$	0.0802	-0.1539	-0.1980	-
3	$i_p \propto v^n$	Прямая пропорциональность			
3	$i_p / \sqrt{v}$	Не зависит от v			
4	$i_p / \sqrt{v} \propto i_p$	Линейная зависимость			
5	$i_p / C_{HGly}$	Быстрый рост при малых значениях $C_{HGly}$			
6	$i / \sqrt{z} \propto 1/z$	Линейная зависимость			
7	$E_p \propto v$	Смещение $E_p$ в область более отрицательных значений с ростом v			
8	$E_p \propto \ln v$	Линейная зависимость			

объеме раствора коррелирует с составом приповерхностного слоя, а также об участии в осаждении всех присутствующих комплексов металла.

Итак, мы установили, что все существующие в растворе комплексы металла восстанавливаются параллельно. Для уточнения механизма протекающих реакций полученные экспериментальные данные были проанализированы с помощью ряда диагностических критериев метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (табл. 4). Наиболее распространенным критерием для качественной оценки обратимости электрохимического процесса является скоростной критерий Семерано  $X_v @ \uparrow \gg \lg i_p / \gg \lg v_{I_C}$ , величины которого в зависимости от pH раствора составляют 0.36-0.43. Такие значения свидетельствуют о необратимости изучаемого процесса. На это же указывает и разность потенциалов катодного и анодного пиков поляризационной кривой, составляющая более 1.0 В [15].

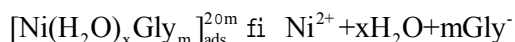
Независимость параметра  $i_p / \sqrt{v}$  от v, имеющая место в нашей системе, является признаком того, что изучаемый процесс может лимитироваться диффузией, химической реакцией или стадией переноса заряда [16-18]. Однако наличие прямолинейной зависимости скорости реакции от частоты вращения дискового электрода (рис. 5) свидетельствует о том, что диффузия не является

скоростьюопределяющей стадией процесса [15]. С другой стороны, при переходе от кислых к щелочным средам параметр  $i / \sqrt{z}$  все слабее зависит от  $i/z$ , указывая тем самым на нарастание диффузионных ограничений в системе, связанных с накоплением отрицательно заряженных комплексов  $[NiGly_3]^-$ . Быстрый рост отношения  $i_p / C_{HGly}$  при малых концентрациях глицина наряду с линейной зависимостью параметра  $i_p / v$  от  $1/v$  также указывает на то, что диффузия не является скоростьюопределяющей стадией процесса электровосстановления ионов никеля, а наблюдаемое смещение потенциала пика в отрицательном направлении с ростом скорости развертки и линейная зависимость  $E_p$  от  $\lg v$  являются отчетливыми признаками контроля процесса стадией переноса заряда [18]. Частичным подтверждением этого служат данные зависимости плотности тока от температуры (табл. 2). Тот факт, что значения энергии активации меняются в зависимости от поляризации, свидетельствует о контроле процесса стадией переноса заряда. Вместе с тем, порядок полученных величин  $W_{акт}$  указывает, скорее, на смешанный контроль. По данным [19], энергия активации реакции примерно равняется энергии образования реагирующего комплекса, тогда изменение величины  $W_{акт}$  в зависимости от pH раствора можно объяснить изменением количественного



состава раствора, а максимальное значение энергии активации процесса при pH 7.5 приписать разряду нейтральных комплексов  $[\text{NiGly}_2]^0$ , доля которых при этих условиях максимальна.

Осложняющими электродный процесс факторами могут быть адсорбция реагирующих частиц на поверхности электрода и химическая реакция. О наличии стадии адсорбции свидетельствует быстрый рост отношения  $i_p/C_{\text{HGly}}$  при малых концентрациях глицина, а также нецелочисленность значений концентрационного критерия Семерано [15]. Для решения вопроса о роли химических реакций в процессе были проанализированы дополнительные критерии. Основным признаком того, что химическая реакция с участием аминокислоты не лимитирует исследуемый процесс, является наблюдаемое увеличение плотности тока пика с ростом скорости сканирования потенциала и отсутствие прямой пропорциональности  $i_p$  концентрации реагента. Вместе с тем параметр  $i_p/\sqrt{v}$  линейно, хотя и с небольшим наклоном, зависит от  $i_p$ , свидетельствуя о существовании предшествующей разряду химической стадии. Такой стадией может являться, например, диссоциация комплексов никеля [3]



или взаимный переход между комплексами различного состава в результате изменения pH при электродного слоя в процессе электролиза [6]. Для выяснения природы этих реакций необходимы дополнительные исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. / Л.: Химия, 1990. 288 с.
2. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пишулуски Я.Б. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 4. С. 447.
3. Иванов С.В., Манорик П.А., Глушко Т.И. // Украинский химический журнал. 1990. Т. 56. № 10. С. 1062.
4. Иванов С.В., Манорик П.А., Глушко Т.И. // Украинский химический журнал. 1991. Т. 57. № 1. С. 51.
5. Иванов С.В. // Украинский химический журнал. 1992. Т. 58. № 8. С. 665.
6. Ohnaka N., and Matsuda H. // Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1975. V. 62. P. 245.
7. Городыский А.В., Кублановская А.И., Кузьминская Г.Е. Теоретические вопросы электрохимической кинетики. // Киев: Наук. думка, 1984. С. 67.
8. Будников Г.К., Михайлов В.А., Гайнутдинова Н.А., Белавин В.А. «Известия ВУЗов». Химия и химическая технология. 1971. Т. 14. С. 38.
9. Булавин А.А., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 7. С. 923.
10. Kiss T., Sybgy I., Gergely A. // Pure & Appl. Chem. 1991. V. 63. No. 4. P. 597.
11. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. С. 103.
12. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Нгуен Зуй Ши, Бородихина Л.И. // Электрохимия. 1985. Т. 21. №9. С. 1190-1193.
13. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985. С. 28.
14. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. // Киев: Наук. думка, 1989. 464 с.
15. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа // М.: Мир, 1974. 554 с.
16. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа // М.: Высш. школа, 1983. 121 с.
17. Иванов С.В. // Химия и технология воды. 1996. Т. 18. № 1. С. 3.
18. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications // N.-Y.: Wiley, 2001. 833 p.
19. Измайлов А.В. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 12. С. 2813.

## ЭНЕРГИЯ СМЕШЕНИЯ

© 2006 Л.И. Ерохин

Тулский государственный университет

Поступила в редакцию 10.10.06

Предложен матричный способ описания энергии смешения многокомпонентного сплава. Способ основан на том, что взаимное пространственное расположение атомов и термодинамические характеристики сплава обусловлены одной и той же причиной – потенциальной энергией парного взаимодействия атомов компонентов сплава. Используя это положение в качестве исходной посылки, ранее для модели регулярного твердого раствора была установлена зависимость между матрицей парциальных параметров ближнего порядка и матрицей термодинамических множителей. Развивая эту идею, в настоящей работе в рамках модели регулярного раствора получены матрица энергии смешения и выражения для элементов этой матрицы.

### ВВЕДЕНИЕ

Общность метода определения термодинамических характеристик из параметров ближнего порядка [1] (применимого к твердым и жидким растворам, к металлам и полупроводникам [2-5]) является результатом того, что пространственное расположение атомов (в данном случае ближнее упорядочение) и термодинамические свойства многокомпонентных систем (например, энергия смешения) определяются одной и той же причиной - потенциальной энергией парного взаимодействия атомов компонентов сплава [6]. Поэтому в детальном описании различных, и в тоже время тесно связанных, сторон одного и того же явления - взаимодействия атомов в сплаве - должны проследиваться определенные аналогии, определенные закономерности. В частности, пространственные корреляционные функции многокомпонентного сплава выражаются в виде матрицы парциальных параметров ближнего порядка [7], а соответствующие им термодинамические функции - в виде парциальных параметров ближнего порядка [1]. Логично предположить, что и другие термодинамические функции можно представить в виде матрицы.

### ЭНЕРГИЯ СМЕШЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА

Обобщая на многокомпонентный случай понятие идеального твердого раствора можно записать

$$W_{kl} = W_0, \quad (k = 1, \dots, S; l = 1, \dots, S), \quad (1)$$

где  $W_{kl}$  - потенциальная энергия парного взаимодействия атомов  $k$  и  $l$  в  $S$  - компонентной си-

стеме. В общем случае неидеального раствора будем иметь

$$W_{kk} = W_0 + \Delta W_{kk}, \quad W_{kl} = W_0 + \Delta W_{kl}. \quad (2)$$

Здесь

$$W_0 = \frac{1}{S} \sum_{k=1}^S W_{kk} \quad (3)$$

$\Delta W_{kk}$  и  $\Delta W_{kl}$  характеризуют степень отклонения взаимодействия компонентов  $k$ - $k$  и  $k$ - $l$  от их взаимодействия в идеальной системе. В работах [6,8-11] величина  $\Delta W_{kl}$  бинарного сплава, взятая с обратным знаком, определяется как энергия смешения  $E^{см}$  сплава. Следовательно, исходя из формулы (2) в многокомпонентном сплаве должно иметь место соотношение

$$E_{kl}^{см} = -\Delta W_{kl}. \quad (4)$$

Однако, в физической химии [9] под энергией смешения бинарного раствора понимается величина

$$E^{см} = \Delta W. \quad (5)$$

Соответственно, в случае многокомпонентного сплава

$$E_{kl}^{см} = \Delta W_{kl}. \quad (6)$$

Таким образом, в многокомпонентном сплаве взаимодействие компонентов может быть описано матрицей

$$E_{kl}^{см} = \begin{matrix} & \begin{matrix} E_{11}^{см} & E_{12}^{см} & E_{1S}^{см} \\ E_{21}^{см} & E_{22}^{см} & E_{2S}^{см} \\ E_{S1}^{см} & E_{S2}^{см} & E_{SS}^{см} \end{matrix} \end{matrix}, \quad (7)$$

элементы которой целесообразно назвать парциальными энергиями смешения (так как они со-

ответствуют элементам матрицы парциальных параметров ближнего порядка  $\alpha^{(kl)}$  [10] и парциальных термодинамических множителей (термодинамических коэффициентов)  $g_{kl}$  [1]). Очевидно, что для идеального твёрдого раствора  $E^{cm}=0$ .

Установленный в экспериментах факт, что энергия смешения компонента А с компонентом В в сплаве обладает некоторым, отличным от нуля (за исключением идеального раствора) численным значением, имеет простой физический смысл. Если, например, потенциальная энергия парного взаимодействия пар атомов А-В в сплаве меньше потенциальных энергий пар атомов А-А и В-В, то вокруг атома А в локальном объеме системы будет располагаться в среднем большее, чем следует из случайного распределения, количество атомов В. Атомы В “отжимают” атомы А друг от друга увеличивая их потенциальную энергию. Так как увеличение (или уменьшение) числа пар атомов А-А и В-В в бинарном сплаве определяется только энергией смешения, то, например, увеличение потенциальной энергии парного взаимодействия между атомами компонента А в точности равно уменьшению потенциальной энергии парного взаимодействия между атомами компонента В [6]. Отсюда также следует, что в бинарной системе существует только один независимый термодинамический коэффициент.

В S-компонентной системе на взаимодействие между атомами, например, k-го компонента также влияют атомы остальных S-1 компонентов. Рассмотрим гипотетический случай. Сплав состоит из атомов сорта А, В, С и D. В зависимости от численных значений потенциальных энергий парного взаимодействия различных пар атомов возможен, например, такой вариант. Атомы В “отжимают” атомы А друг от друга, атомы С, наоборот, способствуют тому, чтобы атомы А находились как можно “ближе” друг к другу, и, наконец, атомы D практически не оказывают влияния на расположение атомов А в сплаве. Отсюда следует, что диагональные парциальные термодинамические множители  $g_{kk}$  [1,3] являются интегральными характеристиками взаимодействия, описывающими термодинамические свойства того или иного компонента в сплаве с учётом взаимодействия его со всеми другими компонентами. Поэтому, соответствующие им диагональные параметры ближнего порядка  $\alpha^{(kk)}$  [3] также являются интегральной характеристикой корреляции атомов k-го компонента в сплаве.

Однако, в силу принципа неразличимости тождественных частиц диагональные параметры ближнего порядка  $\alpha^{(kk)}$  непосредственно из эксперимента определить невозможно. До появления работы по определению парциальных параметров ближнего порядка в трёхкомпонентном сплаве [10] исследования ближнего порядка, проводились только на бинарных системах, в которых имеется простая линейная зависимость между диагональными парциальными параметрами ближнего порядка  $\alpha_j^{(kk)}$  и недиагональными параметрами  $\alpha_j^{(kl)}$  и  $\alpha_j^{(lk)}$ . Из формул [3]

$$P_j^{(kl)} = x_l \left( 1 - \alpha_j^{(kl)} \right), \quad (8)$$

$$P_j^{(kk)} = 1 - \sum_{l \neq k} P_j^{(kl)}, \quad (9)$$

$$\alpha_j^{(kk)} = \left( 1 - \frac{P_j^{(kk)}}{x_k} \right) \frac{x_k}{1 - x_k}, \quad (10)$$

где  $P_j^{(kl)}$  - вероятность нахождения атома l на j-й координационной сфере около атома k, находящегося в начале координат;  $x_l$  - концентрация l-го компонента;  $\alpha_j^{(kl)}$  - параметр ближнего порядка на j-й координационной сфере. Для частного случая бинарного сплава следует

$$\alpha_j^{(kk)} = -\alpha_j^{(kl)}. \quad (11)$$

Из формулы (11) следует, что необходимость определения  $\alpha_j^{(kk)}$  в бинарном сплаве практически отсутствовала, а энергия смешения [11] или термодинамические множители  $g^{(kk)}=g^{(ll)}=g$  [2,12] определялись как функция от  $\alpha_j^{(kl)}$ . Правда, в этом случае, чтобы получить согласие с экспериментом энергию смешения определяли как величину

$$E^{cm} = P_{AB} [W_{AB} - 1/2(W_{AA} + W_{BB})], \quad (12)$$

взятую со знаком минус, например, в работах [6,8]. Здесь  $P_{AB}$  - число связей типа А-В между ближайшими соседями (для кристаллических веществ на первой координационной сфере), W - потенциальная энергия парного взаимодействия между ближайшими атомами А-А, А-В и В-В. Поэтому значения  $\alpha_j^{(kk)}$  расположенные на главной диагонали матрицы парциальных параметров ближнего порядка оказались в бинарных системах фактически исключенными из теоретического анализа и практического применения.

Связь между элементами матрицы парциальных энергий смешения (7) установим, обобщая на многокомпонентный случай метод вывода выражений для вероятностных функций определяющих ближний порядок в бинарной системе [6].

Рассмотрим S - компонентную систему, имеющую идеальную кристаллическую структуру. Будем считать систему классической, то есть в принципе все N узлов кристаллической решетки и все N атомов системы можно независимо перенумеровать, из этих N атомов N<sub>1</sub> относятся к сорту 1, N<sub>2</sub> атомов - к сорту 2, ..., N<sub>i</sub> атомов - к сорту i, ..., N<sub>s</sub> атомов - к сорту S. Состав системы задан в виде концентраций x<sub>1</sub>=N<sub>1</sub>/N, x<sub>2</sub>=N<sub>2</sub>/N, ..., x<sub>i</sub>=N<sub>i</sub>/N, ..., x<sub>s</sub>=N<sub>s</sub>/N соотношения между ними Σx<sub>i</sub>=1. Размеры системы таковы, что N>>1, N<sub>1</sub>>>1, ..., N<sub>i</sub>>>1, ..., N<sub>s</sub>>>1. Выражение для вероятностной функции равновесной системы при температуре T в определённой конфигурации по q<sub>ij</sub> занумерованным узлам F<sub>N</sub>(1<sub>11</sub>, 2<sub>12</sub>, ..., N<sub>iN</sub>) имеет вид [6]

$$F_N(1_{11}, 2_{12}, \dots, N_{iN}) = \frac{\exp[-E_N(1_{11}, 2_{12}, \dots, N_{iN})/kT]}{\sum_{\text{конф}} \exp[-E_N/kT]}, \quad (13)$$

где E<sub>N</sub>(1<sub>11</sub>, 2<sub>12</sub>, ..., N<sub>iN</sub>) - потенциальная энергия системы в рассматриваемой конфигурации, знаменатель - нормирующий множитель. Суммирование производится по всем возможным конфигурациям. С учётом формул (1), (2) и (3) можно записать выражение для энергии E многокомпонентного сплава

$$E_N = \frac{NZ}{2} W_0 + \sum W_{ij}^{(kl)},$$

или

$$E_N = E_{0N} + \Delta E_N, \quad (14)$$

где Z - координационное число. Это равенство подобно выражению [11] для бинарного сплава. Разлагая в ряд и ограничиваясь линейным приближением, формула (13) примет вид [6]

$$F_N = \frac{1 - \Delta E_N/kT}{\sum_{\text{конф}} (1 - \Delta E_N/kT)} = \frac{1}{N!} \left( 1 - \frac{\Delta E_N}{kT} + \frac{1}{N!} \sum_{\text{конф}} \frac{\Delta E_N}{kT} \right), \quad (15)$$

где

$$\frac{1}{N!} \sum_{\text{конф}} \frac{\Delta E_N}{kT} = \frac{1}{N!kT} \sum_{\text{конф}} \sum_{\text{пары}} \Delta W_{kl} = \quad (16)$$

$$= \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{\text{пары}} \sum_{\text{конф}}^{(2)} \Delta W_{kl}. \quad (16)$$

Здесь  $\sum_{\text{конф}}^{(2)}$  - есть сумма по всем возможным

конфигурациям P<sub>kk</sub> пронумерованных атомов в двух узлах, которая для случая W<sub>kl</sub> - компонентной системы может быть записана следующим образом

$$\sum_{\text{конф}}^{(2)} \Delta W_{kl} = \sum_{k=1}^S N_k (N_k - 1) \Delta W_{kk} + 2 \sum_{\substack{k,l \\ (1 \neq k)}}^S N_k N_l \Delta W_{kl} \quad (17)$$

Подставим формулу (17) в выражение (16)

$$\begin{aligned} \frac{1}{N!} \sum_{\text{конф}} \frac{\Delta E_N}{kT} &= \frac{(N-2)!NZ}{2N!kT} \times \\ &\times \left[ \sum_{k=1}^S N_k (N_k - 1) \Delta W_{kk} + 2 \sum_{\substack{k,l \\ (1 \neq k)}}^S N_k N_l \Delta W_{kl} \right] = \\ &= \frac{Z}{2(N-1)} \sum_{k=1}^S N_k (N_k - 1) \Delta W_{kk} + \\ &+ \frac{Z}{N-1} \sum_{\substack{k,l \\ (1 \neq k)}}^S N_k N_l \Delta W_{kl} = D. \quad (18) \end{aligned}$$

При заданном составе сплава величина D будет постоянной. Рассматривая положение атомов k и l на первой координационной сфере S - компонентного сплава, формула (18) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{N!} \sum_{\text{конф}} \frac{\Delta E}{kT} &= \frac{Z}{2(N-1)} \times \\ &\times [N_k (N_k - 1) \Delta W_{kk} + N_l (N_l - 1) \Delta W_{ll}] + \\ &+ \frac{Z}{N-1} N_k N_l \Delta W_{kl}. \quad (19) \end{aligned}$$

Тогда

$$F_N = \frac{1}{N!} \left( 1 + D - \frac{\Delta E_N}{kT} \right). \quad (20)$$

Если считать в выражении для F<sub>N</sub> атомы 1, 2, ..., S

фиксированными в определенных  $n_1, n_2, \dots, n_s$  узлах и провести усреднение по всем возможным размещениям остальных  $N - \sum n_i$  атомов по всем остальным узлам, то при  $n_1 \ll N, n_2 \ll N, \dots, n_s \ll N$  получим

$$F_{(\sum n_i)} = \sum_{\text{конф}}^{(\sum n_i)} F_N = (1+D)/N! \sum_{\text{конф}}^{(\sum n_i)} 1 - \sum_{\text{конф}}^{(\sum n_i)} \Delta E_N/kT = \frac{(N - \sum n_i)!}{N!} \left( 1+D - \frac{1}{(N - \sum n_i)!} \sum_{\text{конф}}^{(\sum n_i)} \Delta E_N/kT \right) = \frac{1}{N(N-1)\dots(N - \sum n_i + 1)} \times \left( 1+D - \frac{1}{(N - \sum n_i)!} \sum_{\text{конф}}^{(\sum n_i)} \Delta E_N/kT \right), \quad (21)$$

где  $\sum_{\text{конф}}^{(\sum n_i)}$  - сумма по всем возможным конфигурациям системы при фиксированных  $(\sum n_i)$  определённых атомах в фиксированных  $(\sum n_i)$  определённых узлах.

Найдем вероятности того, что в определенных узлах  $n_1, \dots, n_i, \dots, n_s$  находятся любые из  $N_1, \dots, N_i, \dots, N_s$  атомов сортов  $1, \dots, i, \dots, S$ , соответственно. Именно такие вероятности характеризуют корреляционные эффекты в многокомпонентных системах.

$$P_{11, \dots, 1n_1; \dots; i_1n_i; \dots; S_1, \dots, S_{nS}} = \{N_1(N_1-1)\dots(N_1-n_1+1)\dots N_i(N_i-1)\dots (N_i-n_i+1)\dots N_s(N_s-1)\dots(N_s-n_s+1)\} / N(N-1)\dots(N - \sum n_i + 1) \times \left( 1+D - \frac{1}{(N - \sum n_i)!} \sum_{\text{конф}}^{(\sum n_i)} \Delta E_N/kT \right) \approx x_1^{(n1)} \dots x_i^{(ni)} \dots x_S^{(nS)} \times \left( 1+D - \frac{1}{(N - \sum n_i)!} \sum_{\text{конф}}^{(\sum n_i)} \Delta E_N/kT \right). \quad (22)$$

Здесь произведение  $N_i \gg 1$  на второе и третье слагаемое в скобках дает корреляционную поправку, учитывающую расположение атомов в кристаллической решётке S-компонентного сплава на первой координационной сфере,  $(\sum n_i)$  - означает число  $\sum n_i$  определённых атомов в фиксированных  $\sum n_i$  определённых узла, а символ  $\sum_{\text{конф}}^{(\sum n_i)}$  означает сум-

му по всем возможным конфигурациям. Нас же интересует парная корреляционная функция, которая даёт детальное описание расположения атомов, например, сорта k и сорта l в зависимости от потенциальной энергии парного взаимодействия этих атомов в сплаве.

Вероятность того, что в S-компонентной системе рядом с атомом k будет находиться атом l найдем из формулы (22) учитывая выражение (19)

$$P_{kl} = x_k x_l \left( 1 + \frac{Z}{2(N-1)} [N_k(N_k-1)\Delta W_{kk} + N_l(N_l-1)\Delta W_{ll}] + \frac{Z}{N-1} N_k N_l \Delta W_{kl} \right) - x_k x_l \left( \frac{1}{(N-2)!} \sum_{\text{конф}}^{(2)} \Delta E_N/kT \right). \quad (23)$$

Найдём величину

$$\sum_{\text{конф}}^{(2)} \Delta E_N/kT = \sum_{\text{конф}}^{(2)} \sum_{\text{пары}} \Delta W_{ij}^{(kl)}. \quad (24)$$

Среди рассматриваемых пар атомов имеется только одно слагаемое  $\Delta W_{12}^{(kl)}$ , которое характеризует взаимодействие фиксированных атомов. Кроме того, Z-1 слагаемых  $\Delta W_{ij}^{(kl)}$ , характеризующих взаимодействие фиксированного атома k находящегося в центре координационной сферы с Z-1 атомами на первой координационной сфере (исключается взаимодействие со вторым фиксированным атомом также находящимся на первой координационной сфере). И, наконец, Z-1 слагаемых  $\Delta W_{i2}^{(kl)}$ , характеризующих взаимодействие фиксированного атома. l с Z-1 ближайшими соседями. Пренебрегая членами порядка малости 1/N будем иметь

$$\frac{1}{(N-2)!} \sum_{\text{конф}}^{(2)} \Delta E_N = \frac{(N-4)!}{(N-2)!} \left( \frac{NZ}{2} - 2(Z-1) - 1 \right) \times \sum_{\text{конф}}^{(2)} \Delta W_{ij}^{(kl)} + \frac{(N-3)!}{(N-2)!} (Z-1) \sum_{\text{конф}}^{(2)} (\Delta W_{ij}^{(kl)} + \Delta W_{i2}^{(kl)}) + \frac{(N-2)!}{(N-2)!} \Delta W_{ij}^{(kl)} = \frac{Z}{2(N-2)!} [N_k(N_k-1)\Delta W_{kk} + N_l(N_l-1)\Delta W_{ll}] + \frac{Z N N_k N_l - 4 Z N_k N_l + 2 N_k N_l}{(N-2)(N-3)} \Delta W_{kl}. \quad (25)$$



Подставляя это выражение в формулу (23) и учитывая, что [6]

$$\frac{ZN_k N_l}{N-1} - \frac{ZNN_k N_l - 4ZN_k N_l + 2N_k N_l}{(N-2)(N-3)} \approx 2x_k x_l$$

получим

$$P_{kl} = x_k x_l \left( 1 - 2x_k x_l \frac{\Delta W_{kl}}{kT} \right), \quad (26)$$

из выражения для пар атомов бинарного сплава [6]

$$P_{kl} = x_k x_l + \Delta P_{kl},$$

которое справедливо и для S - компонентной системы, и формулы (26) будем иметь

$$\Delta P = -2x_k^2 x_l^2 \frac{\Delta W_{kl}}{kT} = -2x_k^2 x_l^2 \frac{E_{kl}^{cm}}{kT}. \quad (27)$$

Здесь  $\Delta P_{kl}$  - вероятность отклонения от хаотичного (случайного) распределения пар атомов компонентов k и l в многокомпонентном сплаве.

В работе [6] приводятся формулы для термодинамического множителя бинарного сплава и вероятности нахождения атома l на ближайшем расстоянии от атома k, выраженные через энергию смешения  $E_{kl}^{cm}$ . Из этих формул следует соотношение

$$g = \frac{P_{kl}}{x_k x_l Z}. \quad (28)$$

В случае многокомпонентного сплава парциальный термодинамический множитель  $g_{kk}$  характеризует взаимное положение атомов k относительно друг друга под влиянием остальных S-1 компонентов сплава. Поэтому очевидно, что для такого сплава  $x_l$  в формуле (28) будет равно сумме концентраций S-1 этих компонентов, то есть

$$x_l = \sum_{i \neq k}^S x_i = 1 - x_k.$$

А так как в приближении регулярного раствора диагональные множители  $g_{kk}$  определяются вероятностью  $P_{kk}$  нахождения атома k около атома k, то для многокомпонентного сплава получим

$$g_{kk} = \frac{P_{kk}}{x_k (1 - x_k) Z}. \quad (29)$$

Поскольку разности потенциальных энергий парного взаимодействия пар атомов, например, k-k, k-l и l-l многокомпонентного сплава

$$\Delta W_{kl} = W_{kl} - W_0 \neq 0$$

не равны нулю, то это является причиной отклонения от вероятности случайного (при  $\Delta W_{kl}=0$ ) распределения атомов k и l в сплаве и характери-

зуется в вероятностном описании корреляционной поправкой  $\Delta P$ . Поэтому для данного случая

$$g_{kl} = \frac{\Delta P_{kl}}{x_k x_l Z}. \quad (30)$$

Учитывая формулы (26) и (27) и принимая во внимание, что если k=l, то  $x_l=1-x_k$  выражения (29) и (30) примут вид

$$g_{kk} = 1 + \frac{2x_k (1 - x_k) Z E_{kk}^{cm}}{kT}, \quad g_{kl} = \frac{2x_k x_l Z E_{kl}^{cm}}{kT}. \quad (31)$$

Подставляя полученные значения  $g_{kk}$  и  $g_{kl}$  в формулу [13]

$$g_{kk} = 1 - \sum_{l \neq k}^S g_{kl} \frac{x_l}{1 - x_k}$$

установим связь между элементами матрицы энергий смешения  $E^{cm}$

$$E_{kk}^{cm} = - \frac{1}{(1 - x_k)^2} \sum_{l \neq k}^S x_l^2 E_{kl}^{cm}. \quad (32)$$

Так как энергия смешения является аддитивным свойством термодинамической системы, то выражение для энергии смешения многокомпонентного сплава, в приближении регулярного раствора, будет представлять собой след матрицы  $E^{cm}$

$$E^{cm} = \text{Tr}(E^{cm}),$$

или с учетом выражения (32)

$$E^{cm} = \sum_{k=1}^S E_{kk}^{cm} = - \sum_{k=1}^S \left( \frac{1}{(1 - x_k)^2} \sum_{l \neq k}^S x_l^2 E_{kl}^{cm} \right). \quad (33)$$

Как показали расчёты, проведённые для тройных систем галлий-индий-кадмий [14], никель-рений-молибден [3] и свинец-индий-сурьма [15] соотношения (31), (32) и (33) удовлетворительно выполняются в пределах воспроизводимости результатов эксперимента.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных результатов следует, что представление энергии смешения в виде матрицы является более информативным по сравнению с традиционными методами. Недиagonальные элементы матрицы характеризуют взаимодействие компонентов друг с другом и, соответственно, представляют собой вклад этого взаимодействия в энергию смешения всего сплава. Диагональные элементы представляют собой энергию смешения того или иного компонента со всеми остальными компонентами сплава. Таким образом, мы



получаем детальную характеристику энергии смешения исследуемого сплава. В принципе возможен случай, когда недиагональные элементы матрицы энергий смешения, например, двух или трёх компонентов многокомпонентной системы окажутся равными нулю. Это будет означать, что в многокомпонентной системе имеется идеальная подсистема из двух или трёх компонентов.

Если полученные выше результаты применить для твёрдых растворов существенно отличающихся от модели регулярного раствора, то можно будет оценить вклад ближнего упорядочения в термодинамические свойства таких растворов. Следовательно, можно будет проанализировать структуру избыточных термодинамических функций многокомпонентных сплавов. В зависимости от поставленной задачи, знание концентрационной зависимости отклонения исследуемого раствора от модели регулярного твёрдого раствора даёт возможность установить диапазон концентраций, для которых эта модель будет удовлетворительно описывать термодинамические свойства сплава [16].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерохин Л.И., Мокров А.П., Гуров К.П. // Журнал физической химии. 1993. Т.67. № 4. С. 652-657.
2. Ерохин Л.И., Мокров А.П., Шиврин О.Н., Ханина Н.И. // Известия АН СССР. Металлы. 1986. № 5. С. 52-56.
3. Ерохин Л.И., Мокров А.П., Гуров К.П. // Журнал физической химии. 1993. Т.57. № 4. С. 658-660.
4. Ерохин Л.И., Гуров К.П. // Расплавы. 1993. № 4. С. 3-7.
5. Ерохин Л.И., Кажарская С.Е. // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18. № 4. С. 13-19.
6. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П.Гурова. // М.:Наука, 1973. 358 с.
7. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. // М.: Наука, 1977. 255 с.
8. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. // М.: Металлургия, 1968. 313 с.
9. Физическая химия / Под ред. Б.П.Никольского. Л.: Химия, 1987. 879 с.
10. Кацнельсон А.А., Силонов А.М., Силонов В.М. // Физика металлов и металловедение. 1981. Т. 51. № 3. С. 455 - 461.
11. Уманский Я.С., Фаддеева В.И. // Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 196-199.
12. Ерохин Л.И., Мокров А.П., Гуров К.П. // Журнал физической химии. 1986. Т.60. № 5. С.1082-1086.
13. Ерохин Л.И. Известия Тульского государственного университета. / Серия Физика. 1998. Вып. 1. С. 130-133.
14. Вечер А.А., Мечковский Л.А., Вечер А.А. Энтальпия смешения в системе галлий-индий-кадмий // Журнал физической химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 483-484.
15. Minic D., Zickovic D., Zikovic Z. Thermodynamic and structural analysis of the Pb-InSb system // Thermodynamica Acta . 2003. 400. P. 143-152.
16. Erokhin L.I. An Influence of Short-range ordering on Thermodynamic Properties of Some Al-Zn Alloys // Metallofiz. Noveishie Tekhol. 1999. 21. № 2. P. 113-116.

УДК 539.915-405

## ЛОКАЛЬНАЯ ПАРЦИАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $Al_xGa_{1-x}As/GaAs(100)$

© 2006 И.А.Журбина, К.Н. Панков, В.М. Кашкаров, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.10.06

Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии изучалась локальная парциальная плотность валентных состояний Al в зависимости от состава твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$ , полученного жидкофазной эпитаксией в виде пленок толщиной 0.5-6 мкм на подложках GaAs (100). Обнаружены различия в электронной структуре твердых растворов, появление дополнительной тонкой структуры в распределении плотности s-состояний. Особенности тонкой структуры рентгеновских спектров объясняются наличием взаимодействия между атомами Al и Ga металлической подрешетки через атомы As анионной подрешетки. Подтверждена нелинейная зависимость энергетического положения потолка валентной зоны в шкале энергий относительно Al 2p –уровня от состава твердого раствора, существование излома при  $x=0.43$ .

### ВВЕДЕНИЕ

В современной электронной технике, интегральной оптике и оптоэлектронике широкое применение находят твердые растворы (ТР) на основе полупроводниковых соединений  $A^3B^5$ . Все эти системы являются твердыми растворами замещения, в которых узлы кристаллической решетки заполняются атомами разного сорта. Гетероструктуры AlGaAs/GaAs(100) в настоящее время широко используются для создания фотодетекторов, оптических модуляторов, мощных транзисторов, светодиодов. Наиболее успешно квантовые структуры используются для создания лазеров на основе квантовых ям. Исследование свойств гетероперехода AlGaAs/GaAs и усовершенствование технологии выращивания структур жидкофазной эпитаксией дало возможность реализовать непрерывный режим лазерной генерации при комнатной температуре. Повышение требований к бортовым системам космических аппаратов приводит к необходимости создания солнечных батарей (СБ), обладающих более высокими энергетическими и эксплуатационными характеристиками с увеличенным ресурсом работы. Наиболее перспективным путем решения этих задач является создание СБ на основе гетероструктурных фотоэлектрических преобразователей из арсенида галлия и родственных ему соединений  $A^3B^5$ . Солнечные фотоэлектрические преобразователи на основе AlGaAs/GaAs ге-

тероструктур обеспечивают существенное увеличение КПД, удельного энергосъема и радиационной стойкости космических СБ по сравнению с батареями на основе кремния. За последние годы в ФТИ им. А.Ф. Иоффе созданы AlGaAs/GaAs солнечные элементы, в которых благодаря улучшенной фоточувствительности в “фиолетовой” области спектра достигнуты значения КПД 23-25%. В сверхвысокочастотных (СВЧ) транзисторах (используемых в радиолокации, устройствах связи и других СВЧ приборах), использование гетероструктур AlGaAs/GaAs в качестве основы позволяет достичь наибольшего значения плотности тока и пробивного напряжения.

Ранее методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) с привлечением данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучалась локальная парциальная плотность валентных состояний в зависимости от состава ТП  $Al_xGa_{1-x}As$  с целью анализа изменений энергетического спектра валентных электронов при замещении атомов в анионной или катионной подрешетке [1,2]. ТР  $Al_xGa_{1-x}As$  ( $x=0.1; 0.15; 0.3; 0.6; 0.7; 0.8$ ) были получены методом жидкофазной эпитаксии в виде толстых пленок толщиной 5-30 мкм на подложках арсенида галлия (100). Анализ рентгеновских  $L_{2,3}$ -спектров алюминия, полученных на РСМ-500 с разрешением 0.1 эВ при режиме 3кВ1мА, показал следующее:

Характерной чертой рентгеновских спектров является наличие узкого главного максимума плотности Al 3s-состояний в области энергий  $\sim 67$  эВ с резким спадом интенсивности до нуля с его длинноволновой стороны и двух максимумов коротковолновой структуры. Состояние у потолка валентной зоны (ВЗ) образованы р-состояниями катионов и анионов с небольшой примесью их s-состояний. В средней части ВЗ расположены смешанные s- и р-состояния катионов и анионов. С ростом содержания алюминия не наблюдается заметных изменений в характере распределения As 4p-полосы, но отмечается сдвиг верхних заполненных As 4p-состояний в сторону больших энергий связи. При малых содержаниях Al в ТР в Al  $L_{2,3}$ -спектре вблизи главного максимума, отражающего положение максимума плотности Al 3s-состояний, наблюдалась дополнительная структура, исчезающая с ростом содержания Al. При максимальных содержаниях Al ( $x=0.6; 0.7$ ) удалось получить также Al 3p-полосу [1]. В этих работах [2] не отмечалась гибридизация Al 3s-состояний с As 4s-состояниями. Позднее, в 1988 году исследовались образцы, полученные методом жидкофазной эпитаксии в виде тонких пленок толщиной  $\sim 2$  мкм в AT&T Bell Laboratories [3]. Были получены спектры на мягком эмиссионном рентгеновском спектрометре с разрешением 0.13 эВ. Для возбуждения спектров использовался электронный пучок 200 мкА, с энергией электронов 2кэВ. При изменении состава ТР  $Al_xGa_{1-x}As$  в пределах  $0.1 < x < 0.8$  в спектрах наблюдается неизменность энергетического положения пиков, соответствующих максимумам s- и р- состояний катионов и анионов. Отмечается смещение потолка ВЗ в сторону меньших энергий с увеличением содержания Al. Причем положение ВЗ изменяется не линейно, а существует излом при  $x=0.4$ , что соответствует переходу ТР от прямозонного к непрямоzonному полупроводнику [3].

Целью данной работы является получение данных о локальной парциальной плотности состояний в более тонких эпитаксиальных слоях гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  (100) с различным содержанием Al и Ga в металлической подрешетке методом УМРЭС.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твердых растворов представляют собой эпитаксиальные монокристаллические пленки  $Al_xGa_{1-x}As$  толщиной 0.5чб мкм, выращенные методом жидкофазной эпитаксии в ФТИ им. А.Ф. Иоффе на подложках GaAs  $\langle 100 \rangle$ . Эксперименталь-

ные эмиссионные Al  $L_{2,3}$ -спектры были получены на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500. Прибор обеспечивал разрешающую способность по энергии  $\sim 0.2$  эВ. Для определения энергетического положения характерных точек спектра строился градуировочный график перевода числа оборотов винта сканирования РСМ-500 в энергии фотонов на всю спектральную область. Для устранения вносимых сканирующим устройством прибора ошибок перед каждой съемкой исследуемых образцов снималась близкая к этому спектру реперная линия в соответствующем порядке отражения. В качестве реперной линии использовали L-спектр металлического Al. Для возбуждения рентгеновских эмиссионных спектров использовался электронный пучок.

Ускоряющее напряжение на рентгеновской трубке-3кВ, ток-2мА. При данной энергии возбуждающих электронов глубина анализируемого слоя по методу УМРЭС составляет  $\sim 50$  нм. По этой причине Al  $L_{2,3}$ -спектры соответствуют поверхностным нанослоям изучаемых образцов. Все спектры нормированы на интенсивность главного максимума, а каждая кривая на рис. 1 представляет собой результат усреднения по двум измерениям. Зарегистрированные спектры сглажены с помощью программы Фурье преобразований по 5 точкам.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе метод УМРЭС применяется для исследования электронной структуры твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  (100), в которых измерялись Al  $L_{2,3}$ -спектры. Интерпретация спектров проводится в дипольном приближении по формуле  $I(E) \sim P(E) \cdot N(E)$ , в соответствии с которой возможно раздельное обсуждение влияния плотности состояний  $N(E)$  и вероятности перехода  $P(E)$  на вид спектра [4]. Известно, что локальная парциальная плотность состояний (ЛППС) Al распределена по всей ВЗ твердых растворов [1-3], поэтому, снимая Al  $L_{2,3}$ -спектры, можно судить об особенностях распределения ЛППС во всей ВЗ, в том числе вблизи ее потолка. В ТР атомы металлических компонент размещаются в узлах одной из подрешеток, в результате чего вырождение в некоторых точках зоны Бриллюэна снимается, что приводит к усложнению функции плотности состояния [5]. Появляется дополнительная тонкая структура в распределении локальной плотности s состояний алюминия, что мы и наблюдаем на спектрах Al  $L_{2,3}$ , приведенных на рис. 1.

ЛОКАЛЬНАЯ ПАРЦИАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ГЕТЕРОСТРУКТУР  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  (100)

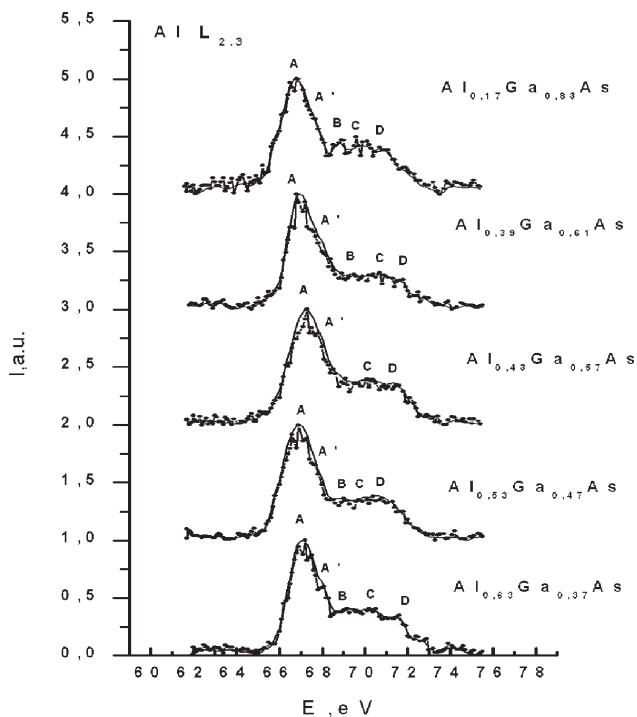


Рис. 1. Рентгеновский эмиссионный спектр  $Al L_{2,3}$  в эпитаксиальных твердых растворах гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ .

Для интерпретации дополнительной тонкой структуры используются данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Совмещение  $Al L_{2,3}$  спектров ТР  $AlGaAs$  и РФЭС  $GaAs$  [1] в единой шкале энергий, приведенных на рис. 2, показало следующее соответствие максимумов плотности состояний:

A	A'	B	C	D
3s Al	4s Ga	3p Al	4p Ga	4p As

Видно, что локальная плотность отражает распределение с состояния  $Al$  по всей ВЗ. В  $Al L_{2,3}$  спектрах всех ТР имеется хорошо выраженный максимум А, соответствующий максимуму 3s-состояния алюминия. На графике существуют дополнительные максимумы тонкой структуры В, D, соответствующие максимумам р-состояний алюминия и мышьяка. Дополнительная структура А' и С наблюдается в той энергетической области, где должны находиться главные максимумы  $Ga 4s(A')$  и  $Ga 4p(C)$  состояния соответственно.

ТР  $AlGaAs$  имеет структуру сфалерита, т.е. атомы  $Al$  окружены в первой координационной сфере только атомами мышьяка. Однако, из спектров видно, что перераспределение электронной плотности выражается в появлении дополнительных

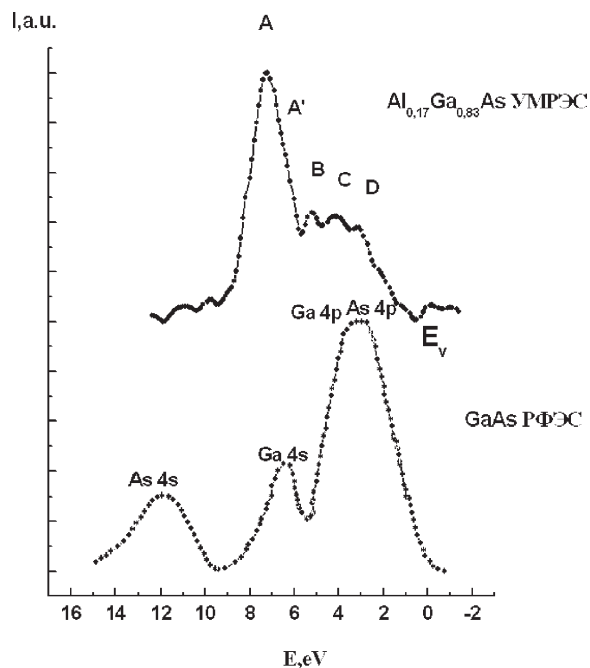


Рис. 2. Рентгеновский эмиссионный  $Al L_{2,3}$  спектр в эпитаксиальных твердых растворах гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  и рентгеновский фотоэлектронный спектр  $GaAs$ .

структур А' и С, обусловленных взаимодействием атомов алюминия и галлия через атомы мышьяка анионной подрешетки.

Энергетическое положение потолка ВЗ  $E_V$  определяется линейной экстраполяцией коротковолновой части спектра. Полученные результаты, приведенные на рис.3, показали, что увеличение  $x$  приводит к сдвигу потолка ВЗ в сторону меньших энергий. Причем положение ВЗ меняется не линейно, а существует излом при  $x=0.43$ .

При таком составе зонная структура ТР  $Al_xGa_{1-x}As$ , ранее сходная со структурой  $GaAs$ , из-

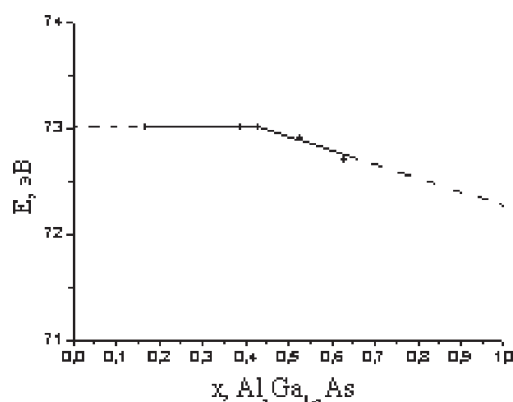


Рис. 3. Зависимость энергетического положения потолка валентной зоны от состава твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$ .



меняется и примет характер зонной структуры AlAs. Таким образом, состав  $x=0.43$  соответствует переходу ТР от прямозонного к непрямоzonному полупроводнику (арсенид галлия - прямозонный материал, AlAs-непрямоzonный) рис. 4,5[6].

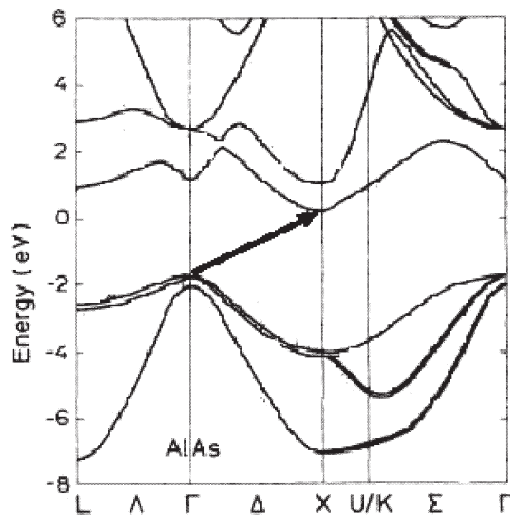


Рис. 4. Зонная структура AlAs.

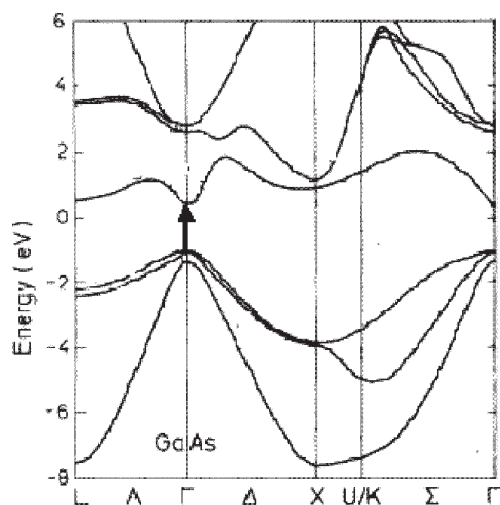


Рис. 5. Зонная структура GaAs.

Нелинейная зависимость энергетического положения потолка валентной зоны может быть объяснена изменением ширины запрещенной зоны при переходе от GaAs ( $\Delta E_g=1.5$  эВ) к AlAs ( $\Delta E_g=2.2$  эВ) [7].

Однако изменение положения потолка ВЗ  $E_v$  в зависимости от состава ТР, а именно снижение потолка ВЗ лишь частично увеличивает ширину запрещенной зоны. Другая часть этого увеличе-

ния с ростом  $x$  должна быть связана с движением дна зоны проводимости вверх по шкале энергий, т.е. от потолка ВЗ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дополнительная структура  $A'$  в распределении плотности Al s состояний вблизи его главного максимума A возникает в результате взаимодействия состояний Al 3s с Ga 4s, тогда как максимум C возникает в результате взаимодействия состояний Al 3s с Ga 4p. Это свидетельствует о наличии взаимодействия во второй координационной сфере атомов Al и Ga металлической подрешетки через атомы As анионной подрешетки.

Подтверждена нелинейная зависимость энергетического положения потолка ВЗ, существование излома на кривой зависимости положения потолка ВЗ от состава ТР при  $x = 0.43$ , что соответствует переходу твердого раствора замещения при близких составах от прямозонного к непрямоzonному полупроводнику.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терехов В.А., Кашкаров В.М., Домашевская Э.П., Арсентьев И.Н., Иванова Т.М. Электронное строение валентной зоны твердых растворов  $Al_yGa_{1-y}As$  и  $GaAs_{1-x}P_x$  по данным рентгеновской спектроскопии // Физика и техника полупроводников. 1989. Т. 23. № 5. С. 268-273.
2. Терехов В.А., Андреев В.М., Голикова О.А., Горбачев В.В., Ильин Ю.А., Домашевская Э.П. Рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования электронной структуры твердых растворов // Известия академии Наук СССР, 1982. Т. 46. № 4. С. 749-752.
3. Tsahg, Rowe, Callcott and Logan. Local valence-band densities of states of  $Al_xGa_{1-x}As$  // Phys. Rev. B 1988. V. 38. № 18. P. 13277-13281.
4. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультратягкая рентгеновская спектроскопия. // Л.: ЛГУ, 1971. 132 с.
5. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников // М.: Наука, 1978. 328 с.
6. Logothetidis S., Alouani M., Garriga M, Cardona M. // Phys. Rev. B 1990. V. 41. № 5. P. 2959-2965.
7. Эллиот Р.П. Структура двойных сплавов. // М.: Металлургия, 1970. Ч.1. 455с.

## АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

© 2006 А.Н. Козлова, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, Е.Ю. Девичинская, З.С. Мартемьянова<sup>1</sup>

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ»

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Поступила в редакцию 10.10.06

Коррозионная стойкость сплава магния МП-2 в отсутствие внешнего тока повышается при добавлении в растворы ингибиторов НТПС и мылонафта. Защитный эффект ПАВ выше в растворе 0,17 моль/л сульфата натрия с небольшой добавкой ионов хлора, по сравнению с раствором 0,51 моль/л хлорида натрия. Поляризационные исследования показали, что НТПС и мылонафт относятся к ингибиторам смешанного типа, но в большей степени увеличивают перенапряжение катодного процесса.

Растворение сплава МП-2 при анодной поляризации связано не только с действием тока, но и с протеканием коррозионных процессов на поверхности, активированной в ходе электролиза. Повышение поляризующего тока приводит к росту активной поверхности, и, как следствие, увеличению интенсивности саморастворения магния и объема выделяющегося водорода по линейной зависимости. В широком диапазоне плотностей тока характер развития активной поверхности определяется величиной тока и не зависит от состава раствора и присутствия ингибиторов в нем.

Исследованные ингибиторы НТПС и мылонафт не оказывают заметного влияния на саморастворение сплава МП-2 при анодной поляризации, что может быть связано с наличием в составе сплава большого количества легирующих добавок, повышающих его коррозионную устойчивость.

### ВВЕДЕНИЕ

Основным недостатком магния и его сплавов, которые используются в качестве протекторов или анодных материалов в источниках тока, является низкая коррозионная стойкость. При анодной поляризации магния наблюдается отрицательный дифференц эффект (ОДЭ), то есть увеличение интенсивности выделения водорода и саморастворения металла с ростом величины анодного тока.

В литературе существует несколько точек зрения на причину аномальных явлений при анодной поляризации металлов [1]: пленочная теория, механическое разрушение металлов (дезинтеграция), стадийное протекание анодных реакций и представления о растворении металлов по химическому механизму. Во всех указанных теориях избыточное растворение металла связано с усилением процессов саморастворения или взаимодействия металла с компонентами раствора.

Первоначально причину ОДЭ при анодном растворении магния связывали с образованием новалентного иона магния  $Mg^+$ , который затем

окисляется до  $Mg^{+2}$  в результате взаимодействия с молекулами воды [2, 3]. В то же время существовала точка зрения, что аномальное растворение магния вызвано усилением интенсивности саморастворения вследствие роста активной поверхности при дезинтеграции (выкрашивании частиц металла) [1]. Поверхность частиц магния, отделившихся от электрода, активна, на ней нет оксидных пленок, поэтому коррозионное разрушение частиц в нейтральной среде протекает по электрохимическому механизму:



Суммарная реакция выглядит следующим образом:

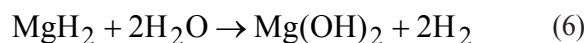
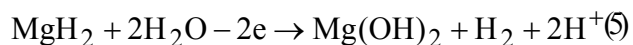
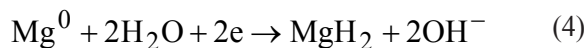


С ростом анодного тока усиливается процесс дезинтеграции, а, следовательно, и процесс саморастворения, что приводит к аномальному растворению металла и увеличению объема выделившегося водорода. В соответствии с этим механизмом количество выделившегося водорода эквива-



лентно количеству магния, перешедшему в раствор вследствие коррозии или саморастворения.

По данным ряда авторов [4,5] промежуточным продуктом при коррозии магния является гидрид магния. При этом схема саморастворения состоит из катодного процесса восстановления водорода с образованием гидроксида магния (4), последующего анодного окисления  $MgH_2$  (5) или гидролиза (6):



В случае, если гидрид магния окисляется не полностью, то количество выделившегося водорода не эквивалентно массе растворившегося металла. Однако, по мнению этих же авторов [4] в отсутствие ионов-депассиваторов образования гидроксида магния может не наблюдаться.

Одним из путей снижения непроизводительных потерь магния является использование ингибиторов [6]. Действие ингибиторов связано с изменением состояния защищаемой поверхности вследствие адсорбции молекул поверхностно-активных веществ или образования с катионами металла труднорастворимых соединений. Такие соединения уменьшают площадь активной поверхности металла и/или увеличивают энергию активации процесса коррозии. В работах А.П.Назарова и Т.А.Юрасовой [5] показано, что использование ингибиторов комплексобразующего типа (нитрилацетат натрия, глицин, оксалат и тартрат калия) позволяет снизить скорость коррозии магния МГ 90 (содержание магния 99,9 %) даже в условиях анодной поляризации. Однако, веществ, образующих с магнием труднорастворимые комплексные соединения, сравнительно немного. В связи с этим представляет интерес поиск доступных и дешевых ингибиторов адсорбционного типа, которые позволили бы повысить устойчивость магния и его сплавов.

Поскольку магниевые и его сплавы используются в качестве анодных материалов, то для снижения скорости их саморастворения необходимы ингибиторы катодного типа, которые увеличивают сопротивление реакции восстановления водорода, но не вызывают заметного торможения анодной реакции растворения металла. К ингибиторам такого типа могут быть отнесены ингибиторы травления металлов в кислых средах. Известно, что мылонафт (смесь натриевых солей нафтеновых кислот  $C_nH_{2n-1}COONa$ )

применяется для защиты сталей, а также порошкообразной меди от коррозии в кислых средах [7]. Добавка НТПС [8], представляющая собой смесь хинолиновых оснований, используется, как ингибитор коррозии и травления стали, меди, цинка, алюминия в растворах кислот. Указанные вещества доступны и относительно недороги, так как мылонафт образуется при щелочной очистке нефтепродуктов, а НТПС создан путем модифицирования отходов коксохимического производства.

Цель настоящей работы состояла в исследовании процессов анодного растворения и саморастворения сплава магния в присутствии ингибиторов НТПС и мылонафта.

#### МЕТОДИКА ЭСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись образцы сплава магния марки МП-2, производимого промышленностью. Состав сплава (мас. %): Mg – 91,6; Al – 5,4; Zn – 2,88; Mn – 0,11; Fe – 0,002; Si – 0,0017; Ni – 0,0006; S – 0,004. Для изучения анодного поведения сплава были проведены потенциометрические, поляризационные исследования, коррозионные испытания в отсутствие внешней поляризации и анодное растворение образцов током постоянной величины.

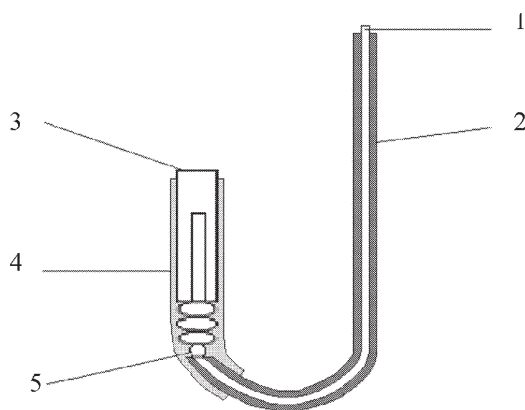
Известно, что природа аниона, присутствующего в электролите, оказывает существенное влияние на анодное растворение и на скорость коррозии металлов. Исследования проводились в нейтральных растворах (рН=6,5): 0,51 моль/л хлорида натрия; 0,17 моль/л сульфата натрия; 0,17 моль/л сульфата натрия с добавкой 0,017 моль/л хлорид-ионов. Концентрация солей подбиралась таким образом, чтобы ионная сила растворов была одинаковой и равной ионной силе раствора 3% (0,51 моль/л) раствора хлорида натрия, используемого для ускоренных коррозионных испытаний [9]. Из литературы известно [6], что в присутствии небольших количеств галоид-ионов влияние ингибиторов усиливается вследствие проявления эффектов синергизма, поэтому были проведены исследования в растворе, содержащем кроме сульфата натрия небольшое количество ионов хлора. Концентрация мылонафта в растворах составляла 1 г/л, а содержание НТПС соответствовало концентрации насыщения, так как этот ингибитор плохо растворяется в нейтральной водной среде.

Перед проведением измерений образцы сплава магния подвергали механической подготовке и обезжириванию, затем тщательно промывали и сушили.

Измерение стационарного потенциала во времени проводили относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения с помощью мультиметра М890D в течение суток. Значения потенциалов приведены в работе относительно нормального водородного электрода.

Поляризационные кривые снимали в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате ИРС-Pro с автоматической регистрацией результатов в компьютере. Скорость изменения потенциала составляла 2 мВ/с. Рабочий электрод площадью  $S = 0,24 \text{ см}^2$  располагался в ячейке вертикально во избежание экранирования поверхности электрода пузырьками водорода. Вспомогательным электродом служил стержень графита, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод.

В процессе гальваностатической анодной поляризации сплава МП-2 использовалась электрохимическая ячейка, которая была снабжена бюреткой для определения количества газообразного водорода. Образцы поляризовали анодным током постоянной величины (6; 12; 18; и 24 мА) в течение 150÷200 минут. Рабочий электрод ( $S=0,3 \text{ см}^2$ ) представлял собой цилиндрический образец сплава магния, токоподвод к которому осуществлялся с помощью стержневого контакта (рис. 1). Боковая поверхность образца и место контакта надежно изолировались от раствора с помощью фторпластовой ленты. При такой конструкции электрода рабочая поверхность располагалась в непосредственной близости от устья измерительной бюретки.



**Рис. 1.** Конструкция рабочего электрода. 1 – медная проволока; 2 – изоляция; 3 – сплав магния МП-2; 4 – фторпласт; 5 – контакт.

Перед проведением эксперимента по анодной поляризации сплава магния, была проведена оценка возможных потерь при сборе водорода. Образец никеля

катодно поляризовали в растворе 1М NaOH. Количество выделившегося водорода соответствовало величине, рассчитанной по закону Фарадея. Поскольку никель не склонен к наводороживанию, это позволило сделать вывод, что используемая установка позволяет осуществлять сбор водорода в процессе анодной поляризации образцов, практически без потерь.

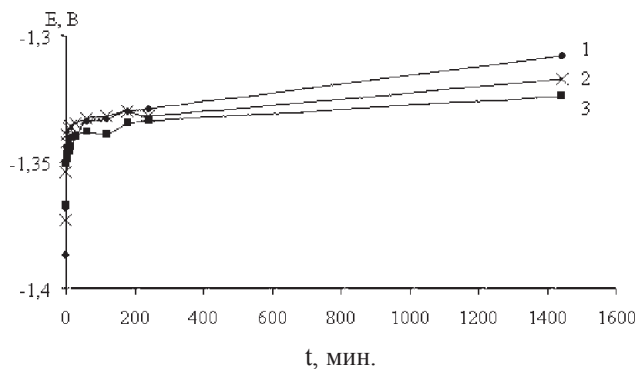
При проведении коррозионных испытаний скорость коррозии оценивали по объему выделившегося водорода и по убыли массы образца. Продукты коррозии магния удаляли травлением в растворе 200 г/л  $\text{CrO}_3$  [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Поляризационные исследования

Для изучения влияния ингибиторов на сопряженные электродные процессы, протекающие на сплаве магния МП-2 при коррозии, были проведены потенциометрические и поляризационные исследования.

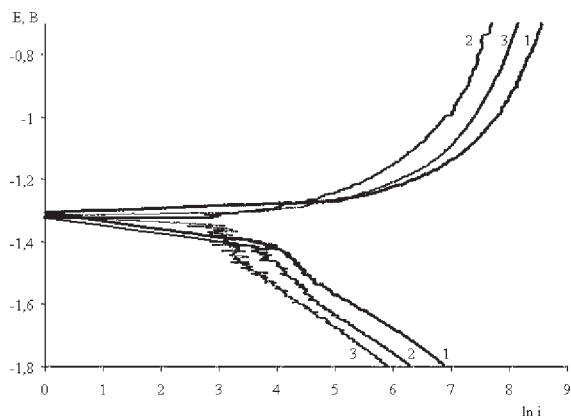
Кривые изменения стационарного потенциала от времени представлены на рис. 2. В течение первых 15 минут потенциал сплава во всех растворах увеличивался, затем стабилизировался и менялся медленно. По-видимому, рост потенциала связан с пассивацией поверхности сплава труднорастворимыми соединениями магния.



**Рис. 2.** Изменение стационарного потенциала сплава МП-2 во времени. Состав раствора: 1 – 0,5М NaCl; 2 – 0,5М NaCl с мылонафтом; 3 – 0,5М NaCl с НТПС.

В растворах с ингибиторами стационарный потенциал был несколько выше, чем в чистых растворах, что может быть связано с адсорбцией молекул ПАВ на поверхности металла. Однако, через несколько минут это различие становится несущественным, а значения потенциалов сближаются вследствие накопления продуктов коррозии на поверхности.

Анализ катодных поляризационных кривых свидетельствует о том, что введение ингибиторов в



**Рис. 3.** Катодные и анодные поляризационные кривые на сплаве МП-2. Наличие ингибитора в растворе 0,51 моль/л NaCl: 1 – нет; 2 – мылонафт; 3 – НТПС.

раствор хлорида натрия увеличивает перенапряжение восстановления ионов водорода на сплаве (рис. 3). В растворе сульфата натрия их влияние заметно меньше, а в растворе сульфата натрия с добавкой хлорида натрия становится заметным только при достаточно высоких плотностях тока. При этом перенапряжение катодного процесса увеличивается в большей степени в присутствии ингибитора НТПС по сравнению с мылонафтом.

Перенапряжение катодного и анодного процессов значительно ниже в растворе хлорида натрия, по сравнению с растворами сульфата натрия. Это связано с депассивирующим действием анионов хлора, благодаря которому поверхность магния активируется, что способствует облегчению процессов разряда водорода и ионизации магния.

Проведенные исследования показали, что оба ингибитора увеличивают перенапряжение анодного растворения магния (рис. 3). Торможение анодного процесса проявляется в большей степени в присутствии мылонафта и в меньшей степени в присутствии НТПС.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что мылонафт и НТПС по механизму действия относятся к ингибиторам смешанного типа. Ингибитор НТПС оказывает более заметное влияние на перенапряжение катодного процесса восстановления ионов водорода по сравнению с мылонафтом.

#### ***Коррозионные испытания в отсутствие внешней поляризации***

Для проверки влияния НТПС и мылонафта на коррозионную устойчивость сплава магния были проведены коррозионные испытания. Для оценки

скорости коррозии рассчитывали интегральный и дифференциальный показатели.

Интегральный объемный показатель скорости коррозии дает представление о количестве растворившегося металла за период от начала испытаний ( $t$ ):

$$K_V = \frac{V}{S \cdot t}, \quad (7)$$

где  $V$  - объем газообразного водорода,  $S$  - поверхность образца сплава магния.

Для анализа природы процессов, протекающих на образцах в различные моменты времени, представляет интерес расчет дифференциального объемного показателя скорости коррозии, который учитывает изменение объема выделившегося водорода ( $\Delta V$ ) за интервал времени ( $\Delta t$ ):

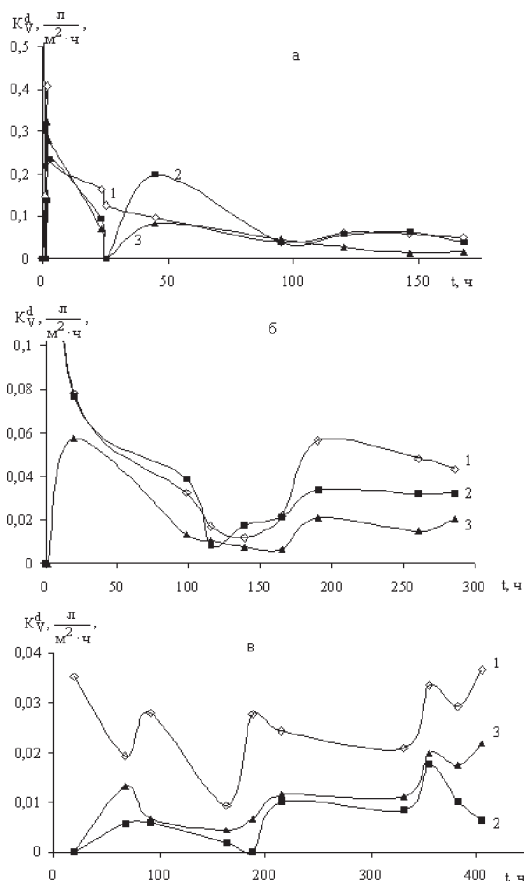
$$(8)$$

Рост дифференциального показателя скорости коррозии свидетельствует об активном растворении металла, а спад – о преобладании процессов пассивации поверхности продуктами коррозии.

На кривых изменения интегрального объемного показателя скорости коррозии ( $K_V$ ) наблюдался резкий спад в начальный период испытаний, затем процесс коррозии стабилизировался и его интенсивность менялась незначительно. Продолжительность периода резкого снижения скорости коррозии зависит от природы аниона: в растворе хлорида натрия она составила 3 часа, а в растворах сульфата натрия – 1 час. Уменьшение скорости коррозии во времени связано с пассивацией поверхности труднорастворимыми соединениями магния.

Проведенные коррозионные испытания показали, что ингибиторы НТПС и мылонафт снижают скорость коррозии во всех исследованных растворах, причем в начальный период испытаний их влияние выражено наиболее заметно. На рис. 4 представлены кривые изменения дифференциального показателя скорости коррозии сплава МП-2 после 3 часов испытаний. В этот период в растворах с ингибиторами скорость коррозии также была ниже, чем в чистых растворах.

Скорость коррозии в растворе хлорида натрия выше, чем в растворах сульфата натрия. Это связано с облегчением анодного процесса вследствие депассивирующего действия ионов хлора. При этом влияние ингибиторов, особенно мылонафта, на коррозионный процесс невелико (рис. 4, а). Мож-



**Рис. 4.** Изменение дифференциального показателя скорости коррозии во время испытаний. Состав раствора: а – 0,51 Моль/л NaCl; б – 0,17 Моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; в – 0,17 Моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,017 Моль/л NaCl. Наличие добавок: 1- нет; 2 –мылонафт; 3 – НТПС.

но предположить, что альтернативный процесс активации поверхности ионами хлора снижает действие ингибиторов. Действительно, влияние ингибиторов на скорость коррозии сплава магния в растворе сульфата натрия более заметно, особенно это касается НТПС (рис. 4, б). Кроме того, в растворах сульфата натрия коррозионный процесс протекает более равномерно, колебания дифференциального показателя на кривых имеют меньшую амплитуду, особенно в присутствии ингибиторов.

Добавление небольшого количества хлорида натрия (0,017 М) в раствор сульфата натрия не приводит к росту скорости коррозии. Более того, в этом растворе наблюдалось наибольшее снижение скорости коррозии при добавлении как ингибитора НТПС, так и мылонафта (рис.4, в). Возможно, это связано с усилением действия органических ингибиторов в присутствии небольшого количества хлорид-ионов [6].

Для количественной оценки эффективности ингибирующего действия исследованных добавок

**Таблица 1**

Значение стационарного потенциала образца сплава МП-2 в момент начала измерений.

Состав раствора, моль/л	Стационарный потенциал, В (н.в.э)		
	Нет ингибитора в растворе	Раствор с мылонафтом	Раствор с НТПС
0,51·NaCl	-1,446	-1,299	-1,441
0,17·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,387	-1,367	-1,373
0,17·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и 0,017·NaCl	-1,492	-1,434	-1,476

был проведен расчет степени защиты на момент окончания испытаний:

$$Z = \frac{K_V - K_V^И}{K_V} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где  $K_V$  и  $K_V^И$  - объемные показатели (интегральные) скорости коррозии в растворе без добавок и в присутствии ингибитора на момент окончания испытаний.

Значения степени защиты сплава МП-2 от коррозии с помощью ингибиторов НТПС и мылонафта представлены в таблице 1. Степень защиты максимальна в растворе 0,17 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,017 М NaCl и минимальна в растворе хлорида натрия. Причем, влияние НТПС на коррозионный процесс достаточно эффективно во всех растворах, тогда, как степень защиты мылонафтом меняется от 3 % до 70 % в зависимости от состава раствора.

Таким образом, исследуемые ингибиторы НТПС и мылонафт могут быть использованы для повышения коррозионной устойчивости сплава магния МП-2 в отсутствие внешней поляризации, например, при хранении и перевозке.

**Анализ процесса растворения сплава магния в условиях анодной поляризации постоянным током**

При анодной поляризации сплава МП-2 током постоянной величины происходило выделение газообразного водорода. Объем выделившегося водорода увеличивался с ростом тока. Убыль массы образца превышала количество металла, растворившегося под действием тока. В ходе электролиза поверхность образца покрывалась слоем малорастворимых соединений магния. Подобные закономерности наблюдали во всех растворах, а также в присутствии ингибиторов.



Предполагали, что избыточное растворение магния и образование водорода вызвано тем, что одновременно с ионизацией магния под действием тока протекают коррозионные процессы. Интенсивность растворения магния под действием электрического тока зависит от величины тока (I) в соответствии с законом Фарадея:

$$K_F = \frac{A_{Mg}}{2F} \cdot \frac{I}{S}, \quad \frac{\Gamma}{m^2 \cdot c} \quad (10)$$

Количество магния, растворившегося в ходе коррозионных процессов (1-3), эквивалентно количеству выделившегося водорода (V):

$$K_C = \frac{V}{S \cdot t} \cdot \frac{A_{Mg}}{\vartheta_{\Gamma}} \quad (11)$$

Здесь  $A_{Mg}$  - атомная масса магния,  $\vartheta_{\Gamma}$  - мольный объем газа.

Если на электроде не происходит других процессов, то разница общей скорости растворения образца (K) и скорости ионизации магния под действием тока, должна быть равна интенсивности коррозионного процесса:

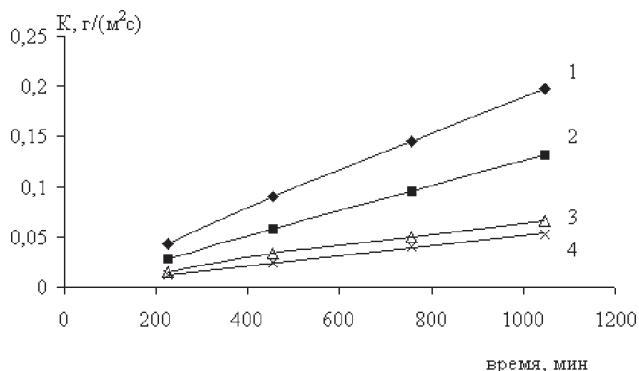


Рис. 5. Зависимость скорости растворения магния от плотности тока в растворе сульфата натрия с НТПС, определенной различными методами: 1 – по потери массы образца, K; 2 – по закону Фарадея,  $K_F$ ; 3 – по ур. (12),  $K_C^P$ ; 4 – по объему выделившегося водорода,  $K_C$ .

$$K_C^P = K - K_F \quad (12)$$

Проведенные расчеты показали, что значения скорости саморастворения  $K_C$  и  $K_C^P$ , найденные, соответственно, по уравнениям (11) и (12), во всех экспериментах оказались близки (рис. 5). Некоторое расхождение указанных величин наблюдалось при увеличении плотности тока. Причем,  $K_C^P$  во всех случаях была немного больше  $K_C$ . Этот факт может быть связан с тем, что с ростом тока усиливается механическое разрушение металла (деинтеграция). При этом час-

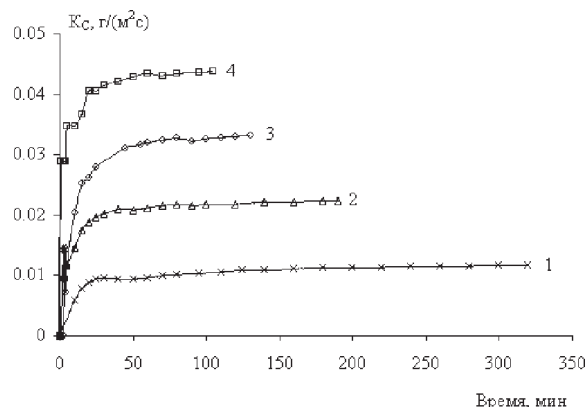


Рис. 6. Зависимость скорости саморастворения сплава МП-2 от времени при анодной поляризации. Раствор 0,51 Моль/л хлорида натрия. Величина плотности тока,  $A/m^2$ : 1 – 210, 2 – 420; 3 – 640; 4 – 850.

тицы металла, перешедшие в раствор, не полностью подвергаются коррозии из-за образования толстого слоя малорастворимых соединений магния. Вследствие этого общая убыль массы образцов оказывается больше, чем рассчитанные значения убыли массы за счет процессов электролиза и коррозии.

Для подтверждения этого предположения был проведен рентгенофазовый анализ белого осадка, образованного на поверхности образца. Перед проведением анализа образец сплава МП-2 (поверхность  $8,5 \text{ см}^2$ ) анодно поляризовали током  $10 \text{ A/m}^2$  в растворе 0,17 моль/л сульфата натрия в течение 10 суток. Образовавшийся белый осадок осторожно снимали кисточкой, промывали и сушили. Установлено, что в состав белого осадка входят гидроксид магния и металлический магний. Таким образом, предположение о выкрашивании магния с поверхности образца правомерно.

По данным А.П. Назарова и Т.А. Юрасовой полученная разница в величинах  $K_C$  и  $K_C^P$  может быть связана с образованием гидроксида магния. Рентгенофазовый анализ образца сплава магния вместе с продуктами растворения показал, что на поверхности имеется гидроксид магния, однако гидроксида магния обнаружено не было.

При включении постоянного анодного тока скорость саморастворения постепенно увеличивалась во времени и достигала постоянного, «предельного» значения  $K_C = K_{C,пр}$  (рис. 6). Время достижения  $K_{C,пр}$  и величина «предельного» значения скорости саморастворения зависели от величины поляризующего тока. Это позволило предположить, что скорость саморастворения при постоянном токе определяется соотношением вида:

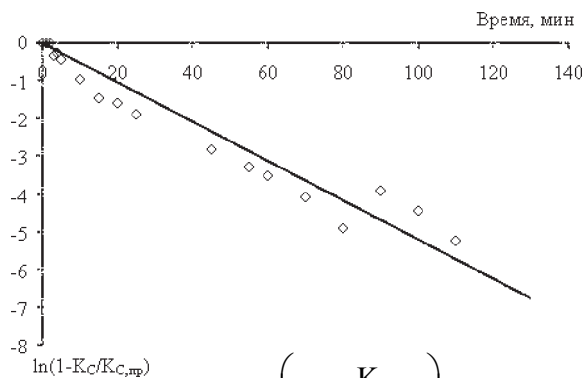


Рис. 7. Зависимость  $\ln\left(1 - \frac{K_C}{K_{C,пр}}\right)$  от времени

при анодном растворении сплава МП-2 в растворе хлорида натрия. Плотность тока 640 А/м<sup>2</sup>.

$$K_C = K_{C,пр} \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)), \quad (13)$$

где  $k_1$  - коэффициент, характеризующий развитие поверхности растворения сплава магния во времени. После несложных преобразований имеем:

$$\ln\left(1 - \frac{K_C(t)}{K_{C,пр}}\right) = -k_1 \cdot t. \quad (14)$$

Экспериментальные значения скорости коррозии, представленные в координатах:

$$\ln\left(1 - \frac{K_C(t)}{K_{C,пр}}\right) - t,$$

(рис. 7) позволили рассчитать коэффициент  $k_1$ . Оказалось, что значения  $k_1$  во всех исследованных растворах, в присутствии ингибиторов и без них линейно зависят от плотности анодного тока:  $k_1 = a \cdot i$ . Причем, наклон этой зависимости не меняется от состава раствора ( $a = \text{const}$ ).

Анализ «предельных» значений скорости коррозии показал, что  $K_{C,пр}$  меняется от плотности тока линейно. Величина  $K_C$ , представленная на рис. 5, рассчитана по данным на момент окончания электролиза, то есть соответствует «предельным» значениям скорости саморастворения. Скорость саморастворения определяется величиной активной поверхности, поэтому можно предположить, что увеличение тока приводит к росту активной поверхности растворения.

При расчете скорости саморастворения учитывается габаритная поверхность образца, то есть величина  $K_C$  является кажущейся. Интенсивность коррозии на активной поверхности ( $S^{\text{акт}}$ ) характе-

ризует истинная скорость саморастворения ( $K_C^{\text{ист}}$ ). Массу металла, растворившегося за время ( $t$ ), можно представить следующим образом:

$$\Delta m = K_C \cdot S \cdot t = K_C^{\text{ист}} \cdot S^{\text{акт}} \cdot t,$$

откуда вытекает, что

$$K_C \cdot S = K_C^{\text{ист}} \cdot S^{\text{акт}}. \quad (15)$$

В ходе анодной поляризации происходит изменение рельефа поверхности из-за неоднородного характера растворения (образования углублений и трещин). Кроме того, поверхность сплава магния покрыта оксидными пленками, которые разрушаются под воздействием анодного тока. Очевидно, что оба процесса способствуют развитию поверхности, которая будет зависеть от величины тока. Предположили, что с ростом поляризующего тока активная поверхность меняется по линейной зависимости:

$$S^{\text{акт}} = S^0 + k_2 \cdot I, \quad (16)$$

где  $S^0$  - параметр, характеризующий поверхность, на которой протекают процессы саморастворения при внешнем анодном токе равном нулю,  $k_2$  - коэффициент, определяющий развитие активной поверхности под действием тока, м<sup>2</sup>/А.

После подстановки уравнения (16) в (15) получили выражение зависимости интенсивности процесса саморастворения от анодной плотности тока:

После подстановки уравнения (16) в (15) получили выражение зависимости интенсивности процесса саморастворения от анодной плотности тока:

$$K_C = K_C^{\text{ист}} \cdot \left(\frac{S^0}{S} + k_2 \cdot i\right) = K_C^{\text{ист}} \cdot \frac{S^0}{S} + K_C^{\text{ист}} \cdot k_2 \cdot i. \quad (17)$$

Уравнение (17) представляет собой линейную зависимость в координатах  $K_C - i$ . Интересно, что наклон экспериментальной линейной зависимости  $K_C^{\text{ист}} \cdot k_2$ , равный  $5,0 \cdot 10^{-5}$ , остается постоянным во всех исследованных растворах, а также при введении ингибиторов. Так как истинная скорость коррозии зависит от природы металла и не зависит от поляризующего тока, то полученный результат свидетельствует о том, что в довольно широком диапазоне плотностей тока (от 200 до 1000 А/м<sup>2</sup>) характер развития поверхности с ростом тока остается постоянным. Кроме того, из анализа прямолинейных зависимостей следует, что значение:  $K_C^{\text{ист}} \cdot S^0/S$  близко к нулю во всех растворах, то есть параметр  $S^0 \cong 0$ . В отсутствие внешнего тока активная поверхность, однако, не равна нулю, по-



сколькo имеет место ток коррозионного растворения. При увеличении внешнего анодного тока активная поверхность, как это следует из полученных данных, растет линейно.

Сравнение «предельных» значений скорости коррозии под током ( $K_{c,пр}$ ) показало, что состав раствора и присутствие ингибиторов не оказывают заметного влияния на интенсивность саморастворения сплава магния МП-2 при анодной поляризации. Этот вывод был подтвержден при анодной поляризации сплава током малой величины ( $10 \text{ A/m}^2$ ) в течение 10 суток. По-видимому, повышение коррозионной стойкости сплава магния за счет введения в его состав легирующих добавок преобладает над защитным действием ингибиторов.

Таким образом, при анодной поляризации сплава МП-2 интенсивность саморастворения полностью определяется величиной активной поверхности растворения, которая зависит от величины анодного тока. Причем характер изменения поверхности растворения с увеличением поляризующего тока повторяется во всех растворах.

#### ВЫВОДЫ

1. Введение ингибитора НТПС в раствор приводит к повышению перенапряжения восстановления водорода во всех исследованных растворах. Мылонафт в растворах оказывает действие не только на катодный процесс, но также увеличивает сопротивление анодного процесса растворения магния.

2. Ингибиторы НТПС и мылонафт способствуют торможению коррозионных процессов на сплаве магния в отсутствие внешнего тока в растворах хлорида и сульфата натрия. Причем защитный эффект мылонафта усиливается при наличии в растворе сульфата натрия небольшого количества ионов хлора.

3. Показано, что при анодной поляризации растворение магния связано не только с действием тока, но и с протеканием коррозионных процес-

сов на поверхности, активированной в процессе анодного растворения. Характер развития активной поверхности саморастворения сплава магния МП-2 определяется величиной тока и не зависит от состава раствора.

4. Исследованные ингибиторы НТПС и мылонафт не оказывают заметного влияния на саморастворение сплава МП-2 при анодной поляризации, что может быть связано с наличием в составе сплава большого количества легирующих добавок, повышающих его коррозионную устойчивость.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Аномальные явления при растворении металлов. // Итоги науки. Электрохимия. Т. 7. М.: ВИНТИ. 1971. С. 5-64.
2. Кокоулина Д.В., Кабанов Б.Н. // ДАН СССР. 1957. Т. 112. № 4. С. 692-695.
3. Иванов Е.Г., Алесковский В.Б. Сборник работ по химическим источникам тока / Под ред. Даниэль-Бека В.С. и Новаковского А.М. М-Л.: Энергия, 1966. С. 132-139.
4. Назаров А.П., Юрасова Т.А. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 3. С. 381-191.
5. Назаров А.П., Юрасова Т.А. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 2. С. 139-144.
6. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. Т. 73. № 1. С. 79-93.
7. Помосов А.В., Крымакова Е.Е. // Журнал прикладной электрохимии. 1956. Т. 29. С. 1435-1436.
8. Певнева А.В., Гимашева И.М., Матерн А.И., Чупахин О.Н. Раствор для травления меди и медных сплавов. А.С. СССР № 1339163. 1987 (заявка № 4065616).
9. ГОСТ 9.913-90 Алюминий, магниевый и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний.
10. ГОСТ 9.907-83. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний.

УДК 541.183:539.373

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ ДЕФЕКТОВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© 2006 Г.Г. Кочегаров

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН

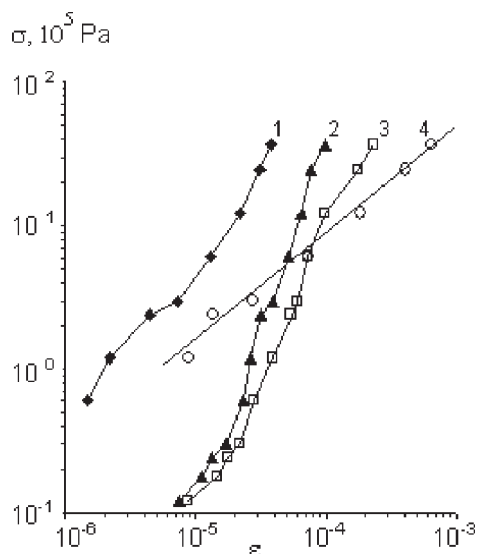
Поступила в редакцию 10.10.06

Рассмотрено влияние адсорбционно-активной среды (дистиллированная вода) на эволюцию дефектов кристаллической решетки и механические свойства гейландита (поликристаллического минерала семейства цеолитов). Показано возможное изменение электронной структуры химических связей в гейландите при его адсорбционном взаимодействии со средой.

Физические и механические свойства твердых тел во многом определяются структурными дефектами их кристаллической решетки. Эволюция дефектов структуры может протекать при механических воздействиях в адсорбционно-активных средах. Изучение физико-механических свойств твердых тел позволило нам обнаружить эффект квазимикропластичности (КМП) в материалах, который проявляется в том, что в диапазоне деформаций  $\epsilon \approx 10^{-6}$ , относимом в литературе к упругой области деформирования, регистрируются в стандартных условиях остаточные (необратимые) деформации материалов при весьма малых напряжениях ( $\sigma \approx 3 \cdot 10^4$  Па) [1]. КМП деформация наблюдается у материалов разной природы с резко различающимися физико-механическими свойствами, что позволило отнести КМП к фундаментальному свойству твердых тел [1,2]. Эти деформации наблюдаются, в частности, у таких типично хрупких материалов, как монокристаллы кремния и германия. Оценка плотности энергии КМП деформации материалов (например, у меди) показала, что ее величина на 8-10 порядков меньше, чем плотность энергии, затраченной на пластическую деформацию материала. Это позволило сделать вывод о том, что КМП деформация протекает по механизму единичных структурных релаксаций в области локализации дефектов, а энергия КМП деформации затрачивается в основном на смещение точечных дефектов (вакансий, внедренных междоузельных атомов или ионов, либо перемещение единичных элементов дуги дислокаций на межатомное расстояние), находящихся в метастабильном состоянии, в более устойчивое структурное положение [2].

Физико-химическое взаимодействие адсорбционно-активных сред с твердым телом может сильно изменить механические свойства кристаллов и аморфных материалов разной природы (проявление эффекта Ребиндера), что находит термодинамическое обоснование в снижении поверхностной энергии твердого тела [3]. Изменение физико-механических свойств материалов при их адсорбционном взаимодействии со средой обусловлено увеличением подвижности дислокаций в твердом теле вследствие уменьшения его поверхностной энергии под влиянием среды [4]. В данной работе проводилось изучение возможного влияния адсорбционно-активной среды на дефектную структуру и механические свойства твердого тела при КМП деформации.

Исследование влияния среды на КМП деформацию проводилось на гейландите – поликристаллическом минерале семейства цеолитов. В качестве среды использовалась дистиллированная вода, химически инертная по отношению к твердым телам в стандартных условиях (атмосферное давление, температура 25°C), но являющаяся адсорбционно-активной средой для многих материалов. Деформирование образца проводилось по методу “нагружение-разгрузка” со ступенчатым возрастанием нагрузки и временем ее воздействия на образец в области  $\epsilon \approx 10^{-6}$ , равном 1-2 с. Измерение деформации плоскопараллельной пластинки с линейными размерами 70×5×3 мм проводилось оптико-механическим методом. Ошибка измерения в области деформаций  $\epsilon \approx 10^{-6}$  составляла  $\pm 10\%$ . С увеличением степени деформации материала ошибка ее измерения при использованном методе асимптотически уменьшается. У образца, находя-



**Рис. 1.** Диаграмма деформирования гейландита  $\sigma(\varepsilon)$ . Остаточная (КМП) деформация: 1 — сухого образца, 2 — влажного образца ( $\chi = 0,22$  вес.%), 3 — влажного образца ( $\chi = 0,91$  вес.%). Упругая деформация: 4 — влажного образца ( $\chi = 0,91$  вес.%).

щегося под нагрузкой, измерялась общая деформация. Каждая точка на кривых остаточной (КМП) деформации получена после снятия нагрузки с образца на соответствующей ступени нагружения.

Цеолиты являются каркасными алюмосиликатами. В их структуре имеются полости, занятые ионами щелочных и щелочноземельных металлов, а также молекулами воды, имеющими значительную свободу перемещения и способность к обратной дегидратации [5]. Измерение деформации проводилось у образца, предварительно высушенного при  $105^\circ\text{C}$  до постоянного веса (“сухой” образец), а затем у этого же образца, насыщенного в разной степени ( $\chi$ ) водой. Признаков ползучести материала при проведении эксперимента не наблюдалось.

Экспериментальные результаты по изучению влияния адсорбционно-активной среды на КМП деформацию материала приведены на рисунке. Из рисунка видно, что насыщение образца гейландита дистиллированной водой приводит к более интенсивному протеканию в нем КМП деформации (кривые 2 и 3), чем в сухом образце (кривая 1). При этом увеличение степени насыщения образца водой с  $\chi = 0,22$  вес.% до  $\chi = 0,91$  вес.% приводит к повышению величины КМП деформации. Вместе с тем адсорбционно-активная среда понижает уровень напряжений, при которых начинает проявляться КМП деформация с  $\sigma = 6,1 \cdot 10^4$  Па для сухого образца до  $\sigma_v = 1,2 \cdot 10^4$  Па для образца, насыщенного водой.

Структура цеолитов образована из каркаса тетраэдров  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ . Цеолиты обладают пористой структурой, пронизанной полостями и каналами. Диаметр входа в поры составляет от 0,3 до 0,9 нм [6]. Благодаря этой особенности цеолиты обнаруживают способность к абсорбции молекул, в том числе и органических. Диаметр молекул воды, исходя из расстояния между ближайшими молекулами в структуре льда, можно принять равным 0,276 нм [7]. Вследствие этого цеолиты могут адсорбировать большое количество молекул воды. Кристаллическая структура гейландита описана в [5]: его химическая формула  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а структура построена из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , соединенных общими вершинами в каркасы.

Энергия КМП деформации затрачивается, в основном, на смещение точечных дефектов в структурной решетке твердых тел, находящихся в метастабильном состоянии, являющихся концентраторами напряжений и смещающихся, в основном, в пределах одной межатомной связи в более устойчивое структурное положение [1]. Смещение точечных дефектов не является, по-видимому, массопереносом в традиционном понимании, так как их сдвиг не имеет кооперативного характера и осуществляется в пределах межатомной связи. Следовательно, КМП деформация протекает на субструктурном уровне, локализуясь, в основном, в области ближнего порядка, не превышающем межатомного расстояния.

Характер изменения структурно-механических свойств твердых тел при их адсорбционном взаимодействии с молекулами среды обусловлен особенностями деструкции их кристаллической решетки под действием внешних напряжений [8]. Ранее проведенное рассмотрение механизма адсорбционного понижения прочности материалов (основанное на том, что система адсорбент-адсорбат представляет из себя единую квантово-механическую систему) показало, что при их адсорбционном взаимодействии со средой изменяется электронная структура химических связей, обуславливая понижение энергетических затрат на их разрыв [9]. В частности, у кварца при взаимодействии с ионными поверхностно-активными веществами возможно изменение электронной структуры связи Si-O в электронном мостике Si-O-Si вследствие смещения р-электронной плотности к кислороду. Это уменьшает порядок кремнекислородной связи и

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ ДЕФЕКТОВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ее энергию, а изменение электронной структуры связи Si-O может передаваться по системе силоксановых связей. Уменьшение энергии связей понижает уровень локальной концентрации напряжений, необходимых для их разрыва [9].

Кристаллическая структура гейландита аналогична структуре другого минерала группы цеолита – клиноптилолита. Каналы в них расположены параллельно оси *c*, и *a*. Имеются и каналы, расположенные под углом приблизительно  $50^\circ$  к оси *a*. Тетраэдры  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$  образуют десятичленные и восьмичленные кольца [10]. Проникая по этим каналам в кристаллическую структуру гейландита, вода может насыщать практически весь его объем.

Структура молекулы воды (группа симметрии  $C_{2v}$ ) соответствует  $sp^3$ -гибридному состоянию кислорода. Геометрия молекулы отвечает дважды незавершенному тетраэдру. Такая геометрическая форма вызывает разделение в пространстве центров тяжести отрицательного и положительного зарядов и образование диполя молекулы. В молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  две из  $sp^3$ -гибридных орбиталей кислорода, образованных в результате перекрытия *1s*-электронных облаков двух атомов водорода с электронными облаками двух неспаренных *2p*-электронов атома кислорода, участвуют в образовании двух связей Н-О. На двух других  $sp^3$ -гибридных орбиталях располагаются две неподеленные электронные пары кислорода, которые могут участвовать в образовании донорно-акцепторной связи. Электронная плотность в молекулах воды смещена к кислороду как к сильному акцептору электронов, а на водороде электронная плотность сильно понижена, что обуславливает образование водородных связей молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

Адсорбционное взаимодействие молекул воды с каркасом гейландита может осуществляться в результате образования донорно-акцепторных связей с Si и Al, либо водородных связей с кислородом  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ -тетраэдров, формируя энергетическую неоднородность химических связей в тетраэдрах. Причем взаимодействие с тетраэдрами  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , по-видимому, более сильное, чем с тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , так как у тетраэдров  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  имеется избыток отрицательного заряда. Исходя из данных [9] можно полагать, что при адсорбционном взаимодействии молекул воды через водород с кислородом  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ -тетраэдров возможно смещение электронной плотности связей Si-O и

Al-O алюмокремнекислородных тетраэдров к кислороду аналогично проявлению отрицательного индуктивного эффекта (– I-эффект), поскольку на водороде молекул воды имеется дефицит электронной плотности. Дефицит электронной плотности на водороде будет частично компенсироваться за счет электронной плотности кислорода  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ -тетраэдров. При взаимодействии молекул воды с Si и Al электронная плотность будет смещаться от кислорода молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на Si и Al, а от них на кислород  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ -тетраэдров. Изменение электронной структуры связей Si-O и Al-O окажет влияние на величину их силовой постоянной, частично уменьшая ее. Это ослабит кремне- и алюмокислородные связи вследствие адсорбционного взаимодействия гейландита с молекулами воды, что понизит энергетический барьер для смещения точечных дефектов в гейландите.

Механизм единичных структурных релаксаций КМП деформации под влиянием адсорбционно-активной среды, по-видимому, не меняется. Это можно обосновать тем, что КМП деформация сухого образца проявляется при напряжении, в пять раз превышающем напряжение, при котором регистрируется КМП деформация у влажного образца ( $\sigma \approx 5\sigma_v$ ). Следовательно, плотность энергии КМП деформации влажного образца значительно меньше плотности энергии этой деформации у образца в сухом состоянии, что снижает возможность перемещения дислокаций во влажном образце. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбируясь на Si, Al и кислороде (Si,Al)-тетраэдров кристаллической решетки гейландита, могут вызывать снижение нуклеофильных свойств кислорода и изменение внутрикристаллических полей с передачей электронного возбуждения по системе мостиковых связей. Это может вызывать изменение параметров локальных кристаллических полей близлежащих структурных дефектов и способствовать протеканию единичных субструктурных релаксаций при механическом воздействии, облегчая процесс смещения точечных дефектов в твердом теле под влиянием адсорбционно-активной среды.

Таким образом, влияние адсорбционно-активной среды на физико-механические свойства твердых тел (эффект Ребиндера) проявляется уже на стадии субструктурных изменений в их решетке, которые, по-видимому, предшествуют кооперативному движению точечных дефектов и зарождению дислокаций при малых деформациях в материалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кочегаров Г.Г.* // ДАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 187-190.
2. *Кочегаров Г.Г.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 17. С. 29-35.
3. *Rehbinder P.A., Shchukin E.D.* // Progr. in Surface Sci., 1972. V. 3. Pt. 2. P. 97-139.
4. *Кочегаров Г.Г.* // ДАН. 2001. Т. 376. № 3. С. 324-327.
5. *Годовиков А.А.* // Минералогия. М.: Недра. 1983. 647 с.
6. Краткая химическая энциклопедия./ Отв. ред. И.Л. Кнунянц. // М.: Сов. энциклопедия. 1964. Т. 3. Стб. 280.
7. Физический энциклопедический словарь./ Гл. ред. Б.А. Введенский. // М.: Сов. энциклопедия, 1960. Т. 1. С. 289.
8. *Кочегаров Г.Г.* // Изв. АН СССР. Неорганич. хим. 1988. Т. 24. № 1. С. 73-76.
9. *Кочегаров Г.Г.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. В. 2. № 5. С. 39-43.
10. *Koyama K., Takuchi Y.* // Z. Kristallogr. 1977. Bd. 145. S. 216-239.



УДК 541.138.2:546.59

## КУЛОНОМЕТРИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2006 А.Е. Кузмак

ИФХ и Э им. А.Н. Фрумкина  
Поступила в редакцию 10.10.06

В настоящей работе показаны возможности метода прямой потенциостатической кулонометрии на стеклоуглеродном электроде для исследования коррозионной кинетики металлов в электролитах. На базе предложенного подхода разработаны методики безталонной количественной оценки коррозии углеродистой и нержавеющей сталей, зон сварного шва etc., обеспечившие селективную регистрацию продуктов коррозии (например, ионов  $Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$  в одном опыте) в диапазоне 1÷5 мкг и  $S_r = 0,05$ . Проведено сравнение с результатами, полученными весовым методом.

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на очевидность коррозионного результата, методы его регистрации далеко не в полной мере отвечают целям исследовательской практики. Как показывает опыт исследований [1], принципиальная трудность регистрации «коррозионного отклика» состоит в необходимости выделить в процессе эксперимента собственно коррозионный сигнал. Дело в том, что в межфазных контактных зонах системы «электролит-металл» развиваются нестационарные процессы, управляемые различными физическими законами. Это вынуждает исследователей использовать для номинации коррозионного сигнала косвенные оценочные критерии, основанные на различных представлениях о том, каким способом получен результат и в какой форме представлен для интерпретации.

По существу, из всех применяемых методов тестирования коррозионной стойкости лишь весовой метод в принципе отвечает требованию прямого измерения. Тем не менее, при всей очевидности оценочного критерия  $\Delta m/\Delta t$  ( $m$  – масса металла;  $t$  – время) весовой метод при лабораторном тестировании и, тем более, промышленном мониторинге не обеспечивает достаточной точности, трудоемок и дорог [2]. Кроме того, несмотря на любые модификации измерительной аппаратуры, весовой метод принципиально не обеспечивает, во-первых, непрерывности измерения кинетики коррозии «in situ» и, во-вторых, не способен идентифицировать важнейший параметр – ионный состав продуктов коррозии, определяющий характер развития коррозионного процесса.

Таким образом, проблему коррозионного измерения можно свести к главной задаче - выбору оценочного критерия и регистрируемого параметра, имеющего физический смысл и количественно измеряемого в эксперименте без дополнительных калибровок и допущений.

Использование преимуществ прямого измерения при устранении ограничений весового подхода позволило сформулировать следующие требования к измерительному критерию и, соответственно, методу измерений [3-4]:

- количественная регистрация прямого параметра коррозии на основе фундаментального физического закона;
- исключение влияния измерительной системы на образец;
- наглядность результатов измерений «in situ»;
- точность, селективность, высокая чувствительность.

В настоящей работе представлены некоторые примеры решения поставленной задачи с помощью метода прямой потенциостатической кулонометрии (ППК) [5]. Теория метода ППК основана на законе Фарадея, согласно которому масса  $M$  вещества, полученного или превращённого в электрохимической реакции, связана с суммарным электрическим зарядом, преобразованным при её прохождении, уравнениями [6]:

$$M = K_3 \cdot Q \equiv K_3 \int I(t) dt, \quad (1)$$

$$Q = \int I(t) dt, \quad (2)$$

где  $K_3$  – электрохимический эквивалент реакции;  $I(t)$  – измеряемый ток разряда ионов – продуктов коррозии;  $t$  – время анализа.



**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Образец выдерживают в ячейке с коррозионно агрессивной средой заданное время. Затем переносят аликвоту среды в измерительную ячейку, где проводят регистрацию суммарного заряда ионов – продуктов коррозии в растворе фонового электролита на индикаторном электроде. В эксперименте определяют ток  $I(t)$ , прошедший в реакции за время  $t$  при потенциалах окисления или восстановления ионов - продуктов коррозии. Значения потенциалов окисления -  $E_{ан}$  и восстановления -  $E_{кат}$  регистрируемых ионов определяют из областей предельного тока соответствующих вольтамперограмм.

В качестве индикаторного электрода используют стеклоуглеродный (СУ) электрод-ячейку [7]. В качестве вспомогательного электрода - углеродное волокно, а электрода сравнения - хлорид-серебряный электрод (Х.С.Э.). Кулонометрический анализ проводят в фоновом электролите - растворе 0,1М HCl с добавлением сульфосалициловой кислоты из расчета 3,3 г/л, что позволяет селективно и стехиометрически проводить в солянокислом фоне определение  $Fe^{2+}$  на микрограммовом уровне.

Для проведения измерений использовали кулонометрический анализатор («Измеритель» г. Гомель, диапазон задаваемых потенциалов  $\pm 2$  В и токов  $10^{-1}$  -  $10^{-8}$  А); функциональные электроды: *индикаторный* - СУ-2000 - измерительная ячейка; *сравнения* – хлорид-серебряный; *вспомогательный* - углеродная нить и аналитические весы ВЛР-200 (2 класс).

**ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРАВИЛЬНОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Для установления показателей *правильности* (близость к нулю систематической погрешности)

и *воспроизводимости* (повторяемость величины в пределах установленной погрешности) результатов кулонометрических измерений проводили анализ стандартных растворов ( $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ ) методом “*введено-найдено*” [8].

В таблице 1 приведены результаты анализа стандартных растворов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , мкг (3% NaCl, рН = 5,5 в точках 168 и 672 ч. n = 4; P = 0,95)

Расчёты, проведенные по данным таблицы 1, показывают, что расхождения между найденным и введенным количествами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  – статистически незначимы в соответствии с  $t$  – критерием, а *воспроизводимость* результатов измерений  $S_r = 0,03 \cdot 0,06$  (характерна для спектральных методов).

Из полученных результатов видно, что данные кулонометрической оценки количеств  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  объективно отражают коррозионный процесс. Последнее обстоятельство позволяет использовать еще одно преимущество кулонометрического подхода – высокую *чувствительность* измерений, что важно при изучении кинетики процесса.

Важно подчеркнуть, что для применения любой методики в практике коррозионных испытаний следует оценить также *представительность* пробы коррозионно-агрессивной среды. Под *представительностью* в нашем случае понимают отношение  $m_{расств} / m$  (где  $m_{расств}$  - количество продуктов коррозии, перешедших в раствор агрессивной среды;  $m$  - количество продуктов коррозии как в растворе среды, так и на поверхности металла). Если  $m_{расств} / m > 0,5$ , то результаты, полученные с помощью кулонометрической методики, объективно описывают скорость коррозионного процесса. В таблице 2 приведены отношения  $m_{кул} / m$  для коррозионной системы: Ст20 в 3% NaCl при

**Таблица 1**

Результаты анализа стандартных растворов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , мкг (n = 4; P = 0,95)

Введено $Fe^{3+}$ в присутствии $Fe^{2+}$ при соотношении 1:1*	Найдено $Fe^{3+}$	$S_r$	Введено $Fe^{2+}$ в присутствии $Fe^{3+}$ при соотношении 1:1	Найдено $Fe^{2+}$	$S_r$
1,5	2,0	3,0	4,5	6,0	1,48±0,07
2,0±0,1	3,0±0,2	4,4±0,2	6,2±0,2	0,05	0,06
0,06	0,05	0,04	1,5	2,0	3,0
4,5	6,0	1,6±0,1	2,05±0,08	3,1±0,01	4,6±0,01
6,1±0,2	0,06	0,04	0,05	0,03	0,03

\*) Измерения, проведенные при соотношении  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  1/4 и 4/1, дали аналогичные метрологические показатели.

величинах pH = 1,2; 2,8; 4,0; 5,0; 7,8 и 11,1. Приведенные ниже результаты  $m_{кул}$  - количество  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+} + Fe^{3+}$  в среде определены кулонометрической методикой, общее количество продуктов коррозии  $m$  – весовым методом.

Таблица 2

Зависимость  $m_{кул} / m$  от времени, %

Время от начала испытаний	pH раствора 3% NaCl					
	1.2	2.8	4.0	5.5	7.8	11.1
168	67	40	38	55	41	35
336	59	44	49	55	49	41
504	55	51	47	51	57	50
672	53	59	58	57	64	56
840	55	64	68	59	66	61

Как видно из табл. 2, доля продуктов коррозии, перешедших в раствор NaCl, в основном превышает 50% в диапазоне значений pH = 1,2÷11,1 (хлоридные комплексы железа  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , коллоиды  $Fe^{3+}$  и др.). С увеличением времени испытаний эта доля растет, что вызвано развивающимся процессом в слое окислов. (Вместе с тем, в таких средах слой нерастворенных продуктов коррозии на поверхности металла выполняет функцию «антикоррозионного покрытия», а кулонометрическая методика может служить средством оценки его «защитной эффективности»).

Из полученных результатов видно, что данные кулонометрической оценки количеств  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  объективно отражают коррозионный процесс. Последнее обстоятельство позволяет использовать еще одно преимущество кулонометрического подхода – высокую чувствительность измерений, что важно при изучении кинетики процесса.

В таблице 3 в качестве примера приведены сравнительные результаты весового и кулонометрического определения потери массы  $\Delta m$  на примере Ст20 в 3% NaCl при pH = 5,5 в точках 168 и 672 ч.

Данные табл. 3 показывают, что воспроизводимость кулонометрического определения  $\Delta m$  в 5÷7 раз выше, чем весового и находится на одном уровне с воспроизводимостью результатов анализа стандартных растворов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (табл. 1). Это позволяет на порядок повысить чувствительность оценки потери массы при небольшом числе измерений (повышение чувствительности при весовом подходе требует увеличения количества образцов-свидетелей примерно на порядок в каждой временной точке).

На рис. 1а - с приведена кинетика коррозии  $\Delta m(t)$  стали Ст20 в 3% NaCl при величине pH, равной 1.2; 5.5; 11.1, полученная кулонометрическим определением  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ( $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ ) и, параллельно, весовым. Последние результаты свидетельствуют об очевидных преимуществах кулонометрического подхода, отмеченных выше.

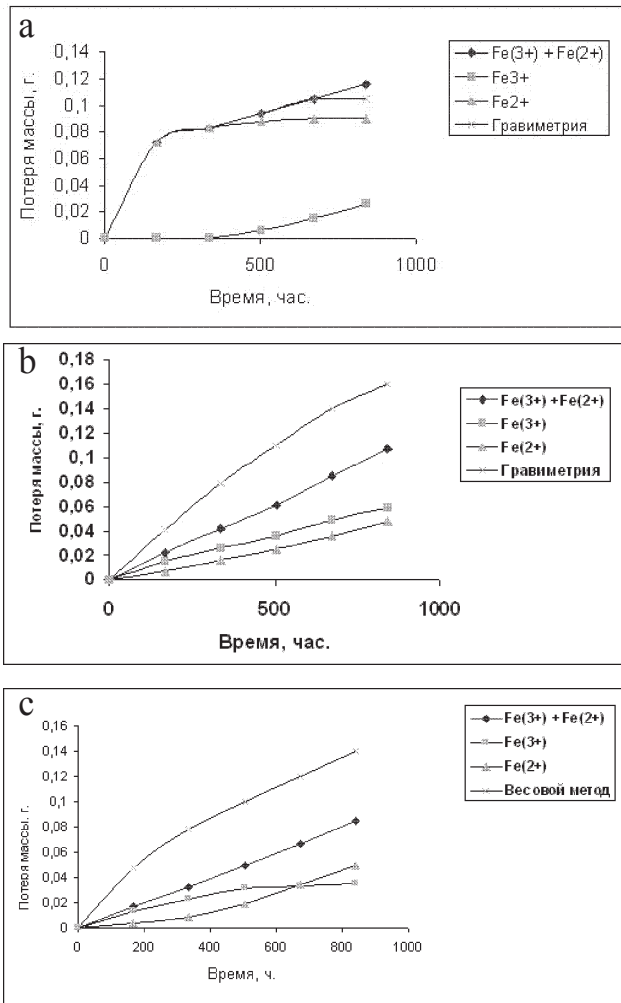
Из рисунков видно, что по данным кулонометрических измерений ( $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ ), скорость выхода продуктов коррозии в агрессивную среду становится постоянной, начиная с 168 ч. после начала испытаний при всех значениях pH. Это позволяет с высокой надёжностью прогнозировать развитие коррозионного процесса.

Данные весовой оценки  $m(t)$  не позволяют сделать столь однозначного заключения. Причина этого – в технологии измерений. Во-первых, при механическом удалении продуктов коррозии невозможно объективно оценить окончание коррозионного процесса, во-вторых, при прецизионном травлении кислыми ингибированными растворами неизбежна ошибка, связанная с подтравливанием образцов-свидетелей.

Таблица 3

Сравнительная оценка  $\Delta m$

Метод измерения	Ион	168 ч		672 ч	
		$\Delta m, г$	$S_r$	$\Delta m, г$	$S_r$
Весовой	-	0.040±0.002	0.05	0.15 ±0.02	0.14
Кулонометрия	$Fe^{3+}$	0.0127±0.0001	0.008	0.050±0.002	0.04
	$Fe^{2+}$	0.0092±0.0003	0.03	0.0378±0.0008	0.02
	$Fe^{3+} + Fe^{2+}$	0.0219±0.0002	0.009	0.088±0.002	0.02



**Рис. 1.** Кинетика коррозии стали Ст20 в 3% NaCl, полученная кулонометрическим и весовым методами: а) pH=1,2; б) pH=5,5; в) pH=11,1.

Особенно важно, что кулонометрический подход позволяет получить информацию о валентности продуктов коррозии и кинетике их появления в агрессивном электролите. Так, из рисунков следует, что при  $pH=1.2$  на поверхности металла образуются в основном нерастворимые оксиды  $Fe^{2+}$ , а при  $pH = 11,1$  -  $Fe^{3+}$ . При  $pH = 5,5$  упомянутые соединения – смешанные, поскольку темп выхода в электролит у  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  примерно одинаков.

#### КУЛОНОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОРРОЗИИ СВАРНЫХ ЗОН НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Возможность количественной регистрации в одном эксперименте отдельно ионов железа позволила определять их соотношения в электролите, что, в свою очередь, открыло возможность идентифицировать характер протекания коррозионного процесса в зависимости от вида, состояния

и структуры металла в различных средах. Например, в сварных зонах [9].

Примером такой идентификации служит оценка влияния технологии сварки стали 12X18H10T на эксплуатационную надёжность фильтрующих элементов водоподготовительных фильтров при воздействии агрессивных сред в цикле регенерации Н-катионита. (После выработки катионита фильтр промывают дистиллятом, а затем регенерируют катионит 1,5-5% раствором  $H_2SO_4$ , подвергая воздействию трёх водных сред: дистиллята, серной кислоты и воды с величиной  $pH \sim 2$ , создаваемой остатками серной кислоты).

Сложность геометрии тестируемой поверхности и, следовательно, практическая невозможность удаления продуктов коррозии механическим путём обусловили применение в исследованиях методики на основе ППК. Образцами для испытаний служили фрагменты щелевых колпачков из стали 12X18H10T, изготовленные с использованием трёх режимов сварки, а также контрольный – без сварного шва (образцы 1÷4).

На поверхностях образцов с помощью химически стойкого изоляционного материала выделяли участки сварных зон, которые подвергали последовательному воздействию 4-х технологических сред в рамках одного штатного цикла регенерации Н-катионита при скорости перемешивания  $v_{п} \approx 5$  м/ч, временах воздействия и температурах, как следует ниже:

1. модельная водная среда (межрегенерационная среда) при величине  $pH=2$ , установленной добавлением  $H_2SO_4$ , время  $t = 22$  ч при  $T = T_{ком.}$ ;
2. дистиллят, время  $t = 0,3$  ч (отмывка Н-катионита перед регенерацией);
3. 4% раствор  $H_2SO_4$  при  $T = 40^{\circ}C$  (регенерация Н-катионита);
4. дистиллят, время  $t = 0,3$  ч (отмывка Н-катионита после регенерации).

В данном случае результатом кулонометрических измерений являются потери массы образца в результате коррозии:  $m_{Fe^{2+}}$  и  $m_{Fe^{3+}}$ , на основании которых определяют скорость

$$V_{Fe^{2+, 3+}} = m_{Fe^{2+, 3+}} / t \quad (3)$$

(Сравнивали суммарные потери массы каждого из 4-х образцов за  $n$  опытов). Результаты тестирования образцов приведены ниже.

Образцы:

1. Сталь 12X18H10T – контрольный без сварного шва.

2. Без сварочной проволоки с поддувом аргона.
3. Без сварочной проволоки и без аргона.
4. Со сварочной проволокой 06X19H9E без аргона.

Потери массы образцов:

1. 3,54 г/м<sup>2</sup>.
2. 3,42 г/м<sup>2</sup>.
3. 16,11 г/м<sup>2</sup>.
4. 5,28 г/м<sup>2</sup>.

Как видно, предпочтительнее выглядят результаты, полученные на образце 2.

Таким образом, регистрация продуктов коррозии железа  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  с помощью кулонометрической методики позволяет:

- провести коррозионные измерения на реальной детали сложной геометрии из стали 12X18H10T;
- количественно оценить скорости коррозии сварных зон  $V_{Fe^{2+}}$  и  $V_{Fe^{3+}}$ , полученные при различных режимах сварки;
- установить, что режим сварки без сварочной проволоки с аргоном, обеспечивает наилучшую коррозионную стойкость сварной зоны в использованных агрессивных средах.

#### ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ КОРРОЗИИ СТАЛИ ОТ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТАЛЛА

Для оценки влияния структурно-фазового состава на коррозионную стойкость стали методом ППК были имитированы термические циклы сварки околошовного участка зоны термического влияния сварных соединений (ОШУ ЗТВ). Для примера рассмотрены образцы стали 17ГС в 2-х исходных состояниях:

- после контролируемой прокатки;
- после нормализации.\*

Образцы выдерживали в растворе 3% NaCl с pH = 4 в течение 0,5 - 4 ч при комнатной температуре. Для каждой временной точки брали индивидуальный образец.

В качестве удалителя продуктов коррозии с поверхности металла применяли специально разработанный буферный раствор аммиачной соли сульфосалициловой кислоты с pH=3,8. По окончании экспозиции образцы удаляли из среды, а полученную пробу раствора консервировали 0.05M HCl. Далее, образцы металла помещали в удалитель и после 1 часа выдержки удаляли, а полученный раствор удалителя консервировали для кулонометрического анализа.

\* Образцы стали предоставлены кафедрой сварки ГУНГ им. И.М.Губкина.

Таким образом, общее количество продуктов коррозии распределялось так:

1. Ионы  $Fe^{2+}$ , перешедшие в раствор NaCl;
2. Ионы  $Fe^{3+}$ , перешедшие в раствор NaCl;
3. Ионы  $Fe^{2+}$ , перешедшие с поверхности металла в удалитель;
4. Ионы  $Fe^{3+}$ , перешедшие с поверхности металла в удалитель.

(Независимо оцененная коррозионная агрессивность удалителя, одинаковая для обеих сталей, составила по ионам:  $Fe^{2+}$  -  $1,1 \pm 0,2$  г/м<sup>2</sup> и  $Fe^{3+}$  -  $0,54 \pm 0,08$  г/м<sup>2</sup>).

Испытуемая сталь 17ГС характеризуется феррито-перлитной структурой. При контролируемой прокатке перлит имеет строчечное распределение и пластинчатое строение (его содержание в структуре 40-45%). Феррит - дисперсный, в микроструктуре перемешаны зёрна разных размеров, что связано с формированием структуры в процессе прокатки (зародыши феррита возникают как на границах, так и внутри исходного аустенита). Структура находится в напряжённом состоянии.

В результате нормализации полосчатость структуры нарушается. Содержание перлита – 50% при пластинчатой форме выделения. Зёрна феррита и перлита соразмерны и диспергированы по всему объёму.

На рис. 2. приведены данные по скоростям коррозии для двух состояний стали, полученные методом ППК. Результат: нормализованная сталь в принципе более стойкая в коррозионном отношении. Вероятная причина – более высокая степень структурной гомогенности объёма.

Применение кулонометрического подхода позволяет получить также зависимость коррозионной стойкости околошовных участков зон термического влияния (ОШУ ЗТВ). Данные участки – более сложны со структурной точки зрения и представля-

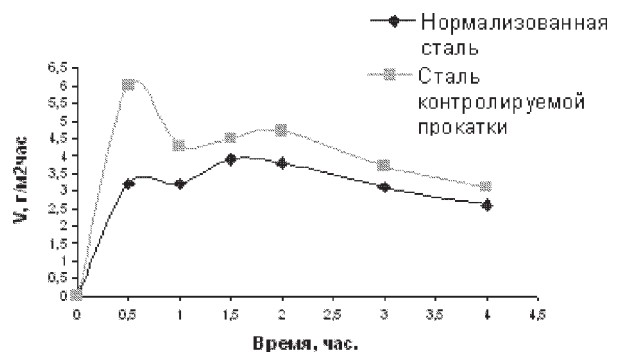
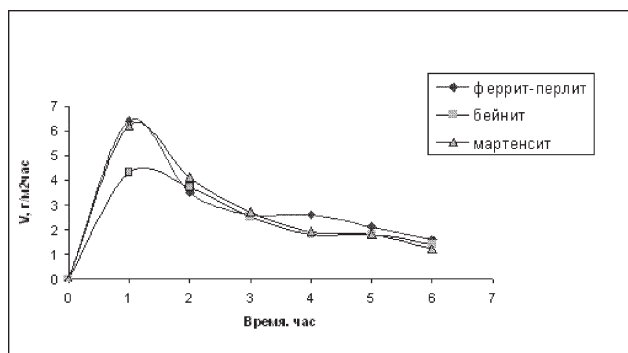


Рис. 2. Кинетика скорости коррозии для двух состояний стали 17ГС.





**Рис. 3.** Скорость коррозии ОШУ ЗТВ с различным структурно-фазовым составом.

ют для металловедов-сварщиков особый интерес.

В качестве примера рассмотрены три структуры ОШУ ЗТВ упомянутой стали 17ГС после контролируемой прокатки:

- а) феррит-перлит ( $W_{8.5}$  3 °C/с, 40% феррит и 60% перлит);
- б) бейнит = феррито- карбидная смесь ( $W_{8.5}$  8 °C/с, 3,5% феррит и 95% бейнит);
- в) мартенсит ( $W_{8.5}$  50 °C/с, 40% бейнит и 60% мартенсит).

Все приведенные модификации структуры подвергали воздействию коррозионно-агрессивной среды с pH=4.

Зависимость скорости коррозии ОШУ ЗТВ с различным структурно-фазовым составом от времени экспозиции в среде показаны на рис. 3.

Как видно, влияние структурно-фазового состава сказывается в начальный момент времени – 1,5 ч. В дальнейшем заметна более высокая коррозионная стойкость бейнитной структуры.

### ОЦЕНКА КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА «ПОДСЛОЙНОЙ» КОРРОЗИИ

В заключение рассмотрим ещё один характерный пример применения кулонометрического подхода оценку защитной эффективности покрытий. Здесь [10] был предложен подход к оценке защитных свойств покрытий, согласно которому в качестве основного параметра, характеризующего коррозионный процесс, использовали количество продуктов коррозии, выходящих через защитное покрытие в раствор, а в качестве метода измерения этого количества – прямую потенциостатическую кулонометрию.

Если предположить, что прекращения защитного действия покрытия обусловлено установлением контакта электролит-металл и, соответственно, возникновением «ответного» транспорта продуктов коррозии из подложки в объём электролита, то

в качестве параметра оценки состояния покрытия можно использовать следующее выражение для скорости накопления продуктов коррозии в объёме испытательной ячейки:

$$V = dM/dt = K_e \cdot dQ/dt(4)$$

При изменении состояния покрытия под действием агрессивной среды величина  $V$  будет меняться, возрастая или уменьшаясь вместе с потоком ионов металла, или оставаясь неизменной при замедлении процесса коррозии. Критерием разрушения покрытия будет соотношение  $V \approx V_M$ , где  $V_M$  - средняя скорость коррозии непокрытого металла в испытательной среде.

Методом ППК проведено тестирование покрытий на основе полиэфирных связующих, модифицированных поверхностно-активными фторполимерными добавками (ИХФ РАН, концерн DCM, Голландия) [11], по результатам которого рассчитаны сроки службы покрытий в растворе 0,5M NaCl + 0,01M HCl. Кроме того, время выхода в фоновый электролит первой группы ионов и характер кинетической зависимости скорости накопления продуктов коррозии от времени  $\delta M/\delta t = f(t)$ , полученные за периоды времени, кратные 168 ч, позволяют сделать некоторые выводы о вкладах барьера и адгезии в защитные свойства покрытий.

Образцы из углеродистой стали с покрытиями (геометрическая площадь контакта с электролитом ~ 28 см²) погружали в раствор 0,5M NaCl + 0,01M HCl (испытательный стандарт DSM) и выдерживали при температуре 20°±5°C. Скорость коррозии стальной основы без покрытия в том же растворе составила 85,4 мкг/см² за 168 ч. Через каждые 168 ч от каждого образца отбирали пробы электролита для кулонометрической регистрации количества ионов  $Fe^{2+,3+}$ , перешедших в раствор из-под покрытия. Аликвоту испытуемого электролита помещали в трёхэлектродную кулонометрическую ячейку. В качестве фонового электролита использовали 0,1M HCl. Выбор фона связан, в частности, с материалом индикаторного электрода, способного обеспечить оптимальное соотношение его рабочей поверхности  $S_p$  к объёму электролита в измерительной ячейке  $V_{я}$ . В качестве индикаторного электрода использовали стеклоуглеродную ячейку при соотношении  $S_p/V_{я} \approx 10^2 м^{-1}$ , что гарантировало правильность и воспроизводимость кулонометрических измерений.

На рис. 4. приведена кинетика скорости накопления продуктов «подплёночной» коррозии для образцов № 1-5, отличавшихся различной концентрацией и типом поверхностно-активного фторполимера.



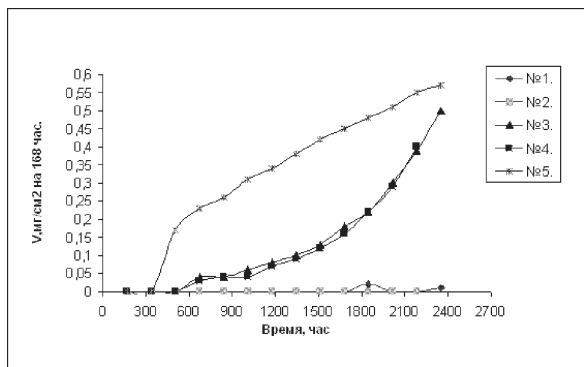


Рис. 4. Кинетика скорости накопления продуктов «подплёночной» коррозии.

Из рис. 4. видно, что образцы № 1- № 2 (стандартный полиэфир  $\sigma = 175 \mu\text{м}$  и полиэфир, модифицированный фторполимером  $\sigma = 115 \mu\text{м}$ ) показывают отличные барьерные и адгезионные свойства:  $\delta M/\delta t \sim 0$  - отсутствие кинетики за всё время испытаний.

Образцы № 3-4 (полиэфиры, модифицированные фторполимером  $\sigma = 160 \mu\text{м}$  и  $\sigma = 250 \mu\text{м}$ ) демонстрируют отсутствие защитного эффекта. Начиная с 670 ч экспозиции, перестаёт работать механический барьер при одновременном нарушении адгезии: резкий (экспоненциальный) рост кривой  $\delta M/\delta t$  от времени.

Образец № 5 (модифицированный полиэфир  $\sigma = 200 \mu\text{м}$ ) защищает металл в основном благодаря адгезии. После 500 ч. видно нарушение механического барьера при сохранении адгезионной способности: плавное накопление продуктов коррозии с тенденцией к замедлению.

В результате, наиболее перспективным оказался образец № 2, показавший лучшую стойкость

при наименьшей толщине покрытия. Полученные результаты дали возможность провести оценку срока службы испытанных покрытий (таблица 4).

**ВЫВОДЫ**

1. Показаны возможности метода ППК на стеклоуглеродном электрода-ячейки (СУ-2000) для исследования коррозионных процессов в электролитах.
2. Разработана методология прецизионной количественной оценки коррозии углеродистой стали.
3. Разработана методика регистрации кинетики коррозии околошовных участков зон термического влияния (зон сварного шва) из нержавеющей и углеродистых сталей.
4. Показана возможность метода ППК для оценки защитных свойств антикоррозионных покрытий.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Залкинд Ц.И., Колотыркин Я.М. Непрерывный контроль работающего оборудования. Итоги науки и техники, серия «Коррозия и защита от коррозии». // 1981. Т. 8.
2. Новицкий В.С., Писчик Л.М.. Коррозионный контроль технологического оборудования. // Киев: «Наукова Думка», 2001.
3. Кузмак А.Е., Агасян П.К., Кожеуров А.В. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 2. С. 179-190.
4. Karyakina M.I. and Kouzmaк A.E. Progress in organic coatings. // 1990. P. 325- 388.
5. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический анализ. // Москва: «Химия». 1984.
6. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. // М.: Мир, 1985.
7. Кожеуров А.В. Кузмак А.Е., Агасян П.К. и Захаров Ю.Н. Углеродные рабочие электроды для прямой потенциостатической кулонометрии. // ЖАХ. 1989. Т. 19. Вып.3.
8. Кузмак А.Е., Кожеуров А.В. Кулонометрическая оценка скорости коррозии углеродистой стали. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 3. С. 315-320.
9. Кузмак А.Е., Кожеуров А.В., Марин А.В. Кулонометрическая оценка влияния технологии сварки на коррозию сварных зон изделий из стали 12Х18Н10Т. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 1.
10. Кузмак А.Е., Тимонин В.А., Кожеуров А.В., Петрова И.Ю., Фиговский А.Л. Защита металлов. // 1989. Т. 25. № 3.
11. Кузмак А.Е., Кожеуров А.В. и Ляпунов А.Я./ Защита металлов. 2000. Т. 32. № 2.

Таблица 4

Срок службы испытанных покрытий

Номер образца	Время выхода 1-й группы Fe-ионов	Расчетный срок службы ПК*	Толщина ПК, мкм
1	1848	~ 45000	175
2	2200	~ 45000	115
3	504	5600±300	160
4	504	5100±300	250
5	336	~ 45000	200

\* Расчет проведен с помощью метода наименьших квадратов.

УДК 546.47'863'865:546.5

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Zn-Sb-O

© 2006 П.М. Милян<sup>1</sup>, Е.Е. Семрад<sup>2</sup>, А.В. Кун<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НИИ физики и химии твердого тела Ужгородского национального университета,

<sup>2</sup>Закарпатский венгерский институт им. Ференца Ракоци II,

<sup>3</sup>Ужгородский национальный университет

Поступила в редакцию 10.10.06

В настоящей работе проведен термодинамический анализ процесса взаимодействия оксидов ZnO и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прослеживаются значения энергий Гиббса (DG) с целью установления влияния температуры и парциального давления кислорода на механизм протекания данной реакции в присутствии кислорода.

Исследованием физико-химического взаимодействия компонентов системы Zn-Sb-O занимается множество научных сообществ [1-5]. Экспериментальные результаты отдельных исследований довольно противоречивы.

В работе [1] сообщается о том, что нагреванием оксида цинка и оксида сурьмы (III) в вакуированных и запаянных стеклянных ампулах при 450-500°C удалось получить соединение ZnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, которое разлагается при температуре приблизительно 600°C. Это соединение кристаллизуется в типе структуры Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, относится к тетрагональной сингонии, пр.гр. P4/mbc, параметры элементарной ячейки: a = 0,8491; c = 0,5920 нм; c/a = 0,697; Z = 4, ρ<sub>расч.</sub> = 5,77 г/см<sup>3</sup>; ρ<sub>эксп.</sub> = 5,64 г/см<sup>3</sup>.

Авторы работы [2] получили соединение ZnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> синтезом из ZnO и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем последнее вещество брали в некотором избытке. Синтез проводили в герметично запаянных вакуированных кварцевых ампулах при 750°C в течение 24 часов, после чего медленно понижали температуру до 600°C и при этой температуре проводили двухдневный отжиг реагирующей смеси. Полученный продукт – ZnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр.гр. P4<sub>2</sub>/mbc, параметры элементарной ячейки: a = 0,8527(2); c = 0,5942(2) нм; c/a = 0,697; Z = 4, c = 5,73 г/см<sup>3</sup>.

Соединение ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в 1938 году было выявлено в частной системе ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3]. Авторы определили, что это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр.гр. P4̄n2, параметры решетки: a = 0,6585; c = 0,5156 нм; c/a = 0,783; Z = 2.

Сообщение [4] детально описывает получение и определение структуры ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Авторы это вещество синтезировали нагреванием смеси ZnO и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воздухе при температуре 900°C в течение

40 часов. Структурные исследования показали, что это соединение изоморфно с известными минералами: тапиолитом (FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) и мосситом [Fe(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]. Соединение кристаллизуется в тетрагональной системе, пр.гр. P4/mnm, параметры элементарной ячейки: a = 0,466; c = 0,924 нм, c/a = 1,983; Z = 2; ρ<sub>расч.</sub> = 6,75 г/см<sup>3</sup>; ρ<sub>эксп.</sub> = 6,5 г/см<sup>3</sup>. Более глубокое структурное исследование дало возможность построить модель структуры ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, которая относится к типу структуры трирутила.

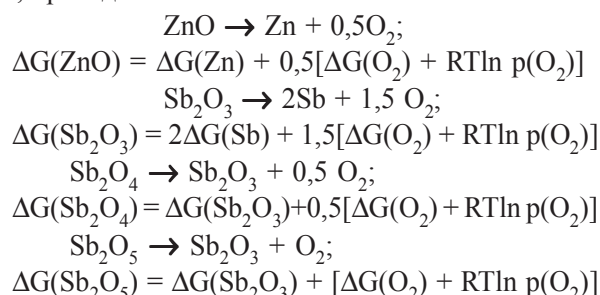
В работе [5] исследователи изучали взаимодействие ZnO и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе нагревания их смеси на воздухе в области температур 500-1200°C. С помощью проведенного рентгеновского анализа установили, что в области концентраций 10-40 мол.% ZnO образуется ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, при 50 мол.%-ах ZnO – исключительно ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, в области 60-80 мол.% ZnO – два разных по составу антимоноата и ZnO, наконец при 90 мол.%-ах ZnO – смесь соединения Zn<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и ZnO.

Дифференциальный термический и рентгеновский анализы свидетельствуют о стабильности соединения Zn<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> вплоть до температуры 1200°C.

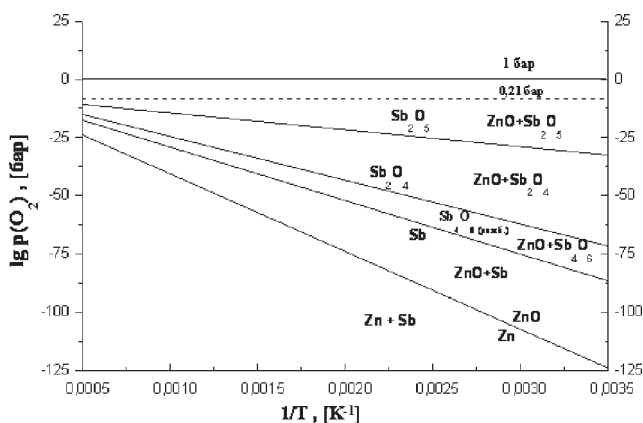
Как явствует из результатов литературных данных разных исследователей кислород воздуха в большой степени влияет на химический состав получаемых продуктов реакций взаимодействия оксидов ZnO и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исходя из этого факта, нам представилось целесообразным провести термодинамический анализ вышеуказанного процесса с прослеживанием значений энергии Гиббса (ΔG) с целью установления: как влияют температура и парциальное давление кислорода на механизм протекания взаимодействия ZnO и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии кислорода, равно как и на химический состав образовавшихся продуктов.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Zn-Sb-O

Для проведения термодинамического анализа выразили температурную зависимость энергии Гиббса для всех участвующих в реакциях оксидов, приведенных ниже:



Полученные результаты для всех исходных веществ реакций демонстрируем функциями  $\lg p(\text{O}_2) = f(1/T)$  и приводим в табл. и на рис. 1.



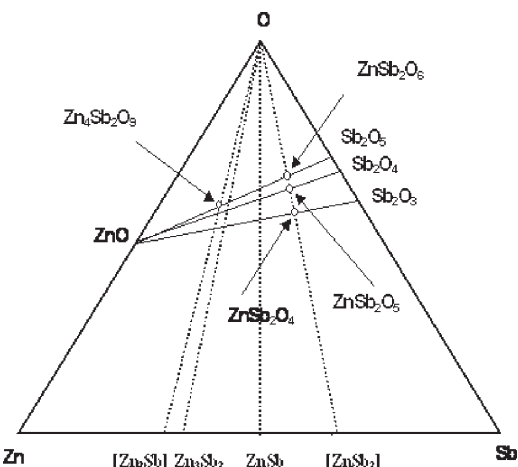
**Рис. 1.** Функции  $\lg p(\text{O}_2)=f(1/T)$  для потенциальных исходных веществ рассматриваемых реакций.

### Таблица

Функции  $\lg p(\text{O}_2) = f(1/T)$  для исходных веществ

ZnO	-33340,83/T
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	-21820/T
Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-17844,338/T
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-7202,2/T

Последний рисунок иллюстрирует, как изменяются фазовые равновесия системы Zn-Sb-O от температурной зависимости парциального давления кислорода в области температур 300-2000 К. Наименьшее нами исследованное парциальное давление кислорода соответствует равновесию ZnO и Sb, за ним следует ZnO + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>), затем ZnO + Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В этих областях фазовых равновесий разная вероятность образования сложных соединений ZnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и Zn<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. образова-



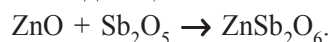
**Рис. 2.** Концентрационный треугольник системы Zn – Sb – O.

ние упомянутых соединений иллюстрирует концентрационный треугольник системы Zn-Sb-O (рис. 2).

Нами экспериментально исследована частная система ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тройной системы Zn-Sb-O. Эксперименты заключались в нагревании смеси ZnO и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воздухе. В результате наших исследований удалось подтвердить образование известного в литературе соединения ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Этот результат можем объяснить тем, что в условиях синтеза (нагревание при 750<sup>0</sup>С в течение 6 часов) исходный оксид Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, реагируя с кислородом воздуха, переходит в оксид сурьмы (V):



Затем образовавшийся оксид сурьмы (V) реагирует с оксидом цинка:



Образовавшийся продукт реакции – ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> представляет собой белый порошок, при нагревании которого до 1000<sup>0</sup>С никакие термические эффекты не возникают, о чем свидетельствует проведенный ДТА.

На рис. 3 представлены штрихдиаграммы сплавов состава  $x\text{ZnO} \cdot (1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3$ , синтезируемых на воздухе.

Проведенный рентгеновский анализ доказал, что в результате синтеза на воздухе образуется соединение ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, кристаллизующееся в тетрагональной сингонии, пр.гр. P4<sub>2</sub>/mnm, с параметрами элементарной ячейки:  $a = 0,4669(1)$ ;  $c = 0,9310(3)$  нм;  $c/a = 1,994$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{выч.}} = 6,665$ ;  $\rho_{\text{эксп.}} = 6,52$  г/см<sup>3</sup>. Полученное соединение не подвергается гидролизу в воде, практически не растворяется в уксусной кислоте, разбавленной азотной кислоте, этиловом спирте, бензоле, толуоле, тетрахлориде углерода.

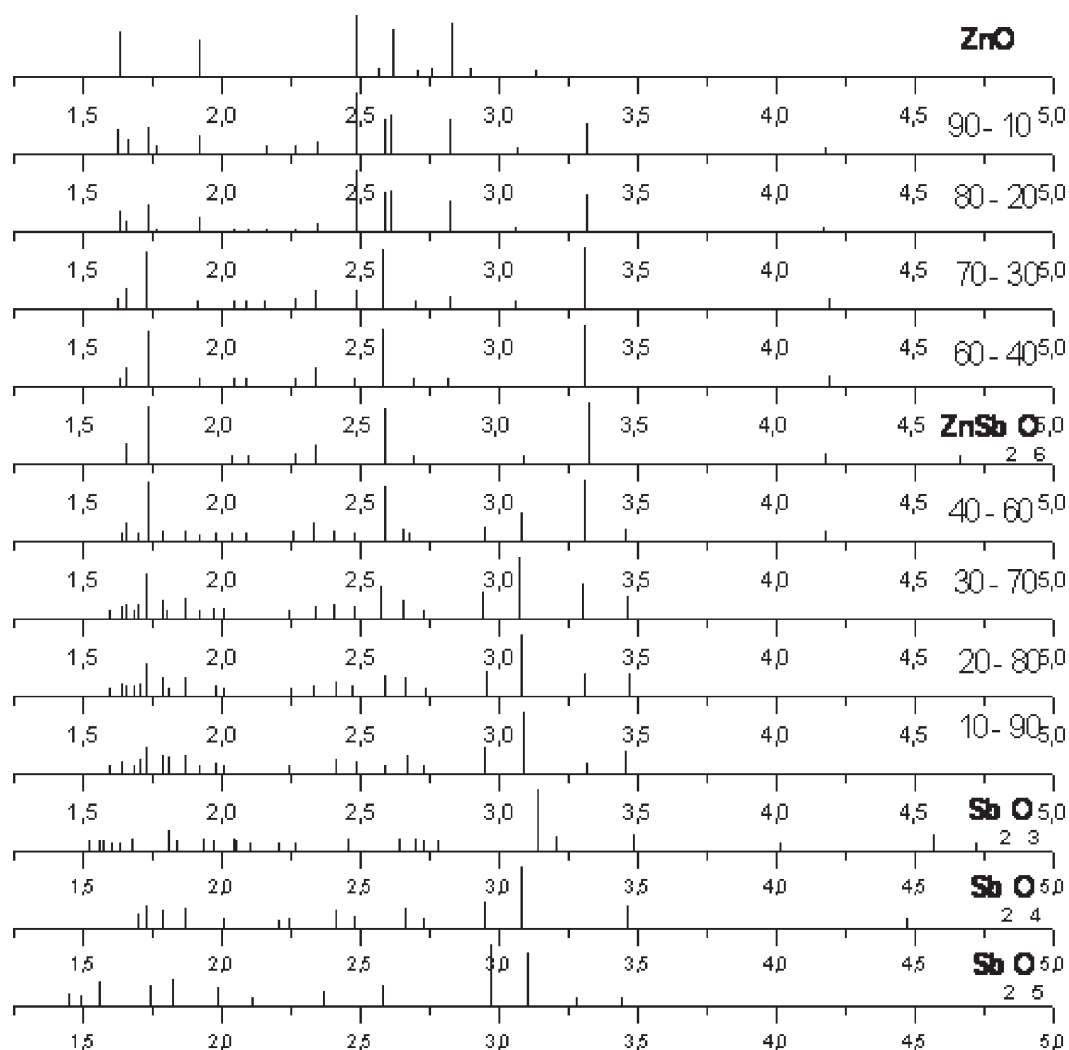


Рис. 3. Шрихдиаграммы сплавов системы  $ZnO - Sb_2O_3 - O_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stöhl S.* // Ark.kemi miner.geol. 1943. Bd.17B. № 5. S. 1-7.
2. *Puebla E.G., Rios E.G., Monge A., Rasines I.* // Acta Cryst. 1982. V. 38B. № 7. P. 2020-2022.
3. *Clark G.L., Reynolds D.A.* // Z.Krist. 1938. Bd. 98. S. 185-190.
4. *Byström A., Нүк В., Mason B.* // Ark.kemi miner.geol. 1941. Bd. 15B. № 4. S. 1-8.
5. *Гедакян Дж.А., Унанян Л.Г.* // Матер. 4-го Респ. совещ. по неорг. химии.- Ереван, 1976. С. 153.

УДК 532.6

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2006 Н.Г. Пивен, Л.П. Щербак, П.И. Фейчук, С.М. Калитчук<sup>1</sup>,  
С.Г. Крылюк<sup>1</sup>, Д.В. Корбутяк<sup>1</sup>

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федыковича,

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарлва НАН Украины

Поступила в редакцию 10.10.06

Исследованы оптические свойства водных растворов стабилизированных цистеином наночастиц CdS, синтезированных в интервале температур 25 -100 °С. Присутствие двух пиков в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) соответствует двум различным структурным модификациям CdS: гексагональной вюрцитной и кубической структуре цинковой обманки. Вклад каждой из структур определяется термическими условиями синтеза. Введение ионов Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> приводит к формированию структур ядро-оболочка CdS/ZnS, CdS/PbS.

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшнем этапе развития науки изучение наноструктурных объектов представляет большой интерес, что связано с проявлением их уникальных физических и химических свойств. Активно исследуются возможности контролировать не только размеры, но и форму синтезируемых наночастиц. В частности, разработаны методики формирования нанонитей из газовой фазы на подложке (VLS growth), спонтанной самоорганизации наноансамблей в нити и контролируемый рост на подложке нанопроволок, которые широко используются для различных материалов, включая II-IV, III-V и IV группы полупроводников [1-4]. Нанонити полупроводников и металлов получают в координирующих растворителях манипуляцией стабилизирующих функциональных групп или специфическим взаимодействием растворитель - стабилизатор на поверхности наночастиц, варьированием концентрацией реагентов и температурой синтеза [4-7]. Вместе с тем, существующие теории не дают исчерпывающего объяснения закономерностям роста нанокристаллов, межфазных переходов, влияние дисперсионной среды на характерные для нанообъектов квантово-размерные эффекты, что ограничивает область их применения.

Разработки новых методик химического синтеза представляют недорогой и качественный метод получения монодисперсных растворов наночастиц как для последующего использования, так и для фундаментального теоретического изучения. Контролируя размер и форму наночастиц в процессе

синтеза, возможно получать наноструктуры с заданными свойствами, что расширяет области их технологического применения. Для микрокристаллических образцов сульфида кадмия край полосы поглощения приходится на 515 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны  $E_g = 2,4$  эВ. Возникновение квантово-размерных эффектов наблюдается при размерах частиц меньше 5-6 нм, соизмеримых с боровским радиусом экситона, и сопровождается смещением края полосы поглощения в коротковолновую область [8]. В работе [9] предложена методика синтеза наночастиц CdS с заданной кристаллической структурой путем изменения концентрации реагирующих веществ. Так, при избытке сульфид-иона формируются нанокристаллы гексагональной структуры, при избытке ионов кадмия образуются нанокристаллы сферической формы с кубической структурой цинковой обманки. На процессы формирования нанокристаллов CdS кубической или гексагональной структуры влияют и природа анионов соли кадмия, и источник сульфид-иона [10], а также концентрация стабилизатора [11]. Синтез CdS в этилендиаминах с последующей термообработкой приводит к формированию нанонитей CdS гексагональной структуры [12]. Термообработка синтезированных химическим путем и осажденных из метанола нанокристаллов CdS кубической структуры цинковой обманки при температурах от 295 - 773 К приводит к постепенному переходу его в гексагональную структуру [13]. При повышении температуры синтеза нанокристаллов CdS



в водных растворах происходит преимущественное формирование кубической структуры [14].

Исходя из анализа литературы, можно сделать вывод, что решающим фактором оказывается скорость реакции образования CdS. При медленном протекании реакции формируются нанокристаллы кубической структуры цинковой обманки, если же реакция происходит быстро, то образуются наночастицы гексагональной вюрцитной структуры, и можно подобрать условия, при которых будут формироваться нанокристаллы двух кристаллических структур, совмещенных в одной частице (“кентавров”) или сосуществующих отдельно в растворе. Однако сведения о влиянии примесей на состав и свойства nano- CdS весьма ограничены.

Целью данной работы является исследование влияния температуры синтеза и наличия примесей цинка, свинца на оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, синтезированных в водном растворе в присутствии стабилизатора цистеина.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез сульфида кадмия проведен с использованием исходных реагентов 0,025M CdI<sub>2</sub> “х.ч.” 0,025M L – цистеин (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S) “х.ч.”; 0,025 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (99% чистоты Aldrich). Растворы готовились на деионизированной воде с удельным сопротивлением 18 MΩ. Мольное соотношение реагентов составляло [L-цистеин]: [Cd<sup>2+</sup>] = 2:1 и [Cd<sup>2+</sup>]: [S<sup>2-</sup>] = 2:1; pH исходного раствора довели до 10.5 добавлением NaOH. Температура синтеза варьировалась от 25<sup>o</sup>C до 100<sup>o</sup>C. Сульфид-ион вводили в реакционную смесь по каплям, на завершающем этапе в систему вводили ионы Zn<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> в соотношении [Cd<sup>2+</sup>]: [Zn<sup>2+</sup>], [Pb<sup>2+</sup>] = 10:2. Исследование оптических свойств растворов синтезированных нанокристаллов проводилось с помощью установки, собранной на базе спектрометра МДР-23, оснащенного охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-100. Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось He-Cd лазером с длиной волны 325 нм. Спектры поглощения и ФЛ регистрировались при комнатной температуре.

По касательной к краю полосы поглощения определили значение ширины запрещенной зоны нанокристаллов (E<sub>g</sub>) [15]. Средний радиус частиц R оценен из спектров поглощения в приближении теории эффективных масс по формуле [16]:

$$R = h(8\mu\Delta E_g)^{-1/2}, \quad (1)$$

где h- постоянная Планка;  $\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}$ ,  $m_e^* = 0.21m_e$ ,  $m_h^* = 0.80m_e$  - эффективные массы

электронов и дырок в CdS [8]; m<sub>e</sub><sup>\*</sup>- масса покоя электрона; E<sub>g</sub>- разность величин E<sub>g</sub> наночастиц и массивного кристалла CdS (2.4 эВ).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в данной реакционной системе скорость реакции образования nano-CdS при 25<sup>o</sup>C ничтожно мала, а при 100<sup>o</sup>C растворы наночастиц полидисперсны. На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов наночастиц, синтезированных при 40 (кривая А) и 50<sup>o</sup>C (кривая В). Край полосы поглощения растворов, синтезированных при 60<sup>o</sup>C, претерпевает гипсохромный сдвиг, и пик поглощения заметно уширяется (кривая С), что указывает на полидисперсность наночастиц. Поэтому в дальнейшем для исследований использовали системы, полученные при 40<sup>o</sup>C и 50<sup>o</sup>C. Согласно оценке по данным оптических спектров при 40<sup>o</sup>C средний радиус частиц составляет 2.0 нм, при 50<sup>o</sup>C – 2,1 нм, при 60<sup>o</sup>C - 2.4 нм.

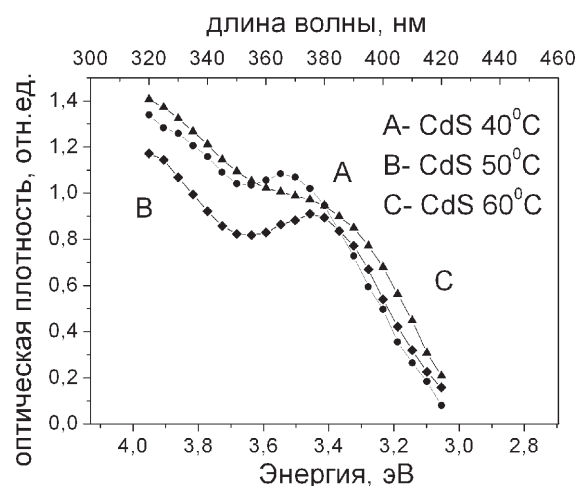


Рис. 1. Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц CdS, синтезированных при А-40, В-50, С-60<sup>o</sup>C.

Более тонкие эффекты, отражающие различия состояния растворов, синтезированных при разных температурах, обнаружены при измерении спектров фотолюминесценции, содержащих две линии (рис. 2). Наличие в спектре поглощения растворов наночастиц, синтезированных при 40<sup>o</sup>C, хорошо разрешенного экситонного пика при 368 нм служит указанием на достаточно узкое распределение по размерам частиц. При повышении температуры синтеза относительная интенсивность длинноволнового пика увеличивается и пик поглощения смещается в длинноволновую область (например, при температуре 50<sup>o</sup>C до 376 нм), указывая на образование больших по размерам частиц, что со-

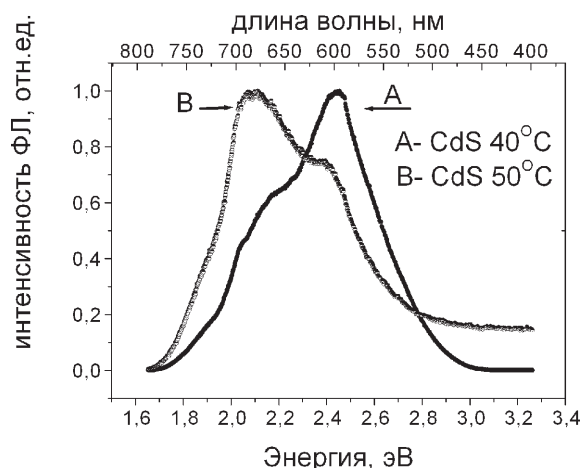


Рис. 2. Спектры люминесценции коллоидных растворов наночастиц CdS, синтезированных при А – 40°C и В - 50°C.

гласуется с выводом по данным рис. 1. Вероятной причиной наблюдаемых изменений оптических характеристик представляется наличие частиц, различных по типу структуры и сингониям или сочетание таковых в одной частице-«кентавре». Действительно, для объемного полупроводника CdS характерна как  $\alpha$  модификация с гексагональной кристаллической структурой (периоды решетки  $a = 4.142$ ,  $c = 6.724$  Е), так и  $\beta$  модификация с кубической структурой ( $a = 5.835$  Е). Гексагональная структура является более стабильной для нанокристаллов CdS, а при размерах, меньше 4.5 нм, наночастицы CdS из вюрцитного типа структуры переходят в структуру цинковой обманки [17, 18]. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению доли числа поверхностных молекул, возрастает поверхностное натяжение и внешнее гидравлическое давление. Это приводит к структурной трансформации, и упаковка кристалла меняется в сторону более плотной структуры цинковой обманки с изменением постоянных кристаллической решетки. При этом происходят изменения электронной структуры ансамбля, и значение ширины запрещенной зоны возрастает. При данном критическом размере наночастиц устанавливается равновесие между двумя структурными модификациями нанокристаллов CdS с разными значениями ширины запрещенной зоны. Каждая из модификаций вносит свой вклад в оптические свойства наночастиц и приводит к появлению двух пиков на спектрах ФЛ, первый из них можно отнести к вюрцитной структуре CdS, а второй к нанокристаллам CdS цинковой обманки. Можно предположить также последовательное чередование гексагональной

и кубической структур в «кентавре». При этом рост частицы определяется гексагональной структурой, для которой скорость роста боковых неполярных граней меньше, чем основных полярных и формирование нанокристалла происходит вдоль  $c$  оси с образованием нанониток [19, 20].

Введение в реакционную смесь ионов  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  с образованием структур CdS/ZnS, CdS/PbS дает возможность получения дополнительной информации о структуре нанокристаллов. Исходя из данных о произведениях растворимости (ПР) для данных соединений ( $ПР_{CdS} = 1.6 \cdot 10^{-28}$ ,  $ПР_{PbS} = 1,1 \cdot 10^{-29}$ ,  $ПР_{ZnS} = 4 \cdot 10^{-26}$ ), можно предположить, что внедрение иона свинца на место кадмия в синтезированных наночастицах будет проходить более активно, чем цинка. Процесс замещения и/или внедрения также должен происходить в избирательном порядке по отношению к модификациям сульфида кадмия. Действительно, изменения наблюдаются как в оптических спектрах поглощения, так и ФЛ (рис. 3, 4). На спектрах поглощения отчетливо видна большая разница в интенсивности поглощения наночастиц CdS (линия А) и наночастиц CdS/PbS (линия С), чем наночастиц CdS/ZnS (кривая В). Небольшое смещение края поглощения в длинноволновую область прослеживается в спектрах поглощения как CdS/ZnS, так и CdS/PbS.

Изменения на спектрах ФЛ, обусловленные присутствием указанных примесей, связаны с увеличением интенсивности второго пика (рис. 2), в то время как интенсивность первого пика практически

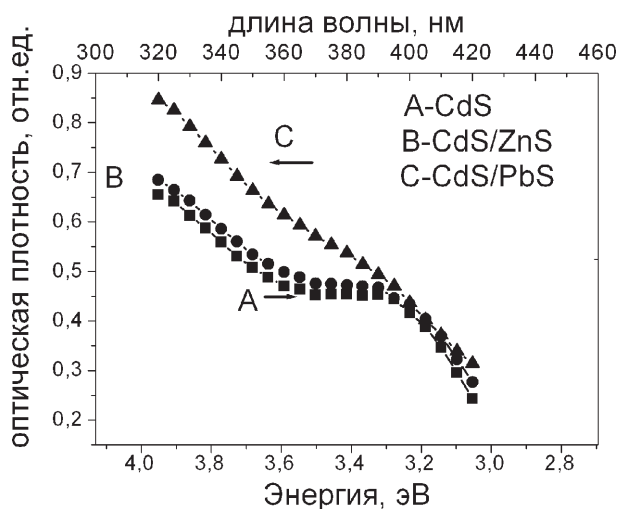
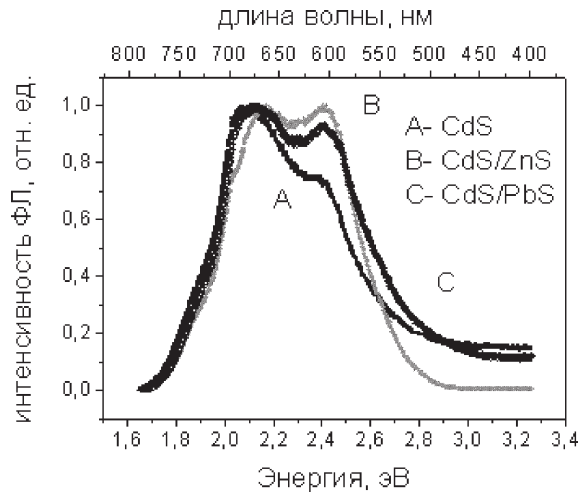
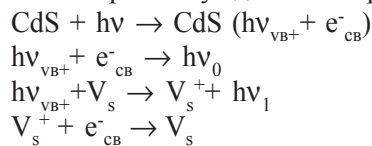


Рис. 3. Оптические спектры поглощения растворов наночастиц CdS/ZnS ( $[Cd^{2+}]:[Zn^{2+}]=10:2$ ), CdS/PbS ( $[Cd^{2+}]:[Pb^{2+}]=10:2$ ), стабилизированных L- цистеином. Температура синтеза 50°C.



**Рис. 4.** Спектры люминесценции растворов наночастиц CdS/ZnS ([Cd<sup>2+</sup>]:[Zn<sup>2+</sup>]=10:2), CdS/PbS ([Cd<sup>2+</sup>]:[Pb<sup>2+</sup>]=10:2), стабилизированных L- цистеином. Температура синтеза 50<sup>o</sup>C.

ки не меняется. Первый пик на спектрах ФЛ приходится на 670 нм, и его появление можно было бы объяснить существованием вакансий серы V<sub>s</sub> в соответствии с приведенной ниже схемой процессов рекомбинации, протекающих в коллоидных частицах CdS при возбуждении лазером [21, 22]



(VB и CB обозначают валентную зону и зону проводимости, соответственно). При облучении лазером возникают пары электрон - дырка, и электрон попадает сначала в вакансии V<sub>s</sub><sup>+</sup>, где рекомбинирует с дыркой в валентной зоне, в результате возникает длинноволновая рекомбинация фотонов с энергией hν<sub>1</sub> около 670 нм. При введении ионов Pb<sup>2+</sup> происходит замещение связей Cd-S с образованием оболочки PbS.

Как показано в работе [23], введение ионов свинца даже в небольших количествах (молярное соотношение [Cd<sup>2+</sup>] : [Pb<sup>2+</sup>] = 50:1) приводит к исчезновению ФЛ в диапазоне волн 650 – 780 нм. Однако это не совпадает с полученными спектрами ФЛ в нашем случае, введение ионов Pb<sup>2+</sup> не влияет на интенсивность первого пика, а интенсивность второго возрастает при длине волны 600-610 нм (рис. 4, линия C). Потому представляется возможным отнести длинноволновую линию в спектре ФЛ к гексагональной структурной модификации CdS, а вторую линию к кубической структуре нанокристаллов CdS.

Однотипное увеличение интенсивности второго пика на спектрах ФЛ в присутствии примесных катионов различной природы, с различным поляризующим действием на оболочку сульфид-иона, может быть связано с возникновением нанокристаллов CdS с другой кристаллографической структурой.

Сульфид цинка, имея структуру цинковой обманки при размерах до 2-3 нм, покрывает оболочкой часть сульфида кадмия с таким же типом структуры, что обеспечивает качественную пассивацию поверхности сульфида кадмия. Кроме того, полупроводник ZnS (E<sub>g</sub>=3,7eV) является более широкозонным, чем CdS (E<sub>g</sub>=2,4 eV). Такая оболочка способствует перераспределению носителей заряда и уменьшает количество дефектов поверхности, на которых может происходить безызлучательная рекомбинация пары электрон-дырка [24]. Как следствие, происходит увеличение экситонной полосы ФЛ и интенсивности ФЛ нанокристаллов CdS с типом структуры цинковой обманки при формировании CdS/ZnS (линия B).

Для PbS характерна симметричная кубическая кристаллическая структура соли NaCl. Тип цинковой обманки, как и структуры соли NaCl, является кубическим, и г.д.к. решетка определяется расположением близлежащих координированных атомов. Соль строго симметричная структура с 6-тью координированными атомами, для цинковой обманки характерно только четыре. Однако в обоих случаях (111) грани определяются положением отдельного атома в пространстве и потому являются идентичными, что дает возможность для эпитаксиального роста на поверхности CdS кубической структуры [25]. При синтезе в водном растворе ионы свинца достраивают наночастицы CdS со структурой цинковой обманки, уменьшая количество поверхностных дефектов нанокристалла. В результате интенсивность коротковолнового пика CdS (кубической структуры) на спектрах ФЛ возрастает (рис. 4).

Таким образом, с уменьшением размера наночастиц происходят качественные изменения в их как электронной, так и кристаллической структуре и образование кристаллов смешанного типа, в синтезированном растворе устанавливается равновесие между CdS с кубической и гексагональной кристаллической структурой. Вклад и формирование каждой из структур определяется условиями синтеза, в частности, температурой. Каждая из структурных модификаций вносит свой вклад в спектры

поглощения и люминесценции и определяет оптические свойства растворов наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Justin D. Holmes, Kirk J. Ziedler, R. Christopher Doty, Lindsay E. Pell, Keith P. Johnson, Brian A. Korgel* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. № 123. P. 3743-3748.
2. *Grebinski J.W., Hull K.L., Kosel T.H., Kuno M.* // *Chem.Mater.* 2004. № 16. P. 5260-5272.
3. *Holmes J.D., Johnston K.P., Doty R.C., Korgel B.A.* // *Science.* 2000. № 287. P. 1471-1473.
4. *Ming Lin., Tripathy Sudhiranjan, Chris Boothroyd, Kian Ping Loh* // *Chem. Phys. Lett.* 2004. № 400. P. 175-178.
5. *Tang Z.Y., Kotov N.A., Giersig M.* // *Science.* 2002. № 297. P. 237-240.
6. *Cheng Qian, Franklin Kim, Lei Ma, Frank Tsui, Peidong Yang, Jie Liu* // *J.Am. Chem. Soc.* 2004. № 126. P. 1195-1198.
7. *Talapin D.V., Koeppel R., Goetzinger S., Kornowski A., Lupton J.M., Rogach A.L., Benson O., Feldmann.J., Weller H.* // *Nano Lett.* 2003. № 3. P. 1677-1681.
8. *Wang J., Herron N.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. № 2. P. 525 - 532.
9. *Jin Joo, Hyon Bin Na, Taekyung Yu, Jung HoYu, Young Woon Kim, Fanxin Wu, Jin Z. Zhang, Taeghwan Hyeon* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. № 125. P. 11100-11105.
10. *Zuoling Fu, Shihong Zhou, Jinsheng Shi, Siyuan Zhang* // *Mat. Resear. Bul.* 2005. № 40. P. 1591- 1598.
11. *William Yu, Xiaogang Peng* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. № 13. P. 2368-2371.
12. *Zhao- Xiang Deng, Libo Li, Yadong Li* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 7. P. 2331- 2341.
13. *Sivasubramanian V., Arora A. K., Premila M., Sundar C.S., Sastry V.S.* // *Physica.* 2006. V. 31. P. 93-98.
14. *Z. Sedaghat, N. Taghavinia, M.Marandi*// *Nanotechnology.* 2006. V. 17. P. 3812-3816.
15. *Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д.* // *Теоретич. и эксперим. химия.* 2000. Т.36. № 2. С. 69-88.
16. *Хайрудинов Р.Ф.* // *Успехи химии.*1998. Т. 67. № 2 С.125- 139.
17. *Hasse M., Alivisatos A.P.* // *J. Phys. Chem.* 1992. № 96. P. 6756- 6762.
18. *Nanda J.* // *Ph. D. Thesis –2000. Indian Inst. Of Science.- Bangalore.*
19. *Kudera S., Carbone L., Casula M., Cingolani R., Falqui A., Snoeck E., Parak W. J., Manna L.* // *Nanolett.* 2005. V. 5. № 3. P. 445-449.
20. *F. Shieh, A. E. Saunders, B. A.Korgel.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. № 109. P. 8538-8542.
21. *Ramsden J.J., Gratzel M.J.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1.* 1984. № 80. P. 919 – 933.
22. *Kamat P.V., Dimitrijevic M.N., Fessenden R.W.* // *J. Phys. Chem.* 1987. № 91. P. 396 - 401.
23. *Zhou H.S., Sasahara H., Honma I., Komiyama H.* // *Chem. Mater.* 1994. № 6. P. 1534- 1541.
24. *Yongfen Chen, Zeev Rosenzweig* // *Anal. Chem.* 2002. V.74. № 19. P.5132-5138.
25. *Watanabe S., Mita Y.* // *Solid State Electron.* 1972. V. 15. №5.



УДК 536.21 + 546.161

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДОВ ИТТЕРБИЯ И ПРАЗЕОДИМА ВО ФТОРИДЕ КАЛЬЦИЯ

© 2006 П.А. Попов<sup>1</sup>, Е.В. Черненко<sup>1</sup>, П.П. Федоров<sup>2</sup>, С.В. Кузнецов<sup>2</sup>,  
В.А. Конюшкин<sup>2</sup>, Т.Т. Басиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Брянский государственный университет,

<sup>2</sup>Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН

Поступила в редакцию 10.10.06

Методом стационарного продольного теплового потока в интервале температур 50-300 К исследована теплопроводность образцов монокристаллов гетеровалентных твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  фторидов иттербия и празеодима во фториде кальция.

### ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  фторидов редкоземельных элементов  $\text{RF}_3$  в дифторидах  $\text{MF}_2$  со структурой флюорита ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$ ) представляют собой классический пример гетеровалентного изоморфизма. Вхождение фторидов РЗЭ в решетку флюорита сопровождается образованием кластеров дефектов различных типов, что приводит к резкому изменению физико-химических свойств (повышенные механические характеристики, высокая фтор-ионная проводимость и т.д.) [1-3]. При этом, как показали предварительные исследования, теплопроводность падает с концентрацией [4]. В последние годы в связи с появлением мощной диодной накачки, возрос интерес к лазерным средам, содержащим ионы иттербия. Получена генерация на кристаллах твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  [5]. Теплопроводность является важным технологическим параметром лазерных материалов. Высокая теплопроводность флюорита является преимуществом при создании мощных лазерных систем.

Целью данной работы является измерение теплопроводности монокристаллов флюорита и твердых растворов фторидов иттербия и празеодима во фториде кальция. Выбор редкоземельных ионов определяется тем, что они представляют иттриевую и цериевую подгруппы редкоземельных элементов, которые характеризуются различным дефектным строением твердых растворов на основе флюорита [1,6].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы выращивали методом Бриджмена во фторирующей атмосфере ( $\text{CF}_4$ ). Использовались многоячейные графитовые тигли. Коэф-

фициент распределения равен 0,87 и 0,89 для  $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$  и  $\text{CaF}_2\text{-PrF}_3$  соответственно. Скорость выращивания составляла 8-10 мм/ч при градиенте температуры около 50-65 град/см. Кристаллы  $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$  и  $\text{CaF}_2\text{-PrF}_3$  имеют бесцветную и зеленую окраску соответственно. Ячеистая субструктура отмечена во всех кристаллах системы  $\text{CaF}_2\text{-PrF}_3$  и при более 5 мол.% в системе  $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ . Определение точного состава твердых растворов не проводилось и при построении графиков использовались номинальные величины.

Для экспериментального определения теплопроводности использовался абсолютный стационарный метод продольного теплового потока, аппаратура и методика измерений описаны в [7]. Расстояние между датчиками температуры для разных образцов составляло от 15 до 20 мм. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превосходила 6 %, воспроизводимость результатов была не хуже 3 %. Откачка паров азота из камеры теплостока позволила обеспечить температурный диапазон измерений 50-300 К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений представлены на рис. 1 в виде графиков температурной зависимости  $k(T)$ . При 300 К теплопроводность флюорита составляет  $10,3 \pm 0,5$  Вт/м·К и резко возрастает с понижением температуры ( $k = 245 \pm 7$  Вт/м·К при 50 К). На рис. 2 представлены концентрационные зависимости теплопроводности.

Как можно видеть, введение фторидов редкоземельных элементов в решетку флюорита резко меняет температурную зависимость теплопроводности.



## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДОВ ИТТЕРБИЯ И ПРАЗЕОДИМА ВО ФТОРИДЕ КАЛЬЦИЯ

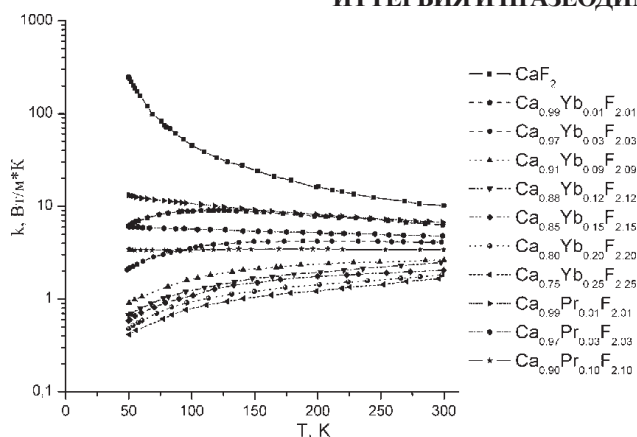


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов  $\text{CaF}_2$  и твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ .

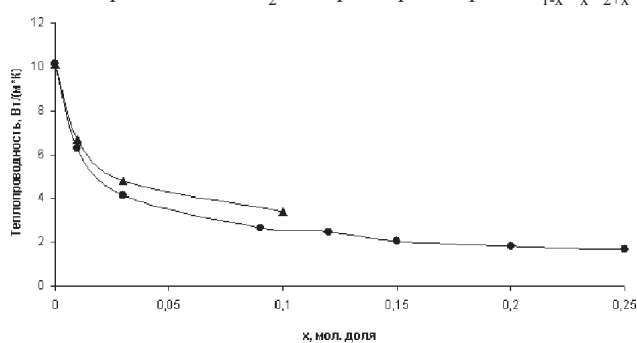


Рис. 2. Концентрационные зависимости теплопроводности твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  при 300 К (кружочки –  $\text{R}=\text{Yb}$ , треугольники –  $\text{R}=\text{Pr}$ ).

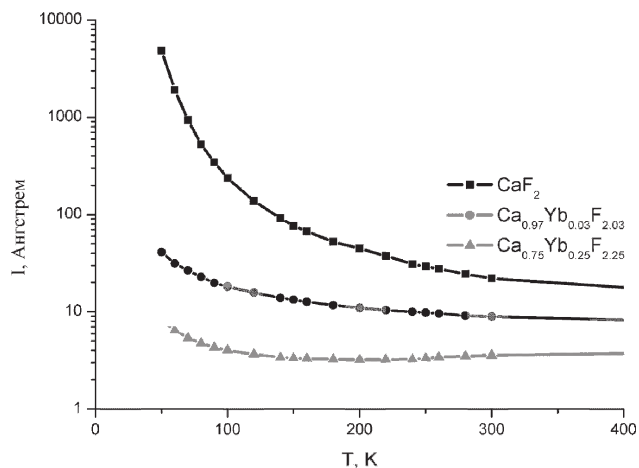


Рис. 3. Зависимость длины пробега фононов от температуры.

ти. Для твердых растворов с иттербием имеет место переход к стеклообразному поведению материала, несмотря на то, что исследовали кристаллы. Стеклообразное поведение гетеровалентных твердых растворов отмечалось неоднократно. Гетеро-

валентные твердые растворы демонстрируют наличие дальнего порядка при отсутствии ближнего. Для таких гетеровалентных твердых растворов предложено использовать термин антистекла [8].

Большая часть образцов демонстрировала аномальную температурную зависимость теплопроводности, которая монотонно возрастала с повышением температуры, такое поведение резко контрастирует с поведением кристаллических тел и характерно для стекол. В системе  $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$  имеется максимум на кривой теплопроводности, который лежит между 1 и 3 мол. %  $\text{YbF}_3$  и означает переход от кристаллического к аморфному поведению.

Иттербий и празеодим влияют на теплопроводности по-разному. По-видимому, это связано с различными типами кластерообразования дефектов в этих системах.

Оценка длины пробега фононов проводилась по формуле Дебая (рис. 3). Полученные величины для концентрированных твердых растворов сопоставимы с размерами элементарных ячеек. Это свидетельствует о т.н. «прорастании» кластеров в решетке и наногетерогенности соответствующих твердых растворов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorov P.P. // Butll. Soc. Cat. Cien. 1991. V. 12. № 2. P. 349-381.
2. Sobolev B.P. The rare earth trifluorides. The high-temperature chemistry of the rare earth trifluorides. // Barcelona. 2000. P. 1. 530 p.
3. Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268-S291.
4. Иванов-Шуц А.К., Сорокин Н.И., Арутюнян С.Р., Додокин А.П., Федоров П.П., Соболев Б.П., Карнова Б. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1235-1237.
5. Ito M., Goutauder Ch., Guyot Y., Lebbou K., Fukuda T., Boulon G. // J.Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 1501-1524.
6. Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Solid State Ionics, 1990. V. 37. P. 125-137.
7. Sirota N.N., Popov P.A., Ivanov I.A. // Cryst. Res. Technol. 1992. V. 27. № 4. P. 535-543.
8. Федоров П.П. Нанофазные материалы: фторидные стекла и антистекла. // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 4. С. 346-349.

УДК 620.193

## ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ИНГИБИРОВАННЫХ СРЕДАХ

© 2006 А.А.Рыбкина, М.А. Малеева, А.И.Маршаков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

Поступила в редакцию 10.10.06

Показана возможность применения импульсного метода измерения электрохимического импеданса для расчета поляризационного сопротивления железа в кислом сульфатном растворе с добавками ингибитора коррозии (катионов тетрабутиламмония). Сопоставлены значения поляризационного сопротивления, полученные импульсным и традиционным (переменнотокowym) методами импедансной спектроскопии.

Расчет поляризационного сопротивления с использованием различных эквивалентных электрических схем показал, что разница в полученных значениях не превышает 12% от средней величины, что сопоставимо с разбросом данных в разных опытах.

### ВВЕДЕНИЕ

За последние годы значительно возрос интерес к использованию различных неразрушающих методов контроля коррозии для мониторинга оборудования во время эксплуатации. В частности, с этой целью широко используется метод поляризационного сопротивления [1]. Его основной принцип заключается в допущении о том, что поляризационная кривая вблизи потенциала коррозии ( $E_k$ ) имеет линейный вид:

$$I = \frac{1}{R_p} \cdot (E - E_k) = I_{корр} \left( \frac{1}{0.434b_a} + \frac{1}{0.434b_k} \right) \cdot (E - E_k), \quad (1)$$

где  $R_p$  - поляризационное сопротивление. Тогда, зная  $R_p$ , можно определить скорость коррозии (в токовых единицах):

$$I_{корр} = \frac{B}{R_p}, \quad (2)$$

где  $B = b_a b_k / 2.3(b_a + b_k)$  - константа, зависящая от наклонов тафелевых участков анодной и катодной поляризационных кривых.

Как правило, значение  $R_p$  определяется с помощью специальных приборов (коррозиметров), которые периодически подают на электрод импульс напряжения (тока) заданной продолжительности [2,3]. Этот способ измерения  $R_p$  не лишен недостатков [4]. В частности, не учитывается омическая составляющая разности  $E - E_k$ , что затрудня-

ет применение коррозиметров в плохо проводящих средах или в случае образования продуктов коррозии на поверхности электрода [5].

Более точно значение  $R_p$  можно определить с помощью спектроскопии электрохимического импеданса металла в коррозионной среде. Суть этого метода в том, что состояние исследуемой системы возмущается синусоидальным сигналом (в достаточно широком диапазоне частот) и регистрируется вызванный им сигнал отклика. Электрохимический импеданс является комплексным передаточным коэффициентом исследуемой системы для заданной частоты сигнала, но с определенными ограничениями его можно рассматривать как сопротивление ячейки переменному току [6].

Для расчета  $R_p$  на основе частотной зависимости импеданса коррозионной системы необходимо определить электрическую схему, адекватно моделирующую процесс коррозии металла. Наиболее простая и часто используемая схема (рис. 1 а) включает, кроме  $R_p$ , еще омическое сопротивление раствора между электродами ( $R_s$ ) и

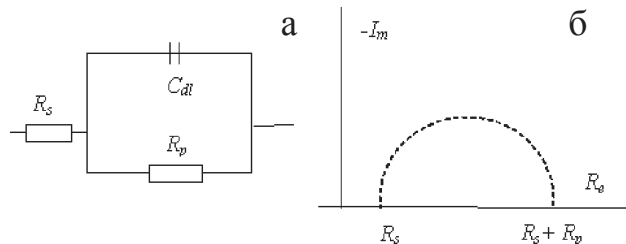


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема (а) и импедансная диаграмма (б) поляризуемого электрода.

## ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ИНГИБИРОВАННЫХ СРЕДАХ

емкость двойного электрического слоя ( $C_{dl}$ ). Импеданс этой модели определяется:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} - j\omega \frac{R_p C}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2}, \quad (3)$$

где  $\omega$  - круговая частота сигнала.

В соответствии с (3) частотный спектр импеданса (годограф) является полуокружностью диаметром  $R_p$  с центром в точке  $(R_s + R_p/2)$  (рис. 1 б). Для  $\omega \rightarrow \infty$  точка пересечения окружности с вещественной осью имеет значение  $R_s$ , а для  $\omega \rightarrow 0$  -  $(R_s + R_p)$ .

Эквивалентная электрическая модель коррозионного процесса может значительно усложняться при необходимости учета процессов транспорта реагентов, скорости их адсорбции на электроде, наличия оксидных слоев на поверхности металла, стадийности протекания реакции растворения металла и других явлений [7].

Для измерения электрохимического импеданса можно использовать мосты переменного тока и фазочувствительные усилители, но наилучшее качество измерений обеспечивает применение цифровых корреляционных анализаторов [7]. Однако серийное производство таких приборов отечественной промышленностью до сих пор не освоено, а зарубежные стоят достаточно дорого, поэтому в нашей стране метод импедансной спектроскопии не нашел столь широкого применения как в мировой практике коррозионных исследований.

В этой связи весьма привлекательным является так называемый импульсный метод измерения электрохимического импеданса, аппаратное оформление которого более доступное [8]. В этом случае на электрод накладываются прямоугольные импульсы тока (или потенциала) различной длительности и регистрируется временная зависимость потенциала (тока), которая затем преобразуется в частотную зависимость импеданса исследуемой системы<sup>1</sup>. Ранее метод использовали для

<sup>1</sup> Применение метода измерения кривых спада потенциала (или тока) после размыкания поляризующей цепи для изучения электрохимических реакций хорошо известно [9-10]. Этот метод использовался для определения поляризационного сопротивления корродирующего металла [11]. Например, из экспоненциальной кривой спада потенциала можно легко рассчитать константу времени  $R_p C$  схемы на рис. 1. Однако даже в этом случае для расчета  $R_p$  необходимо знать величину  $C$ . Нахождение численных значений элементов более сложных схем замещения сопряжено с большими трудностями, так как математическое описание временного переходного процесса разработано только для нескольких электрических моделей коррозии металлов [12-16].

изучения диффузионной проводимости обратимых систем в изотермических и неизотермических условиях естественной конвекции на платиновых макро- и микроэлектродах [17-19] и при исследовании электрических характеристик окисной пленки на поверхности железного электрода [20, 21].

Цель настоящей работы – показать возможность применения импульсного метода измерения импеданса для расчета поляризационного сопротивления железа в кислом сульфатном растворе с добавками ингибитора коррозии. Для решения поставленной задачи сопоставлялись данные, полученные импульсным методом и традиционным способом импедансной спектроскопии (то есть при наложении на электрод переменного тока различной частоты).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводились на железной (0,009% С) пластине площадью 3 см<sup>2</sup> в деаэрированном аргоном фоновом растворе 0,5М·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,125М·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН=1.3) и при последовательном увеличении концентрации тетрабутиламмония сульфата (ТБАС) в растворе. После введения очередной добавки ингибитора раствор перемешивали путем барботирования аргона в течение не менее 30 мин до установления стационарного потенциала электрода. Опыты проводили в 3-х электродной ячейке; в качестве вспомогательного использовали платиновый электрод и хлорсеребряный - как электрод сравнения. Значения потенциала даны относительно ст. в. э. Растворы готовились на тридистиллате из реактивов марки «чда».

Импеданс электрода импульсным методом измеряли с помощью разработанной ИЭЛ РАН установки ЭЛ-02 при наложении на электрод двух ступеней тока. Первоначально ток изменялся от значения  $I_1$  до  $I_2$  и регистрировался транзистент потенциала в течение времени  $\tau/2$ . Затем ток также ступенчато возвращался к исходному значению  $I_1$  и регистрировался транзистент потенциала в обратном направлении. Продолжительность измерений  $T$  изменялась от 0.01 до 10 сек. Измеренные данные заносились в компьютер и обрабатывались в среде Mathcad. Путем Фурье-преобразования импульсов тока и потенциала находились первые десять нечетных гармоник, из которых рассчитывался импеданс при соответствующей частоте.

Переменнотоковым методом спектры электрохимического импеданса получали с помощью установки УИС, изготовленной ФГУП «РФЯЦ - ВНИИЭФ». Измерения проводили в диапазоне частот

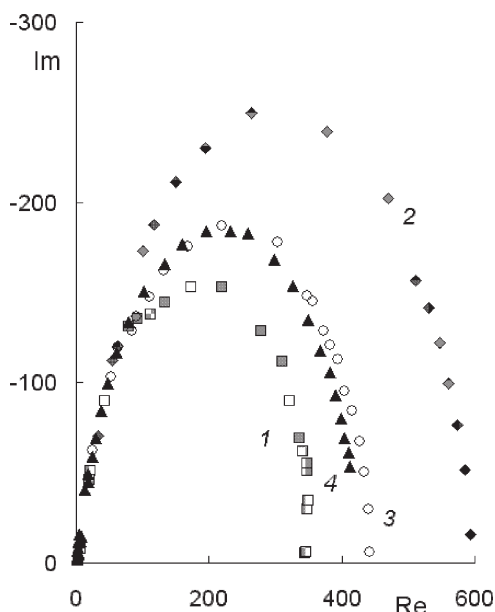
10 кГц - 0.01 Гц с амплитудой тока 50 и 100 мкА, при этом амплитуда синусоидального изменения потенциала рабочего электрода составляла 5÷10 мВ, и только при введении максимальной добавки ингибитора достигала 20 мВ.

Величины элементов схемы замещения рассчитывали с помощью программы «ТИМОД», в основе вычислительной части которой лежит симплекс метод минимизации функции многих переменных.

Для проверки возможностей приборов ЭЛ-02 и УИС был измерен импеданс параллельной RC схемы, собранной из резистора (180 Ом) и конденсатора (220 мкФ). В указанных выше диапазонах частот наблюдается количественное согласие расчета с экспериментом. Средняя ошибка измерений по отношению к идеальному годографу для этой схемы составляет 0,8-1,2% для обоих приборов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от рассмотренных выше случаев применения метода импульсного измерения импеданса, при определении поляризационного сопротивления коррозионного процесса большое значение имеет направление смещения потенциала от потенциала свободной коррозии (или полярность тока, накладываемого на электрод). Так, на рис. 2 представлены годографы (кривые 1 и 2), полученные при импульсе катодного ( $I_1 = 0$  и  $I_2 = -0,1$ мА) и



**Рис. 2.** Годографы, полученные на железе в 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН=1.3) + 10 мМ ТБАС при импульсе: 1 -  $I_1 = 0 \leftrightarrow I_2 = -0,1$ мА; 2 -  $I_1 = 0 \leftrightarrow I_2 = +0,1$ мА; 3 -  $I_1 = -0,1$ мА  $\leftrightarrow I_2 = +0,1$ мА и 4 - при переменном токе амплитудой 0.1 мА.

анодного ( $I_1 = 0$  и  $I_2 = +0,1$ мА) тока. Соответственно, при этом потенциал железа смещался в отрицательную или в положительную сторону от коррозионного значения. Как видно, полученные годографы отличаются: при катодном импульсе тока рассчитанное значение  $R_p(0 \leftrightarrow -I_2) = 590$  Ом, а при анодном -  $R_p(0 \leftrightarrow +I_2) = 350$  Ом. Величина поляризационного сопротивления, рассчитанная из годографа, который был получен из транзиента потенциала при разнополярном импульсе тока ( $I_1 = -0,1$ мА и  $I_2 = +0,1$ мА) (кривая 3), составляет 440 Ом. Это значение хорошо совпадает с величиной  $R_p = 430$  Ом, определенной при наложении на электрод переменного тока амплитудой 0.1 мА (кривая 4).

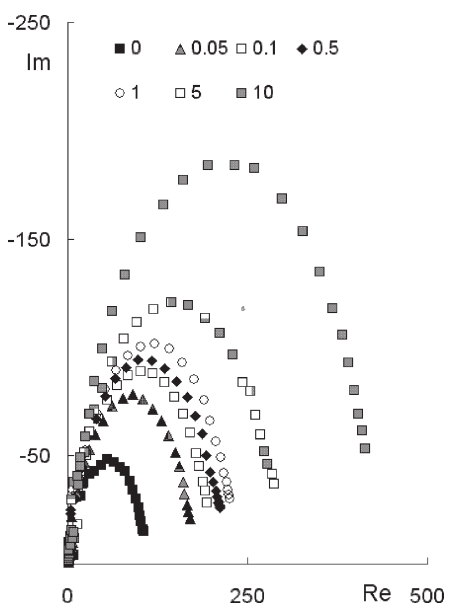
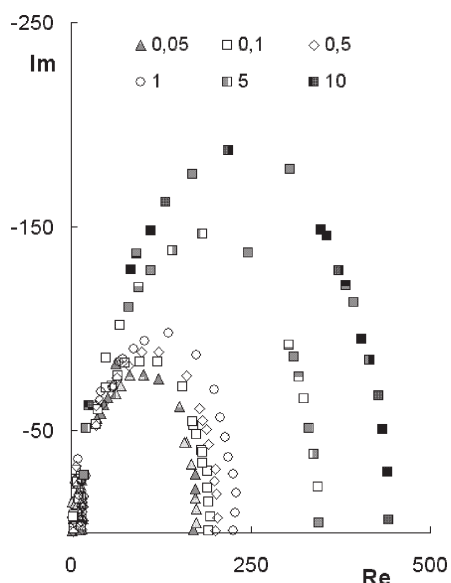
Расчет ошибки измерения скорости коррозии, выполненный в соответствии с [22, 23], показал, что в фоновом растворе погрешность составляет +17 и -21% для анодного и катодного импульсов тока, соответственно. При максимальной добавке ингибитора ошибка измерений возрастает до +53 и - 42%. Увеличение погрешности импедансных измерений скорости коррозии при повышении концентрации ТБАС является следствием роста амплитуды транзиента потенциала, что, в свою очередь, приводит к отклонению зависимости между током и потенциалом от линейной. В случае разнополярного импульса тока ошибка измерений составляет 5% и 11% для фона и при максимальном содержании ингибитора, соответственно. Как правило, такая погрешность расчета скорости коррозии не превышает величину возможных случайных ошибок при проведении коррозионных испытаний.

На рис. 3 представлены экспериментальные годографы на железе в фоне и растворах с различным содержанием ТБАС при наложении на электрод разнополярного импульса тока равного 0,1мА (а) и переменного тока такой же амплитуды (б). Как видно, годографы, полученные обоими методами при варьировании в широком диапазоне концентрации ингибитора, вполне удовлетворительно согласуются между собой. Аналогичные результаты были получены при амплитуде постоянного и переменного токов равной 0,05 мА.

Величина и точность расчета  $R_p$  должна зависеть от того, насколько правильно выбрана эквивалентная электрическая схема коррозионного процесса. Коррозия железа в фоновых и ингибированных растворах кислот обычно моделируется одной из трех электрических схем [24]: первая показана на рис. 1, вторая дополнительно включает



## ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ИНГИБИРОВАННЫХ СРЕДАХ

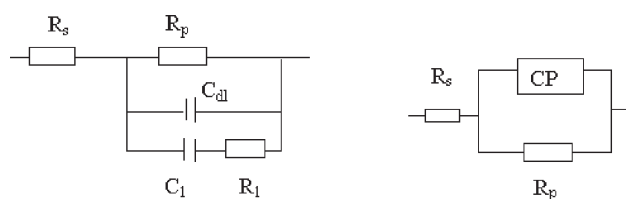


**Рис. 3.** Годографы, полученные на железе в 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН=1.3) + х мМ ТБАС при а) импульсе  $I_1 = -0,1 \text{ mA} \leftrightarrow I_2 = +0,1 \text{ mA}$  и б) переменном токе амплитудой 0,1 мА.

адсорбционную псевдоемкость  $C_1$  и сопротивление реакции адсорбции на металле коррозионно-активных компонентов электролита  $R_1$  (рис. 4), а в третьей схеме емкость двойного электрического слоя  $C_{dl}$  заменена на элемент постоянной фазы СРЕ (рис. 4), импеданс которого выражается как

$$Z_{\text{СРЕ}} = A^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (4)$$

где  $A$  - фактор пропорциональности;  $n$  - экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение. Подробно физический смысл СРЕ и других элементов схем замещения описан в [7].



**Рис. 4.** Эквивалентные электрические схемы процесса коррозии железа в кислоте.

**Таблица 1**

Средние значения  $R_p$  (Ом), рассчитанные по эквивалентным схемам 1-3 на основе измерений импеданса железа в растворах с различной концентрацией ТБАС ( $C_{\text{инг}}$ ) импульсным и переменноточковым методами.

Амплитуда тока 0,1 мА

$C_{\text{инг}}, \text{ мМ}$	Импульсный метод			Переменноточковый метод		
	схема 1	схема 2	схема 3	схема 1	схема 2	схема 3
0	111	121	125	119	114	122
0,05	128	138	145	143	143	153
0,1	139	150	154	149	148	159
0,5	145	152	160	153	151	163
1	157	169	176	163	160	175
5	244	328	268	226	212	255
10	395	424	441	384	411	432

В табл. 1 приведены среднеарифметические значения  $R_p$ , полученные в серии из 3-4 опытов для каждой концентрации ингибитора при измерении импеданса импульсным и переменноточковым методами. Ошибка при расчете  $R_p$  не превышает 6% для всех рассмотренных эквивалентных схем. Минимальную погрешность (от 0,75 до 3,0% - для разных концентраций ТБАС) дает схема 3. Это связано с тем, что годографы на рис. 3 представляют собой деформированные полуокружности с центром ниже оси абсцисс, а использование в схеме замещения элемента СРЕ вместо емкости позволяют учесть этот эффект. Рассчитанный экспоненциальный показатель СРЕ составляет от 0.9 до 0.94. В дальнейшем анализируются значения  $R_p$ , рассчитанные по схеме 3. Однако надо отметить, что разница между этими значениями и величинами  $R_p$ , определенными по схемам 1 и 2, как правило, не превышает 12% (табл. 1).

Сравним величины  $R_p$ , полученные импульсным и переменноточковым методами измерения импеданса. В табл. 2 представлены средние процент-



**Таблица 2**

Средние отклонения величины  $R_p$  в растворах с различной концентрацией ингибитора от средних значений  $R_p$ , определенных в одном опыте двумя методами (x) или в разных опытах переменного тока (y) и импульсным (z) методами

$C_{инг}, мМ$	x, %	y, %	z, %
0	1.42	15.54	26.07
0.05	0.82	12.03	12.50
0.1	2.87	16.84	16.28
0.5	2.53	19.18	14.33
1	2.57	18.06	13.05
5	2.65	12.52	21.96
10	1.30	2.24	3.85

ные отклонения измеряемой величины от средних арифметических значений  $R_p$ , определенных в одном опыте двумя методами (x) или в разных опытах переменного тока (y) и импульсным (z) методами [25]. Как видно, разница в результатах измерений двумя методами в несколько раз меньше, чем величина разброса данных, полученных в разных сериях опытов. При этом разница значений  $R_p$ , определенных двумя методами, практически не зависит от содержания ингибитора в растворе. Следовательно, импульсный метод измерения импеданса может быть использован для расчета скорости растворения железа в кислотах и для оценки эффективности действия ингибиторов коррозии.

**ВЫВОДЫ**

1. Показана возможность применения импульсного метода измерения импеданса для расчета поляризационного сопротивления железа в кислом сульфатном растворе с добавками ингибитора коррозии.
2. Расчет поляризационного сопротивления с использованием различных эквивалентных электрических схем показал, что разница в полученных значениях, как правило, не превышает 12% от средней величины, что сопоставимо с разбросом данных в разных опытах.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Stern M., Geary A.L. // J. Electrochem. Soc.. 1957. V. 104. P. 56.
2. Britton C.F. // Anti-corros. Meth. and Mater.. 1976. V. 23. № 4. P. 23.
3. Ануфриев Н.Г., Комарова Е.Е., Смирнова

Н.Е. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 1. С.42.

4. Mansfeld F. // Advances in corrosion science and technology. 1976. V. 6. P. 163.
5. Mansfeld F. // Corrosion (USA). 1976. V. 32. № 4. P. 143.
6. Сафонов В.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 1. С. 152.
7. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. // М.: Наука, 1991. 336 с.
8. Ротенберг З.А., Дрибинский А.В., Луковцев В.П., Хозяинова Н.С. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 8. С. 996.
9. Лукьянычева В.И., Фомичева М.Г., Евко В.М., Казаринов В.Е. // Практика противокоррозионной защиты. 2002. Т. 24. № 3. С. 43.
10. Лукьянычева В.И., Фомичева М.Г., Евко В.М., Казаринов В.Е. // Практика противокоррозионной защиты. 2002. Т. 25. № 3. С. 42.
11. Белевский В.С., Конев К.А., Новосадов В.В., Васильев В.Ю. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 6. С. 629.
12. Feliu V., Gonzales J.A., Andrade C., Feliu S. // Corrosion Sci. 1998. V. 40. P. 995.
13. Sagues A.A., Kranc S.C., Moreno E.I. // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. P. 1239.
14. Heuveln F.H. // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. P. 3423.
15. Reller H., Kirowa-Eisner E. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. P. 126.
16. Feliu V., Cobo A., Gonzales J.A., Feliu S. // Corrosion (USA). 2002. V. 58. P. 72.
17. Решетников С.М. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 5. С. 623.
18. Ротенберг З.А., Грошева М.Ю., Луковцев В.П., Хозяинова Н.С. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 2. С. 222.
19. Ротенберг З.А. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1472.
20. Ротенберг З.А., Луковцева Н.В., Луковцев В.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 4. С. 394.
21. Ключев А. А., Ротенберг З.А., Батраков В.В. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 1. С. 97.
22. Mansfeld F. // Corrosion. 1974. V. 30. № 3. P. 92.
23. Bandy R., Jones D.A. // Corrosion. 1976. V. 32. № 4. P. 126.
24. Lendvay-Gyorik G., Meszaros L., Meszaros G., Lengyel B. // Corrosion Science. 2000. V. 42. P. 79.
25. Румшинский Л.З. «Математическая обработка результатов эксперимента» // М. Наука, 1971.

## ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

© 2006 С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, Н.Н. Михайлов

Институт физики полупроводников СО РАН

Поступила в редакцию 10.10.06

В работе рассмотрены основные аспекты использования эллипсометрии для исследования физико-химических процессов на поверхности твердых тел и в тонкопленочных структурах. Представлены новейшие разработки эллипсометрической аппаратуры, в основе которой лежит статическая схема измерений. Рассмотрены примеры использования метода при создании новых наукоемких технологий, а также при исследовании различных процессов в полупроводниковой микроэлектронике.

### ВВЕДЕНИЕ

В основе метода эллипсометрии лежит анализ состояния поляризации света, отраженного от исследуемого образца. Измеряемые в процессе эксперимента эллипсометрические параметры  $\psi$  и  $\Delta$  связаны с комплексными коэффициентами отражения поверхности  $R_p$  и  $R_s$  (индексы “p” и “s” соответствуют поляризации света в плоскости падения и перпендикулярно ей) основным уравнением эллипсометрии [1]:

$$\operatorname{tg} \psi \exp(i\Delta) = \frac{R_p}{R_s}$$

Отраженная волна формируется на границах оптически контрастных сред, поэтому эллипсометрические измерения несут информацию об оптической структуре приповерхностной области и тех процессах, которые влияют на ее оптические свойства. В частности, удается с прецизионной точностью измерять толщину тонкослойных покрытий, кристаллическую структуру и состав материалов, изучать переходные слои, исследовать адсорбционные процессы на границе раздела фаз и многое другое.

Характерные особенности метода – высокая чувствительность, отсутствие возмущающего воздействия на объект, возможность мониторинга в реальном времени – делают его привлекательным аналитическим средством исследования и контроля различных высокотехнологических процессов. Эллипсометрический эксперимент предполагает:

- проведение измерений;
- создание оптической модели, адекватной исследуемой структуре;

- определение оптических параметров этой модели из сопоставления расчетных значений с экспериментом;

- определение физических характеристик исследуемой структуры.

В данной работе излагаются основные результаты, полученные авторами как в области разработки эллипсометрической аппаратуры, так и ее применения в исследовательских и опытно-технологических целях.

### АППАРАТУРА ДЛЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для измерения эллипсометрических параметров существует большое разнообразие оптических схем, обзор которых выходит за рамки данной работы. В последние годы при участии авторов были разработаны и выпускаются ряд моделей эллипсометров, в основу которых положена статическая фотометрическая схема измерений [2] (рис. 1).

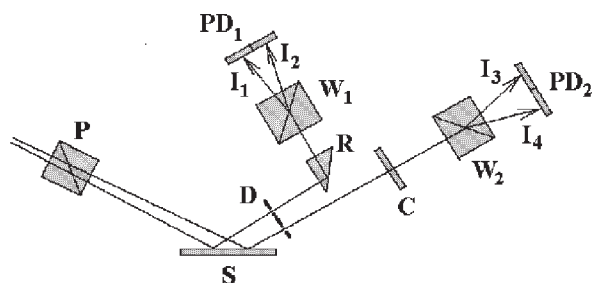


Рис. 1. Оптическая схема статического эллипсометра: P – поляризатор, S – исследуемая поверхность, D – двойная диафрагма, R – призма полного внутреннего отражения, C – фазосдвигающий элемент,  $W_1, W_2$  – поляризационные призмы Волластона,  $PD_1, PD_2$  – двухплощадные фотоприемники.

Зондирующий монохроматический пучок света поляризуется призмой Р и падает на исследуемую поверхность S. Отраженный эллиптически поляризованный свет разделяется на два канала (амплитудный канал  $\Psi$  и фазовый  $\Delta$ ) двойной диафрагмой D и призмой полного внутреннего отражения R. Состояние поляризации отраженного света анализируется с помощью поляризационных призм Волластона  $W_1$  и  $W_2$  и фазосдвигающей пластины С в канале  $\Delta$ . На выходе поляризационных призм свет пространственно разделяется на два луча со взаимно ортогональными поляризациями, интенсивности которых  $I_1, I_2, I_3, I_4$  регистрируются двухплоскостными фотоприемниками PD<sub>1</sub> и PD<sub>2</sub>.

Значения эллипсометрических параметров рассчитываются из величин регистрируемых сигналов при фиксированных положениях азимутов оптических элементов. Например, при азимутах  $P=\pm 45^\circ$ ,  $W_1=W_2=0$  и  $C=45^\circ$  (азимуты углов отсчитываются от плоскости падения) имеем:

$$\cos 2\Psi = -\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2},$$

Отличительная особенность такой схемы – отсутствие подвижных элементов и модуляции сигнала. Благодаря этому удастся повысить быстродействие измерений при высокой дифференциальной чувствительности и работать при слабой интенсивности зондирующего пучка. Эти особенности представленной схемы использованы при разработке и создании аппаратуры различного функционального назначения [3-5].

1. *Быстродействующий лазерный эллипсометр.* Плечи эллипсометра устанавливаются на гониометре с фиксированными углами падения света в диапазоне от  $45$  до  $70^\circ$  (альтернативно плечи могут монтироваться на вакуумную камеру). Предназначен для измерения быстропротекающих процессов *in situ*, может использоваться также для одиночных измерений *ex-situ*. Время единичного измерения составляет  $1$  мс, но может быть уменьшено до  $40$  мкс. Конструкция прибора допускает замену предметного столика на специально разработанную малогабаритную вакуумную камеру для проведения температурных исследований.

2. *Спектральный эллипсометр.* Источником света служит короткодуговая ксеноновая лампа, излучение которой разлагается по спектру на составляющие с помощью малогабаритного монохроматора и попадает в оптический тракт эллип-

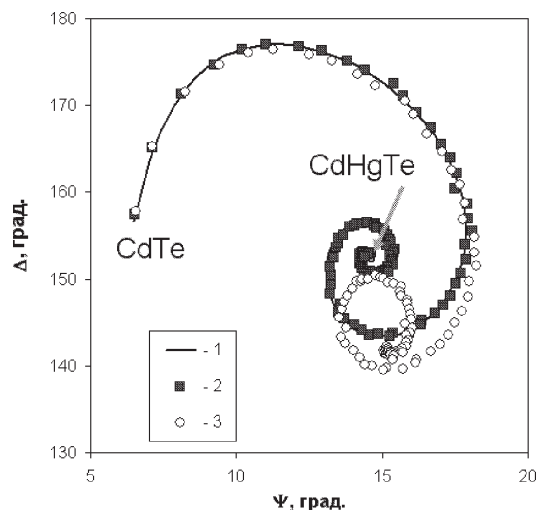
сометра. Прибор предназначен для исследования физико-химических свойств поверхности и тонкопленочных структур. Спектральный диапазон измерений от  $250$  до  $900$  нм, спектральное разрешение  $3$  нм, время сканирования по спектру составляет  $20$  с. *Эллипсометр высокого пространственного разрешения.* Возможность работы со слабыми световыми потоками позволяет решить проблему локальных измерений. Для этой цели свет фокусируется на образец в пятно малого размера и из широкой апертуры отраженного светового конуса в анализирующий узел прибора диафрагмой выделяется только часть, соответствующая заданному углу падения света. Такая схема реализована в эллипсометре ЛЭФ-801 МИКРОСКАН, который снабжен также двухкоординатным столиком с автоматическим перемещением по осям для картирования оптических свойств исследуемой поверхности. Характеристики прибора: локальность измерений –  $10$  мкм, шаг сканирования – от  $10$  мкм, поле сканирования  $150 \times 150$  мм.

Все представленные здесь модели эллипсометров имеют соединение с компьютером через USB интерфейс и снабжены программным обеспечением для проведения измерений в различных режимах и интерпретации результатов измерений.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*Исследования и контроль в технологии синтеза фоточувствительных структур на основе  $Cd_xHg_{1-x}Te$*

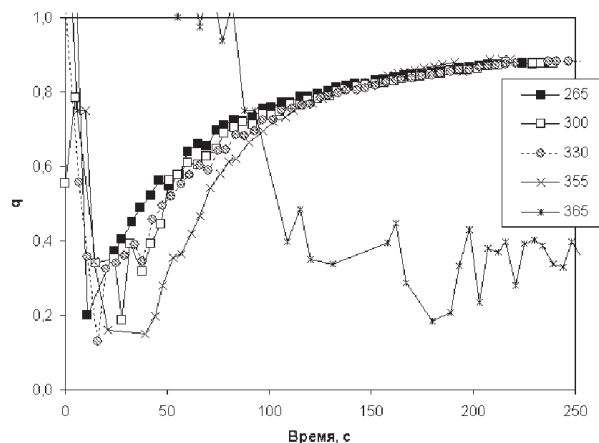
Одним из наиболее ярких примеров успешного применения эллипсометрии в полупроводниковой технологии является эллипсометрический *in situ* контроль и исследование процессов роста фоточувствительных структур на основе кадмий-ртуть-теллура (КРТ) с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии [6-11]. Применяемый обычно для этих целей метод дифракции быстрых электронов оказывается малоэффективным для КРТ, так как приводит к локальному нагреву образца за счет поглощения энергии пучка, что критически сказывается на процессах при низкотемпературном росте. При эллипсометрических измерениях мощность зондирующего света на несколько порядков меньше мощности электронного пучка, поэтому полностью отсутствует возмущающее воздействие на образец.



**Рис. 2.** Изменение эллипсометрических параметров на начальной стадии эпитаксии слоя  $Cd_xHg_{1-x}Te$  на подложке CdTe: 1 – расчетная кривая, 2 – эксперимент в случае гладкой поверхности роста, 3 – эксперимент при развитии микрорельефа поверхности.

На рис. 2 показаны результаты измерения эллипсометрических параметров на начальной стадии роста КРТ. Для сравнения приведена кривая, рассчитанная по однослойной модели и проградуированная по толщине слоя. Из сравнения расчетной кривой с экспериментом можно определить скорость роста эпитаксиального слоя. Более того, экспериментальная кривая характеризует также и качество синтезируемых слоев. При развитии дефектов кристаллической структуры возникает поверхностный микрорельеф, который сказывается на результатах эллипсометрических измерений и приводит к сдвигу экспериментальной кривой. Таким образом, уже на начальной стадии роста можно характеризовать кристаллическое совершенство получаемых слоев КРТ и измерять толщину синтезированного слоя. Чувствительность по толщине оказывается очень высокой и позволяет контролировать выращивание одномерных структур нанометрового диапазона, например периодических сверхрешеток вида CdTe-HgTe [7].

В случае тройного соединения  $Cd_xHg_{1-x}Te$  наблюдается сильная зависимость оптических постоянных, а следовательно и эллипсометрических параметров от состава  $x$ . Это было использовано для создания эллипсометрического контроля по поддержанию состава (критический параметр для таких структур) в процессе роста однородных слоев, а также для выращивания варизонных структур с переменным составом по толщине. В последнем случае была разработана методика интерпретации эллипсометрических измерений оптически неоднород-



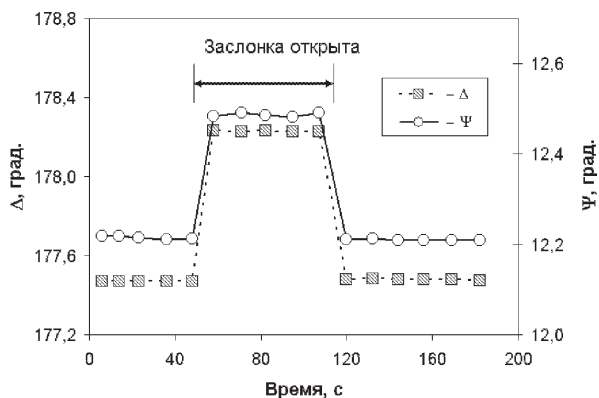
**Рис. 3.** Динамика изменения плотности слоя на начальной стадии роста пленки ZnTe на Si. Температура подложки показана на вставке в градусах Цельсия.

ных структур применительно к материалу КРТ [8].

Особый интерес для эпитаксии структур высокого качества представляет взаимодействие молекулярных потоков с поверхностью роста и начальные стадии роста слоев. Так, было обнаружено, что на начальной стадии роста слоев ZnTe их оптическая плотность существенно ниже общепринятых значений для этого материала. Это можно легко объяснить, предположив трехмерный (островковый) механизм роста на начальной стадии. Действительно, с точки зрения световой волны такой слой, представляющий собой смесь материала и пустот, обладает меньшей рефракцией и его можно считать однородным, если размеры островков много меньше длины волны.

Был исследован процесс формирования такого островкового слоя при выращивании ZnTe на подложках Si и GaAs [9]. На рис. 3 кривые показывают динамику изменения плотности слоя ZnTe на подложке Si при различных температурах роста. Количественным критерием плотности является параметр  $q$ , равный отношению объемной доли материала ZnTe в слое. На рисунке хорошо видно, что зависимости  $q$  от времени имеют минимумы. Это означает, что в процессе роста сначала образуется сплошной слой с плотностью близкой к 1, но затем он распадается на отдельные островки (плотность резко уменьшается до 0.2 – 0.3) с последующим более медленным их разрастанием и слиянием. Чем выше температура, тем медленнее происходит процесс увеличения плотности. В отличие от этого, для подложки GaAs, для которой были получены аналогичные зависимости, рост сразу на-





**Рис. 4.** Изменение эллипсометрических параметров при открытии и закрытии заслонки источника теллура. Начиная со значений  $q \approx 0,4$ , то есть сразу наблюдалось формирование островков.

Был исследован процесс адсорбции теллура на различных поверхностях [10]. На рис. 4 показано поведение эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$ , измеренное на подложке (013) CdTe в сверхвысоком вакууме при включении и выключении потока молекулярного теллура  $Te_2$  (температура подложки  $283^\circ\text{C}$ , давление теллура в потоке  $2,1 \cdot 10^{-8}$ ). Изменение эллипсометрических параметров при включении потока соответствует образованию тонкого адсорбционного слоя на поверхности, для которого удается определить степень покрытия. Она пропорциональна изменению параметра  $\Delta$  и составляет несколько десятых долей монослоя. При выключении потока адсорбционный слой исчезает, и эллипсометрические параметры возвращаются к исходным значениям. Экспериментально установлено, что степень покрытия адсорбционного слоя линейно возрастает с увеличением давления в потоке (закон Генри), а коэффициент пропорциональности уменьшается с ростом температуры. Принимая во внимание полученные экспериментальные зависимости и сравнивая скорости адсорбции и десорбции была измерена теплота десорбции двухатомного теллура, которая составила 41 ккал/моль.

С помощью одноволновой эллипсометрии удалось решить еще одну важную проблему в технологии КРТ – измерение температуры поверхности роста [11]. Обычно для этого используют образец-спутник, например Si, эллипсометрические параметры которого зависят от температуры за счет термооптического эффекта. Мы использовали для этих целей структуру, представляющую собой толстую ( $\sim 1$  мкм) пленку ZnTe на подложке GaAs. Благодаря интерференции для такой

структуры наблюдается сильная зависимость эллипсометрических параметров от температуры. При этом чувствительность измерений такова, что удается обнаружить изменения температуры вплоть до сотых долей градуса. С помощью такого образца удалось откалибровать по температуре различные технологические режимы.

#### *Исследование быстропотекающих процессов*

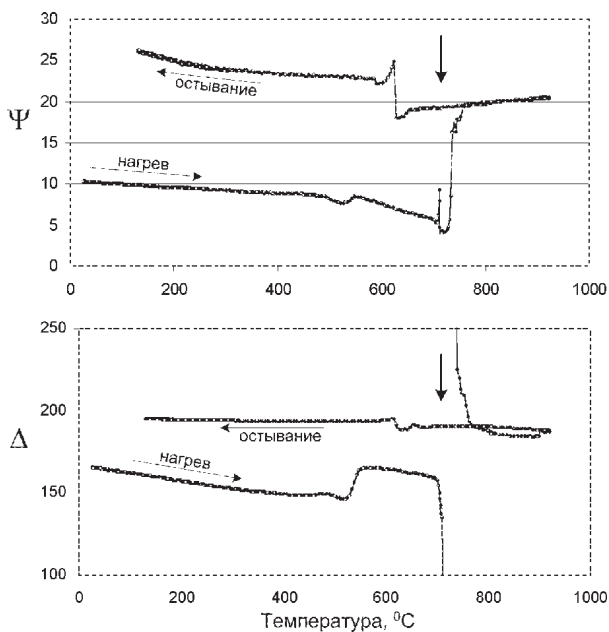
Быстродействие лазерного эллипсометра позволяет изучать динамику быстропотекающих температурных процессов. Примером таких процессов служат фазовые превращения в сверхтонких пленках Ge при их термическом нагреве. Ряд косвенных соображений указывает на то, что физические свойства таких низкоразмерных структур, в частности их температура плавления, должны заметно отличаться от свойств объемного материала [12].

Нами были исследованы тонкие пленки аморфного Ge, изолированные с обеих сторон диэлектрическими слоями  $SiO_2$ , нанесенными на кремниевую подложку [13]. Для таких структур можно проводить кратковременные нагревы с одновременным измерением динамики эллипсометрических параметров непосредственно в условиях комнатной атмосферы, не опасаясь окислительных процессов. Для этого был разработан малогабаритный нагреватель, который располагался на предметном столике эллипсометра, и система автоматического контроля температуры. Дополнительно температура измерялась описанным выше оптическим методом с использованием образцов спутников.

На рис. 5 показаны характерные изменения эллипсометрических параметров, измеренные в процессе плавного нагрева и охлаждения образца с толщиной пленки германия 5 нм. Средняя скорость нагрева (охлаждения) составляла  $10^\circ\text{C}/\text{с}$ . Кривые зависимостей  $\Psi$  и  $\Delta$  от времени коррелируют между собой и состоят из участков с плавными и резкими изменениями. Количественный анализ этих зависимостей проводился в рамках модели  $SiO_2/Ge/SiO_2/Si$ . Параметры слоев  $SiO_2$  полагались неизменными, а определяли оптические постоянные слоя Ge. Было обнаружено изменение оптических свойств пленки Ge в интервале температур  $500 - 550^\circ\text{C}$ , которое соответствует частичной кристаллизации аморфного германия.

При температуре  $715^\circ\text{C}$  наблюдаются большие по величине скачки эллипсометрических параметров (на рис. 5 эти скачки отмечены вертикальными





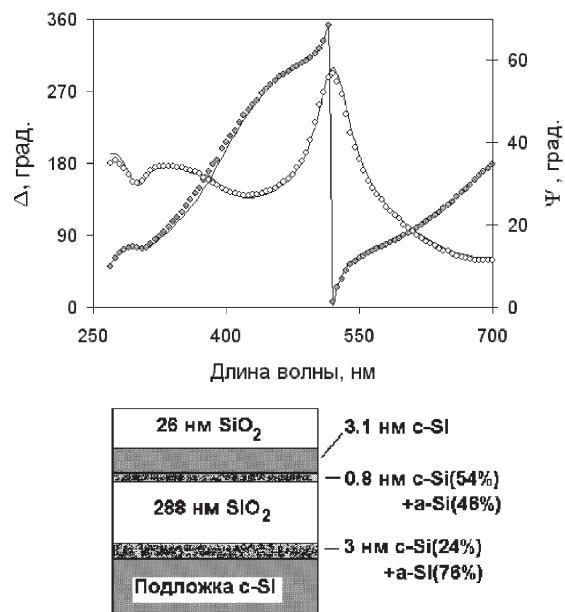
**Рис. 5.** Изменение параметров  $\Psi$  (а) и  $\Delta$  (б), в процессе нагрева – охлаждения структуры  $\text{SiO}_2/\text{Ge}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Стрелкой отмечены резкие изменения в  $\Psi$  и  $\Delta$ , соответствующие плавлению Ge.

ми стрелками). Столь сильные изменения оптических свойств структуры можно объяснить только плавлением Ge, когда его оптические постоянные скачком меняются на несколько единиц [14]. Численное моделирование показывает, что динамика изменения в  $\Psi$ - $\Delta$  плоскости качественно описывается увеличением доли расплавленного Ge в пленке. Очевидно, процесс плавления происходит не одновременно по всей площади образца, а с образованием островковых областей расплава, так что в области зондирующего пятна одновременно могут существовать обе фазы. В результате этих исследований было обнаружено, что температура плавления тонких пленок Ge примерно на  $200^\circ$  ниже температуры плавления объемного кристаллического Ge, которая составляет  $937^\circ\text{C}$ .

*Спектральные эллипсометрические исследования*

Спектральная эллипсометрия является более информативным методом. Она применяется для исследования физико-химических свойств поверхности и многослойных тонкопленочных структур и позволяет решать такие задачи как:

- измерение спектров оптических постоянных материалов, в том числе тонких пленок;
- изучение структурных свойств тонких пленок и межфазных границ;

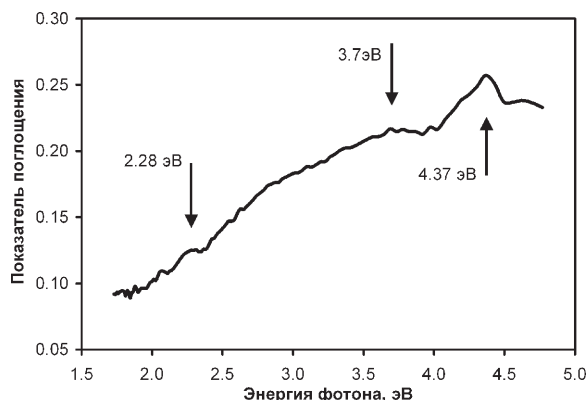


**Рис. 6.** Спектры эллипсометрических параметров для структуры «кремний на изоляторе» (а) и восстановленные по результатам эллипсометрических измерений значения параметров этой структуры (б).

- определение толщин и физических характеристик многослойных структур.

Возможности спектральной эллипсометрии хорошо видны на примере исследования структур «кремний на изоляторе», с отсеченным слоем кремния, полученных методом сращивания (Smart-Cut технология). Измеренные спектры эллипсометрических параметров такой структуры показаны на рис. 6а. Используя стандартную трехслойную модель  $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке удастся подобрать толщины всех трех слоев таким образом, чтобы максимально совместить измеренные спектры с расчетными. Однако при этом все равно имеет место некоторое расхождение между экспериментом и расчетом. Это расхождение удастся устранить только введением в модель переходных слоев на границах кремния и  $\text{SiO}_2$ , состоящих из смеси аморфной и кристаллической модификаций кремния. В результате моделирования были найдены толщины переходных слоев и их состав при которых наблюдается полное совпадение экспериментальных и расчетных спектров. Результаты таких расчетов приведены на рис. 6б. Точность определения искомых параметров составляет доли нанометра по толщине и несколько процентов по составу.

Спектры оптических постоянных исследуемых слоев тесно связаны с энергетической структурой



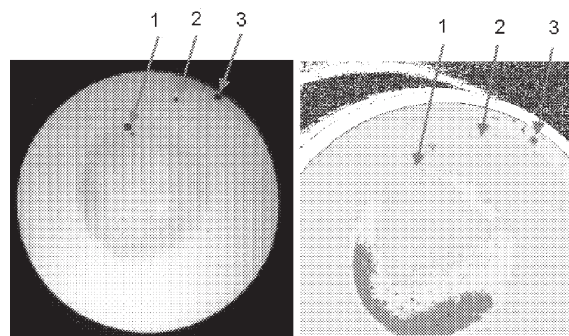
**Рис. 7.** Спектр показателя поглощения для пленки  $\text{GeO}_2$  с включениями нанокластеров Ge.

кристаллов, и спектральная эллипсометрия широко применяется в качестве инструмента для исследования зонной структуры полупроводников, диэлектриков и металлов. Нами были исследованы слои  $\text{GeO}_2$  с кластерами германия нанометрового диапазона [15]. На основании эллипсометрических измерений для такой структуры была рассчитана спектральная зависимость показателя поглощения пленки, которая показана на рис.7 как функция энергии фотона. В измеренном спектре наблюдается три максимума. Широкий максимум при  $E=3.7$  эВ совпадает с максимумом поглощения аморфного германия. Более узкий максимум при  $E=4.47$  эВ по-видимому обусловлен фундаментальным поглощением в  $\text{GeO}_2$ . А вот наблюдаемый слабый пик в поглощении при  $E=2.28$  эВ и с шириной  $0.12$  эВ может быть связан с переходами в квантовых точках Ge. Это предположение подтверждается измерением спектров фотолюминесценции для таких структур. Найденное положение максимума в спектре поглощения позволяет оценить также размеры нанокластеров, которые в данном случае составляют порядка  $2 - 3$  нм.

#### *Эллипсометрия пространственного разрешения*

Эллипсометрия пространственного разрешения используется при изучении образцов, свойства которых неоднородны по площади. Это могут быть слои неоднородной толщины, различные дефекты или включения, выходящие на поверхность, наконец структуры, полученные целенаправленным воздействием на образец (например фотолитографией). Во всех этих случаях полезно иметь информацию в виде топограммы распределения характеристик по площади образца.

На рис. 8 справа показана топограмма распределения параметра  $\Delta$ , измеренная для структуры,



**Рис. 8.** Топограмма распределения параметра  $\Delta$  для фотокатодной структуры (справа) и фотоэмиссионное изображение ЭОП, изготовленного из этой структуры. Стрелками помечены дефектные области.

представляющей фотокатод электронно-оптического преобразователя (ЭОП), а слева - фотоэмиссионное изображение, полученное на ЭОП, изготовленном из той же самой структуры. Наблюдается хорошо заметная корреляция между эмиссионными свойствами ЭОП и картиной распределения параметра  $\Delta$ : кольцо в центре и отдельные точки, помеченные стрелками. Это области с пониженной или отсутствующей фотоэмиссией. Физическая причина появления этих областей связана, по-видимому, с загрязнением поверхности в процессе изготовления фотокатодной структуры. Замечательно, однако, что эллипсометрические измерения позволяют выявить наличие таких дефектных областей на ранней стадии изготовления прибора, провести отбраковку структур и избежать последующих дорогостоящих технологических операций.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Представленные приборные и методические разработки открывают широкие возможности использования эллипсометрии для исследования физико-химических свойств поверхности и тонкопленочных структур. Лазерная быстродействующая эллипсометрия позволяет также регистрировать в реальном времени быстропротекающие процессы на поверхности или границе раздела сред. Примеры эллипсометрического исследования различных структур и процессов показывают высокую чувствительность метода и его информативность. В сочетании с мягким воздействием на изучаемый объект эллипсометрия в некоторых случаях выступает в качестве безальтернативного аналитического метода измерений, позволяющего решать задачи научного исследования и технологического контроля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. // М.: Мир, 1981. 583с.
2. В.А.Швец, Е.В.Спесивцев, С.В.Рыхлицкий// Оптика и спектр. 2004. Т. 97. № 3. С. 514-525.
3. С.В.Рыхлицкий, Е.В.Спесивцев, Н.И.Назаров, Н.А.Аульченко, Н.Н.Иощенко, А.Г.Борисов// ПТЭ. 2005. № 1. С. 163.
4. С.В.Рыхлицкий, Е.В.Спесивцев, Н.И.Назаров, Н.А.Аульченко, Н.Н.Иощенко, А.Г.Борисов// ПТЭ. 2005. № 3. С. 166.
5. Е.В.Спесивцев, С.В.Рыхлицкий, Н.И.Назаров // Автометрия. 1997. № 1. С. 100.
6. К.К.Svitashev, V.A.Shvets, A.S.Mardezhov et al./Materials Science&Engineering. В 44. 1997. P. 164-167.
7. N.N.Mikhailov, R.N.Smirnov, S.A.Dvoretzky, et al. // Int. Journ. of Nanotechnology. 2006 V. 3. № 1. P. 120
8. V.A.Shvets, S.V.Rykhlytski, E.V.Spesivtsev et al. // Thin Sol.Films. 2004. V. 455-456. P. 689.
9. В.А.Швец, М.В.Якушев, Ю.Г.Сидоров // Автометрия. 2001. № 3. С. 20.
10. Н.Н.Михайлов, Ю.Г.Сидоров, С.А.Дворецкий, М.В.Якушев, В.А.Швец // Автометрия. 2000. № 4. С. 124.
11. М.В.Якушев, В.А.Швец // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 14. С. 65.
12. Г.Я.Красников, В.П.Бокарев // Тез.докл.-совещания «Кремний 2002» Новосибирск: ИФП СО РАНб 2002. с.55.
13. В.А.Швец, С.И.Чикичев, В.Ю.Прокопьев, С.В.Рыхлицкий, Е.В.Спесивцев // Автометрия. 2004. Т. 40. № 6. С. 61.
14. Jellison G.E., Jr., Lowndes D.H. // Appl.Phys.Lett. 1987. 51. № 5. P. 352.
15. Е.Б.Горохов, В.А.Володин, Д.В.Марин и др.//ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 10. С. 1210.

УДК 621.315

## МЕХАНИЗМЫ ТОКОПЕРЕНОСА В СТРУКТУРЕ Al/ZnO/Si

© 2006 Е.А. Тутов, Ф.А. Тума, В.И. Кукуев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.10.06

В работе исследованы статические вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур Al/ZnO/n-Si с пленками оксида цинка, полученными методом реактивного ионно-плазменного распыления. Толщина поликристаллических пленок ZnO составляла  $230 \div 300$  нм. Установлено, что возможными механизмами переноса носителей заряда в структуре являются токи, ограниченные пространственным зарядом (при прямом смещении), и эмиссия Пула-Френкеля (при обратном смещении). Рассчитанные значения концентрации свободных равновесных электронов в ZnO составляют  $(10^6 \div 10^7)$  см<sup>-3</sup>, концентрация ловушечных центров в ZnO лежит в пределах  $(1 \div 3) \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, глубина их залегания, отсчитанная от дна зоны проводимости, составляет  $(0,1 \div 0,3)$  эВ.

### ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка, обладающий интересным сочетанием физических и химических свойств, - высокой температурой плавления и теплопроводностью, фоточувствительностью, пьезо- и пирозэффектом, адсорбцией газов на поверхности, - находит широкое применение в микроэлектронике, химии и медицине [1]. Кристаллы, тонкие пленки ZnO и диодные структуры на его основе являются объектами многочисленных исследований научного и прикладного характера. Анизотропная кристаллическая структура, нестехиометрический состав оксида, полупроводниковые свойства при большой ширине запрещенной зоны, каталитическая активность, способность сублимировать с разложением, амфотерные химические свойства делают этот материал не только интересным, но и достаточно сложным объектом исследования.

Зависимость наблюдаемых характеристик ZnO от условий получения и различных внешних факторов, в частности, адсорбционно-десорбционных процессов, особенно существенна в случае тонкопленочного материала, в настоящее время вызывающего большой интерес, например, в области полупроводниковой сенсорики [2]. Удельная электропроводность пленок ZnO даже для одного метода получения может изменяться в достаточно широких пределах, что связано с нестехиометричностью соединения и вариацией содержания примесей в пленке.

Трудности получения пленок с заданными свойствами во многом обусловлены недостаточ-

ным пониманием природы ZnO и специфическими химическими свойствами соединения, например, интенсивной возгонкой, сопровождающейся диссоциацией ZnO, химической активностью при высоких температурах по отношению к большинству материалов.

Оксид цинка относится к широкому классу полупроводниковых соединений группы A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> и кристаллизуется в структуре вюрцита. Периоды ячейки (при нормальной температуре) имеют значения  $a = 3,2495 \pm 0,0442$  Э,  $c = 5,2069 \pm 0,031$  Э и несколько зависят от стехиометрического состава ZnO. Структура ZnO характеризуется отсутствием центра симметрии, вследствие чего кристаллы имеют полярную ось, параллельную направлению [0001], поэтому для ZnO характерно проявление пьезо- и пиросвойств.

Орбиты 2s и 2p кислородных ионов O<sup>2-</sup> образуют занятую валентную зону, а 4s-уровни ионов Zn<sup>2+</sup> создают зону проводимости. Для кристаллов ZnO характерен n-тип проводимости. Ширина запрещенной зоны составляет 3,4 эВ.

Избыток цинка в кристаллической решетке обуславливает наличие собственных дефектов типа междоузельных атомов цинка (Zn<sub>i</sub>) или вакансий кислорода (V<sub>O</sub>), которые являются донорами, способными к двойной ионизации, а их концентрация определяет величину электропроводности оксида цинка.

Другой важной особенностью оксида цинка является зависимость ряда свойств от среды и состояния поверхности. Известна способность ZnO к адсорбции водорода, кислорода, ряда других



электроотрицательных соединений и влияние этой адсорбции на электропроводность образцов (особенно порошкообразных и пленочных).

На поверхности ZnO в воздушной среде всегда адсорбируется кислород, который захватывает электроны с образованием отрицательно заряженных ионов, заряд которых компенсируется положительным зарядом  $Zn_i^+$  или  $V_O^+$ , что приводит к созданию у поверхности обедненного слоя (инверсионный слой, по-видимому, не образуется, так как высота поверхностных барьеров имеет порядок десятых долей электронвольта, а уровень Ферми расположен у дна зоны проводимости) и снижению электропроводности образца. Причем для каждого испытуемого образца степень и состояние адсорбции могут быть различными.

Удельная электропроводность в зависимости от метода приготовления образцов ZnO меняется в широких пределах и в основном зависит от степени отклонения состава от стехиометрии, примесей и состояния поверхности (адсорбция газов). Обработкой ZnO в потоке радикалов кислорода в работе [3] получен материал с р-типом проводимости.

Осаждением из металлоорганических соединений цинка формируют на кремнии изотипные и анизотипные диодные гетероструктуры для полупроводниковой оптоэлектроники [4], магнетронным распылением [5] получают легированные пленки оксида цинка на кремнии для фотосенсоров.

Исследованные электрофизические и, в частности, вольт-амперные характеристики (ВАХ), отличаются широким качественным разнообразием, связанным с неоднозначностью механизмов токопереноса в таких структурах.

#### МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ТОКОПЕРЕНОСА В СТРУКТУРАХ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ

Хотя кристаллическая структура пленок в большинстве случаев принципиально аналогична структуре массивного тела, электрофизические свойства их различны. Чаще всего электрические характеристики этих систем определяются такими свойствами, как природа контакта электрод-диэлектрик. Важным моментом, влияющим на электропроводность пленочного диэлектрика, является наличие в нем ловушек. Только из-за дефектов на границах кристаллитов при их размерах 100E возможна концентрация ловушек порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [6].

Основными физическими механизмами переноса носителей заряда в твердых телах являются:

токи, ограниченные пространственным зарядом (ТОПЗ); токи, определяемые надбарьерной (Шоттковской) эмиссией; объемный механизм Пула-Френкеля – усиленная электрическим полем ионизация примесных центров; туннельное прохождение электронов через тонкие слои изоляторов и полупроводников; прыжковая проводимость по примесям в полупроводниках [6-9]. Очевидно, что возможны условия, когда одновременно могут действовать как два, так и более механизмов токопереноса. Хорошей теории, описывающей все возможные комбинации механизмов переноса носителей заряда, пока не построено. Рассмотрим некоторые из этих механизмов, важных для дальнейшего анализа экспериментальных результатов.

#### *Токи, ограниченные пространственным зарядом (ТОПЗ)*

Изменение концентрации носителей заряда в полупроводниках и диэлектриках может осуществляться как за счет внутренней ионизации (например, светом или электрическим полем), так и за счет инжекции, т. е. введения носителей извне (из контактов). При инжекции неосновных носителей в полупроводник из запорного контакта в конечном счете имеет место повышение концентрации электронно-дырочных пар (биполярная инжекция), при этом сохраняется электронейтральность образца в целом. Рассмотрим токи монополярной инжекции, характерным для которых является введение в полупроводник или изолятор из инжектирующего (омического) контакта носителей одного типа (для удобства в дальнейшем все рассмотрения будут относиться к электронам). При этом имеет место резкое нарушение электронейтральности образца, приводящее к ограничению тока объемным зарядом.

В случае реального изолятора из-за существования в нем значительного количества локальных ловушечных центров часть инжектированных носителей будет захватываться, и такие носители не переносят тока, а создают неподвижный объемный заряд. Так как собственная концентрация носителей тока в диэлектрике ничтожна по сравнению с концентрацией инжектированных носителей, то при прохождении инжектированных токов в диэлектрике в последнем образуется пространственный заряд из свободных и захваченных носителей тока. Этот пространственный заряд оказывает решающее влияние на закономерности прохождения тока через диэлектрик (отсюда эти явления назвали ТОПЗ).



**ТОПЗ в случае идеального изолятора**

Этот случай является прямым твердотельным аналогом термоэлектронного вакуумного диода. Полагается, что изолятор не содержит ни равновесных свободных носителей, ни ловушек. Все инжектированные электроны остаются свободными, т.е. они находятся в зоне проводимости, и все они участвуют в образовании объемного заряда.

Вольтамперную характеристику идеального изолятора:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \tag{1}$$

называют безловушечным квадратичным законом или законом Мотта-Герни, или законом Чайлда для твердого тела [7].

Здесь  $J$  – плотность тока,  $\epsilon$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость изолятора,  $\mu$  – подвижность носителей тока,  $L$  – толщина изолятора,  $V$  – напряжение.

**ТОПЗ в безловушечном изоляторе с равновесными свободными носителями**

Это случай изолятора, в котором отсутствуют ловушки и который обладает конечной проводимостью  $\sigma_0 = en_0\mu$ , т.е. в нем присутствуют равновесные термически генерируемые свободные носители (электроны) с концентрацией  $n_0$ . Возможным источником таких электронов может быть, например, группа очень мелких доноров со столь малой глубиной, что они не могут выступать в роли эффективных ловушек для электронов. Предполагается при этом, что в запрещенной зоне отсутствуют более глубокие электронные уровни прилипания. В таком изоляторе при малых напряжениях, когда концентрация инжектированных электронов  $n_i$  мала по сравнению с  $n_0$ , будет выполняться закон Ома:

$$J = en_0\mu \frac{V}{L} \tag{2}$$

Отклонений от этого закона не будет до тех пор, пока средняя концентрация  $n_i$  инжектированных неравновесных свободных носителей не станет сравнимой с концентрацией  $n_0$  тех носителей, которые освобождены термически и, следовательно, нейтрализованы.

Термически созданные свободные электроны, хотя и участвуют в переносе тока, но объемного заряда не создают. В режиме малых напряжений, пока средняя концентрация свободных носителей

равна примерно  $n_0$ , будет соблюдаться закон Ома (2). При более высоких напряжениях, когда  $n_i$  начинает преобладать над  $n_0$ , вольт-амперная характеристика (ВАХ) подчиняется безловушечной квадратичной зависимости (1). Напряжение перехода от омического участка ВАХ к участку, характеризующему начало ТОПЗ, дается выражением:

$$V_x = \frac{4en_0L^2}{3\epsilon} \tag{3}$$

Чем больше  $n_0$  и толще диэлектрик, тем протяженнее омический участок ВАХ. Зная  $L$  и  $\epsilon$ , по значению  $V_x$  можно рассчитать  $n_0$ .

**ТОПЗ для изолятора с ловушками**

Для реальных изоляторов характерно присутствие электронных уровней прилипания, которым соответствуют в запрещенной зоне дискретные уровни энергий. Это приводит к сильному уменьшению тока через диэлектрик при низких уровнях инжекции, т.к. эти уровни могут захватить большинство инжектированных носителей. Чтобы получить ВАХ для ТОПЗ, необходимо уравнение, связывающее инжектированный свободный и инжектированный локализованный заряды. Для этого сначала надо рассмотреть связь между свободными и захваченными носителями при тепловом равновесии. Такую связь удобно выразить, применяя понятие уровня Ферми  $F_0$ . Концентрация свободных носителей при тепловом равновесии задается выражением:

$$n_0 = N_c \exp \frac{F_0 - E_c}{kT},$$

где  $N_c$  - эффективная плотность состояний в зоне проводимости. Концентрация заполненных электронных ловушек  $n_{t,0}$  в условиях теплового равновесия, расположенных на уровне  $E_t$ , выражается через функцию Ферми-Дирака в виде:

$$n_{t,0} = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \cdot \exp \frac{E_t - F_0}{kT}} = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \frac{N}{N_0}},$$

где  $N = N_c e^{\frac{E_t - E_c}{kT}}$ .

Здесь  $N_t$  - концентрация,  $g$  - коэффициент спинового вырождения уровней прилипания. Равновесное заполнение получается в результате баланса между захватом электронов ловушками и их термичес-

ким освобождением. Наличие не очень сильных электрических полей не влияет на эти процессы.

Соответствующий уровень Ферми  $F$  называют электронным квазиуровнем Ферми. Он связан с  $n$  точно так, как  $F_0$  связано с  $n_0$ :

$$n = n_i + n_0 = N_c \exp \frac{F - E_c}{kT},$$

где  $n_i$  - концентрация инжектированных неравновесных свободных электронов.

В этом случае:

$$n_i = n_{i,i} + n_{i,0} = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \cdot \exp \frac{E_t - F}{kT}} = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \frac{N}{n}},$$

где  $n_{i,i}$  - концентрация инжектированных неравновесных захваченных электронов.

Локальные уровни могут оказывать сильное влияние на инжекционный ток, если эти уровни первоначально были преимущественно незаполненными, т.е. если они мелкие. Уровень прилипания  $E_t$  считается мелким, если  $F$  лежит ниже  $E_t$  и, следовательно, выполняется неравенство:

$$\frac{E_t - F}{kT} > 1.$$

Уровень  $F_0$  должен также располагаться ниже  $E_t$ . При этом условии справедлива формула

$$\frac{n}{n_i} = \frac{N}{g N_t} = \frac{N_c}{g N_t} \exp \frac{E_t - E_c}{kT} = \theta. \quad (3.a)$$

Здесь  $\theta$  - постоянная, не зависящая от уровня инжекции до тех пор, пока уровни прилипания остаются мелкими. Все результаты, полученные при решении безловушечной задачи, применимы и в этом случае, если заменить  $\epsilon$  произведением  $\epsilon\theta$ . Тогда:

$$J = \frac{9}{8} \theta \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3}. \quad (4)$$

Предполагалось, что на ток влияет только один дискретный уровень. Если имеется несколько групп мелких уровней прилипания, то группа с наименьшим значением  $\theta$  наиболее сильно ограничивает ток. Уравнение (4) справедливо только до тех пор, пока уровень  $F$  ниже уровня  $E_t$ . С ростом уровня инжекции  $F$  поднимается, и при некотором значении  $V$  он пересекает ловушечный уровень. Это напряжение называется напряжением предельного заполнения ловушек  $V_{пзл}$ , необходимым для того, чтобы полностью запол-

нить рассматриваемую группу уровней. Оно выражается следующим образом:

$$V_{пзл} = \frac{e N_t L^2}{2\epsilon}. \quad (5)$$

При  $V = V_{пзл}$  ток возрастает очень резко. Выше напряжения  $V = 2V_{пзл}$  характеристика сливается с графиком безловушечного квадратичного закона, так как инжектированный свободный заряд преобладает над захваченным зарядом. По значению  $V_{пзл}$  можно рассчитать концентрацию мелких ловушек  $N_t$ . Напряжение перехода  $V_x$  от омического участка к квадратичному дается выражением:

$$V_x = \frac{4en_0 L^2}{3\theta\epsilon}. \quad (6)$$

После полного заполнения ловушек они больше не влияют на прохождение ТОПЗ в диэлектрике, и ток подчиняется зависимости (1).

Таким образом, измерение тока монополярной инжекции позволяет получить ценную информацию о локальных уровнях в твердых телах, главным образом об энергетическом спектре уровней и об их концентрации. Пользуясь формулой (5), можно рассчитать  $N_t$ , а зная  $N_t$  и  $\theta$ , можно по (3 а) определить уровень  $E_t$ . Если известно  $\epsilon$ , то по безловушечному участку ТОПЗ можно определить подвижность носителей  $\mu$ , а затем, используя формулу (2), - и равновесную концентрацию  $n_0$ . Она должна совпадать с величиной  $n_0$ , рассчитанной с помощью выражения (6).

### Эффект Пула-Френкеля

Эффект Пула-Френкеля, или термоионизация под влиянием электрического поля, - это понижение барьера кулоновского потенциала при воздействии электрического поля. Этот процесс представляет собой аналог эффекта Шоттки, но только для объема. Впервые теория этого явления была предложена Френкелем Я.И., и суть ее заключается в следующем. Электрон, привязанный к локальному уровню, находится по отношению к зоне проводимости в потенциальной яме. Предполагается, что потенциал, окружающий центр, является чисто кулоновским и не содержит экранирующего фактора. Потенциальная энергия электрона в кулоновском поле имеет вид  $-e^2/4\pi\epsilon x$ . При наложении внешнего электрического поля потенциальный барьер деформируется, минимальная работа выхода электрона по направлению поля уменьшается, и пол-

ная потенциальная энергия имеет вид:

$$\mathcal{E} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon x} - eEx.$$

Энергия, которую должен приобрести электрон, чтобы стать свободным, уменьшается при наличии поля на величину:

$$\delta\mathcal{E} = \left(\frac{e^3 E}{\pi\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Вероятность термического возбуждения электрона пропорциональна бoльцмановскому фактору,

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right), \text{ где } \mathcal{E} = -\left(\frac{e^3 E}{\pi\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} + E_i$$

( $E_i$  - потенциал ионизации – энергия связи электрона, находящегося в кулоновском центре).

Поскольку потенциальная энергия электрона в кулоновском поле в четыре раза больше энергии за счет сил изображения, то Пул-Френкелевское ослабление барьера  $\Delta\psi_{П-Ф}$  в однородном электрическом поле в два раза больше, чем за счет эффекта Шоттки:

$$\Delta\psi_{П-Ф} = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}} = \beta_{П-Ф} E^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

При наличии эффекта Пула-Френкеля концентрация электронов в зоне проводимости, а, следовательно, и электропроводность диэлектрика увеличиваются:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\beta_{П-Ф} E^{\frac{1}{2}}}{kT}\right),$$

где  $\sigma_0 = e\mu N_c \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right]$  - проводимость в

слабом поле. Это выражение можно записать в виде:

$$J = A\mu E \exp\left(-\frac{q\Phi_i}{kT}\right) \exp\left(\frac{\sqrt{\frac{q^3 E}{\pi\epsilon}}}{kT}\right). \quad (8)$$

ВАХ, описывающая явление термополевой ионизации примесного центра. Здесь  $A$  – постоянная, включающая в себя заряд электрона, концентрацию атомов примеси и геометрическую площадь образца;  $q\Phi_i = E_i$  - энергия активации атома примеси в отсутствии поля.

Таким образом, характерным для данного вида зависимости является линейность ее в ко-

ординатах  $\ln \frac{J}{V} - \sqrt{V}$  или, при не очень сильных

полях, в координатах  $\ln J - \sqrt{V}$ . Интересно отметить, что хотя  $\Delta\psi_{П-Ф} = 2\Delta\psi_{Ш}$ , характеристика Ричардсона-Шоттки и характеристика Пула-Френкеля имеют в экспоненте одинаковый коэффициент  $E^{1/2}$  (т.е.  $1/2\beta_{П-Ф} = \beta_{Ш}$ ).

Для того, чтобы по виду ВАХ отличить контактный механизм электропроводности от объемного, необходимо оценить величину наклона прямой в координатах  $\ln J - \sqrt{V}$ . В случае механизма Пула-Френкеля этот наклон должен быть вдвое больше, чем в случае эмиссии Шоттки.

В работе исследованы статические вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур Al/ZnO/n-Si. Получение пленок ZnO на подложках монокристаллического кремния с удельным сопротивлением 4 Ом·см проводилось методом реактивного ионно-плазменного распыления в среде кислорода при давлении  $5 \cdot 10^{-4}$  торр, напряжении на катоде 4 кВ и токе 60 мА. Толщина текстурированных поликристаллических пленок ZnO составляла  $230 \div 300$  нм. Al контакты площадью  $0,28 \text{ мм}^2$  формировались термическим напылением при давлении  $10^{-5}$  торр с последующим отжигом на воздухе при  $450^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Статические ВАХ измеряли при напряженности электрического поля в ZnO до  $10^5$  В/см, плотность тока при этом менялась в диапазоне ( $10^{-9} \div 10^{-2}$ ) А/см<sup>2</sup> для различных структур. Относительная погрешность измерения ВАХ не превышала 5%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. представлены ВАХ структуры, снятые при прямом и обратном смещении (при прямом смещении положительное напряжение подавалось на Al контакт со стороны окиси цинка, т. к. кремний n-типа).

Ввиду того, что ВАХ исследуемой структуры снималась при достаточно высоких температурах и больших толщинах пленок ZnO, такие механиз-

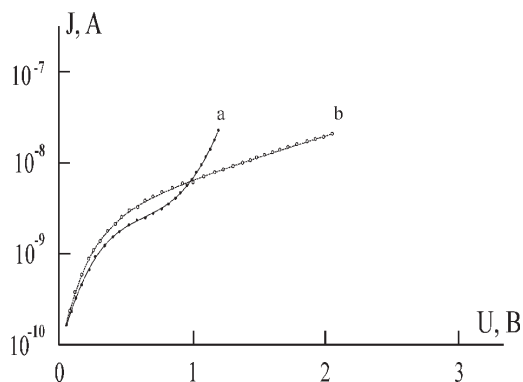


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика структуры Al/ZnO/n-Si при прямом (а) и обратном (б) смещении.

мы токопереноса, как туннелирование или прыжковая проводимость, представляются маловероятными, однако из анализа они не исключались. Наиболее вероятными механизмами переноса носителей заряда предполагались надбарьерная эмиссия Шоттки, механизм Пула-Френкеля и токи, ограниченные пространственным зарядом. Укажем использованные при анализе экспериментальных данных и оценке полученных результатов значения некоторых величин [1, 6].

Подвижность электронов в массивных образцах ZnO, которая использовалась как первое приближение для оценки подвижности пленок ZnO,

$$\mu_n = 180 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$$

Диэлектрическая проницаемость ZnO  $\epsilon = 8,5$ ; высокочастотная диэлектрическая проницаемость ZnO  $\epsilon^* = \epsilon_\infty = 4$ .

При прямом смещении ВАХ снята до  $U=1,21 \text{ В}$  ( $E = 4,75 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ ,  $j = 7,61 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ ). В координатах  $\ln j - \ln U$  она имеет линейные участки: от  $0,06 \text{ В}$  ( $E = 2,35 \cdot 10^3 \text{ В/см}$ ) до  $0,61 \text{ В}$   $\ln j \sim \ln U$ , т. е. выполняется закон Ома; от  $0,61 \text{ В}$  до  $0,85 \text{ В}$  (напряженность поля составляет соответственно  $2,39 \cdot 10^4 \text{ В/см}$  и  $3,33 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ )  $\ln j \sim 2 \ln U$ ; затем наблюдается быстрый рост тока -  $\ln j \sim \ln U^{7,4}$ . Это позволяет предположить, что в данном случае основным механизмом токопереноса является ТОПЗ (рис. 2).

Из (5) с учетом того, что  $U_{\text{плз}} = 0,85 \text{ В}$ , получаем концентрацию уровней прилипания  $N_t = 1,23 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Из (6) с учетом того, что  $U_x = 0,61 \text{ В}$ , получаем концентрацию свободных равновесных носителей тока  $n_0 = 5,9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ . Эта же концентрация, рассчитанная из омического участка ВАХ (2)  $n_0 = 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ , т. е. совпа-

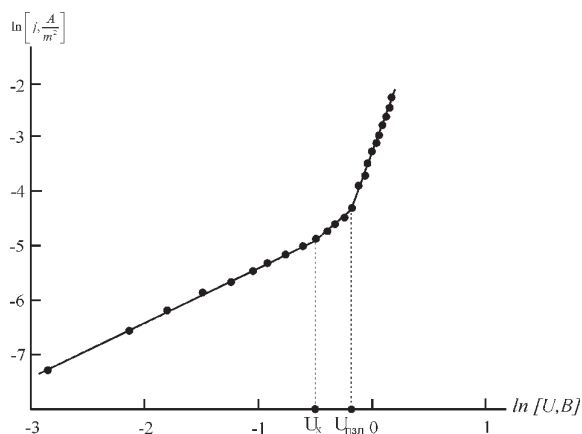


Рис. 2. ВАХ структуры при прямом смещении в координатах ТОПЗ.

дение  $n_0$  получается достаточно хорошим (что свидетельствует в пользу ТОПЗ как основного механизма токопереноса в данном случае). И, наконец, по формуле (3а) оценивается глубина залегания уровней прилипания:  $E_t = (0,091 \div 0,27) \text{ эВ}$ .

При обратном смещении ВАХ наблюдалась до  $U=2,04 \text{ В}$  ( $E=8 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ ,  $j=8,4 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ ). В координатах  $\ln j - \sqrt{E}$  она линейна от  $0,3 \text{ В}$  ( $1,18 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ ) до  $2,04 \text{ В}$  (рис. 3) с угловым коэффициентом  $K_{\text{Э}} = 1,74 \cdot 10^{-3}$ . Отношение  $K_{\text{Э}} / K_{\text{П-Ф, теор}} = 1,17$  и, следовательно, в данном случае можно предположить механизм Пула-Френкеля.

Различие в степени и состоянии адсорбции, наряду с различиями в спектре электронных состояний технологической и биографической природы, определяет широкий разброс индивидуальных характеристик для тонких пленок этого материала.

Таким образом, возможными механизмами переноса носителей заряда в структуре Al/ZnO/n-Si являются токи, ограниченные пространственным зарядом (при прямом смещении), и эмиссия Пула-Френкеля (при обратном смещении). Рассчитан-

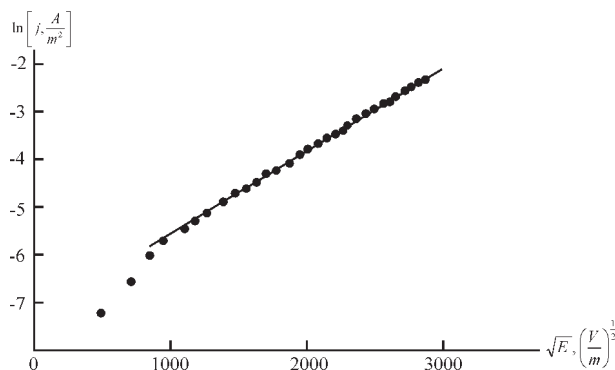


Рис. 3. ВАХ структуры при обратном смещении в координатах Пула-Френкеля.

ные значения концентрации свободных равновесных электронов в ZnO составляют  $(10^6 \div 10^7)$  см<sup>-3</sup>, концентрация ловушечных центров в ZnO лежит в пределах  $(1 \div 3) \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, глубина их залегания, отсчитанная от дна зоны проводимости, имеет величину  $(0,1 \div 0,3)$  эВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. // М. : Наука, 1984. 166 с.
2. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. // М. : Наука, 1991. 327 с.
3. Котляревский М.Б. Кинетика дефектообразования в ZnO в потоке радикалов кислорода / М.Б. Котляревский, И.В. Рогозин, А.В. Мараховский // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 6. С. 641-646.
4. Гашение тока светом в диодных структурах p-Si-n<sup>+</sup>-ZnO-n-ZnO-Pd / С.В. Слободчиков [и др.] // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 4. С. 479-481.
5. Фотоэлектрические явления в гетероструктурах ZnO:Al – p-Si / С.Е. Никитин [и др.] // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 11. С. 1329-1333.
6. Лазарев В.Б. Электропроводность окисных систем и пленочных структур / В.Б. Лазарев, В.Г. Красов, И.С. Шапльгин. // М. : Наука, 1979. 168 с.
7. Ламперт М. Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк. // М. : Мир, 1973. 416 с.
8. Стриха В.И. Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки (физика, технология, применение) / В.И. Стриха Е.В. Бузанева, И.А. Радзиевский. // М. : Сов. радио, 1974. 248 с.
9. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. Кн.1 / С.М. Зи ; пер. с англ. под ред. Р.А. Суриса. // М.: Мир, 1984. 456 с.



## СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ПОЛИСТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА

© 2006 Н.А. Шабанова, М.Н. Сергеева, В.Н. Вережников, Т.Н. Пояркова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.10.06

Исследована агрегативная устойчивость бинарных золь коллоидного кремнезема и полистирольного латекса, содержащих одинаково отрицательно заряженные частицы сопоставимого размера в широком диапазоне значений pH (3,0-11,0). Определены критические концентрации коагуляции хлоридом натрия. По начальным участкам кинетических зависимостей роста мутности рассчитаны величины фактора стабильности ( $W$ ) исходных систем и их смесей. Показано, что величина  $W$  смешанной системы (при условии медленной коагуляции частиц  $\text{SiO}_2$ ) близка к устойчивости латекса. В области величин pH и концентрации хлорида натрия, соответствующих быстрой коагуляции частиц кремнезема, устойчивость смешанной системы резко падает и мутность системы резко увеличивается.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия уделяется большое внимание синтезу композитных частиц органической и неорганической природы, представляющих большой интерес для разных отраслей промышленности (текстильной, электроники, оптики, адгезивов). Традиционным методом получения композитных частиц является проведение эмульсионной полимеризации мономеров в присутствии неорганических веществ. Альтернативным методом получения полимер-содержащих композитов является гетерокоагуляция, изучению теоретических основ которой в последние годы уделяется большое внимание.

Изучению устойчивости и свойств смешанных дисперсных систем, содержащих частицы с различной природой, концентрацией и размером частиц, посвящено большое количество публикаций. Как правило, исследуют системы, содержащие два типа частиц: крупные и заметно более мелкие. В случае, когда в дисперсной системе присутствуют частицы размером несколько сотен нанометров, высока вероятность образования гетерокоагулятов при фиксации более мелких частиц (диаметром ~1-15 нм) на расстоянии, соответствующем положению второго энергетического минимума. Важную роль играет заряд поверхности частиц. Так, ряд работ посвящен устойчивости бинарных смесей, в которых два вида частиц различаются по размерам в 10 и более раз и имеют поверхностный заряд одного знака [1 - 3].

Контролируя условия получения смешанной дисперсии (размеры частиц, pH, температура и др.), можно уже на этапе жидкой системы получать композитные частицы типа ядро - оболочка. В такой системе частицы одного вида распределяются на поверхности частиц другой природы (ядра) сплошным слоем, образуя оболочку [4-6]. Подобные композиты можно также получить при полимеризации на поверхности инородных частиц [7]. Когда меньшие по размеру частицы закрепляются на поверхности более крупной частицы, говорят о структурах "малиноподобного" вида [8].

Введение частиц кремнезема в латекс представляет собой эффективный способ повышения упругопрочностных свойств латексных пленок и других полимерных материалов. Вводя в жидкий латекс коллоидный кремнезем, можно добиться равномерного распределения  $\text{SiO}_2$  по объему получаемого материала.

Характер взаимодействия коллоидных частиц в бинарных (многокомпонентных) дисперсиях является ключевым моментом при интерпретации экспериментальных данных и возможности использования высокодисперсных систем в различных отраслях промышленности.

Регулируя свойства исходных коллоидных систем, можно получать устойчивые смеси, гели или кристаллические структуры для использования в технологиях керамики, покрытий, электроники и т.д. Агрегативная устойчивость дисперсий будет определять

ся балансом сил притяжения молекулярной природы, действующих между частицами, и сил отталкивания электростатической, стерической или другой природы. Присутствие более крупных частиц другой природы может увеличивать или уменьшать устойчивость золя. Теоретические основы устойчивости и гетерокоагуляции смешанных лиофобных дисперсных систем, заложенные работами Б.В. Дерягина [9, 10], находят дальнейшее развитие и подтверждение в исследованиях последних десятилетий.

#### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были золи двух типов: латекс полистирола (ПС) и гидрозоля кремнезема (Людокс АС-40). Полистирольный латекс получали методом эмульсионной полимеризации в присутствии додецилсульфата натрия. В диапазоне значений рН 3,0-11,0 частицы латекса и кремнезема имели отрицательный заряд поверхности. Размер частиц латекса определяли методом спектра мутности [9], а гидрозоля кремнезема с методом адсорбционного титрования Сирса [10]. Для определения размера частиц методом спектра мутности латекс разбавляли до концентрации 0,45 г/л. Измерения оптической плотности ( $D_{540}$ ) производили с помощью фотоэлектрического колориметра марки КФК-2МП на длине волны падающего света 540 нм. Величину рН измеряли с помощью лабораторного рН метра марки HANNA рН 213.

Размер частиц определяли также методом фотонной корреляционной спектроскопии (динамического рассеяния света). Поток светового излучения обеспечивался He-Ne лазером (19 мВт, 632,8 нм) с использованием фотонного корреляционного спектрометра (Photo Cor Complex System). Интенсивность светорассеяния контролировалась под углом  $90^\circ$ .

Величины критических концентраций коагуляции (ККК) латекса определяли по методике, описанной в [11], используя кривые зависимости оптической плотности  $D_{540}$  от времени при различной концентрации электролита и заданном значении рН. По начальному участку кривых

$D_{540}-t$  находили величину  $(dD/dt)_{t \rightarrow 0}$ , которая является мерой начальной скорости коагуляции. В случае гидрозоля кремнезема определение ККК подобным методом было затруднено по нескольким причинам. Во-первых, величина рН системы чувствительна к введению электролита. Во-вторых, в отсутствие энергетического барьера, т.е. при бы-

строй коагуляции, мутность системы увеличивается настолько быстро, что определение достоверных воспроизводимых значений  $D_{540}$  в начальный период коагуляции становится невозможным. Поэтому ККК кремнезоля определяли визуальным следующим способом. Кремнезоль разбавляли дистиллированной водой до концентрации 10 г/л, вносили катионит в Н-форме и выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке до установления рН=3,4. В стеклянный стакан вносили aliquоту подкисленного таким образом кремнезоля (10 мл), дистиллированную воду и раствор электролита. Общий объем смеси составлял 20 мл. Затем рН системы медленно повышали добавлением раствора щелочи при перемешивании, пока не обнаруживалось резкое повышение мутности системы (почти полная потеря прозрачности за 1 секунду). Этот момент принимали за быструю коагуляцию и фиксировали соответствующие ему рН и концентрацию электролита.

Кинетика электролитной коагуляции разбавленных систем изучалась турбидиметрическим методом. Исходные золи предварительно разбавлялись дистиллированной водой до концентрации 3 г/л (латекс) и 5,3 г/л (кремнезоль). Готовились смеси с необходимым соотношением числа частиц. Величину рН системы устанавливали добавлением 0,1 н. растворов NaOH и HCl. В случае гидрозолей кремнезема величины рН устанавливали с помощью катионита в Н-форме с последующим доведением кислотности разбавленных систем до нужного значения введением минимальных количеств кислоты или щелочи. Были исследованы системы при соотношениях числа частиц кремнезема и полистирола ( $N_{\text{SiO}_2}/N_{\text{лат}}=0; 120; 380; 720$ ). Во всех экспериментах начальная концентрация латекса по числу частиц составляла  $3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$  (0,075 г/л). До введения электролита разбавленные смеси золь выдерживали 2-3 часа. Добавление электролита проводили при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Первое измерение оптической плотности производили через 15-20 с. Расчет мутности проводили по формуле:  $\tau_{540} = 2,3D_{540}/l$ , где  $\tau$  – мутность,  $\text{см}^{-1}$ ;  $l$  – длина кюветы, см. Фактор устойчивости рассчитывали по методу, предложенному и обоснованному в работе [13].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлены результаты определения размера частиц исходного латекса и гидрозоля кремнезема методом фотонно-корреляци-

## СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ПОЛИСТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА

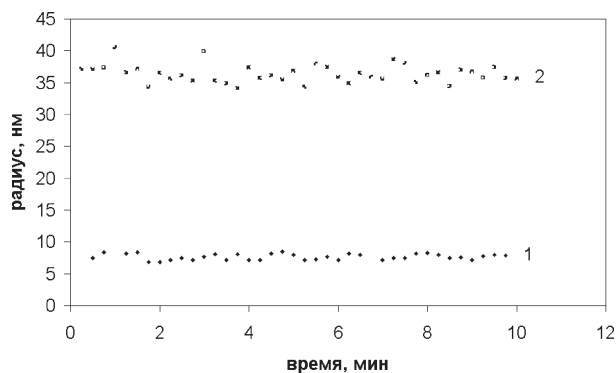


Рис. 1. Размеры частиц, определенные методом динамического светорассеяния: 1-кремнезоль, 2-латекс, рН=6.

### Таблица

Размеры частиц зольей по результатам разных методов определения

Метод	Радиус, нм		
	Спектр мутности	Адсорбционное титрование (метод Сирса)	Фотонная корреляционная спектроскопия
Золь			
Кремнезоль	-	8,2 ± 0,8	7,6 ± 0,1
Латекс полистирола	38,3 ± 0,8	-	36,4 ± 0,3

онной спектроскопии. Измерения были выполнены в течение 10 мин.

Результаты измерения размеров частиц исходных зольей разными методами представлены в табл. 1. Используемые методы анализа дают информацию лишь о среднем радиусе. Полученные величины радиусов частиц исходных систем являются близкими.

На рис. 2 представлены результаты определения величин ККК в зависимости от рН системы. Полученные зависимости показывают различный характер влияния рН на кинетику электролитной коагуляции зольей. При продвижении из кислой области в щелочную, критические концентрации коагуляции исходных систем изменяются антибатно: величина ККК гидрозоля кремнезема уменьшается с ростом рН, а в случае полистирольного латекса она слабо растет. Это связано с различной природой агрегативной устойчивости исследованных зольей.

Агрегативная устойчивость и специфические свойства гидрозолей кремнезема в значительной степени зависят от состояния поверхностных сила-

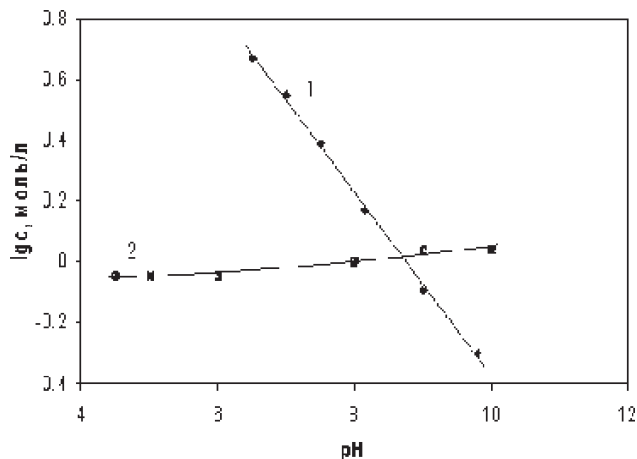
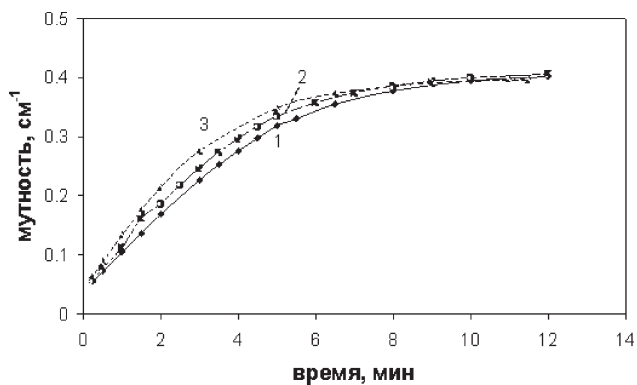


Рис. 2. Критические концентрации коагуляции кремнезоля (1) и латекса (2).

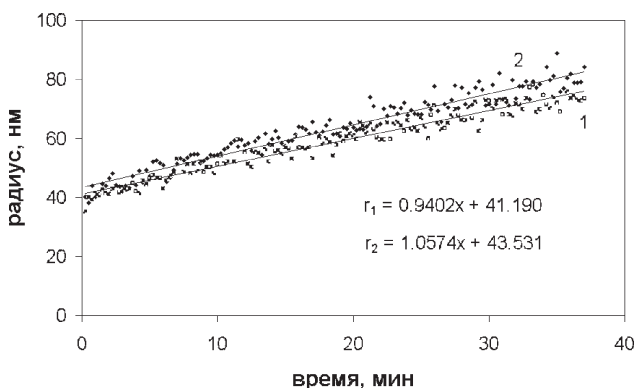
нольных групп. В кислой области доминирует структурный фактор стабилизации. На гидрофильной поверхности частиц кремнезема формируются полимолекулярные гидратные слои, которые при сближении частиц вызывают их взаимное отталкивание. С ростом значений рН сокращается число центров, способных к образованию водородных связей, разрушается молекулярно-сольватная оболочка, происходит разрыв силоксановых связей в приповерхностном слое, формируется двойной электрический слой. В щелочной области устойчивость кремнезоля обеспечивается электростатическим отталкиванием частиц. При этом возрастает чувствительность системы к введению электролитов.

Агрегативная устойчивость полистирольного латекса, стабилизированного додецилсульфатом натрия, т.е. ионогенным ПАВ определяется электростатическим отталкиванием частиц и такими факторами как гидратация адсорбционных слоев эмульгатора на поверхности частиц и структурно-механический барьер за счет структурированных адсорбционных слоев.

На рис. 3 приведены кинетические кривые изменения мутности во времени в ходе электролитной коагуляции латекса и бинарных смесей в условиях медленной коагуляции латекса и кремнезоля. Зависимость среднего радиуса агрегатов в процессе коагуляции по данным динамического рассеяния света (начальные участки) представлена на рис. 4. Обращает на себя внимание, что даже при значительном преобладании в смеси частиц кремнезема  $[(N_{SiO_2}/N_{лат})=750]$  кинетика коагуляции смеси близка к кинетике коагуляции латекса. Так как в кислой и нейтральной области кремнезоль имеет высокие пороги

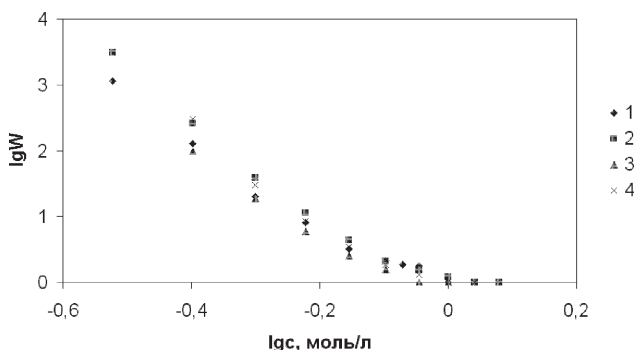


**Рис. 3.** Зависимость мутности от времени для латекса (1) и смесей латекс+ кремнезоль при соотношении числа частиц  $N_{SiO_2}/N_{лат}$  120 (2) и 750 (3). Численная концентрация латекса во всех образцах равна  $3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ . Концентрация электролита 0,6 М; pH=8-9.



**Рис. 4.** Зависимость среднего радиуса агрегатов от времени для латекса (1) и смеси с  $N_{SiO_2}/N_{ла} = 120$  (2). Концентрация электролита 0,4 М; pH=6.

коагуляции, агрегативная устойчивость бинарной системы в этих условиях определяется, прежде всего, устойчивостью латекса. Это подтверждается данными на рис. 5, где приведены зависимость фактора устойчивости от концентрации

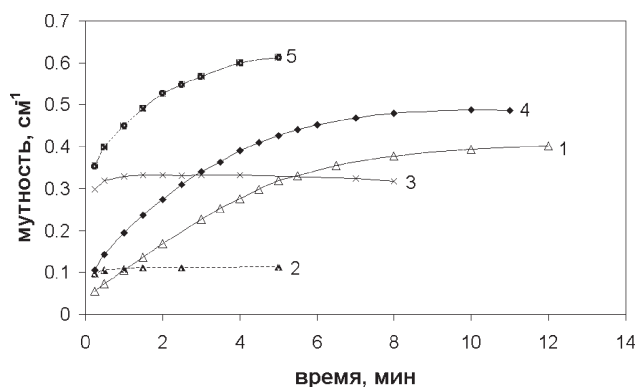


**Рис. 5.** Зависимость фактора устойчивости от концентрации электролита для латекса (1) и смесей с  $N_{SiO_2}/N_{лат}$  120 (2), 380 (3), 720 (4) при pH=6.

электролита. По данным на рис. 3 и 4 можно отметить ускорение процесса коагуляции в бинарных смесях. Это связано с взаимодействием разнородных частиц. При введении электролита понижается потенциальный барьер за счет сжатия диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС). Это ведет к потере агрегативной устойчивости системы. Учитывая, что в системе присутствуют частицы различной природы, можно говорить о гетерокоагуляции.

Рассматривая кривые изменения ККК исходных систем (рис. 2), можно выделить участок, где пороги быстрой коагуляции латекса и кремнезоля совпадают. При значении pH=8,7 критические концентрации кремнезоля и латекса равны и составляют 1,05 моль/л. Кремнезоль становится менее устойчивым, по сравнению с латексом при смещении в щелочную область (pH > 8,7).

На рис. 6 приведены данные по зависимости мутности от времени в процессе электролитной коагуляции смесей латекс+кремнезоль в условиях быстрой коагуляции кремнезема (pH=9,4 и концентрации электролита 0,6 М). Для сравнения представлены также кинетические кривые для индивидуальных золь с массовыми концентрациями, соответствующими массовым концентрациям в смесях при значениях  $N_{SiO_2}/N_{лат}$  120 и 750. Следует отметить, что мутность смешанных систем (в начальный момент времени) определяется главным образом мутностью латекса (белого золя) и практически не изменяется с введением кремнезоля. Резкое увеличение мутности после доведения pH смеси до 9,4 (кри-



**Рис. 6.** Зависимость мутности от времени коагуляции латекса (1), кремнезоля при  $N_{SiO_2} 3.60 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$  (2) и  $2.28 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$  (3) и смесей латекс+кремнезоль при  $N_{SiO_2}/N_{лат}$  120 (4) и 750 (5). Численная концентрация латекса во всех образцах  $3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ . Концентрация электролита 0,6 М; pH=9,4.



вые 4 и 5), вызвано увеличением размера рассеивающих центров в ходе коагуляции кремнезема. Это подтверждается кривыми 2 и 3, согласно которым мутность кремнезоля возрастает примерно до таких же значений (при  $\text{pH} < 9,4$  и тех же массовых концентрациях он практически прозрачен) Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что заметное ускорение процесса коагуляции в бинарных золях наблюдается в условиях, когда коллоидный кремнезем полностью дестабилизирован.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя приведенные выше результаты, следует принять во внимание, что в исследованной системе частицы имеют сопоставимые размеры, радиус частиц полистирола превышает радиус частиц кремнезема примерно в 4,5 раза. На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что разбавленные бинарные смеси гидрозоля кремнезема и полистирольного латекса в отсутствие электролита агрегативно устойчивы. В бинарных смесях агрегативная устойчивость изменяется как за счет коагуляции частиц одного вида, так и при гетерокоагуляции. Введение гидрозоля кремнезема в полистирольный латекс в присутствии электролита приводит к постепенному увеличению среднего радиуса частиц в смешанной системе. Даже при большой массовой концентрации кремнезема ( $m_{\text{SiO}_2}/m_{\text{ПС}} \sim 7,3$ ), кинетика процессов агрегации в области медленной коагуляции исходных зольей определяется устойчивостью латекса. В области значений  $\text{pH}$  и  $c_{\text{NaCl}}$ , отвечающих быстрой коагуляции кремнезема, агрегативная устойчивость смеси определяется устойчивостью гидрозоля кремнезема.

Механизм агрегации частиц связан с понижением потенциального барьера отталкивания при введении электролита в дисперсную систему.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tohver V., Smay J. E., Braem A., Braun P. V., Lewis J. A.* // PNAS 2001. V. 98. № 16. P. 8950-8954.
2. *Vricanu V., Eastman J. R., Vincent B.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 233. P. 1-11.
3. *Bleier A., Matijevic E.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1978. V. 74. P. 1346-1359.
4. *Okubo M., Lu Y., Wang Z.* // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 267. P. 833-837.
5. *Yamaguchi K., Ito M., Taniguchi T., Kawaguchi S., Nagai K.* // Colloid Polym. Sci. 2004. V. 282. P. 366-372..
6. *Ottewill R. H., Schofield A. B., Waters J. A., Williams N. St. J.* // Colloid Polym. Sci. 1997 V. 275. P. 274-283.
7. *Luna-Xavier J.-L., Guyot A., Bourgeat-Lami E.* // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 250. P. 82-92.
8. *Furusawa K., Anzai C.* // Colloid Polym. Sci. 1987. V. 265. P. 882-888.
9. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. // М.: Наука, 1985. 398 с.
10. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. // М.: Наука, 1986. 206 с.
11. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. // М.: «Химия», 1986. 216 с.
12. *Sears G. W. Jr.* // Analyt. Chem. 1956. V. 28. № 12. P. 1981-1983.
13. *Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. // М.: ИКЦ «Академкнига», 309 с.
14. *Ottewill R.H., Rastogi M.C., Watanabe A.* // Trans. Faraday Soc. V. 56. № 6. P. 855-865.