

УДК 541.183.64; 543.422.4; 678.746.222

## ИК СПЕКТРОСКОПИЯ УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ ДИОКСАНА И СТИРОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

В. В. Баковец\*, В. А. Федосов, А. П. Мажара, И. П. Долговесова

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию: 18.02.05.

В работе исследована адсорбция диоксана и стирола из раствора в диоксане на порошках Ni и Fe. С помощью метода ИК спектроскопии диффузного отражения-пропускания зафиксирован диссоциативный характер адсорбции диоксана с вероятным образованием адсорбированных ацетилена и производных карбоновых кислот. При адсорбции стирола предполагается образование адсорбированных оксизамещенного циклогексана и ацетилена.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия макромолекулы полимера с поверхностью дисперсных металлов является актуальной задачей химии гетерогенных полимерных систем и имеет большое значение в создании композиционных материалов [1,2]. Адсорбционные взаимодействия в среде расплава ненасыщенных мономеров (стирол, дифенилсиландиол и др.) с введенными дисперсными порошками играют исключительную роль при инициировании полимеризации металлами [3, 4]. Адсорбция полимера, например полистирола, на поверхности металлов играет основную роль в стабилизации размеров наночастиц при формировании нанодисперсных порошков металлов из органических растворов их солей [5]. Одним из факторов, определяющих механизм адсорбции органических молекул, является наличие активных центров: ОН групп, электроноакцепторных катионов металла, электронодонорных ионов кислорода.

ИК спектроскопия является информативным методом изучения конформации и химического превращения органических молекул при адсорбции на металлических катализаторах, например Ni и Cu, на оксидных носителях [6,7]. При исследовании металл-полимерных композитов с помощью ИК спектроскопии пропускания или отражения не удается выделить сигнал, несущий информацию о конформации молекул полимера на границе с металлом из-за преобладающего сигнала объемного полимера. В связи с этим представляет интерес использовать иные методики исследования дисперсии металлов с адсорбированными ультратонкими слоями полимеров.

Целью настоящей работы является исследование

адсорбции ультратонких слоев диоксана и стирола на дисперсных частицах металлов Ni и Fe методом ИК спектроскопии диффузного отражения – пропускания.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Для исследований использовали диоксан квалификации “чистый” ГОСТ 10455-80 и растворы на его основе полистирола. Полистирол является удобным материалом для ИК спектроскопии, так как спектры полимера и его мономера практически идентичны [8]. Исходный полистирол идентифицировали, как гетеротактический по наличию характерных полос поглощения (ПП) в ИК спектрах [9].

Для изучения адсорбции диоксана и стирола из раствора в качестве адсорбента использовали дисперсные частицы никеля марки ПНЭ ГОСТ 9722-79 и частицы железа «восстановленного». С помощью электронной микроскопии и лазерного анализатора зернистости (SK LASER MICRON) SIZER PRO-7000 фирмы SEISHIN INTERPRISE установлено, что частицы имеют дендритную форму с развитой поверхностью. Удельные площади поверхности порошков измерены методом тепловой десорбции аргона и составили  $0,13 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  для никеля и  $0,36 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  для железа. Размеры частиц были в пределах 40-100 мкм. Принято, что частицы металла покрыты естественным оксидом, так как специальной обработки для его удаления не проводили.

### МЕТОДИКА

Исследование проводили на суспензиях в вазелиновом масле и таблетках бромида калия с равномерно распределенными частицами металла по схеме, представленной на рис.1. Использование

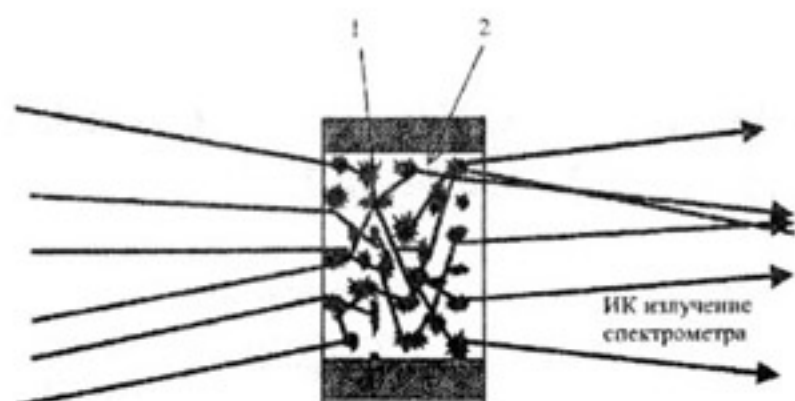


Рис. 1. Схема метода ИК спектроскопии диффузного отражения – пропускания: 1-частицы металла, 2- КВг наполнитель.

двух различных сред позволило установить отсутствие влияния среды на спектры адсорбированных молекул. Кроме того, ИК спектры таблеток дают дополнительную информацию об областях спектра, где ПП диоксана, стирола и вазелинового масла перекрываются. Поэтому далее будут приведены спектры, полученные на таблетках КВг. Для ИК спектрального анализа использовали двухлучевой спектрометр Philips PU 9512. Паспортная погрешность спектрометра  $\pm 4 \text{ см}^{-1}$  в области  $4000\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$  и  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  в области  $2000\text{-}200 \text{ см}^{-1}$ .

Оптимальное количество частиц или массу дисперсного металла определяли исходя из следующих соображений. Увеличение числа частиц в единице объема суспензии ведет к увеличению площади поверхности и, следовательно, к увеличению сигнала ИК спектра адсорбата. С другой стороны, увеличение числа частиц ведет к уменьшению прозрачности исследуемого объекта и появлению дифрак-

ционных и интерференционных искажений спектров. Предварительные эксперименты с растворами и тонкими элементоорганическими пленками [10,11] показали, что достаточные по разрешению ИК спектры получаются, когда в поле пучка спектрометра находится  $\geq 10^{-8}$  моля исследуемого органического вещества при значениях коэффициентов экстинкции ПП  $\geq 100 \text{ моль}^{-1} \text{ л см}^{-1}$ . Исходя из этих величин и принимая площадь молекулы стирола приблизительно  $40 \text{ \AA}^2$ , определяли требуемую площадь поверхности адсорбента для формирования ультратонких слоев стирола толщиной от 3 до 12 монослоев. Затем, используя известную удельную площадь поверхности порошка, определяли требуемую массу навески металлических частиц. Расчетные массы навесок корректировали по удовлетворительной средней величине пропускания и прекращению искажений спектров в пределах паспортной погрешности спектрометра. В результате выбранная масса навески частиц никеля составила  $25,5 \pm 0,1 \text{ мг}$  и частиц железа  $18,9 \pm 0,1 \text{ мг}$ . Прозрачность ячейки при волновом числе  $4000 \text{ см}^{-1}$  составила 15-18 %.

Для получения адсорбированного слоя стирола навеску металлического порошка помещали в раствор стирола определенной концентрации в диоксане. Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре до испарения диоксана и затем прогревали при температуре  $50^\circ\text{C}$  в течение 6 - 8 часов. Все спектры пропускания регистрировали сканированием 2,5 мин в режиме трехкратного накопления. Таблетки бромида калия получали смешиванием его с метал-

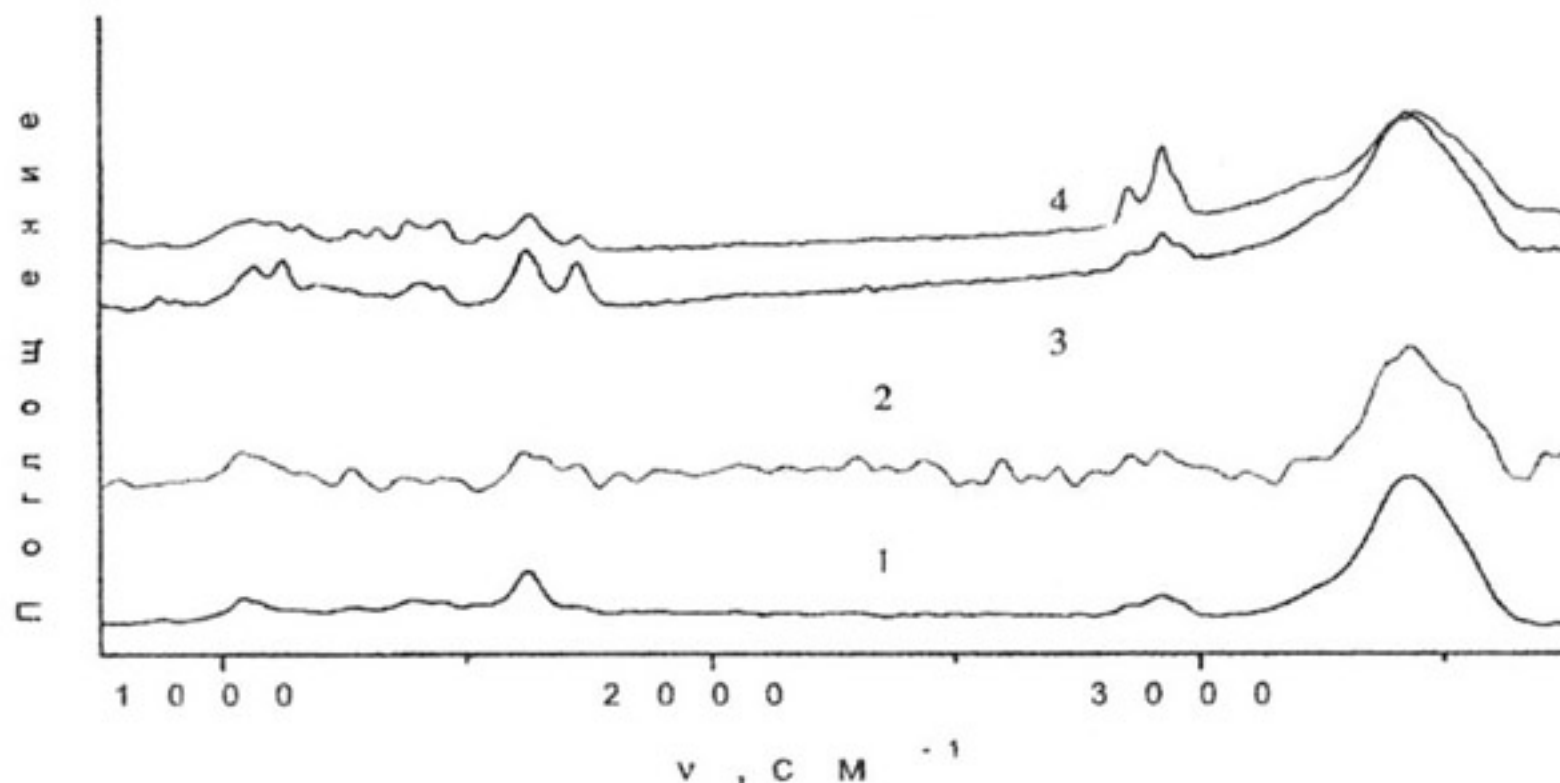


Рис. 2. Спектры порошков Ni (1) и Fe (2) в КВг. Спектры порошка Ni после адсорбции диоксана без нагрева (3) и после прогрева 48 час при  $80^\circ\text{C}$  (4).

лическим порошком, указанной массы, с адсорбированным слоем диоксана или стирола и прессовали под давлением  $1000 \text{ кгсм}^{-2}$ . Площадь сечения таблетки составляла  $65 \text{ мм}^2$ , а ее толщина – 1,3 мм.

Пленки полистирола толщиной 0,09 – 0,12 мкм получали выпариванием диоксана из раствора, наносимого на поверхность полированной пластинки никеля  $20 \times 20 \text{ мм}^2$ .

В работе использовали следующий порядок исследований. Вначале регистрировали спектры порошков Ni и Fe в таблетках KBr для выявления наличия и состояния адсорбированной воды. На следующей стадии регистрировали спектры порошков Ni и Fe с адсорбированным диоксаном без сушки образцов и с сушкой при  $50^\circ\text{C}$  8 часов. Наконец, регистрировали спектры после адсорбции стирола из раствора диоксана после сушки при  $50^\circ\text{C}$  8 часов. Анализ проводили сопоставлением полученных ИК спектров и сравнением их со спектрами эталонных образцов диоксана и полистирола.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 (кривые 1,2) представлены спектры порошков Ni и Fe в KBr. Наблюдаемые ПП могут быть приписаны адсорбированной воде и продуктам ее диссоциации. Для Ni ПП  $1046 \text{ см}^{-1}$  близка ПП  $950 \text{ см}^{-1}$  Ni-OH и Ni-H, ПП  $1624 \text{ см}^{-1}$  соответствует ПП  $1610 \text{ см}^{-1}$  адсорбированных молекул воды, ПП  $2920 \text{ см}^{-1}$  может быть приписана молекулам воды, имеющим водородную связь с металлом ( $2935\text{-}2950 \text{ см}^{-1}$ ). Широкая ПП  $3430 \text{ см}^{-1}$  обычно отражает наличие свободных и H-связанных OH групп [12].

Для Fe ПП  $1046 \text{ см}^{-1}$  близка ПП  $1060 \text{ см}^{-1}$  OH групп, адсорбированных на оксидах и гидроксидах железа [1], ПП  $1624 \text{ см}^{-1}$  соответствует ПП молекулярной воды  $1630 \text{ см}^{-1}$  [12], ПП  $2920 \text{ см}^{-1}$  слегка превышают уровень фона и соответствует комплексу НОН-М [12], широкая ПП с максимумом  $3430 \text{ см}^{-1}$  имеет сложную структуру, что соответствует свободным OH группам на FeO  $3400 \text{ см}^{-1}$  [13] и H-связанным OH группам  $3580 \text{ см}^{-1}$  [1,12,13] и свободным молекулам воды второго адсорбированного слоя  $3290\text{--}3565 \text{ см}^{-1}$  [12],  $3570\text{--}3605 \text{ см}^{-1}$  [13]. Отмеченный сложный спектр указывает на сложный химический состав поверхности, например наличие набора оксидов и гидроксидов железа [14,15].

На рис. 2 (кривые 3,4) представлены спектры порошка Ni после адсорбции 1,4 диоксана и сушки на воздухе при комнатной температуре (кривая 3) и прогреве при  $80^\circ\text{C}$  48 часов (кривая 4). В спектрах в дополнение к ПП адсорбированной воды по-

является несколько ПП адсорбированного диоксана  $872, 1070$  и  $1126 \text{ см}^{-1}$ , которые, с небольшим сдвигом в высокочастотную область, близки положению интенсивных ПП диоксана в газовой фазе и жидкости [16]. Интенсивность полосы при волновом числе  $2920 \text{ см}^{-1}$  увеличивается относительно образца без диоксана за счет наложения сильной характеристической полосы  $2917 \text{ см}^{-1}$  диоксана. Стандартно сильные полосы диоксана  $1256$  и  $1289 \text{ см}^{-1}$  не превышают уровень фона. Характерно появление сильной полосы  $1731 \text{ см}^{-1}$ , которая не наблюдается в стандартном спектре диоксана. В результате обработки образца при  $80^\circ\text{C}$  рис. 3 (кривая 4) спектр существенно изменяется и указывает на уменьшение содержания свободной воды (полоса  $1618 \text{ см}^{-1}$ ) и OH групп ( $3430 \text{ см}^{-1}$ ). Интенсивность ПП в области  $2850\text{--}2960 \text{ см}^{-1}$  значительно увеличивается, однако, вместо стандартно сильных ПП диоксана  $2855, 2891, 2917$  и  $1961 \text{ см}^{-1}$  [16] формируются две сильные ПП  $2846$  и  $2916 \text{ см}^{-1}$  и плечо при  $2955 \text{ см}^{-1}$ . Данное изменение можно приписать разложению адсорбированного диоксана. ПП в области  $2920\text{--}2835 \text{ см}^{-1}$  приписываются адсорбированному комплексу –  $\text{CH}_2\text{M}$  [17] и этилену в совокупности с ПП  $2955 \text{ см}^{-1}$ . Появление плеча при  $3234 \text{ см}^{-1}$  (кривые 3 и 4) можно приписать существованию физически адсорбированного ацетилена [6]. Принимая диссоциативный характер адсорбции молекулы диоксана, становится понятно появление ПП  $1731$  и  $1190 \text{ см}^{-1}$ , которые можно приписать C=O и C–O связям адсорбированной группы



–C–O–M [1,18-20]. Таким образом, вероятно, диссоциативная адсорбция диоксана на поверхности Ni с естественным оксидом в присутствии адсорбированной воды может быть описана следующей последовательностью реакций где символы (chem) и (ads) означают хемосорбцию и физическую адсорбцию, соответственно.

Подобное можно отнести и к адсорбции на поверхности Fe.

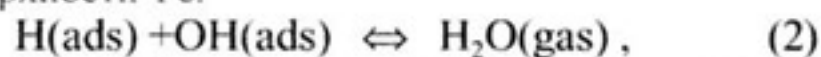
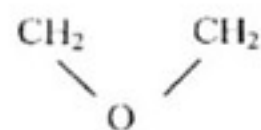
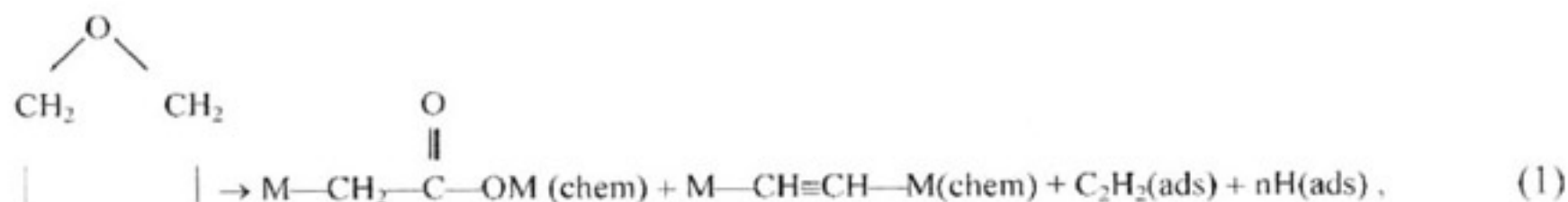


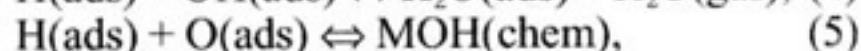
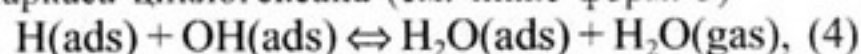
Рис. 3а,б демонстрирует изменение спектров после адсорбции стирола из раствора в диоксане на Ni и Fe порошках с прогревом при  $50^\circ\text{C}$ . С увеличением концентрации адсорбированного стирола формируется широкая ПП в области  $970\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ , состоящая из 4 накладывающихся полос, интенсивность полосы  $1730 \text{ см}^{-1}$  относительно полосы



1628 см<sup>-1</sup> резко увеличивается по сравнению с адсорбированным диоксаном и структура полос на Fe видоизменяется. Отмечается уменьшение интенсивности ПП при пике 3416 см<sup>-1</sup> на Fe с изменением их структуры. На Ni интенсивность полосы 3424 см<sup>-1</sup> постепенно увеличивается. Как видно, спектры не соответствуют свободному стиролу, что можно связать с диссоциативной хемосорбцией молекул. Известно [21], что хемосорбция характерна только монослоем, поэтому закономерное изменение интенсивности ПП указывает на то, что полученные слои в действительности по толщине не превышают монослоя. Это объясняется наличием узких пор и каналов в частицах Ni и Fe, в которых, за счет капиллярных эффектов, концентрируется основная масса растворенного стирола, недоступная для ИК спектроскопии. При хемосорбции молекул стирола теряется ароматичность кольца, о чем свидетельствует отсутствие характерной серии полос в области 1744 – 1944 см<sup>-1</sup> (рис. 3 сравни с рис. 4) и ПП 3030 см<sup>-1</sup> групп = C–H [22]. При этом интенсивность полос валентных колебаний ν(C–H) 2850, 2918 см<sup>-1</sup> для Ni и 2870, 2910 см<sup>-1</sup> для Fe увеличивается. Потеря ароматичности, например, молекулы бен-

зола при адсорбции на Ni, была отмечена и ранее [7].

Увеличение интенсивности ПП 3424 см<sup>-1</sup> 1628 см<sup>-1</sup> для Ni свидетельствует о возрастании числа OH групп и молекул H<sub>2</sub>O при адсорбции молекул стирола. Отмечается отсутствие характерной полосы 3022 см<sup>-1</sup>, приписываемой плоскостным деформационным колебаниям кольца [22]. В спектрах наблюдается слабое плечо при 3200 см<sup>-1</sup>, соответствующее хемосорбированному ацетилену [6], и увеличение интенсивности ПП 1726 и 1192 см<sup>-1</sup> связей C=O и C–O [1, 18-20]. На основании отмеченного можно представить следующую схему адсорбции молекул стирола на оксиде никеля в присутствии адсорбированной воды с сохранением углеродного каркаса циклогексана (см. ниже форм. 3)



где число C–OM и C=O групп зависит от межатомных расстояний M–M на различных кристаллографических гранях. Каркас циклогексана может сохраниться, как это имеет место в полизамещенном бензоле, при этом в области спектра 1744-1944 см<sup>-1</sup> вместо 4 полос развивается полоса 1700 см<sup>-1</sup> [20].

Отличие адсорбции на порошке Fe, в основном, заключается в изменении структуры и уменьшении интенсивности ПП при 3416 см<sup>-1</sup>. Это указывает на перестройку структуры адсорбирован-

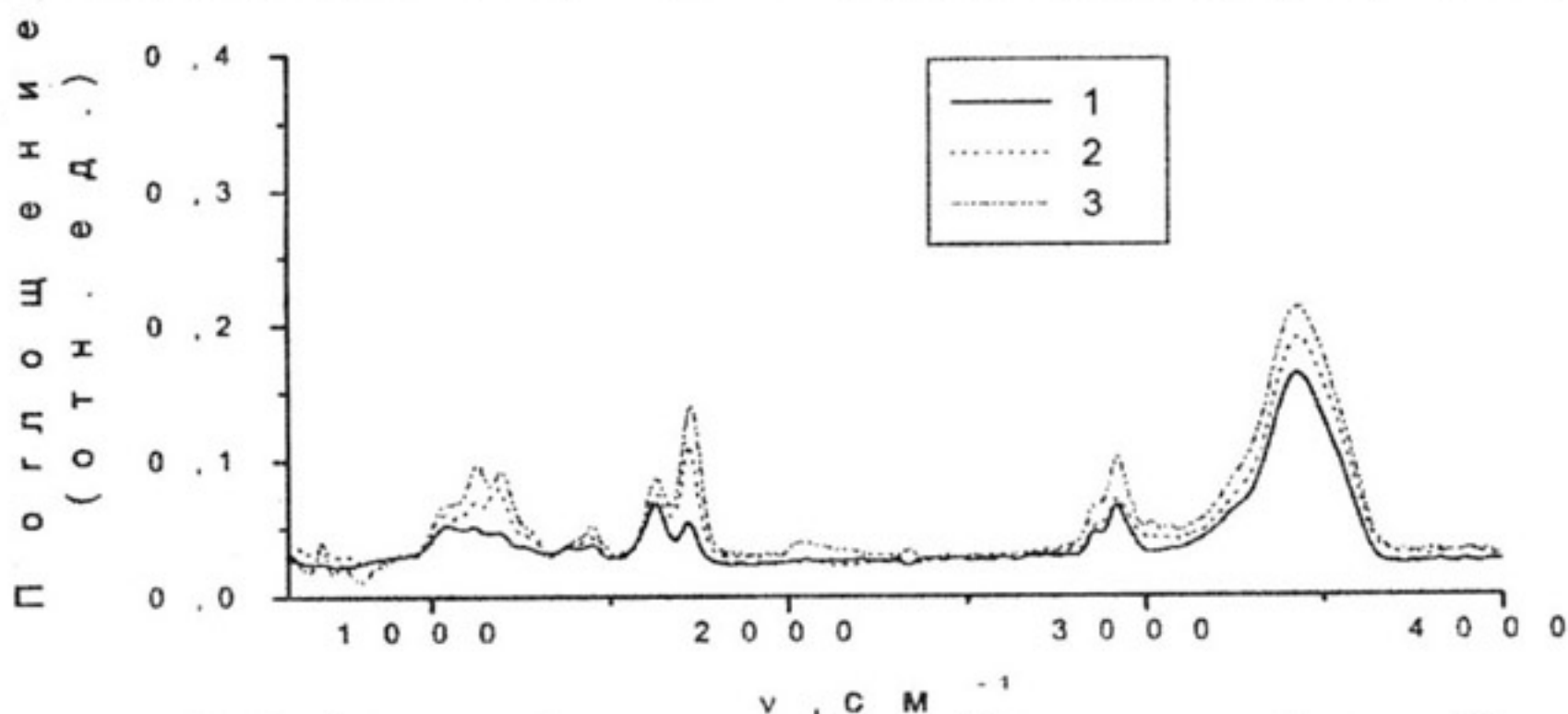


Рис. 3 а. Спектры адсорбированного стирола на Ni: эффективная толщина 3 монослоя (1), 5 монослоев (2) и 12 монослоев (3);

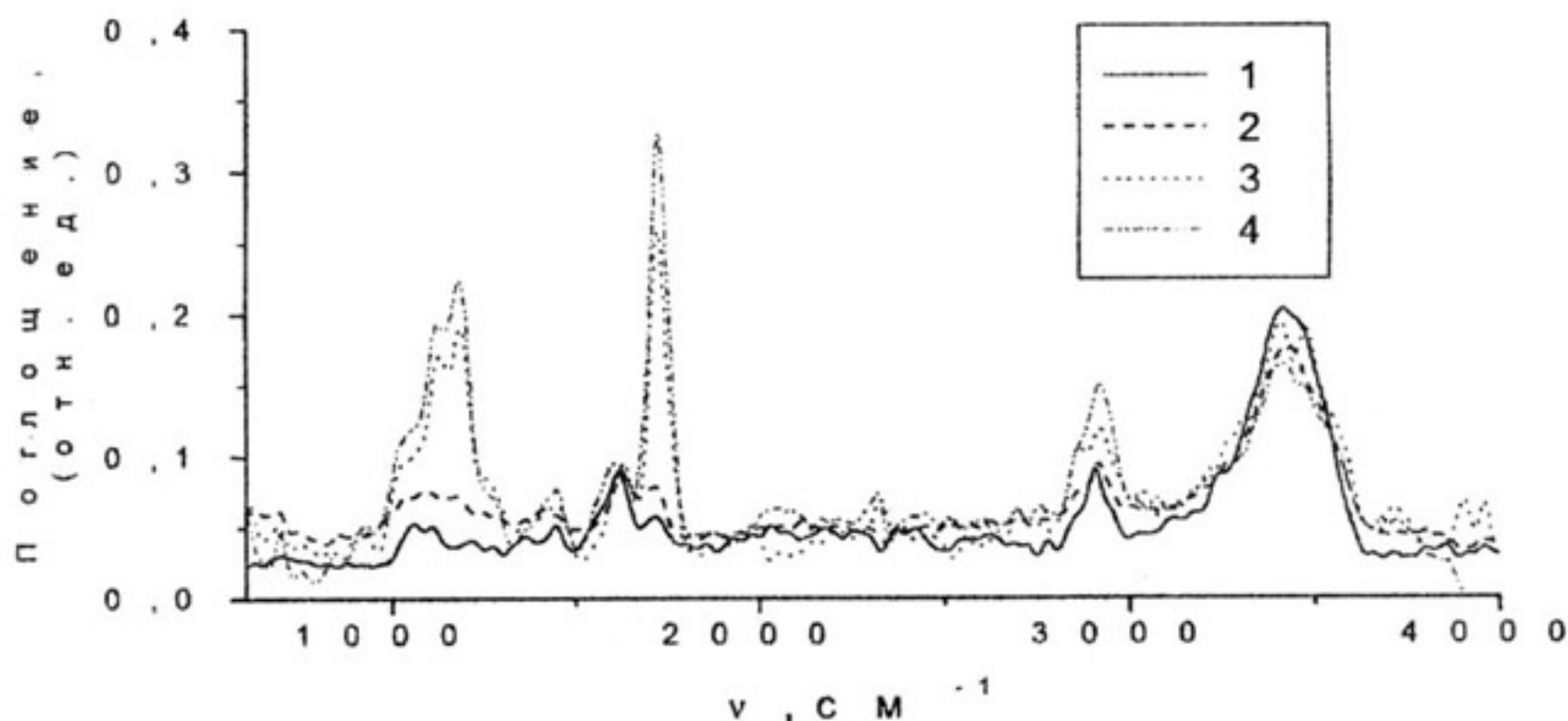


Рис. 3 б. Спектры адсорбированного стирола на Fe: 3 монослоя (1), 5 монослоев (2), 7 монослоев (3) и 12 монослоев (4).

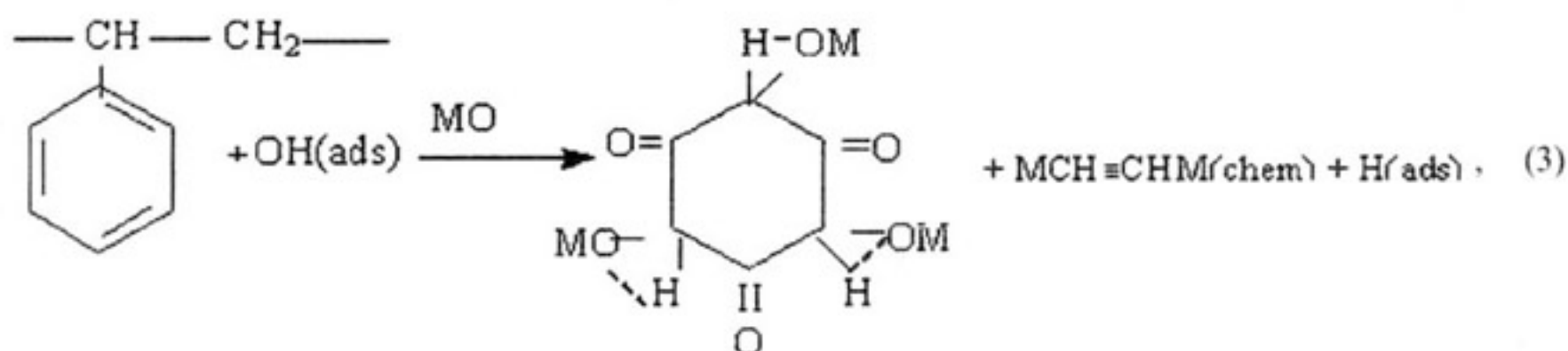
ных OH групп и уменьшение их числа на поверхности металла. Однако количество адсорбированной молекулярной воды ( $1600\text{ см}^{-1}$ ) практически не изменяется. Известно [7], что адсорбция бензола с диссоциацией OH связей на поверхности Fe имеет место только в присутствии адсорбированного атомарного водорода. Присутствие адсорбированных атомов H на чистой и оксидированной поверхности (100) Fe при адсорбции воды экспериментально ранее наблюдали при  $40^\circ\text{C}$  [23]. Как было показано выше, адсорбированная вода присутствует и в обсуждаемом случае после прогрева образцов при  $50^\circ\text{C}$ . Конечным результатом процесса является диссоциация молекул стирола по схеме (3) и бензольное кольцо теряет ароматичность.

Рис. 4 указывает на то, что толстый слой осажденного стирола после прогрева при  $80^\circ\text{C}$  в основном представлен гетеротактическим полистиролом. Стандартно сильные ПП  $874$ ,  $1122$  и  $2846\text{ см}^{-1}$  диоксана существенно уменьшаются при прогреве. Тоже можно отметить для ПП  $3400\text{ см}^{-1}$  адсорбированных OH групп. Эти факты свидетельствуют об испарении растворителя из объема пленки. Спектр толстой пленки содержит четыре ПП в

области  $1744$ - $1994\text{ см}^{-1}$ , в соответствии с ароматичностью бензольного кольца. Однако после термической обработки увеличивается интенсивность ПП  $1700\text{ см}^{-1}$ , а интенсивности других полос в этой области не претерпевают изменений. Это указывает на диссоциацию молекул стирола по представленной реакции 3 только на границе с металлом. Не исключено, что диссоциация молекул стирола на границе с металлом инициируется адсорбированным диоксаном или продуктами его диссоциации.

### ВЫВОДЫ

При формировании композитов полистирол-металл (Ni, Fe) из раствора в диоксане на границе полимер-металл образуется переходной слой деструктурированного полистирола, что необходимо учитывать в технологических процессах [5]. Адсорбция молекул диоксана и стирола на никеле и железе с естественными оксидами на их поверхности в присутствии адсорбированных молекул воды происходит диссоциативно, причем процесс имеет место непосредственно на границе с металлом. При диссоциации молекул диоксана образуются адсорбиро-



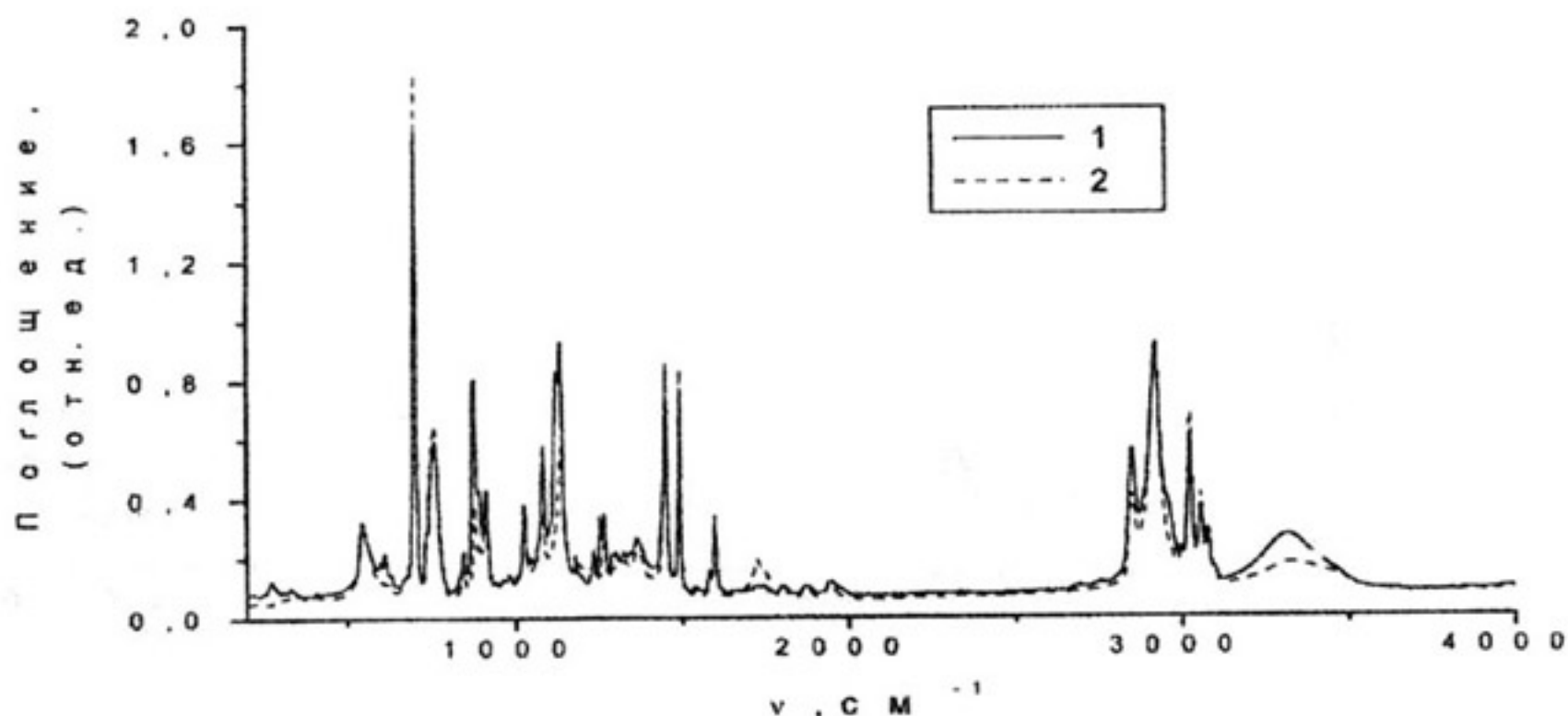


Рис. 4. Спектры слоев полистирола толщиной 0,09 мкм до отжига (1) и после отжига при 80°C (2).

ванные ацетилен и производные карбоновых кислот. Деструкция адсорбированного стирола из раствора в диоксане предположительно связана с образованием адсорбированных ацетилена и оксизамещенного циклогексана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев. Наукова думка. 1981. 288 с.
2. Республиканский межвед. сборник. Синтез и физико-химия полимеров. Киев. Наукова думка. 1966. 190 с.
3. Новожилков Ю. А., Лушина М. А. // ЖФХ. 1968. Т. 42. Вып. 8. С. 2114 - 2118.
4. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Москва. Ленинград. Химия. 1964. 784 с.
5. Gonsalves K. E., Rangarajan S. P. Wang J. Nanostructured Materials and Nanotechnology. Ed. Hari Singh Nalwa, Academic Press, San Diego, San Francisco, Boston, London Sydney, New York, Tokyo, 2002, P. 1-91.
6. Sheppard N., Ward J. W. // J. Catal., 1969. Vol. 15. № 1. P. 50-61.
7. Erkelens J., Burck S. H. // J. Catal., 1969. Vol. 15. № 1. P. 62-67.
8. Грибов Л. А., Кондратов О. И., Котов А. В. // ЖПС. 1972. Т. 17. С. 1074-1079.
9. Дехаит И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Под ред. Олейника Э. Ф., М. Химия. 1974. 470 с.

10. Баковец В. В., Бахтурова Л. Ф., Левашиова Т. М., Долговесова И. П., Борисов В. О. // ЖПС. 1998. Т. 65. С. 775-780.

11. Бахтурова Л. Ф., Баковец В. В., Левашиова Т. М., Долговесова И. П., Борисов В. О. // ЖПС. 2000. Т. 67. С. 34-37.

12. Thiel P. A. and Madey T. E. Surf Sci. Repts., 1987. Vol. 7. P. 211-385.

13. Hung W. H., Schwartz J., Bernasek S. L. // Surface Science. 1993. Vol. 294. P. 21-32.

14. Junko N. Kondo, Tetsuo Yuzawa, Jun Kabota, Kazunari Domen, Chiaki Hirose. Surface Science. 1995. Vol. 343. P. 71-79.

15. Tsyganenko A. A., Filimonov V. N. // J. Molec. Struct., 1973. Vol. 19 P. 579-589.

16. McKinney D. S., Leberknight C. E., Warner J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1937. Vol. 69. P. 481-484.

17. Morrow B.A., Sheppard N. // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70. P. 2406-2407.

18. Сторожева Е. Н., Цыганенко А. А. // ЖФХ. 2003. Т. 77. С. 524-527.

19. Лойко В. Е., Давыдов А. А. // ЖПС. 1988. Т. 48. С. 60-64.

20. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. Москва. Изд. ИЛ. 1957. 444 с.

21. Тренел Б. Хемосорбция. Москва. Изд. ИЛ. 1958. 326 с.

22. Liang C. Y., Krimm S. // Journal of polymer science. 1958. Vol. 27. P. 241-254.

23. Dwyer D. J., Kelemen S. R., Kaldor. // J. Chem. Phys., 1982. Vol. 76. P. 1832-1837

УДК 541.124.127-16 + 661.872.2 + 666.941.2

## ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ

**Н.Н. Олейников**, А.С. Ванцев\*, В.А. Кецко\*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

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

Поступила в редакцию: 21.12.04.

Предложен новый подход к установлению механизмов протекания твердофазных взаимодействий, позволяющий использовать как аналитические, так и графические решения для выявления лимитирующей стадии процесса, опираясь на анализ экспериментальных данных в координатах " $d\alpha/d\tau - f(\alpha)$ ".

Приведено решение уравнения Авраами-Колмогорова, позволяющего наиболее удобным способом получить выражение для скорости процесса  $d\alpha/d\tau$  для случая, когда лимитирующей стадией реакции является образование и рост зародышей новой фазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что экспериментальное изучение кинетики твердофазных реакций в порошкообразных смесях реагентов и последующий формально-кинетический анализ полученных данных, позволяют высказать предположение о механизме исследованной реакции, по крайней мере, о ее лимитирующей стадии. Необходимость проведения подобных исследований достаточно часто возникает при решении задач химии твердого тела и химического материаловедения [1, 2]. При этом традиционный формально-кинетический анализ массива экспериментальных данных «степень превращения  $\alpha$  – продолжительность процесса  $\tau$ » заключается, как правило, в подборе одной из известных моделей – функции  $F(\alpha)$ , удовлетворительно линеаризующейся в координатах  $F(\alpha) = k \cdot f(\tau)$  [2 - 4]. Важным граничным условием применения большинства используемых моделей является условие  $\alpha=0$  при  $\tau=0$ . Однако при изучении большинства реальных порошкообразных систем это граничное условие практически никогда не выполняется, и проведение корректной обработки массива экспериментальных данных требует введения поправки  $+\Delta\tau$  (или  $-\Delta\tau$ ). Поправку  $+\Delta\tau$  обычно вводят в тех случаях, когда процесс на начальной стадии протекает со скоростью, заметно превышающей скорость стационарной стадии. В этом случае при экстраполяции экспериментальной зависимости  $\alpha=f(\tau)$  до оси ординат на ней отсекается отрезок  $\Delta\alpha \neq 0$ , а дальнейшая экстраполяция

кривой  $\alpha=f(\tau)$  до оси абсцисс фиксирует на ней отрезок  $-\Delta\tau$ . Поправку же  $-\Delta\tau$  вводят при существовании в процессе замедленных начальных стадий (например, наличие индукционного периода в реакциях термического разложения). В этом случае при экстраполяции экспериментальной зависимости  $\alpha=f(\tau)$ , описывающей основное взаимодействие, на оси абсцисс отсекается отрезок  $\Delta\tau \neq 0$ . Необходимо отметить, что поправку  $+\Delta\tau$  (или  $-\Delta\tau$ ) корректно вводить, если ее абсолютная величина в обоих рассматриваемых случаях относительно невелика.

Необходимо отметить, что для получения зависимости  $\alpha=f(\tau)$  в изотермических условиях экспериментальные исследования обычно проводят в одном из двух возможных вариантов реализации процесса. В соответствии с первым из них реакционная смесь после неконтролируемого политермического нагрева (внесение её в реакционную зону) подвергается изотермическому отжигу различной продолжительности  $t$ . Второй режим характеризуется тем, что политермический нагрев протекает в строго контролируемых условиях (постоянная скорость нагревания  $\beta = dT/d\tau = \text{const}$ ).

Таким образом, очевидно, что начальная стадия процесса вносит в ход реакции заметный вклад. При этом в обоих случаях при обработке экспериментальной зависимости  $\alpha=f(\tau)$  на оси ординат отсекается отрезок  $\Delta\alpha \gg 0$ , быстро увеличивающийся с повышением температуры изотермического эксперимента. Особен-

но заметно изменение  $\Delta\alpha$  на начальной стадии процесса при изучении кинетики твердофазных процессов с участием реакционных смесей, приготовленных с использованием высокоактивных реагентов. Поэтому дальнейшая нелинейная экстраполяция кривой  $\alpha=f(\tau)$  на ось абсцисс не позволяет получить величину поправки  $\Delta\tau$ , адекватную тем физико-химическим изменениям, которые протекают в системе.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях экспериментальная зависимость " $\alpha-\tau$ " является неопределенной из-за неоднозначности установления истинной продолжительности процесса  $\tau$ . Эта причина осложняет использование обычного формально-кинетического подхода при подборе модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные на основе закономерности  $F(\alpha)=k \cdot f(\tau)$ . И это характерно практически для обработки всех экспериментальных кинетических данных, полученных в изотермических условиях при исследовании твердофазных взаимодействий.

Невозможность корректного использования зависимости типа " $F(\alpha) - f(\tau)$ " для обработки экспериментальных данных приводит к необходимости рассмотрения формально-кинетической зависимости " $d\alpha/d\tau - f(\alpha)$ ", которая в явном виде не зави-

сит от продолжительности процесса  $\tau$ .

Одновременно этот подход оказывается плодотворным при формально-кинетическом анализе твердофазных реакций и в ряде других случаях. Так, например, обработка экспериментальных данных термического анализа, полученных в политермических условиях с использованием нескольких скоростей нагревания, в результате изотермического сечения ( $1/T=\text{const}$ ) серии прямых  $[\ln(d\alpha/d\tau)=f(1/T)]_{\alpha = \text{const}}$  дает единственную зависимость  $[\ln(d\alpha/d\tau)=f(a)]_{T = \text{const}}$  [5-6]. Это позволяет при использовании указанного экспериментального метода не только получить количественную информацию о кинетических параметрах процесса, но и высказать предположение о механизме реакций на основе формально-кинетического анализа зависимостей типа " $d\alpha/d\tau - f(\alpha)$ ".

В настоящей работе впервые предложен новый систематический подход к оценке механизма твердофазного взаимодействия в различных процессах, характеризующихся наличием начальных нестационарных стадий, позволяющий выбирать для данной системы формально-кинетическое описание, опираясь на анализ экспериментальных данных в координатах " $d\alpha/d\tau - f(\alpha)$ ", таблица 1.

Таблица 1.

Скорости твердофазных реакций  $d\alpha/d\tau = f(\alpha)$ , полученные дифференцированием уравнений, описывающие различные модели, используемые при формально-кинетическом анализе

Лимитирующая стадия процесса	Модель	№	$d\alpha/d\tau \propto f(\alpha)$
Реакция на границе раздела фаз	$n \neq 1: 1/1-n[1-(1-\alpha)^{1-n}] = k_1 \tau$	1а	$(1-\alpha)^n$
	$n=1: -\ln(1-\alpha) = k_1 \tau$	1б	
Диффузия через слой продукта реакции	Яндера: $(1-(1-\alpha)^{1/2})^2 = k_2 \tau$	2	$(1-\alpha)^{2/3} / [1-(1-\alpha)^{1/2}]$
	Гинстлинга-Броунштейна: $1-2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3} = k_3 \tau$	3	$(1-\alpha)^{1/3} / [1-(1-\alpha)^{1/2}]$
	Журавлева-Лесохина-Темпельмана: $\{[1/(1-\alpha)]^{1/2} - 1\}^2 = k_4 \tau$	4	$(1-\alpha)^{5/3} / [1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Реакция на границе раздела фаз, осложненная изменением физико-химического состояния исходных реагентов (продуктов) в ходе реакции	Таммана: $1-(1-\alpha)^{1/2} = k_5 \tau$	5	$(1-\alpha)^{2/3} / \exp\{[1-(1-\alpha)^{1/2}]/k\}$
Диффузия через слой продукта реакции, осложненная изменением физико-химического состояния исходных реагентов (продуктов) в ходе реакции	Крегера-Циглера: $[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2 = k_6 \ln \tau$	6	$(1-\alpha)^{2/3} / [1-(1-\alpha)^{1/2}] \cdot \exp\{[1-(1-\alpha)^{1/2}]/k\}$
	Гинстлинга-Броунштейна-Хальберта: $1-2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3} = k_7 \ln \tau$	7	$(1-\alpha)^{1/3} / [1-(1-\alpha)^{1/2}] \cdot \exp\{[1-(1-\alpha)^{1/2}]/k\}$
Образование и рост зародышей новой фазы	Авраами-Колмогорова: $\alpha = 1 - e^{-k\tau}$	8	$\exp\{\ln[(1-\alpha) \cdot \ln(1/(1-\alpha))] - (1/n) \ln \ln(1/(1-\alpha)) + (1/n) \ln(k) + \ln(n)\}$



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении систематического анализа с целью получения аналитических выражений для скоростей твердофазных реакций  $d\alpha/d\tau$ , были рассмотрены следующие лимитирующие стадии и соответствующие им модели [2,4,7].

1. Реакция на границе раздела фаз обычно описывается двумя приведенными интегральными уравнениями, характерными для общего случая  $n \neq 1$  и частного случая  $n=1$  [уравнения (1a) и (1б)\*]. Необходимо подчеркнуть, что при  $n = 2/3$  уравнение (1a) трансформируется в хорошо известное уравнение "сжимающейся сферы":

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_9 \tau,$$

а при  $n = 1/2$  - в уравнение "сжимающегося цилиндра":

$$1 - \sqrt{1 - \alpha} = k_{10} \tau.$$

Тем не менее, выражение для скорости твердофазной реакции, лимитирующей стадией которой является реакция на границе раздела фаз, имеет для обоих случаев (1a) и (1б) единственное решение

$$\frac{d\alpha}{d\tau} \propto (1 - \alpha)^n.$$

2. Диффузия через слой продукта реакции моделируется, как правило, тремя приведенными в таблице уравнениями: уравнением Яндера (2), уравнением Гинстлинга-Броуштейна (3) и уравнением Журавлева-Лесохина-Темпельмана (4). Дифференцированием этих уравнений можно легко получить соответствующее выражение для скорости твердофазного процесса (см. таблицу).

3. Для случая, когда лимитирующей стадией процесса является реакция на границе раздела фаз, осложненная изменением физико-химического состояния исходных реагентов (продуктов) в ходе реакции, рассмотрена единственная модель - уравнение Таммана (5). Решение уравнения в общем виде, использующем для  $F(\alpha)$ , даваемые уравнениями (1a) и (1б), хотя и опущены, не представляет принципиальных сложностей.

4. Для случая, когда лимитирующей стадией процесса является диффузия, осложненная изменением физико-химического состояния исходных реагентов (продуктов) в ходе реакции, рассмотрены два наиболее часто встречающиеся при физико-химическом анализе твердофазных взаимодействий уравнения - уравнение Крёгера-Циглера (6) и урав-

\*здесь и далее нумерация приводимых уравнений совпадает с нумерацией этих уравнений в таблице.

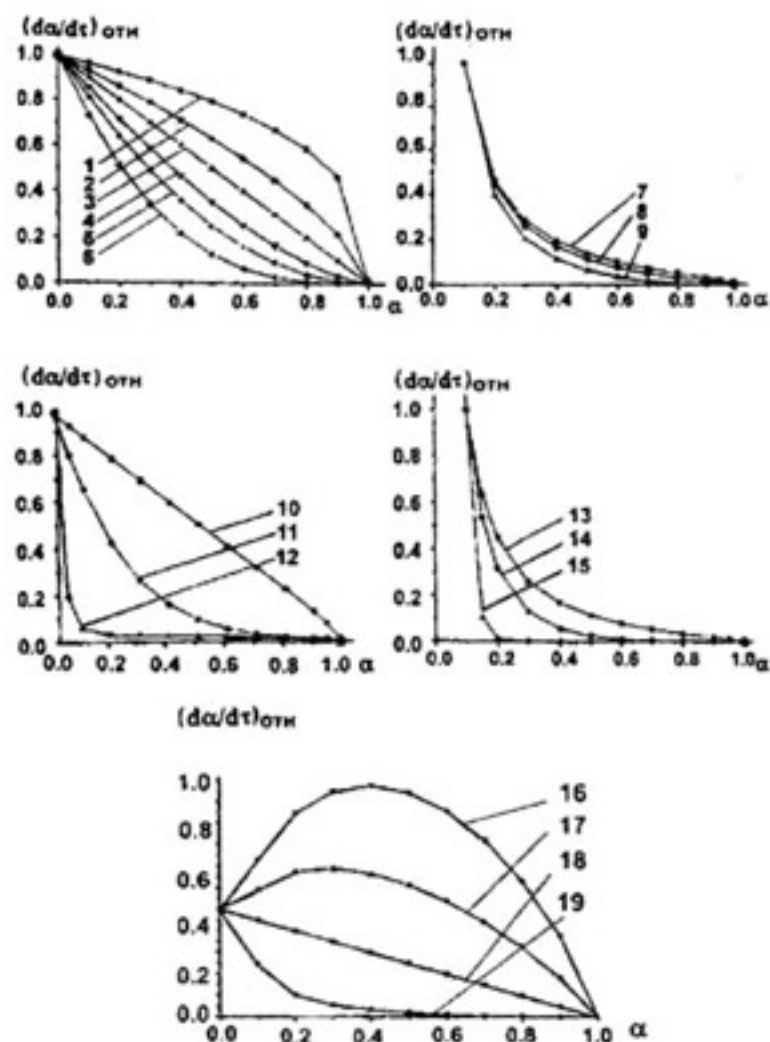


Рис. 1. Номограммы, построенные для различных моделей, лимитирующей стадией которых являются: реакция на границе раздела фаз [1 + 6 ( $n = S$ ;  $n = 2/3$ ;  $n = 1$ ;  $n = 1.5$ ;  $n = 2$ ;  $n = 3$  соответственно)] и диффузия [7 + 9 (модель 2; 3; 4 соответственно)], характеризующиеся постоянными параметрами, реакция на границе раздела фаз [10 + 12 модель 5 ( $k = 1; 10^{-1}; 10^{-2}$  соответственно)] и диффузия [13 + 15 модель 7 ( $k = 1; 10^{-1}; 10^{-2}$  соответственно)], характеризующиеся переменными параметрами, а также зародышеобразование [16 + 19 модель 8 ( $n = 0.5, 1, 1.5, 2$  соответственно)].

нение Гинстлинга-Броуштейна-Хальберга (7).

5. Процесс образования и роста зародышей представлен хорошо известным уравнением Авраами-Колмогорова (8). Ниже приведено решение этого уравнения, позволяющего наиболее удобным способом (прямое решение достаточно сложно) получить выражение для скорости процесса  $d\alpha/d\tau$ .

Логарифмическая форма уравнения Авраами-Колмогорова обычно представляют соотношением:

$$\ln(1 - \alpha) = -k\tau^n, \quad (9)$$

дифференциация которого по  $\tau$  дает:

$$\frac{1}{1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} = nk\tau^{n-1}. \quad (10)$$

Почленное деление уравнения (9) на уравнение (10) и последующее логарифмирование полученного соотношения приводят к равенству

$$\ln\left((1-\alpha) \cdot \ln \frac{1}{1-\alpha}\right) - \ln \frac{d\alpha}{d\tau} = -\ln n + \ln \tau, \quad (11)$$

Повторно логарифмируя уравнение (9), получаем выражение

$$\frac{1}{n} \cdot \ln \ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{1}{n} \cdot \ln k + \ln \tau, \quad (12)$$

последующая комбинация соотношений (11) и (12) даст уравнение:

$$\ln\left((1-\alpha) \cdot \ln \frac{1}{1-\alpha}\right) - \ln \frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{1}{n} \cdot \ln \ln \frac{1}{1-\alpha} - \frac{1}{n} \cdot \ln k + \ln n, \quad (13)$$

или

$$\ln(d\alpha/d\tau) = \ln\left((1-\alpha) \cdot \ln \frac{1}{1-\alpha}\right) - \frac{1}{n} \cdot \ln \ln \frac{1}{1-\alpha} + \frac{1}{n} \cdot \ln k + \ln n, \quad (14)$$

и окончательно получаем выражение для скорости процесса, лимитирующей стадией которого является образование и рост зародышей новой фазы:

$$d\alpha/d\tau = \exp\left\{\ln\left((1-\alpha) \cdot \ln \frac{1}{1-\alpha}\right) - \frac{1}{n} \cdot \ln \times \right. \\ \left. \times \ln \frac{1}{1-\alpha} + \frac{1}{n} \cdot \ln k + \ln n\right\}. \quad (15)$$

На основании полученных аналитических соотношений  $d\alpha/d\tau = f(\alpha)$  были построены соответствующие номограммы (см. рисунок), позволяющие определять механизм протекания твердофазной реакции графическим способом, последовательно сопоставляя экспериментальные зависимости с теоретическими кривыми.

Таким образом, в работе впервые предложен новый систематический подход к обработке экспериментальных данных, позволяющий выбирать для данной системы формально-кинетическое описание, опираясь на анализ экспериментальных данных в координатах " $da/dt - f(a)$ ". По-видимому, указанный подход являет-

ся более корректным методом оценки механизма твердофазного взаимодействия в различных процессах, характеризующихся наличием начальных нестационарных стадий. Этот подход особенно конструктивен для изучения кинетики твердофазных процессов с участием реакционных смесей, приготовленных с использованием высокоактивных реагентов. Важно, что предложенный подход позволяет использовать как аналитические, так и графические решения для выявления лимитирующей стадии процесса.

*Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы "Ведущие научные школы" (Грант № 00-15-97435) и программы фундаментальных исследований РАН «ЦБ-2.14».*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ. 1985. 253 с.
2. Третьяков Ю.Д. Твердофазные Реакции. М.: Изд-во «Химия». 1978. 360 с.
3. Дельмон Б. «Кинетика гетерогенных реакций». М.: Изд-во «Мир». 1972. 554 с.
4. Браун М., Доллимор Д., Галвен А. Реакции твердых тел. М.: Изд-во «Мир». 1983. 359 с.
5. Merzhanov A.G., Barzykin V.V., Shteinberg A.S., Gontkovskaya V.T. // Thermochim. Acta. 1977. V. 21. №. 3. P. 301.
6. Олейников Н.Н., Кецко В.А., Олейников П.Н. и др. // ДАН. 1999. Т. 369. № 2. С. 207.
7. Олейников Н.Н., Савранская Е.С., Третьяков Ю.Д., Фадеев В.И. Исследование кинетики и механизма ферритообразования в порошкообразных смесях MgO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Физика и химия ферритов (Под редакцией К.П.Белова и Ю.Д.Третьякова, 1973, издательство МГУ) с.234.

## ВСТРЯСКА АТОМА В ПРОЦЕССЕ $\beta$ -РАСПАДА И ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

С.Г. Кадменский

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 09.02.05

Используя методы, развитые для анализа двухступенчатых распадов приготовленных состояний квантовых систем, исследованы вероятности возбуждения изолированного атома при  $\beta$ -распаде его ядра. Показано, что учет распадных характеристик начального и промежуточных состояний  $\beta$ -распадного атома приводит к двум формам нарушения закона сохранения энергии при  $\beta$ -распаде и к изменению формул для вероятности эффекта встряски по сравнению с аналогичными формулами, традиционно используемыми в расчетах.

### ВВЕДЕНИЕ

Возбуждение атома при  $\beta$ -распаде его ядра связано с двумя механизмами. Первый механизм определяется переходами атомных электронов из их основного состояния в родительском атоме в возбужденные состояния в дочернем атоме, во-первых, под действием перестройки на величину  $V_1$  кулоновского потенциала  $V(Z)$  ядра с зарядом  $Z$  из-за изменения в процессе  $\beta$ -распада этого заряда на единицу ( $\Delta Z = \pm 1$ ) и, во-вторых, под действием компоненты  $\bar{V}_2$  кулоновского потенциала  $V_2$  взаимодействия  $\beta$ -частицы с атомными электронами, которая приводит к возбуждению атомных электронов без изменения энергии  $\beta$ -частицы. Если скорость  $\beta$ -частицы значительно больше скоростей атомных электронов, то возбуждением атомных электронов за счет потенциала  $\bar{V}_2$  можно пренебречь, и первый механизм, подробно исследованный в работах [1–6], целиком определяется эффектом встряски атомных электронов под действием внезапного изменения кулоновского потенциала ядра при  $\beta$ -распаде. В общем случае первый механизм возбуждения атома при  $\beta$ -распаде, для обозначения которого сохраним термин эффект встряски, реализуется и в ситуациях, при которых скорость  $\beta$ -частицы заметно меньше скоростей атомных электронов и перестройка кулоновского потенциала ядра носит адиабатический характер, когда для возбуждения атомных электронов необходимо одновременно учитывать действие потенциалов  $V_1$  и  $\bar{V}_2$ . Эти ситуации были исследованы в работе [7] при ана-

лизе возбуждения атома при  $\alpha$ -распаде его ядра. Заметим однако, что учет одновременного воздействия потенциалов  $V_1$  и  $\bar{V}_2$  для анализа эффекта встряски при  $\beta$ -распаде не проводился.

Второй механизм возбуждения атома при  $\beta$ -распаде называется механизмом прямых соударений и определяется переходами атомных электронов из связанных состояний в возбужденные состояния под действием компоненты  $\bar{V}_2 = (V_2 - \bar{V}_2)$  кулоновского потенциала  $V_2$  взаимодействия  $\beta$ -частицы с атомными электронами, которая приводит к возбуждению атомных электронов при одновременном изменении энергии  $\beta$ -частицы. Этот механизм возбуждения атомов при  $\beta$ -распаде исследовался в работах, обсуждаемых в обзоре [5].

Интерес к теоретическому описанию процессов, обусловленных эффектом встряски при  $\beta$ -распаде в общем случае, связан не только с необходимостью последовательного понимания этих процессов, но и с тем фактом, что аналогичные процессы являются важными в физике целого ряда других явлений [4], включая и такие явления, как двойное [8–10] и тройное [10–11] деление ядер. В случае тройного деления именно встряска, по-видимому, является основной причиной вылета третьих (легких) частиц из делящегося ядра.

В книге [12] исследована задача о вероятностях переходов в квантовой системе под действием внешнего поля  $V(t)$ , которое, возникнув в момент времени  $t = 0$ , за время порядка  $\tau$  достигает своего асимптотического значения  $V_0$  и в дальнейшем остается постоянным. Рассматриваемая система до

включения внешнего поля ( $t \leq 0$ ) описывалась гамильтонианом  $H_0$ , обладающим спектром собственных функций  $|\Psi_n^0\rangle$  и собственных значений  $E_n^0$ :

$$H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0,$$

и находилась в основном состоянии  $\Psi_i^0$  с дискретной энергией  $E_i^0$ . Если изменение гамильтониана системы от  $H_0$  к  $(H_0+V_0)$  происходит внезапно, то начальная волновая функция системы  $\Psi_i^0$  не успевает измениться и остается такой же, что и до включения поля  $V_0$ . Поскольку функция  $\Psi_i^0$  не является собственной функцией гамильтониана  $(H_0+V_0)$ , то состояние, описываемое этой функцией, будет нестационарным. Тогда вероятность перехода системы из начального состояния  $\Psi_i^0$  в конечное состояние, описываемое волновой функцией  $\Psi_f$  с энергией  $E_f$ , которая является решением уравнения Шредингера с гамильтонианом  $(H_0+V_0)$ :

$$(H_0 + V_0) \Psi_f = E_f \Psi_f, \quad (1)$$

определяется [12] для дискретных энергий  $E_f$  как

$$W_f = |\langle \Psi_f | \Psi_i^0 \rangle|^2, \quad (2)$$

а для энергий  $E_f$ , связанных с непрерывным спектром, как

$$dW_f = |\langle \Psi_f | \Psi_i^0 \rangle|^2 \rho_f(E_f) dE_f, \quad (3)$$

где  $\rho_f(E_f)$  – энергетическая плотность конечных состояний. Используя свойство самосопряженности оператора  $H_0$ , формулы (2)–(3) можно преобразовать к виду:

$$W_f = |\langle \Psi_f | V_0 | \Psi_i^0 \rangle|^2 \frac{1}{\Delta E_f^2}, \quad (4)$$

$$dW_f = \frac{|\langle \Psi_f | V_0 | \Psi_i^0 \rangle|^2}{\Delta E_f^2} \rho_f(E_f) dE_f, \quad (5)$$

где  $\Delta E_f = E_f - E_i^0$ . Если потенциал  $V$  рассматривать как возмущение, то в первом приближении можно заменить состояние с волновой функцией  $\Psi_f$  и энергией  $E_f$  на ближайшее к нему невозмущенное состояние с волновой функцией  $\Psi_f^0$  и энергией  $E_f^0$  и привести данные формулы к полученным в работе [12] при использовании методов теории возмущений аналогичным формулам. Формулы (2)–(5) были предложены в работах [1–2] и успешно апробированы в дальнейшем [3–6] для описания возбуждения атомов из-за встряски электронов при  $\beta$ -распаде. При анализе применимости формул (2)–(5) к описанию эффекта встряски при  $\beta$ -распаде возникает вопрос о выполнении в этом процессе закона сохранения энергии.

Подобного вопроса не возникает при действии на квантовую систему внешнего нестационарного поля  $V(t)$ , рассмотренного выше. Действительно, в этом случае энергия системы не является интегралом движения, поэтому энергия  $E_f$  конечного состояния системы после включения поля может отличаться от энергии  $E_i^0$  начального состояния до включения поля на величину  $\Delta E_f = \hbar/\tau$ . В случае же эффекта встряски при  $\beta$ -распаде  $\beta$ -распадный атом, включающий  $\beta$ -распадное ядро и атомные электроны, является замкнутой системой, на которую не действуют внешние поля. Если  $\beta$ -частица очень быстро пролетает через атомные электронные оболочки, то ее кулоновским взаимодействием  $V_2$  с атомными электронами можно пренебречь, так что энергии  $\beta$ -электрона (позитрона) и антинейтрино (антинейтрино) будут сохраняться постоянными. Поэтому в процессе встряски, приводящей к возбуждению атомных электронов, будет нарушаться закон сохранения энергии.

В квантово-механической теории столкновений [13] хорошо известно, что закон сохранения энергии может быть строго реализован лишь при условии бесконечно большого времени наблюдения  $t$  сталкивающихся систем, когда  $t \rightarrow \infty$ . Это утверждение обобщается [12] в форме соотношения неопределенности между энергией и временем, вытекающим из исследований вероятностей переходов в квантовых системах под влиянием не зависящих от времени возмущений. Эти исследования позволяют обосновать стационарный формализм для описания квантово-механических процессов рассеяния и реакций в результате предельного перехода от нестационарного пакетного формализма при  $t \rightarrow \infty$  [13]. Прямым следствием соотношения неопределенности между энергией и временем является появление неопределенности ( $\Delta E \approx \hbar/\tau$ ) в полной энергии  $E$  распадного состояния квантовой системы, живущего конечное время  $\tau$ .

При всех превращениях  $\beta$ -распадного атома в процессе встряски закон сохранения его полной энергии должен выполняться лишь с точностью до учета эффектов, связанных с распадными характеристиками и обусловленными ими конечными временами жизни состояний этого атома на различных этапах его эволюции. Поэтому ясно, что последовательное описание эффекта встряски при  $\beta$ -распаде и нахождение условий справедливости формул (2)–(5) требует обязательного учета распадных свойств состояний  $\beta$ -распадного атома. При этом интересно

получить ответы на два вопроса: а) реализуется ли в исследуемом эффекте ситуация, когда полная энергия конечного состояния  $\beta$ -распадного атома  $E_f$  совпадает с его начальной полной энергией  $E_i^0$ ; б) возможна ли ситуация, когда энергия  $E_f$  заметно отличается от энергии  $E_i^0$ , т.е. наблюдается нарушение закона сохранения энергии, подобное нарушению этого закона в задаче о внезапном возмущении квантовой системы внешним нестационарным полем.

Целью настоящей работы является решение поставленных выше задач, связанных с описанием эффекта встряски при  $\beta$ -распаде, на основе обобщения формализма, развитого в работе [13] при анализе процессов одноступенчатых и двухступенчатых распадов приготовленных квантовых состояний.

### ГАМИЛЬТониАНЫ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ, ОПИСЫВАЮЩИЕ СОСТОЯНИЯ $\beta$ -РАСПАДНОЙ СИСТЕМЫ

Приготовленную  $\beta$ -распадную систему ( $\beta$ -распадный атом) в начальный момент времени ( $t=0$ ) будем описывать гамильтонианом  $H$ , имеющим структуру:

$$H = H_0 + V_w = H_n(Z, A) + H_d(Z) + V_w, \quad (6)$$

где  $H_n(Z, A)$  – гамильтониан родительского ядра с атомным весом  $A$  и зарядом  $Z$ ,  $H_d(Z)$  – гамильтониан системы  $Z$ - атомных электронов, движущихся в кулоновском поле ядра ( $A, Z$ );  $V_w$  – оператор слабого взаимодействия, вызывающий  $\beta$ -распад родительского ядра. Для определенности будем рассматривать  $\beta$ -распад, когда нейтрон родительского ядра переходит в протон с испусканием  $\beta$ -электрона и антинейтрино. Волновая функция  $|a\rangle$  и энергия  $E_a$ , описывающие начальное состояние  $\beta$ -распадного атома  $a$ , являются собственной функцией и собственным значением гамильтониана  $H_0$  и представляются в виде:

$$|a\rangle = |Z, A\rangle_0 \Psi_0^{\alpha\beta}; \quad E_a = E_0(Z, A) + E_0^{\alpha\beta}, \quad (7)$$

где  $|Z, A\rangle_0$  и  $E_0(Z, A)$  – волновая функция и энергия основного состояния родительского ядра,  $\Psi_0^{\alpha\beta}$  и  $E_0^{\alpha\beta}$  – волновая функция и энергия основного состояния системы атомных электронов в кулоновском поле родительского ядра.

Под действием оператора  $V_w$  родительское ядро ( $Z, A$ ) переходит в дочернее ядро ( $Z+1, A$ ) с рождением  $\beta$ -электрона и антинейтрино. При этом гамильтониан  $H_0$  преобразуется к гамильтониану  $H'$ , имеющему структуру:

$$H' = H'_0 + V_1 + V_2 = H(Z+1, A) + H_d(Z) + T_{\bar{\nu}} + H_{\beta} + V_1 + V_2, \quad (8)$$

где  $H(Z+1, A)$  – гамильтониан дочернего ядра,  $T_{\bar{\nu}}$  – оператор кинетической энергии антинейтрино,  $H_{\beta}$  – релятивистский гамильтониан  $\beta$ -электрона, движущегося в потенциале  $V_{\beta}$ , определяемом диагональной по состояниям атомных электронов компонентой потенциала кулоновского взаимодействия  $\beta$ -электрона с дочерним ядром и атомными электронами:

$$V_{\beta} = \left\langle \Psi_0^{\alpha\beta} \left| \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\beta}|} \right| \Psi_0^{\alpha\beta} \right\rangle - \frac{(Z+1)e^2}{r_{\beta}}, \quad (9)$$

где  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_{\beta}$  – радиусы векторы  $i$ -атомного электрона и  $\beta$ -электрона, отсчитанные от центра тяжести ядра.

Потенциал  $V_1$  в формуле (8) связан с изменением на единицу заряда ядра при его  $\beta$ -распаде:

$$V_1 = \sum_{i=1}^Z \left( -\frac{e^2}{r_i} \right). \quad (10)$$

Потенциал  $V_2$  в формуле (8) описывает недиагональную по состояниям атомных электронов часть потенциала кулоновского взаимодействия  $\beta$ -электрона с атомными электронами:

$$V_2 = \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\beta}|} - \left\langle \Psi_0^{\alpha\beta} \left| \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\beta}|} \right| \Psi_0^{\alpha\beta} \right\rangle. \quad (11)$$

При построении формул (9), (11) не учитывались эффекты запаздывания в кулоновском потенциале взаимодействия  $\beta$ -частицы с атомными электронами, поскольку их вклад порядка  $(\alpha Z/2)$  [5], где  $\alpha$ -постоянная тонкой структуры, и эффекты дополнительной встряски, исследованные в работах [14, 6] и связанные с отдачей ядра при  $\beta$ -распаде.

Введем промежуточные состояния  $\beta$ -распадной системы  $b$ , в которые переходит начальное состояние  $a$  после действия на него оператора слабого взаимодействия  $V_w$ , не меняющего состояния  $\Psi_0^{\alpha\beta}$  атомных электронов. Волновая функция  $|b\rangle$  и энергия  $E_b$  указанного промежуточного состояния определяются решением уравнения Шредингера:

$$(H'_0 - E_b)|b\rangle = 0, \quad (12)$$

и представляются в виде:

$$|b\rangle = |Z+1, A\rangle \phi_{\bar{\nu}}^b \hat{A} \{ \phi_{\beta}^b \Psi_0^{\alpha\beta} \}, \quad (13)$$

$$E_b = E(Z+1, A) + E_0^{\alpha\beta} + Q_{\beta}^b, \quad (14)$$

где  $\hat{A}$  – оператор антисимметризации по состояниям атомных электронов и  $\beta$ -электрона, действие которого исследовано в работе [5],  $|Z+1, A\rangle$ , волновая функция дочернего ядра с энергией  $E(Z+1, A)$ ,  $\phi_{\bar{\nu}}^b$  – волновая функция антинейтрино с

энергией  $E_\beta^b$ ,  $\varphi_\beta^b$  – волновая функция  $\beta$ -электрона, движущегося в кулоновском поле  $V_\beta$  с энергией  $E_\beta^b$ , причем суммарная энергия  $\beta$ -электрона и антинейтрино равна  $Q_\beta^b = E_\beta^b + E_\nu^b$ . Если энергию дочернего ядра представить как:

$$E(Z+1, A) = E_0(Z, A) - Q_\beta^0, \quad (15)$$

то энергия  $E_b$  определяется соотношением:

$$E_b = E_a - Q_\beta^0 + Q_\beta^b.$$

Промежуточное состояние  $b$  можно рассматривать как приготовленное квантовое состояние для второй стадии инициируемого  $\beta$ -распадом процесса, связанной с возбуждением атомных электронов. Поскольку волновая функция  $|b\rangle$  не является собственной функцией гамильтониана  $H'$  (8), то состояние  $b$  оказывается нестационарным и при учете действия потенциалов  $V_1$  и  $V_2$  преобразуется в квазистационарное состояние  $b'$ , обладающее шириной и, следовательно, конечным временем жизни. Ширина квазистационарного состояния  $b'$  определяется переходами промежуточного состояния  $b$  под действием потенциалов  $V_1$  и  $V_2$  в конечные состояния  $\beta$ -распадного атома  $c$ . Состояние  $c$  описывается волновой функцией  $|c\rangle$  и энергией  $E_c$ , которые определяются из решения уравнения Шредингера с гамильтонианом  $H'' = H'_0 + V_1$ , учитывающего перестройку состояний атомных электронов при изменении заряда ядра в процессе  $\beta$ -распада на единицу, и имеет вид:

$$|c\rangle = |Z+1, A\rangle \varphi_c^c \hat{A} \{ \varphi_\beta^c \tilde{\Psi}_c^{c'} \}, \quad (16)$$

$$E_c = E(Z+1, A) + \tilde{E}_c^{c'} + Q_\beta^c, \quad (17)$$

где  $\tilde{\Psi}_c^{c'}$  и  $\tilde{E}_c^{c'}$  – волновая функция и энергия атомных электронов в кулоновском поле дочернего ядра, определяемых из решения уравнения Шредингера

$$(H'_0(Z) + V_1) \tilde{\Psi}_c^{c'} = \tilde{E}_c^{c'} \tilde{\Psi}_c^{c'}. \quad (18)$$

Энергия  $E_c$  может быть представлена как:

$$E_c = E_b + \Delta E_{cb} = E_b + \Delta E_0^{c'} + \bar{E}_c + \Delta Q_\beta^{c' b}, \quad (19)$$

где  $\Delta E_0^{c'} = \tilde{E}_0^{c'} - E_0^{c'}$  – энергия перестройки основного состояния атомных электронов при изменении заряда ядра в процессе  $\beta$ -распада на единицу,  $\bar{E}_c = (\tilde{E}_c^{c'} - \tilde{E}_0^{c'})$  – энергия возбуждения атомных электронов в перестроенной системе, а  $\Delta Q_\beta^{c' b} = (Q_\beta^c - Q_\beta^b)$  – изменение суммарной энергии  $\beta$ -электрона и антинейтрино. В первом порядке теории возмущений по потенциалу  $V_1$  энергия перестройки  $\Delta E_0^{c'}$  определяется как:

$$\Delta E_0^{c'} = \langle \Psi_0^{c'} | V_1 | \Psi_0^{c'} \rangle. \quad (20)$$

## АМПЛИТУДА ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДА АТОМА ПРИ $\beta$ -РАСПАДЕ В ОПРЕДЕЛЕННОЕ КОНЕЧНОЕ СОСТОЯНИЕ

Проведем исследование возбуждения атома при  $\beta$ -распаде в низших порядках теории возмущений по потенциалам  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_w$ , опираясь на формализм, развитый в работе [13] для описания одноступенчатых и двуступенчатых процессов распада состояний приготовленных квантовых систем. Используя методику работы [13], введем амплитуду вероятности  $J_{ca}(t)$  двуступенчатого перехода  $\beta$ -распадного атома из начального приготовленного состояния  $a$  (7) в определенное конечное состояние  $c$  (16) через возможные промежуточные состояния  $b$  (13):

$$J_{ca}(t) = \frac{1}{2\pi} \tilde{\sum}_b \int_{G_b} e^{-i\epsilon t} G_c''(\epsilon) \langle c | V_1 + V_2 | b \rangle G_b'(\epsilon) \langle b | V_w | a \rangle G_a(\epsilon) d\epsilon, \quad (21)$$

$$\text{где символ } \tilde{\sum}_b = \left( \sum_b + \int \rho(E_b) dE_b \right)$$

включает суммирование по дискретным состояниям  $b$  и интегрирование по энергиям  $E_b$  состояний  $b$ , связанных с непрерывным спектром энергий, при использовании энергетической плотности подобных состояний  $\rho(E_b)$ , а функции Грина  $G_c''(\epsilon)$ ,  $G_b'(\epsilon)$ ,  $G_a(\epsilon)$  определяются как:

$$\begin{aligned} G_c''(\epsilon) &= \left\langle c \left| \frac{1}{\epsilon - H''} \right| c \right\rangle, \\ G_b'(\epsilon) &= \left\langle b \left| \frac{1}{\epsilon - H'} \right| b \right\rangle, \\ G_a(\epsilon) &= \left\langle a \left| \frac{1}{\epsilon - H} \right| a \right\rangle. \end{aligned} \quad (22)$$

Используя технику работы [13], функции Грина (25) можно преобразовать к виду:

$$\begin{aligned} G_c''(\epsilon) &= \frac{1}{\epsilon - E_c}; \\ G_b'(\epsilon) &= \frac{1}{\epsilon - E_b - D_b + i\Gamma_b(\epsilon)/2}; \\ G_a(\epsilon) &= \frac{1}{\epsilon - E_a + i\Gamma_a(\epsilon)/2}, \end{aligned} \quad (23)$$

где комплексные полюса функций Грина  $G_b'(\epsilon)$  и  $G_a(\epsilon)$  и определяют энергии и ширины квазистационарных состояний  $b'$  и  $a'$ , в которые переходят приготовленные состояния  $b$  и  $a$  при включе-

нии потенциалов ( $V_1 + V_2$ ) и  $V_w$  соответственно, и лежат в нижней комплексной полуплоскости второго (нефизического) листа переменной  $\epsilon$ . Энергетические ширины  $\Gamma_a(\epsilon)$  и  $\Gamma_b(\epsilon)$  энергетические сдвиги уровней  $D_a$  и  $D_b$ , рассчитанные в первом порядке теории возмущений по потенциалам  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_w$ , представляются как:

$$D_a = \langle a|V_w|a \rangle = 0, \\ D_b = \langle b|V_1 + V_2|b \rangle = \langle b|V_1|b \rangle = \Delta E_0^{cd}; \quad (24)$$

$$\Gamma_b(\epsilon) = 2\pi \sum_c \langle c|V_1 + V_2|b \rangle \delta(\epsilon - E_c) = 2\pi \sum_c \langle c|V_1 + V_2|b \rangle^2 \rho_c(\epsilon); \quad (25)$$

$$\Gamma_a(\epsilon) = 2\pi \sum_b \langle b|V_w|a \rangle \delta(\epsilon - E_b) = 2\pi \sum_b \langle b|V_w|a \rangle^2 \rho_b(\epsilon). \quad (26)$$

Контур интегрирования  $G_2$  в формуле (21) получается при использовании преобразований, предложенных в работе [13] с учетом аналитических свойств функций Грина (25) в области определения комплексной переменной  $\epsilon$ . Если пренебречь вкладом в величину  $J_{ca}(t)$  (21) членов, приводящих к неэкспоненциальности законов распада и отличных от нуля лишь в области исчезающе малых времен [13,3], контур  $G_2$  может быть выбран таким образом, чтобы область, заключенная внутри этого контура, была расположена слева от направления обхода этого контура и в этой области находился полюс  $\epsilon = E_c$  функции Грина  $G_c''(\epsilon)$ , расположенный на действительной оси физического листа переменной  $\epsilon$ , и полюса функций Грина  $G_b'(\epsilon)$  и  $G_a(\epsilon)$ , лежащие в нижней полуплоскости второго (нефизического) листа переменной  $\epsilon$ . Проведем интегрирование по  $\epsilon$  в формуле (24) с использованием теоремы Коши и того факта, что энергия  $E_b$  промежуточного состояния  $b$  связана с энергией  $E_c$  конечного состояния  $c$   $\beta$ -распадной системы соотношением (19). Тогда амплитуда вероятности перехода  $J_{ca}(t)$  (24) может быть представлена суммой трех членов, связанных полюсами функций Грина  $G_c''(\epsilon)$ ,  $G_b'(\epsilon)$  и  $G_a(\epsilon)$  соответственно:

$$J_{ca}(t) = J_{ca}^{(1)}(t) + J_{ca}^{(2)}(t) + J_{ca}^{(3)}(t), \quad (27)$$

где

$$J_{ca}^{(1)}(t) = \sum_b \tilde{e}^{-E_b t} \frac{\langle c|V_1 + V_2|b \rangle \langle b|V_w|a \rangle}{(E_c - E_b - \Delta E_0^{cd} + i\Gamma_b(E_c)/2)(E_c - E_b + i\Gamma_a(E_c)/2)}, \quad (28)$$

$$J_{ca}^{(2)}(t) = \sum_b \tilde{e}^{-i(E_b + \Delta E_0^{cd} - i\Gamma_b(E_b + \Delta E_0^{cd})/2)t} \times$$

$$\frac{\langle c|V_1 + V_2|b \rangle \langle b|V_w|a \rangle}{(E_b + \Delta E_0^{cd} - E_c - i\Gamma_b(E_b + \Delta E_0^{cd})/2)} \times \\ \times \frac{1}{E_b + \Delta E_0^{cd} - E_a + \frac{i}{2}(\Gamma_a(E_b + \Delta E_0^{cd}) - \Gamma_b(E_b + \Delta E_0^{cd}))} \quad (29) \\ J_{ca}^{(3)}(t) = \sum_b \tilde{e}^{-i(E_a - i\Gamma_a(E_a)/2)t} \times \\ \times \frac{\langle c|V_1 + V_2|b \rangle \langle b|V_w|a \rangle}{(E_a - E_b - \Delta E_0^{cd} - i\Gamma_a(E_a)/2)} \times \\ \times \frac{1}{(E_a - E_b - \Delta E_0^{cd} - \frac{i}{2}(\Gamma_a(E_a) - \Gamma_b(E_a)))}. \quad (30)$$

Поскольку потенциал  $V_1$  не зависит от координаты  $\beta$ -частицы, то матричный элемент  $\langle c|V_1|b \rangle$  в формулах (28)–(30) однозначно определяет такое промежуточное состояние  $b$  (назовем это состояние  $\bar{b}$ ), волновая функция  $|\bar{b}\rangle$  и энергия  $E_b$  - которого задаются характеристиками конечного состояния  $|c\rangle$ :

$$|\bar{b}\rangle = |Z+1, A\rangle \varphi_\beta^c \bar{A} \{ \varphi_\beta^c \Psi_0^{cd} \}; \\ E_b = E_c - \bar{E}_c - \Delta E_0^{cd}. \quad (31)$$

Если воспользоваться разложением кулоновского потенциала взаимодействия  $\beta$ -электрона с атомными электронами в ряд по полиномам Лежандра  $P_l(\cos\theta_l)$ , где  $\theta_l$  - угол между векторами  $r_l$  и  $r_\beta$ :

$$\sum_{l=1}^Z \frac{e^2}{|r_l - r_\beta|} = \sum_{l=1}^Z \left\{ \left[ \frac{e^2}{r_l} + \sum_{l \geq 1} \frac{e^2 r_\beta^l}{r_l^{l+1}} P_l(\cos\theta_l) \right] \times \right. \\ \left. \times \theta(r_l - r_\beta) + \left[ \frac{e^2}{r_\beta} + \sum_{l \geq 1} \frac{e^2 r_l^l}{r_\beta^{l+1}} P_l(\cos\theta_l) \right] \theta(r_l - r_\beta) \right\},$$

где  $\theta(x)$  - функция Хэвисайда, равная 1 при  $x > 0$  и 0 при  $x < 0$ , то в области малых значений  $r_\beta$  в этом потенциале появляется член:

$$\sum_{l=1}^Z \frac{e^2}{r_l},$$

который не зависит от координаты  $r_\beta$  и совпадает с потенциалом  $V_1$  (10) с точностью до знака. Поэтому в потенциале  $V_2$  (11) можно выделить диагональный по состояниям  $\beta$ -электрона и антинейтринно член  $\bar{V}_2$ , зависящий только от координат атомных электронов:

$$\bar{V}_2 = \langle \varphi_\beta^b \varphi_\beta^b | V_2 | \varphi_\beta^b \varphi_\beta^b \rangle. \quad (32)$$

Матричный элемент  $\langle c|\bar{V}_2|b\rangle$  для этого потенциала снова будет связывать конечное состояние  $\beta$ -распадного атома  $c$  с промежуточным состоянием  $\bar{b}$ , определенным формулами (31). Поэтому для описания эффекта встряски при  $\beta$ -распаде в общем случае необходимо учитывать совместные действия потенциалов  $V_1$  и  $V_2$ .

Недиагональный по состояниям  $\beta$ -электрона и атомных электронов потенциал  $\bar{V}_2 = V_2 - \bar{V}$ , определяемый разностью потенциалов  $V_2$  (11) и  $\bar{V}$  (32), формирует матричный элемент  $\langle c|\bar{V}_2|b\rangle$ , который связывает конечное состояние  $\beta$ -распадной системы  $c$  с таким набором промежуточных состояний  $b$  (сохраним для них обозначение  $b$ ), которые отличаются от состояния  $c$  как энергией  $\beta$ -электрона, так и энергией атомных электронов. Потенциал  $\bar{V}_2$  генерирует для возбуждения атома при  $\beta$ -распаде рассмотренный во введении механизм прямых соударений  $\beta$ -электрона с атомными электронами.

Тогда формулы (28)–(30) можно преобразовать к виду:

$$J_{ca}^{(1)}(t) = J_{ca}^{sh(1)}(t) + J_{ca}^{d(1)}(t) = e^{-iE_c t} \frac{1}{Q_\beta - \bar{Q}_\beta + \bar{E}_c + i\Gamma_a(E_c)/2} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\langle c|V_1 + \bar{V}_2|\bar{b}\rangle \langle \bar{b}|V_w|a\rangle}{\bar{E}_c + i\Gamma_b(E_c)/2} + \sum_b \frac{\langle c|\bar{V}_2|b\rangle \langle b|V_w|a\rangle}{Q_\beta - \bar{Q}_\beta + \bar{E}_c + i\Gamma_b(E_c)/2} \right\};$$

$$J_{ca}^{(2)}(t) = J_{ca}^{sh(2)}(t) + J_{ca}^{d(2)}(t) = \frac{\langle c|V_1 + \bar{V}_2|\bar{b}\rangle \langle \bar{b}|V_w|a\rangle}{-\bar{E}_c - i\Gamma_b(E_c + Q_\beta - \bar{Q}_\beta)/2} \times$$

$$\times \frac{e^{-i(E_c + Q_\beta - \bar{Q}_\beta - i\Gamma_b(E_c + Q_\beta - \bar{Q}_\beta)/2)t}}{Q_\beta - \bar{Q}_\beta + \frac{i}{2}(\Gamma_a(E_c + Q_\beta - \bar{Q}_\beta) - \Gamma_b(E_c + Q_\beta - \bar{Q}_\beta))} +$$

$$+ \sum_b \frac{\langle c|\bar{V}_2|b\rangle \langle b|V_w|a\rangle e^{-i(E_c + Q_\beta - \bar{Q}_\beta - i\Gamma_b(E_c + Q_\beta - \bar{Q}_\beta)/2)t}}{\left( -\bar{E}_c - Q_\beta - Q_\beta + \frac{i\Gamma_b(E_c + Q_\beta - \bar{Q}_\beta)}{2} \right) \left( Q_\beta - \bar{Q}_\beta + \frac{i\Gamma_b(E_c + Q_\beta - \bar{Q}_\beta)}{2} \right)};$$

$$J_{ca}^{(3)}(t) = J_{ca}^{sh(3)}(t) + J_{ca}^{d(3)}(t) =$$

$$= e^{-i(E_c - i\Gamma_a(E_c)/2)t} \frac{1}{-\bar{E}_c - Q_\beta + \bar{Q}_\beta - i\Gamma_a(E_c)/2} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\langle c|V_1 + \bar{V}_2|\bar{b}\rangle \langle \bar{b}|V_w|a\rangle}{-Q_\beta - \bar{Q}_\beta - \frac{i}{2}(\Gamma_a(E_c) - \Gamma_b(E_c))} + \right.$$

$$\left. + \sum_b \frac{\langle c|\bar{V}_2|b\rangle \langle b|V_w|a\rangle}{-Q_\beta + \bar{Q}_\beta - \frac{i}{2}(\Gamma_a(E_c) - \Gamma_b(E_c))} \right\}, \quad (33)-(35)$$

где  $\bar{Q}_\beta^0 = \bar{Q}_\beta - \Delta E_0^{ef}$ .

В формулах (33)–(35) введены члены амплитуды вероятности  $J_{ca}(t)$ , связанные с механизмом встряски  $J_{ca}^{sh}(t)$  и с механизмом прямых соударений  $\beta$ -электрона с атомными электронами  $J_{ca}^d(t)$ . При построении указанных формул учитывался тот факт, что для механизма встряски конечному состоянию  $c$  соответствует единственное промежуточное состояние  $\bar{b}$ , для которого  $E_{\bar{b}} = E_c - \bar{E}_c - \Delta E_0^{ef}$  и  $Q_{\bar{b}} = Q_\beta$ . Тогда вероятность перехода  $P_a(t)$   $\beta$ -распадного атома в полный набор конечных состояний  $c$  определяется как:

$$P_a(t) = \sum_{c_a} \int \rho(Q_\beta^c) dQ_\beta^c |J_{ca}(t)|^2, \quad (36)$$

где  $\rho(Q_\beta^c)$  – энергетическая плотность состояний  $\beta$ -электрона и антинейтрино с суммарной энергией  $Q_\beta^c$ , а символ

$$\sum_{c_a} = \left( \sum_{c_a} + \int \rho(\bar{E}_c) d\bar{E}_c \right),$$

включает в себя сумму по связанным состояниям атомных электронов в конечном атоме и интегрирование с энергетической плотностью  $\rho(\bar{E}_c)$  по состояниям  $c_a$ , в которых один из атомных электронов находится в состоянии непрерывного спектра.

### ВЕРОЯТНОСТЬ ВСТРЯСКИ ПРИ $\beta$ -РАСПАДЕ

Рассмотрим случай, когда в формуле (27) для амплитуды вероятности  $J_{ca}(t)$  сохраняется только амплитуда  $J_{ca}^{sh}(t)$ , соответствующая механизму встряски. Поскольку амплитуда  $J_{ca}^{sh}(t)$  представляется как сумма трех амплитуд,

$$\sum_{i=1}^3 J_{ca}^{sh(i)}(t),$$

определенных формулами (33)–(35), то величина  $|J_{ca}^{sh}(t)|^2$  будет выражаться через сумму девяти членов, которые можно классифицировать по индексам комбинирующих состояний:

$$|J_{ca}^{sh}(t)|^2 = \sum_{i,j=1}^3 J_{ca}^{sh(i)}(t) J_{ca}^{sh(j)}(t). \quad (37)$$

Соответствующие членам суммы (37) компоненты вероятности встряски  $P_a^{sh}(t)$ , определяемые фор-



мулами (33)–(35), обозначим как  $P_a^{sh(i)}(t)$ . Из недиагональных членов  $P_a^{sh(i)}(t)$  с  $i \neq j$  можно сконструировать три члена вида:  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(12)}(t)$ ,  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(13)}(t)$  и  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(23)}(t)$ , где символ  $\operatorname{Re}$  определяет действительную часть комплексной величины.

При расчете компонент  $P_a^{sh}(t)$  величины воспользуемся достаточно естественным условием, что  $\beta$ -распадная ширина родительского атома  $\Gamma_a$  меньше ширины распада промежуточных состояний  $\bar{b}$  и  $b$  ( $\Gamma_a < \Gamma_{\bar{b}}, \Gamma_b$ ).

Величина диагональной компоненты  $P_a^{sh(11)}(t)$  при использовании формулы (33) представляется в виде:

$$P_a^{sh(11)}(t) = \tilde{\sum}_{c'} \frac{1}{E_c^2 + \Gamma_{\bar{b}}^2(E_c)/2} \times \int \rho(Q_\beta^c) dQ_\beta^c \frac{\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2 \left| \langle \bar{b} | V_w | a \rangle \right|^2}{(Q_\beta^c + \bar{E}_c - \bar{Q}_\beta^0)^2 + \Gamma_a^2(E_c)/2}. \quad (38)$$

Поскольку последний множитель в подынтегральном выражении формулы (38) обладает структурой функции Брейта-Вигнера и имеет узкий максимум при  $Q_\beta^c = \bar{Q}_\beta^0 - \bar{E}_c$ , что соответствует равенству  $E_c = E_a$ ,  $E_{\bar{b}} = E_a - \bar{E}_c - \Delta E_0^{ef}$ , то проводя интегрирование по  $Q_\beta^c$  в формуле (38) с учетом условия нормировки функции Брейта-Вигнера на единицу, можно получить:

$$P_a^{sh(11)}(t) = \tilde{\sum}_c \frac{\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2}{\left[ \bar{E}_c^2 + \Gamma_{\bar{b}}^2(E_a)/4 \right]} \frac{\Gamma_a(\bar{Q}_\beta^0 - \bar{E}_c)}{\Gamma_a(Q_\beta^0)}, \quad (39)$$

где ширины  $\beta$ -распада родительского ядра  $\Gamma_a(\bar{Q}_\beta^0 - \bar{E}_c)$  и  $\Gamma_a(Q_\beta^0)$  определяются формулой (26) при  $\varepsilon = E_{\bar{b}}$  и  $\varepsilon = E_a$  соответственно. Полная ширина  $\bar{\Gamma}_{\bar{b}}(E_a)$  распада промежуточного состояния  $|\bar{b}\rangle$  при энергии  $E_{\bar{b}} = (E_a - \bar{E}_c - \Delta E_0^{ef})$  определяется формулой (25) при  $\varepsilon = E_a$ , в которой вместо потенциала  $V_2(11)$  фигурирует его компонента  $\bar{V}_2$  (32), и равна сумме парциальных ширин распада состояния  $\bar{b}$  во всевозможные состояния  $|c'\rangle$ , для которых один из атомных электронов перешел в состояние непрерывного спектра.

Величина диагональной компоненты вероятности перехода  $P_a^{sh(22)}(t)$  при использовании формулы (34) представляется в виде:

$$P_a^{sh(22)}(t) = \tilde{\sum}_{c'} \left( \int \rho_c(Q_\beta^c) dQ_\beta^c e^{-\Gamma_a(E_a + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0)t} \times \right.$$

$$\left. \times \frac{\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2 \left| \langle \bar{b} | V_w | a \rangle \right|^2}{\left[ \bar{E}_c^2 + \Gamma_{\bar{b}}^2(E_a + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0)/4 \right]} \right) \times \quad (40)$$

$$\times \frac{1}{(Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0)^2 + (\Gamma_a(E_a + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0) - \Gamma_{\bar{b}}(E_a + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0))^2 / 4}.$$

Поскольку последний множитель в формуле (40) имеет структуру функции Брейта-Вигнера и узкий максимум при  $Q_\beta^c = \bar{Q}_\beta^0$ , когда  $E_{\bar{b}} = E_a - \Delta E_0^{ef}$ ,  $E_c = E_a + \bar{E}_c$ , то, проводя интегрирование по  $Q_\beta^c$  в формуле (40), можно получить:

$$P_a^{sh(22)}(t) = e^{-\Gamma_a(E_a)t} \frac{\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2}{\bar{E}_c^2 + \Gamma_{\bar{b}}^2(E_a)/4} \times \frac{\Gamma_a(\bar{Q}_\beta^0)}{\Gamma_{\bar{b}}(E_a) - \Gamma_{\bar{b}}(Q_\beta^0)}. \quad (41)$$

В формуле (28) для полной ширины распада состояния  $\bar{b}$  в состояние  $c'$  энергия  $\varepsilon$  равна. При действии потенциала  $(V_1 + \bar{V}_2)$  состояние  $\bar{b}$  переходит в состояние  $c'$  с энергией  $E_{c'} = E_{\bar{b}} + \bar{E}_{c'} + \Delta E_0^{ef}$ . Приравняв эту энергию к полученной выше энергии  $\varepsilon = E_{\bar{b}} + \Delta E_0^{ef}$ , получим  $\bar{E}_{c'} = 0$ . Это означает, что под действием потенциала  $(V_1 + \bar{V}_2)$  состояние  $\bar{b}$  переходит в состояние  $c'$ , в котором атомные электроны находятся в основном дискретном состоянии. Такое состояние не дает вклада в ширину  $\Gamma_{\bar{b}}(E_a)$ , поскольку потенциал  $(V_1 + \bar{V}_2)$  не меняет состояния  $\beta$ -электрона. Поэтому ширина  $\Gamma_{\bar{b}}(E_a)$  будет целиком определяться потенциалом  $\bar{V}_2$  и существенно отличаться от ширины  $\bar{\Gamma}_{\bar{b}}(E_a)$ , фигурирующей в формуле (39).

Величина  $P_a^{sh(33)}(t)$  при использовании формулы (36) представляется как:

$$P_a^{sh(33)}(t) = e^{-\Gamma_a(E_a)t} \times \int \tilde{\sum} \frac{\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2 \left| \langle \bar{b} | V_w | a \rangle \right|^2 \rho(Q_\beta^c) dQ_\beta^c}{\left[ (\bar{E}_c + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0)^2 + \Gamma_a^2(E_a)/4 \right]} \times \frac{1}{\left[ (\bar{Q}_\beta^0 - Q_\beta^c)^2 + (\Gamma_a(E_a) - \Gamma_{\bar{b}}(E_a))^2 / 4 \right]}. \quad (42)$$

Проводя интегрирование по  $Q_\beta^c$  с использованием комплексной плоскости  $Q_\beta^c$ , формулу (44) можно преобразовать к виду:

$$P_a^{sh(33)}(t) = \sum_{c_a} e^{-\Gamma_a(Q_\beta^c)t} \frac{\left[ \langle c|V_1 + \bar{V}_2|\bar{b} \rangle \right]^2 \Gamma_a(Q_\beta^0 - \bar{E}_c - \Delta E_0^{cd})}{\Gamma_a(Q_\beta^0) (\bar{\Gamma}_b(E_a) - \Gamma_a(Q_\beta^0))} \times$$

$$\times \left\{ \left[ \frac{1/2 \bar{\Gamma}_b(E_a) - \Gamma_a(Q_\beta^0)}{\bar{E}_c^2 + (\bar{\Gamma}_b(E_a)/2 - \Gamma_a(Q_\beta^0))^2} + \frac{1/2 \bar{\Gamma}_b(E_a)}{\bar{E}_c^2 + \bar{\Gamma}_b^2(E_a)/4} \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\Gamma_a(\bar{Q}_\beta^0)}{\Gamma_b(E_a) - \Gamma_a(Q_\beta^0)} \times \left[ \frac{1/2 \Gamma_b(E_a)}{\bar{E}_c^2 + \Gamma_b^2(E_a)/4} - \frac{(1/2 \Gamma_b(E_a) - \Gamma_a(Q_\beta^0))}{\bar{E}_c^2 + (1/2 \Gamma_b^2(E_a) - \Gamma_a(Q_\beta^0))} \right] \right\}. \quad (43)$$

При использовании формул (33)–(34), можно увидеть, что величина  $P_a^{sh(12)}(t)$  содержит множитель  $e^{-i\bar{E}_c t}$ , который для величины  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(12)}(t)$  приводит к множителю  $\cos \bar{E}_c t$ , вызывающему биения этой величины во времени. Поскольку энергии  $\bar{E}_c$  возбуждения атомных электронов в явлении встряски достаточно велики ( $E > 10B$ ), то указанные биения происходят с периодом  $T = 2\pi\hbar/\bar{E}_c$ , меньшим  $10^{-15}$  с. Так как экспериментальное временное разрешение гораздо больше величины  $T$ , то при усреднении этих биений по времени величина  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(12)}(t)$  обращается в нуль. Появляющиеся в величинах  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(23)}(t)$  и  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(13)}(t)$  члены, связанные с аналогичными биениями, также после усреднения по времени не дадут вклада в указанные величины.

При использовании формул (33), (35) величину  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(13)}(t)$  можно представить как (44):

$$2 \operatorname{Re} P_a^{sh(13)}(t) = 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{c_a} \int \rho(Q_\beta^c) dQ_\beta^c \left[ \langle c|V_1 + \bar{V}_2|\bar{b} \rangle \right]^2 \left[ \langle \bar{b}|V_w|a \rangle \right]^2 \times \right.$$

$$\times e^{-i(Q_\beta^c + \Delta E_0^{cd} - \bar{Q}_\beta^0)t} e^{-\Gamma_a(E_c)t/2} \frac{1}{Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0 + i\Gamma_a(E_c)/2} \frac{1}{\bar{E}_c + i\bar{\Gamma}_b(E_c)/2} \times$$

$$\times \frac{1}{\bar{E}_c + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0 - i\Gamma_a(E_a)/2} \frac{1}{Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0 + i(\Gamma_a(E_a) - \bar{\Gamma}_b(E_a))/2} \left. \right\}.$$

Из-за наличия в подынтегральном выражении формулы (44) фактора  $e^{-iQ_\beta^c t}$  при интегрировании по  $Q_\beta^c$  необходимо учитывать только полюс подынтегрального выражения  $Q_\beta^c = (\bar{Q}_\beta^0 - i\Gamma_a(E_c)/2)$ , лежащий в нижней комплексной полуплоскости  $Q_\beta^c$  и одновременно удовлетворяющий условию отсутствия биений в формуле (44). Тогда формула (44) преобразуется к виду:

$$2 \operatorname{Re} P_a^{sh(13)}(t) = -2e^{-\Gamma_a(Q_\beta^0)t} \sum_{c_a} \frac{\left[ \langle c|V_1 + \bar{V}_2|\bar{b} \rangle \right]^2}{\Gamma_a(Q_\beta^0)} \Gamma_a(\bar{Q}_\beta^0 - \bar{E}_c) \times$$

$$\times \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{\bar{E}_c + i\bar{\Gamma}_b(E_a)/2} \frac{1}{\bar{E}_c + i(2\Gamma_a(Q_\beta^0) - \bar{\Gamma}_b(E_a))/2} \right\}. \quad (45)$$

При использовании формул (34), (35) величина  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(23)}(t)$  приводится к виду:

$$2 \operatorname{Re} P_a^{sh(23)}(t) = 2 \operatorname{Re} \sum_{c_a} \int \left( \rho(Q_\beta^c) dQ_\beta^c e^{-i(Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0)t} \times \right.$$

$$\times e^{-\Gamma_a(E_a + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0)t/2} e^{-\Gamma_a(Q_\beta^0)t/2} \left. \right) \times$$

$$\times \frac{\left[ \langle c|V_1 + V_2|\bar{b} \rangle \right]^2 \left[ \langle \bar{b}|V_w|a \rangle \right]^2}{(Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0 + \bar{E}_c - i\Gamma_a(E_a)/2)(Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0 - i(\Gamma_a(E_a) - \Gamma_b(E_a))/2)} \times$$

$$\times \frac{1}{(-\bar{E}_c - i\bar{\Gamma}_b(E_a + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0))/2} \times$$

$$\times \frac{1}{Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0 + i(\Gamma_a(E_a + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0) - \bar{\Gamma}_b(E_a + Q_\beta^c - \bar{Q}_\beta^0))/2}. \quad (46)$$

Для исчезновения биений в величине  $2 \operatorname{Re} P_a^{sh(23)}(t)$  при интегрировании по  $Q_\beta^c$  в подынтегральном выражении формулы (46) необходимо учитывать только полюс, лежащий в нижней комплексной полуплоскости в точке  $Q_\beta^c = \bar{Q}_\beta^0 - i(\Gamma_a(E_a) - \bar{\Gamma}_b(E_a))/2$ . Тогда формулу (46) можно преобразовать к виду:

$$2 \operatorname{Re} P_a^{sh(23)}(t) = -2e^{-\Gamma_a(E_a)t} \times$$

$$\times \sum_{c_a} \frac{\Gamma_a(E_a - \Delta E_0^{cd})}{\Gamma_b(E_a)/2 + \Gamma_b(E_a - \Delta E_0^{cd})/2 - \Gamma_a(E_a) - \Gamma_a(E_a - \Delta E_0^{cd})} \times$$

$$\times \frac{1}{\bar{E}_c^2 + \Gamma_b^2(E_a)/4} \left[ \langle c|V_1 + \bar{V}_2|\bar{b} \rangle \right]^2. \quad (47)$$

### МЕХАНИЗМ ВСТРЯСКИ ПРИ $\beta$ -РАСПАДЕ

При анализе структуры диагональных (39), (41), (43) и не диагональных (45), (47) компонент, дающих вклад в полную вероятность эффекта встряски при  $\beta$ -распаде, можно выделить два типа процессов, определяющих свойства этого эффекта.

Первый тип процессов, традиционно рассмат-

риваемый при описании явления встряски [5], связан с выполнением закона сохранения полной энергии для начального  $a$  и конечного  $c$  состояний  $\beta$ -распадной системы, когда  $E_a = E_c$ . В то же время в этом случае закон сохранения энергии нарушается для промежуточного квазистационарного состояния  $\beta$ -распадной системы  $\bar{b}^q$ , возникающего после  $\beta$ -распада родительского ядра, энергия которого равна  $E_{\bar{b}^q} = E_a - \bar{E}_c$ , то есть оказывается меньшей, чем энергии  $E_a$  и  $E_c$  начального и конечного состояний на величину, равную энергии возбуждения  $\bar{E}_c$  атомных электронов в конечном состоянии  $c$ . Поскольку переход из промежуточного состояния  $\bar{b}$  в конечное состояние  $c$  не меняет суммарной энергии  $\beta$ -электрона и антинейтрино  $Q_\beta^0$ , то равенство  $E_{\bar{b}^q} = E_a - \bar{E}_c - \Delta E_0^{ef}$  означает, что энергия  $Q_{\bar{b}^q}$ , выносимая  $\beta$ -электроном и антинейтрино при эффекте встряски оказывается меньше на величину  $\bar{E}_c + \Delta E_0^{ef}$  по сравнению с энергией  $Q_\beta^0$  для нормального  $\beta$ -распада без учета эффекта встряски. Поэтому на вопрос, откуда берется энергия возбуждения  $\bar{E}_c$  атомных электронов в процессе встряски, следует ответ: она берется за счет уменьшения энергии  $\beta$ -распада  $Q_\beta^0$ .

Заметим, что в разделе монографии [15], посвященном влиянию радиоактивного распада на атомы и молекулы и написанном А. Снеллом, впервые поставлен вопрос, откуда берется энергия возбуждения атомных электронов  $\bar{E}_c$  в процессе встряски. А. Снелл считает, что указанная энергия «черпается из кинетической энергии  $\beta$ -частицы». Однако из результатов проведенного выше обсуждения следует, что энергия  $\bar{E}_c$  берется из суммарной энергии  $Q_\beta^0$ , т.е. одновременно отбирается у  $\beta$ -электрона и антинейтрино, а не только у одного  $\beta$ -электрона.

Интересным фактом для рассматриваемого типа процесса встряски является то, что  $\beta$ -распадная система «знает» о конкретной величине энергии возбуждения атомных электронов  $\bar{E}_c$ , связанной со второй стадией процесса встряски, уже на первой ( $\beta$ -распадной) стадии этого процесса, приводящей, помимо образования дочернего ядра, к появлению  $\beta$ -электрона и антинейтрино с суммарной энергией  $Q_{\bar{b}^q}$ , которая меньше энергии  $Q_\beta^0$  для нормального  $\beta$ -распада без учета эффекта встряски в точности на величину  $(\bar{E}_c + \Delta E_0^{ef})$ .

В известных ранее описаниях эволюции состояний изолированной квантовой системы [12], включая и эволюцию приготовленного состояния системы, испытывающей как одноступенчатые, так и двухступен-

чатые процессы распада [13], полная энергия системы сохранялась с достаточно высокой точностью для всех состояний системы, включая и промежуточные. В случае встряски  $K$ -электрона при  $\beta$ -распаде достаточно тяжелого атома энергия возбуждения  $\bar{E}_c$  конечного состояния достигает значения порядка 100 кэВ, так что нарушение закона сохранения энергии в промежуточном состоянии  $\bar{b}$  может оказаться весьма значительным по сравнению с энергией  $\beta$ -распада  $Q_\beta^0$ , которая принимает значения порядка нескольких сотен кэВ и даже меньшие значения.

Если воспользоваться разумным приближением, что ширина распада  $\bar{\Gamma}_b(E_a)$  промежуточного состояния  $\bar{b}$  значительно больше  $\beta$ -распадной ширины  $\Gamma_a(E_a)$  родительского ядра ( $\bar{\Gamma}_b(E_a) \gg \Gamma_a(E_a)$ ), то суммируя вклады компонент вероятностей встряски  $P_a^{sh(11)}(t)$  и  $P_a^{sh(13)}(t)$ , полностью определяемым первым механизмом, и членов компоненты  $P_a^{sh(13)}(t)$ , определяемого первым механизмом, можно получить полную вероятность встряски, определяемую первым типом процессов:

$$P_a^{sh(t)}(t) = (1 - e^{-\Gamma_a(E_a)t}) \sum_{c'} \frac{\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2}{\bar{E}_c^2 + \bar{\Gamma}_b^2(E_a)/4} \frac{\Gamma_a(Q_\beta^0 - \bar{E}_c)}{\Gamma_a(Q_\beta^0)}. \quad (48)$$

Данная вероятность, как и следовало ожидать, равна нулю при  $t=0$ , поскольку в этот момент еще не произошел  $\beta$ -распад родительского ядра, который является первой стадией явления встряски. Асимптотическое значение вероятности  $P_a^{sh(t)}(t)$  (48) при  $t \rightarrow \infty$  совпадает со значением диагональной компоненты вероятности встряски  $P_a^{sh(11)}(t)$  (39). Из формулы (39) виден источник нарушения закона сохранения энергии  $E_{\bar{b}^q}$  для промежуточного состояния  $\bar{b}^q$ . Действительно формулу (48) можно переписать в виде:

$$P_a^{sh(t)}(t \rightarrow \infty) = \sum_{c'} \frac{\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2}{(E_{\bar{b}^q} - E_a)^2 + \bar{\Gamma}_b^2(E_a)/4} \frac{\Gamma_a(Q_\beta^0 - \bar{E}_c)}{\Gamma_a(Q_\beta^0)}. \quad (49)$$

Тогда отклонение энергии  $E_{\bar{b}^q}$  промежуточного состояния  $\bar{b}^q$  от энергии начального состояния  $a$   $\beta$ -распадной системы целиком связано с Брейт-Вигнеровским законом распределения энергий  $E_{\bar{b}^q}$ , обусловленным появлением ширины  $\bar{\Gamma}_b(E_a)$  у промежуточного состояния  $\bar{b}^q$ .

Формула (39) переходит в формулы (4–5), предложенные для описания вероятности встряски в работах [1–2], при выполнении условий:

- 1) влияние потенциала  $V_2$  на вероятность пе-

переходов из промежуточного состояния  $|\bar{b}\rangle$  в конечное состояние  $\beta$ -распадного атома  $|c\rangle$  должно быть пренебрежимо малым по сравнению с влиянием потенциала  $V_1$ ;

2) энергии возбуждения атомных электронов  $\bar{E}_c$  должна быть гораздо больше полной ширины  $\bar{\Gamma}_b$  распада промежуточного состояния  $\bar{b}$ ;

3) энергия  $\bar{E}_c$  и  $\Delta E_0^{ef}$  должны быть малыми по сравнению с энергией  $\beta$ -распада  $Q_\beta^0$ . Эти условия выполняются при  $\beta$ -распаде с достаточно большими энергиями  $Q_\beta^0$  для встряски сильно связанных атомных электронов внутренних оболочек в достаточно тяжелых атомах, когда энергия  $\bar{E}_c$  велика.

В этом случае величину:

$$\left| \langle c | V_1 | \bar{b} \rangle \right|^2 / \bar{E}_c^2$$

при использовании формул (2)–(5) можно преобразовать к виду:

$$\left| \langle \tilde{\Psi}_c^{ef} | \Psi_0^{ef} \rangle \right|^2$$

и, используя полноту базиса функций  $|\tilde{\Psi}_c^{ef}\rangle$ , получить для величины:

$$P_a^{sh(t)}(t \rightarrow \infty) = \sum_{c'} \left| \langle \tilde{\Psi}_c^{ef} | \Psi_0^{ef} \rangle \right|^2,$$

значение, равное единице. Тогда зависимость вероятности  $P_a^{sh(t)}(t)$  (48) от времени принимает вид:

$$P_a^{sh(t)}(t) = \left( 1 - e^{-\Gamma_a(E_a)t} \right), \quad (50)$$

что совпадает с законом нормального  $\beta$ -распада без учета явления встряски.

В общем случае в формуле (48) необходимо учитывать отклонения от формул (2)–(5). Поскольку при переходе к встряске валентных электронов уменьшается характерная энергия возбуждения электронов  $\bar{E}_c$ , то, в принципе, может возникнуть ситуация, когда ширина  $\bar{\Gamma}_b$  распада промежуточного состояния  $\bar{b}$  станет соизмеримой с величиной  $\bar{E}_c$ . При этом в величинах ширин  $\bar{\Gamma}_b$  и матричных элементов  $\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2$  формулы (49) конкурируют два эффекта, первый из которых связан с увеличением матричного элемента  $\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2$  при уменьшении энергии связи атомного электрона, а второй определяется увеличением компенсирующей роли потенциала  $\bar{V}_2$  по отношению к потенциалу в матричном элементе  $\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2$  из-за увеличения времени прохождения  $\beta$ -электроном внешних валентных оболочек атома по сравнению со временем прохождения этим электроном внутренних оболочек, поскольку эффективные размеры атомных оболочек рас-

тут при уменьшении энергии связи (потенциала ионизации) электронов на этих оболочках. По-видимому, с указанными эффектами связано заметное уменьшение вероятности «встряски» для валентных электронов, по сравнению с расчетами по формулам типа (2)–(5), наблюдаемое в ряде экспериментальных работ и объясняемое эффектом «запаздывающего» влияния изменения заряда ядра при  $\beta$ -распаде на электроны внешних оболочек [6].

Второй тип процессов для явления встряски связан с выполнением закона сохранения полной энергии  $\beta$ -распадной системы для начального  $a$  и промежуточного квазистационарного  $\bar{b}$  состояний  $\beta$ -распадной системы, когда  $E_a = E_{\bar{b}} = E_b + \Delta E_0^{ef}$ . В то же время для этого типа процессов закон сохранения энергии нарушается для конечного состояния системы  $c$ , энергия которого  $E_c$  оказывается большей, чем энергии  $E_a$  и  $E_{\bar{b}}$ , на величину энергии возбуждения  $\bar{E}_c$  атомных электронов. Если использовать естественное для явления встряски приближение  $\Gamma_a \ll \Gamma_b$  и условие, что ширины  $\Gamma_a(E_a)$  и  $\Gamma_b(E_a)$  слабо меняются при изменении величины  $E_a$  на  $\Delta E_0^{ef}$ , то суммируя вклады компонент вероятностей встряски  $P_a^{sh(22)}(t)$  (41),  $P_a^{sh(23)}(t)$  (47), целиком определяемых вторым типом процессов, и членов компоненты  $P_a^{sh(33)}(t)$  (43), определяемых вторым типом процессов, можно получить полную вероятность возбуждения атома при  $\beta$ -распаде  $P_a^{sh(t)}(t)$ , определяемую вторым типом процессов:

$$P_a^{sh(t)}(t) = P_{ba}(t) W_b, \quad (50)$$

которая равна произведению известной [13] вероятности  $P_{ba}(t)$ , найти  $\beta$ -распадную систему после  $\beta$ -распада в промежуточном состоянии  $\bar{b}$ :

$$P_{ba}(t) = \frac{\Gamma_a(E_a)}{\Gamma_b(E_a)} \left( e^{-\Gamma_a(E_a)t} - e^{-\Gamma_b(E_a)t} \right), \quad (51)$$

на вероятность перехода  $W_b$  этого состояния  $\bar{b}$  в набор конечных состояний  $c$  из-за эффекта встряски:

$$W_{cb} = \sum_{c'} \frac{\left| \langle c | V_1 + \bar{V}_2 | \bar{b} \rangle \right|^2}{\bar{E}_c^2 + \Gamma_b^2(E_a)/4}, \quad (52)$$

где ширина  $\Gamma_b^2(E_a)$  целиком определяется потенциалом  $\bar{V}_2$ .

К сожалению, экспериментальное наблюдение второго типа процессов в явлении встряски, когда имеется заметное нарушение закона сохранения энергии в конечном состоянии  $\beta$ -распадной системы, пред-

ставляется маловероятным, поскольку вероятность  $P_a^{(H)}(t)$  пропорциональна отношению ширин  $\Gamma_a(E_a)/\Gamma_b(E_a)$ , а характерные ширины  $\beta$ -распада  $\Gamma_a(E_a)$  для значений периодов полураспада  $\beta$ -распадных ядер  $T_{1/2}^\beta > 10^{-6}$  принимают значения  $\Gamma_a < 10^{-15}$  МэВ, которые на много порядков меньше ширины распада  $\Gamma_b(E_a)$  промежуточного состояния  $|\bar{b}\rangle$ , обусловленной прямым неупругим кулоновским возбуждением атомных электронов  $\beta$ -электроном.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учет ширин распада начального  $a$  и промежуточного  $\bar{b}$  состояний  $\beta$ -распадного атома позволил получить три новых эффекта при описании явления встряски по сравнению с традиционным описанием [5]. Первый эффект, носящий скорее идеологический характер, обусловлен появлением в вероятности встряски членов, связанных с нарушением закона сохранения энергии при переходе от начального состояния  $a$  к конечным  $c$  состояниям  $\beta$ -распадного атома, когда энергия  $E_c$  может заметно отличаться от энергии  $E_a$ .

Второй эффект связан с появлением в амплитудах перехода из состояния  $\bar{b}$  в состояния  $c$  наряду с потенциалом  $V_1$  потенциала  $\bar{V}_2$ , который играет заметную роль для случая, когда энергия  $\beta$ -распада  $Q_\beta^0$  близка к энергиям возбуждения сильно связанных электронов внутренних оболочек.

Третий эффект связан с появлением в формуле для вероятности встряски ширины  $\Gamma_b$  распада промежуточного состояния  $\bar{b}$ , что может заметно уменьшить вероятность встряски электронов внешних атомных оболочек.

Представляется целесообразным продолжить проведенное исследование возбуждения атома при  $\beta$ -распаде в направлении анализа роли механизма прямых соударений с учетом его интерференции с механизмом встряски. Методы, развитые выше, позволяют также решить задачу о характеристиках Оже-электронов, возникающих при разрядке присутствующих в конечных состояниях  $c$  возбужденных атомных уровней, обладающих заметной дырочной компонентой. В этом случае можно последовательно рассчитать вероятности выходов различных по зарядности ионов дочернего атома на финальной стадии процесса  $\beta$ -распада родительского атома.

Считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность В.Л. Любошицу, В.Е. Бунакову и В.Е. Бруданину за ценные обсуждения и поддержку работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.Л. Фейнберг. ДАН СССР. 1939. Т. 23. С. 778.
2. А.Б. Мигдал. ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 207.
3. А.Б. Мигдал. Качественные методы квантовой теории. 1975. М.: Наука.
4. А.М. Дыхне, Г.Л. Юдин. Внезапные возмущения. 1966. М.: Редакция журнала УФН.
5. И.С. Баткин, Ю.Г. Смирнов. ЭЧАЯ. 1980. Т. 11. С. 1421.
6. С.В. Стародубцев. Полное собрание научных трудов. 1969. Ташкент: Изд. «ФАН» Узбекской ССР. Т. 1.
7. А.Б. Мигдал. ЖЭТФ. 1939. Т. 9. С. 1163.
8. Y. Bonch, Z. Fraenkel. Phys. Rev. 1974. С 10. P. 893.
9. С.Г. Кадменский, Л.В. Родионова. ЯФ. 2005. № 7.
10. С.Г. Кадменский. ЯФ. 2005. Т. 68. № 7.
11. O. Tanimura, Z. Fließbach. Z. Phys. 1987. A328. P. 475.
12. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. 1974. М.: Наука.
13. М. Гольдбергер, К. Ватсон. Теория столкновений. 1965. М.: Мир.
14. А.Б. Мигдал. ЖЭТФ. 1939. Т. 9. С. 1175.
15. Сборник «Альфа, бета, гамма-спектроскопия» под ред. К. Зигбана. 1969. М.: Атомиздат. Т. 4.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ЕВРОПИЯ В SmS

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступила в редакцию: 11.10.04.

Исследованы процессы диффузии европия в моно- и поликристаллическом сульфиде самария (SmS). Показано, что диффузия европия в поликристаллическом SmS описывается как быстрой, так и медленной компонентами. Сделан вывод о преимущественном перемещении европия по узлам кристаллической решетки в монокристаллическом SmS и по поверхностям областей когерентного рассеяния в поликристаллическом SmS.

Интерес к изучению диффузии европия в сульфиде самария (SmS) возник в связи с исследованиями эффекта генерации электродвижущей силы в этом полупроводниковом материале, поскольку температура начала генерации и величина генерируемой эдс зависят от концентрации примесей [1]. Наиболее естественной примесью в данном случае является европий, который в ряду лантаноидов соседствует с самарием и поэтому во многом имеет сходные свойства, а отличается от него тем, что не изменяет своей валентности при нагревании ( $\text{Eu}^{2+}$ ), в то время как самарий ее меняет ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ). С другой стороны, SmS и EuS кристаллизуются в структурном типе NaCl с необычайно близкими по величине постоянными решетками 5.967 и 5.968 Å, соответственно. При этом полупроводники с рассогласованием параметра решетки менее 0.01 Å считаются наиболее перспективными с точки зрения создания гетероструктур [2]. Если учесть существенную разницу зонных структур и, в частности, глубины залегания 4f-уровней [3], сочетающуюся с совместимостью тепловых, электрических и кристаллохимических свойств, то становится очевидным интерес, который может представить исследование гетероструктур на основе SmS и EuS. Особенно привлекательным изучение гетероструктур на основе SmS делает возможность создания в этом полупроводнике инверсной заселенности энергетических уровней при сравнительно слабых физических воздействиях (нагрев до  $T \sim 400\text{K}$ ), как это имеет место в процессе генерации э.д.с. Согласно [4] в этом случае можно ожидать генерации оптического излучения с энер-

гией кванта 0.03-0.06 eV. Изучение же процессов взаимодиффузии в гетероструктурах является весьма важной научной задачей.

Поликристаллы SmS были синтезированы из простых веществ (самария и серы), сбрикетированы, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу при различных температурах в запаянных молибденовых тиглях. Монокристаллы SmS были получены методом зонной плавки поликристаллов [5]. Образцы монокристаллического SmS представляли собой плоскопараллельные пластины, выколотые из слитка по плоскости спайности (100). Размеры пластины  $8 \times 5 \times 3$  mm. Плоскопараллельность образцов,  $\pm 2$  μm, обеспечивалась сухим прецизионным шлифованием на абразивных шкурках и контролировалась с помощью вертикального оптиметра ИКВ-1 с ценой деления 1 μm.

Эксперименты проводились с использованием радиоактивного изотопа  $^{152}\text{Eu}$  в интервале температур 780-1100°C. В процессе вакуумного отжига радиоактивный изотоп европия вводился как в моно-, так и в поликристаллические образцы SmS. Для получения концентрационного профиля использовался метод секционирования, т.е. последовательного снятия слоев. Определение гамма-активности снятых слоев проводилось с помощью детектора БДЗА2-01 с сцинтилляционным кристаллом NaI (Tl) в сочетании с комплектом электронно-измерительной аппаратуры. В результате исследования были получены профили распределения радиоактивного изотопа  $^{152}\text{Eu}$  в образцах SmS при различных температурах.

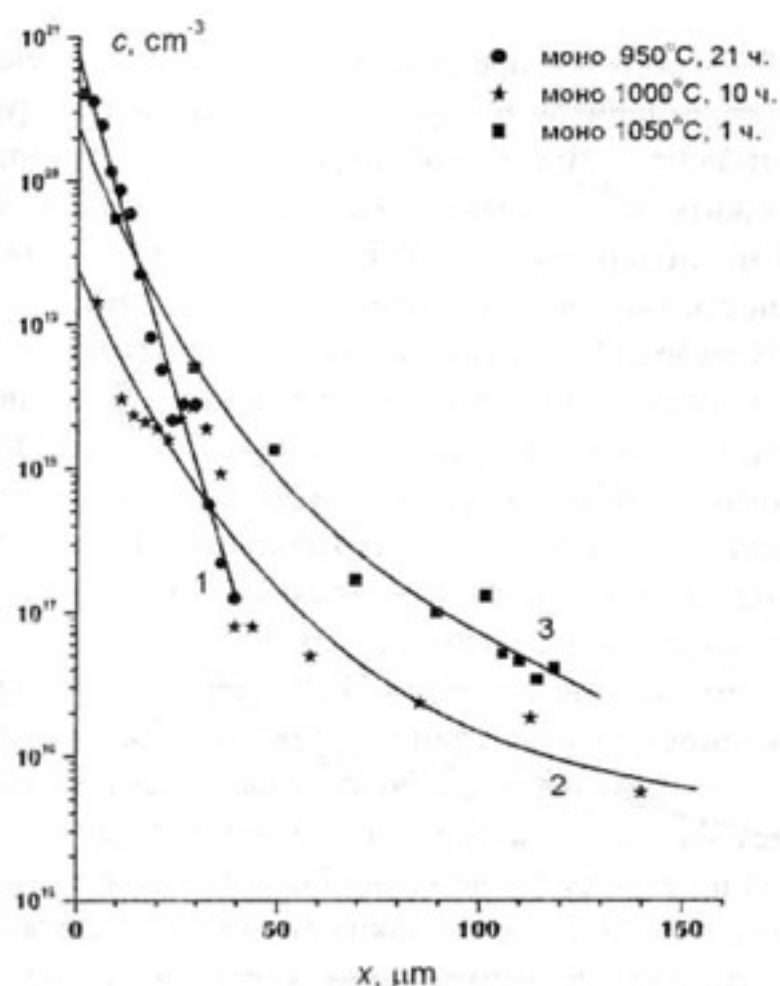


Рис. 1а. Профили распределения европия в монокристаллическом сульфиде самария SmS:

- 1 – T – 950°C, t – 21 час;
- 2 – T – 1000°C, t – 10 часов;
- 3 – T – 1050°C, t – 1 час.

Профили европия, полученные после отжига монокристаллических образцов SmS при температурах 950, 1000 и 1050°C (время отжига 1-21 час) представляют собой монотонно спадающие кривые (рис. 1а). Глубина профилей, как и следовало ожидать, увеличивается с ростом температуры. Концентрация европия составляет  $\sim 10^{19}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$  у поверхности образца, затем спадает до  $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  в глубине образца [6].

Образцы поликристаллического SmS отжигались при температурах 780-1100° C в течение 2-10 часов. Диффузионные профили европия в поликристаллическом SmS (рис.1б) носят сложный характер: концентрация европия у поверхности имеет такие же значения, как и в монокристаллах ( $10^{19}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), затем плавно спадает до значений  $10^{16}-10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , далее профиль выполаживается на глубине более 400  $\mu\text{m}$ . Исследования показали, что в поликристаллических образцах европий диффундирует значительно быстрее, чем в монокристаллических.

Для описания диффузионных процессов в образцах SmS мы использовали решение уравнения Фика. Концентрационные кривые монокристаллического SmS неплохо описывались  $\text{erfc}$ -функцией. При исследованных температурах европий диффундирует в монокристаллический SmS с ко-

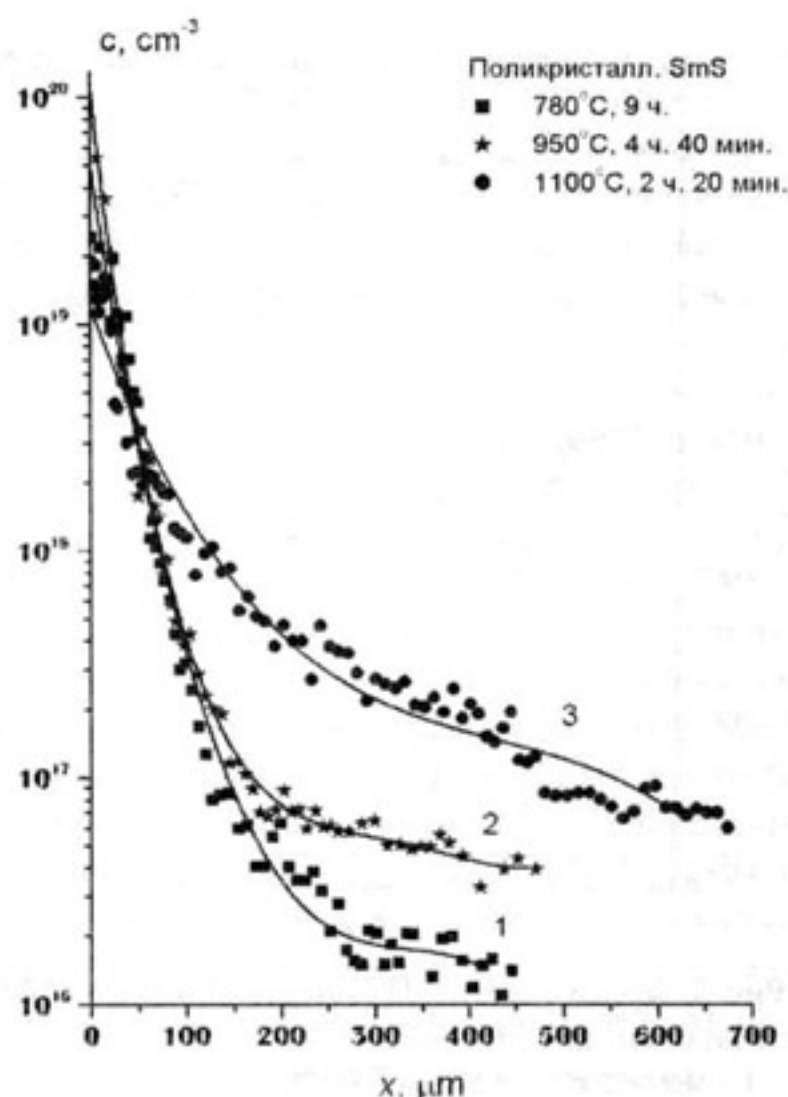


Рис. 1б. Профили распределения европия в поликристаллическом сульфиде самария SmS:

- 1 – T – 780°C, t – 9 час;
- 2 – T – 950°C, t – 4 часа 40 мин;
- 3 – T – 1100°C, t – 2 часа 20 мин.

эффициентом диффузии  $D = 10^{-12} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Энергия активации при этом составляет 6,18 eV. Температурная зависимость  $D$  (рис.2) описывается соотношением  $D = 6 \cdot 10^{19} \exp(-6,18/kT)$ .

Концентрационные кривые европия в поликристаллическом SmS не описываются  $\text{erfc}$  функцией. Для описания процесса диффузии в этих образцах мы представили концентрационную кривую в виде двух зависимостей ( $\text{erfc}$  функций), соответствующих быстрой и медленной компонентам диффузии. Медленной компоненте в исследованном интервале температур соответствует значения  $D \sim 10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Энергия активации составляет при этом 0,83 эВ, а температурная зависимость  $D$  (рис.2) описывается соотношением  $D = 7,9 \cdot 10^5 \exp(-0,83/kT)$ . Быстрой компоненте диффузии соответствуют значения  $D 5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . При этом наблюдается весьма слабая зависимость коэффициента диффузии от температуры.

Следует отметить, что, по нашему мнению, медленной компоненте диффузии  $E_d$  в поликристаллическом SmS соответствует преимущественно диффузия по объему зерен поликристалла. Что касает-

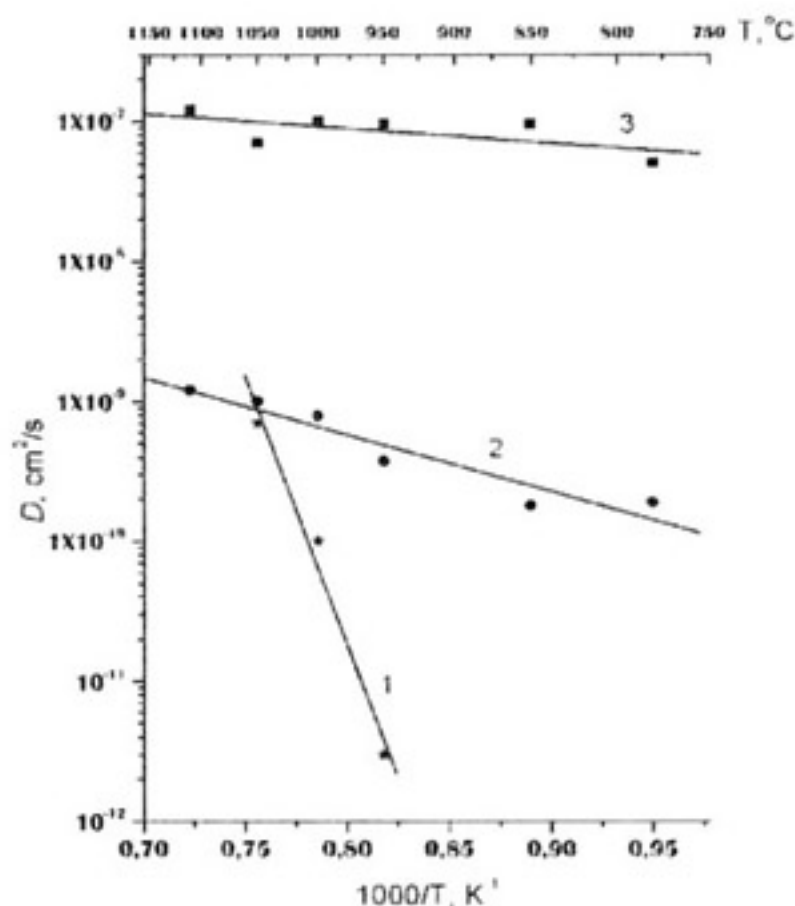


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии европия в сульфиде самария от температуры:

- 1 – монокристаллический SmS,
- 2 – поликристаллический SmS (быстрая компонента диффузии),
- 3 – поликристаллический SmS (медленная компонента диффузии).

ся быстрой компоненты диффузии, то ей, скорее всего, соответствует миграция примеси лишь по путям быстрой диффузии в поликристаллах.

Для поликристаллов характерно наличие межзеренных границ, пор,<sup>1</sup> а также различных других дефектов, например, дислокаций, которые могут иметь место внутри зерен (кристаллитов). При всем этом многообразии необходимо иметь критерий, который характеризовал бы степень дефектности поликристалла. В качестве такого критерия нами был выбран размер области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения – величина, которая определяет средний размер бездефектных монокристаллических областей [7]. Величины ОКР составляют  $10^2$ - $10^3$  Å, что на 1-2 порядка меньше размеров пор и кристаллитов в поликристалле. Соответственно, суммарная площадь всех поверхностей

<sup>1</sup>Наличие пор в поликристаллических образцах SmS подтверждается радиографическими исследованиями распределения европия по площади образца. Радиограммы показывают наличие большой доли примеси в виде скоплений в порах. Количество и площадь таких скоплений убывала с глубиной.

ОКР на порядки превосходит площадь поверхностей кристаллитов и пор. Таким образом, если рассматривать пути быстрой диффузии, то можно предположить, что основной вклад в нее вносит диффузия по поверхностям ОКР, и скорость ее должна зависеть главным образом от величин ОКР.

В работе [1] показано, что концентрация электронов проводимости  $n$  в SmS зависит от концентрации избыточных ионов самария, которые внедряются в объем образца, диффундируя с его поверхности в процессе изготовления. Избыточные ионы самария сосредотачиваются в образце главным образом на границах ОКР.

Чем больше размеры ОКР, тем меньшей протяженности будут границы ОКР в образце и тем меньшее количество избыточных ионов самария будет на этих границах, тем меньше будет и величина  $n$ . Это предположение было проверено экспериментально. На нескольких монокристаллических образцах SmS номинально стехиометрического состава была измерена зависимость  $n$  от ОКР. Концентрация электронов проводимости определялась из измерения эффекта Холла, а величина ОКР по стандартной методике [7]. Результаты представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что с уменьшением ОКР (увеличением путей быстрой диффузии) увеличивается концентрация  $n$ . Наблю-

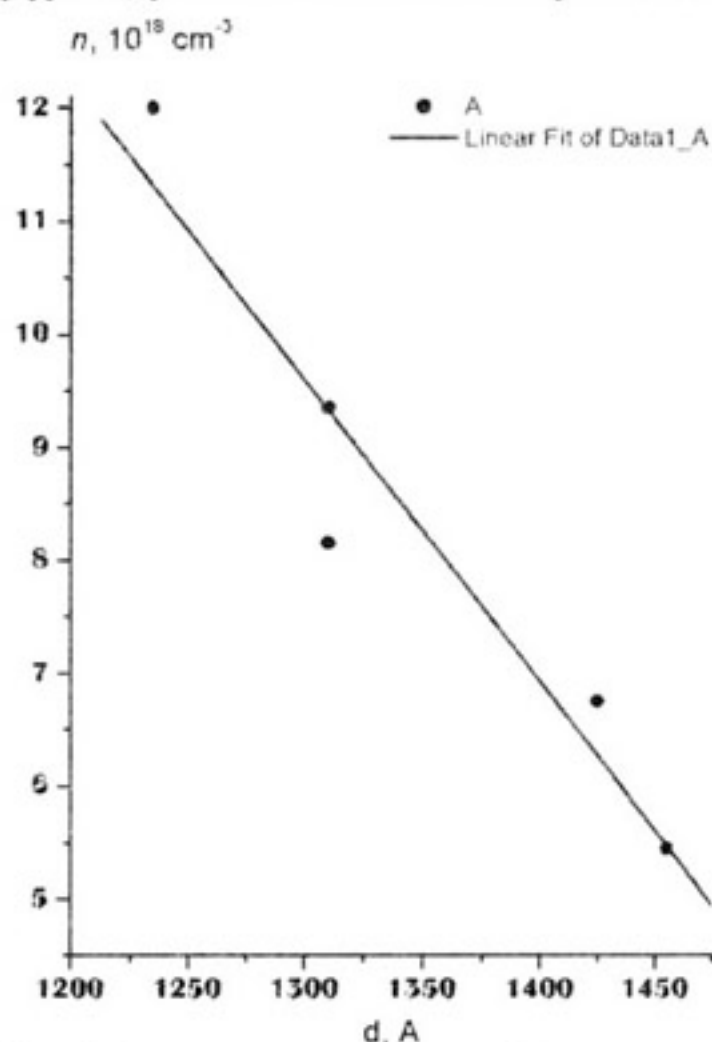


Рис. 3. Зависимость размеров области когерентного рассеяния от концентрации электронов проводимости.



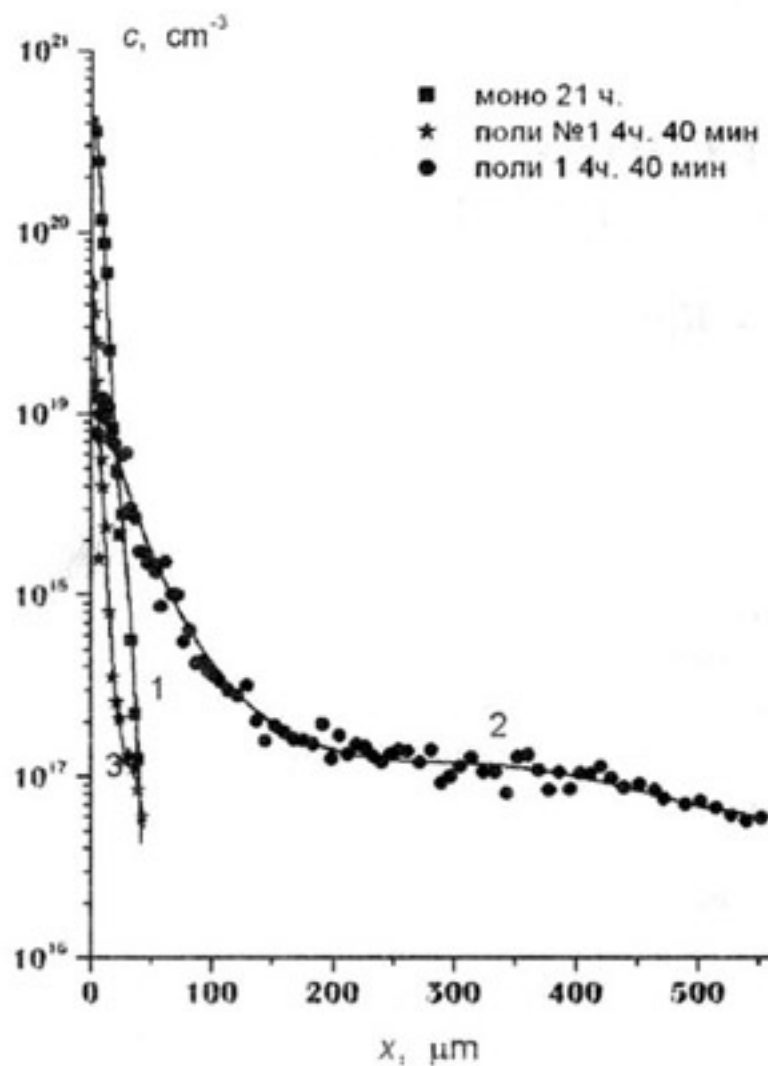


Рис. 4. Зависимость распределения европия в сульфиде самария от размеров области когерентного рассеяния. 1, 2 – поликристаллический SmS. Область когерентного рассеяния: 1-1100, 2- 650; 3 - монокристаллический SmS.

даемый рост  $n$  с уменьшением размеров ОКР может свидетельствовать о диффузии самария в SmS по границам ОКР даже в монокристаллах.

Ионы  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{2+}$  имеют практически одинаковые размеры и заряд, поэтому при диффузии в SmS должны вести себя одинаково, то есть для ионов европия, скорее всего, тоже должна наблюдаться связь между ОКР и  $n$ , а также связь между размерами ОКР и скоростью диффузии.

Для проверки этого предположения был проведен эксперимент. Поликристаллический образец SmS был разделен на две части (№1 и №2) и подвергнут тем-

пературному отжигу в различных режимах. В результате величина ОКР в образце №1 оказалась равной 1100 Å, а в образце №2 – 650 Å. В обоих образцах была проведена диффузия европия при температуре 950°C в течение 4 час 40 мин. Полученные концентрационные профили представлены на рис.4. В образце №1 удается наблюдать лишь медленную диффузию с  $D = 5,6 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ . В то же время на образце №2 наблюдается как медленная ( $D = 5,5 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ), так и быстрая ( $D = 4 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ ) диффузия.

Как видим, меньшей величине ОКР соответствует большая скорость диффузии.

Полученная корреляция между величинами ОКР и  $D$  говорит в пользу предположения о преобладающей миграции по поверхностям ОКР при диффузии европия в поликристаллическом SmS.

Малая скорость диффузии и большая энергия активации европия в монокристаллических образцах SmS позволяет сделать вывод о преимущественном перемещении европия по узлам кристаллической решетки в случае монокристаллического SmS.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 8. С. 1501-1505.
2. Кремер Г. // УФН. 2002. Т.172. № 9. С. 1087-1101.
3. Жузе В.П. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1981. Т. XXVI. В. 6. С. 695-702.
4. Каминский В.В., Шаренкова Н.В., Васильев Л.Н., Соловьев С.М. // ФТТ. 2005. Т.47. В.2. С.217.
5. Голубков А.В., Гончарова Е.И., Жузе В.П. и др. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
6. Дидик В.А., Скорятина Е.А., Усачева В.П., Голубков А.В., Каминский В.В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 18. С. 9-13.
7. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия. 1970. 368 с.

## ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ СЛОЕМ С КОНЕЧНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ДИФФУЗИИ

О.В. Александров, А.А. Криворучко

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Поступила в редакцию 11.10.04

Проведён численный анализ процесса геттерирования загрязняющей примеси слоем с конечным коэффициентом диффузии. Показано, что скорость процесса геттерирования при малых временах лимитируется коэффициентом диффузии в объёме образца. При больших временах скорость процесса геттерирования значительно снижается. Уровень очистки, по достижении которого происходит замедление процесса, определяется коэффициентом диффузии примеси в геттерирующем слое. Проведено сравнение полученных решений с аналитическим для случая геттерирования однородным слоем с бесконечно большим коэффициентом диффузии.

Процесс геттерирования используется для очистки полупроводниковых пластин от загрязняющих металлических примесей путем их локализации в областях далеких от активных областей прибора. Существует несколько вариантов размещения областей геттерирования (см. например, [1,2]): на обратной стороне пластин (механические дефекты, имплантационно-введённые повреждения, слой жидкого алюминия, сильно легированные области); в объёме пластин (внутреннее геттерирование кремний-оксидными преципитатами  $\text{SiO}_2$ ); на лицевой стороне пластин (локальные диффузионные или имплантированные области).

В общем случае, процесс геттерирования включает следующие три стадии [3]: освобождение геттерируемой примеси из начального связанного состояния, диффузия примеси в область геттерирования и связывание примеси в области геттерирования. В зависимости от механизма геттерирования различают две основные группы методов: релаксационное и сегрегационное геттерирование [4,5].

В методах релаксационного геттерирования, таких как геттерирование механическими и имплантационными повреждениями, или кремний-оксидными преципитатами, гетерогенные преципитационные области специально формируются в областях, удаленных от активных областей прибора. Для процесса геттерирования требуется пересыщение загрязняющей примесью, которое обычно происходит во время охлаждения от высоких температур. В условиях пересыщения подвижные заг-

рязняющие примеси преципитируют в заранее созданных для них областях. Напротив, в областях, где не было создано областей преципитации, загрязняющие примеси преципитируют медленно. Эта разница в скорости преципитации создает градиент растворенной загрязняющей примеси, который, в свою очередь, обуславливает диффузию загрязняющих примесей из активных приборных областей по направлению к областям геттерирования.

Сегрегационное геттерирование обусловлено градиентом или разрывом растворимости загрязняющей примеси. Вследствие того, что электрохимический потенциал растворенной загрязняющей примеси ниже в областях с более высокой равновесной растворимостью, область более высокой растворимости действует как сток загрязнений из областей более низкой растворимости. Эффект сегрегации может происходить благодаря различию в фазах (монокристаллический и поликристаллический кремний); разнице в материалах (кремний и слой алюминия или примесно-силикатного стекла); разнице в уровне легирования различных областей полупроводника (из-за эффекта уровня Ферми и/или формирования пар металл-легирующая примесь [6,7]); напряжениям, которые могут увеличить или уменьшить местную растворимость металлических загрязнений.

В данной работе анализируется процесс геттерирования загрязняющей примеси геттерирующим слоем сегрегационным методом, таким как, например, геттерирование диффузионным и имплантиро-

ванным слоем, примесно-силикатным стеклом, слоем поликристаллического кремния. В работах [8-10] были предложены модели геттерирования на основе решения одномерного уравнения диффузии с использованием различных граничных условий. Во всех этих моделях концентрация загрязняющей примеси в геттерирующем слое полагалась однородной в течение всего времени геттерирования, что означает бесконечно большой коэффициент диффузии примеси в слое. Однако, в ряде случаев, таких как, например, геттерирование сильно легированными слоями, твердыми примесно-силикатными стеклами или слоем поликристаллического кремния, коэффициент диффузии загрязняющей примеси в геттерирующем слое может не превышать соответствующего коэффициента диффузии в образце.

В связи с этим в настоящей работе исследовалось решение задачи геттерирования примесей слоем с конечным коэффициентом диффузии. Уравнение диффузии загрязняющей примеси в системе слой-образец для данного случая имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x) \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right),$$

$$D(x) = \begin{cases} D_1 \text{ при } 0 < x < h, \\ D_2 \text{ при } h < x < L, \end{cases}$$

где  $x$  – глубина,  $t$  – время геттерирования,  $h$  – толщина геттерирующего слоя,  $L$  – толщина образца,  $C$  – концентрация загрязняющей примеси,  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты диффузии примеси в геттерирующем слое и в образце, соответственно.

Граничные условия отражают сегрегацию примеси с коэффициентом сегрегации  $k$

$$C(x)|_{x=h-0} = k \cdot C(x)|_{x=h+0},$$

и равенство диффузионных потоков на внутренней границе слой-образец:

$$D_1 \cdot \frac{\partial C}{\partial x} |_{x=h-0} = D_2 \cdot \frac{\partial C}{\partial x} |_{x=h+0},$$

а также отсутствие испарения примеси с поверхности слоя ( $x = 0$ ) и с обратной стороны образца ( $x = L$ ):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} |_{x=0, x=L} = 0.$$

Начальное условие соответствует исходному уровню загрязнения:  $C(x,0) = C_0$ .

Задача решалась численно методом конечных разностей при значениях:  $h = 1 \text{ мкм}$ ,  $L = 100 \text{ мкм}$ ,  $D_2 = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $C_0 = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ,  $k = 10^6$ . Распределение примеси в геттерирующем слое и образце при различных коэффициентах диффузии загрязняющей

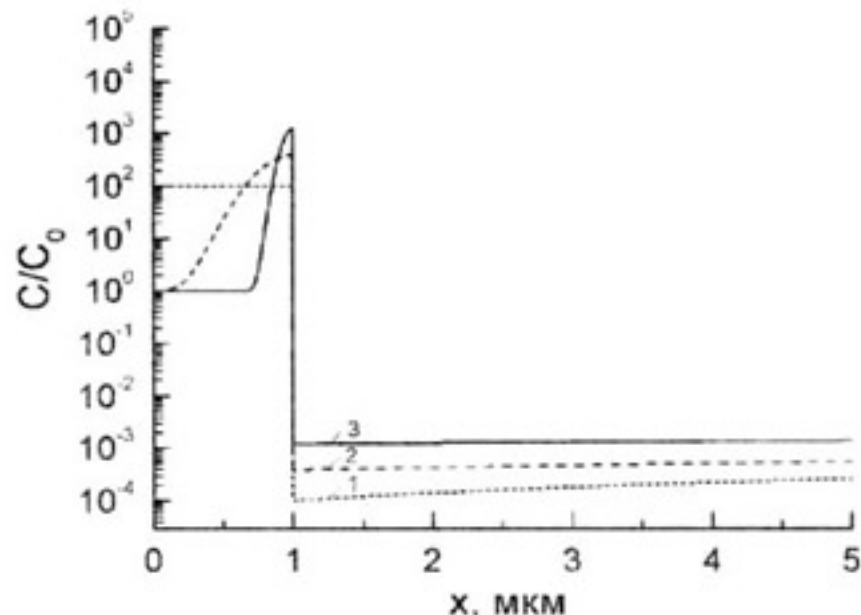


Рис. 1.  $C(x)/C_0$  при  $\Theta_t = 2.5$ ,  $D_1, \text{ см}^2/\text{с}$ :  
1 –  $\geq 10^{-12}$ , 2 –  $10^{-13}$ , 3 –  $10^{-14}$ .

примеси в слое  $D_1$  показана на рис. 1 при  $\Theta_t = 2.5$ , где  $\Theta_t = D_2 \cdot t / L^2$ . На рис. 2 представлена зависимость концентрации загрязняющей примеси на обратной стороне образца от приведенного времени  $C(L, \Theta_t) / C_0$  при различных значениях  $D_1$ .

Из полученных результатов видно, что скорость падения уровня концентрации загрязняющей примеси в образце при малых временах геттерирования не зависит от коэффициента диффузии загрязняющей примеси в слое  $D_1$  и лимитируется коэффициентом диффузии загрязняющей примеси в слое. На этом участке степень очистки соответствует случаю с бесконечно большим  $D_1$ , зависит от  $D_2$  и  $L$  и определяется выражением [8]:

$$C(L,t)/C_0 \equiv \frac{2 \cdot \exp(-\gamma_1^2 \cdot \Theta_t)}{(1 + \Theta_r^{-1} + \Theta_r \cdot \gamma_1^2) \cdot \cos(\gamma_1)}, \quad (1)$$

где  $\Theta_r = k \cdot h / L$ ,  $\gamma_1$  – первый корень уравнения  $\text{tg}(\gamma_m) = -\gamma_m \cdot \Theta_r$ . Величина коэффициента диффузии

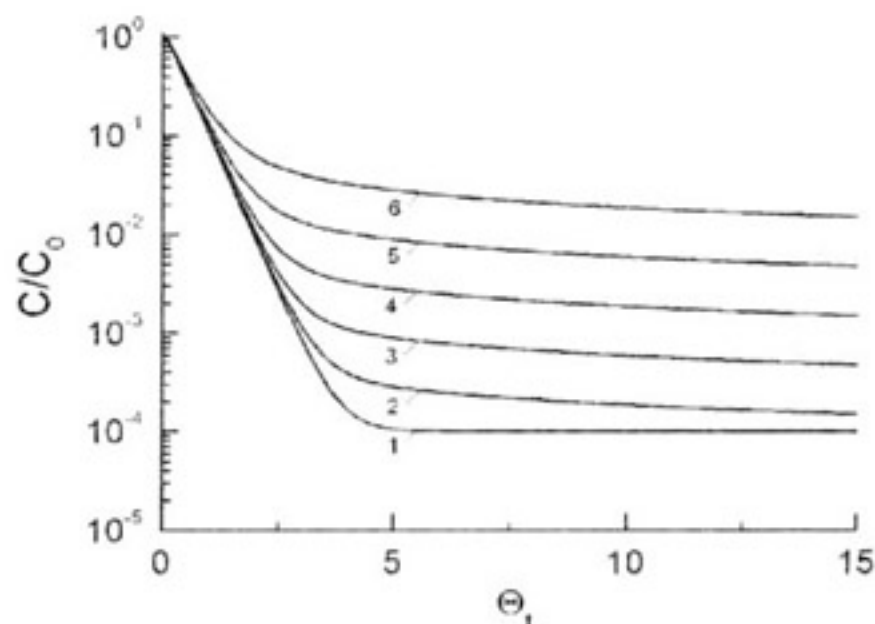


Рис. 2.  $C(L, \Theta_t) / C_0$  при  $D_1, \text{ см}^2/\text{с}$ : 1 –  $\geq 10^{-12}$ ,  
2 –  $10^{-13}$ , 3 –  $10^{-14}$ , 4 –  $10^{-15}$ , 5 –  $10^{-16}$ , 6 –  $10^{-17}$ .

примеси в слое  $D_1$  определяет уровень очистки, по достижении которого процесс геттерирования значительно замедляется. На этом участке при больших временах геттерирования степень очистки зависит от  $L$  и  $k$  и аппроксимируется зависимостью:

$$C(L,t)/C_0 \equiv (1 + \frac{1,6 \cdot k}{L} \sqrt{D_1 t})^{-1} \quad (2)$$

Время, соответствующее переходу от зависимости (1) к зависимости (2)  $t^*$  определяется из условия равенства концентраций по (1) и (2).

Таким образом показано, что ограниченность коэффициента диффузии примеси в геттерирующем слое ( $D_1$ ) оказывает существенное влияние на эффективность геттерирования при больших временах геттерирования ( $t > t^*$ ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перевоицков В.А., Скупов В.Д.* Геттерирование примесей и дефектов в полупроводниках. Н. Новгород. 2002. 220 с.
2. *Немцев Г.З., Пекарев А.И., Чистяков Ю.Д., Бурмистров А.Н.* // Заруб. электрон. Техника. 1981. № 11. С. 3-63.
3. *Kang J.S., Schroder D.K.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 2974.
4. *Myers S.M., Seibt M., Schryter W.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 68. P. 3795.
5. *Istratov A.A., Hieslmair H., Weber E.R.* // Appl. Phys. A. 2000. V. 70. P. 489.
6. *Hall R.N., Racette J.H.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 379.
7. *Gilles D., Schryter W., Bergholz W.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 5770.
8. *Гусев В. А., Богач Н. В., Каменский В. Л.* // Диэлектрики и полупроводники. 1984. № 25. С. 88-93.
9. *Плоткин В. И., Пекарев А. И., Бурмистров А. Н.* // Сб. научных трудов МИЭТ. М. 1982. С. 35-44.
10. *Luque A., Canizo C., Bagos R., Moehlecke A.* // Phys. Stat. Solidi (a). 1996. V. 155. № 1. P. 37-48.

## ДИФФУЗИЯ АТОМОВ В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

Б.М. Даринский, А.Г. Мордасов\*

Воронежский государственный университет

\*Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию: 17.02.05.

Вязкое течение жидкости рассматривается в рамках атомной модели. Показано, что в процессе ламинарного течения возникают флуктуации вектора перемещений отдельных атомов. Указаны атомные кластеры, перестройка которых приводит к вязкому течению и получено уравнение диффузии атомов в этом процессе. Найдено выражение для коэффициента диффузии при распространении продольного звука в жидкости.

### ВВЕДЕНИЕ

В рамках атомной модели жидкость представляет собой макроскопический атомный кластер, в котором в каждый момент времени реализуется атомное упорядочивание не только между ближайшими соседями, но и в пределах всего образца. Расположение атомов в макроскопическом атомном кластере может быть найдено в результате решения уравнения равновесия для системы атомов, составляющих этот кластер. Совокупность различных решений уравнения равновесия весьма велика, однако, в каждом из них взаимное расположение атомов однозначно определено в пределах всего макроскопического атомного кластера. По этой причине можно сказать, что в жидком образце присутствует не только ближний, но и дальний порядок. Наличие мгновенного полного порядка в системе атомов следует рассматривать как определяющее свойство конденсированной среды. Именно этим свойством атомного строения отличается конденсированная среда от газа. Очевидно, что для системы атомов в газообразном состоянии нет смысла говорить о равновесном расположении атомов в указанном выше смысле.

Задачи, связанные с течением жидкости решаются в рамках механики сплошной среды, в которой оно определяется полем вектора скорости, позволяющем однозначно определить траекторию и закон движения каждой частицы. Модель непрерывной среды, таким образом, приводит к детерминированной закономерности движения, которая для вязкой жидкости может быть определена путем решения уравнения Навье-Стокса.

При рассмотрении течения жидкости в атомной модели следует полагать, что изменение формы жидкого образца происходит путем смены одного решения уравнения равновесия на другое в результате действия внешних сил. В некристаллических атомных структурах присутствуют атомные группы, которые могут иметь два или более равновесных атомных конфигураций, разделенных относительно невысоким потенциальным барьером. Они называются двух ямными кластерами. Переход двух ямного атомного кластера из одной конфигурации в другую приводит к изменению формы всего образца. При этом остальные атомы, не принадлежащие этому кластеру, приобретают смещения, малые по сравнению с расстоянием между соседними атомами, поэтому эти смещения подчиняются законам упругих твердых тел. Таким образом, течение жидкости можно рассматривать как перескоки атомов в двух ямных атомных кластерах, находящихся в линейной упругой среде. Если пренебречь пространственными флуктуациями упругих модулей среды, то можно считать эту среду однородной и изотропной.

Аналогичный процесс рассматривается в кристаллическом твердом теле описании его пластического деформирования, где в качестве двух ямных атомных кластеров выступают перегибы на дислокациях. Отметим, что энергия активации перемещения перегиба на одно межатомное расстояние оказывается значительно меньше, чем энергия межатомной связи, что следует из того факта, что разрыв этой связи происходит путем согласованного изменения расстояний между несколькими со-

седними атомами вблизи дислокационного перегиба. По этой же причине напряжение, при котором начинается атермическое движение перегиба, называемое напряжением Пайерлса второго рода, оказывается значительно меньше теоретической прочности кристалла.

### АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ ЖИДКОСТИ И ДВУХ ЯМНЫЕ КЛАСТЕРЫ

В аморфных твердых телах и жидкостях в качестве атомных кластеров, в которых происходят элементарные акты вязкого течения, рассматриваются области с уменьшенным значением локальной плотности. Эти области имеют характерные размеры порядка нескольких атомов и называются областями "свободного объема", вакансиями, вакансионоподобными дефектами, микропорами, микропустотами. Наличие изменения атомного строения этих областей связывается с изменением локальной плотности вещества. Ниже, однако, будут предъявлены такие атомные кластеры, в которых существенно не меняется плотность, но которые, тем не менее, участвуют в реализации механизма вязкого течения жидкости.

Рассмотрим модель атомного строения жидких однокомпонентных металлов, полагая, что каждый атом представляет собой твердый шар. Эту модель была впервые использована для исследования строения жидкости Берналом [1]. В этой работе впервые была указана совокупность многогранников, которые являются атомными кластерами аморфной структуры. В работе [2] сделано разбиение всей совокупности многогранников на элементарные, ствольные и составные. В качестве элементарных выступают четыре многогранника, представленные на рис.1.

Для всех элементарных многогранников характерно, что они состоят из правильных треугольников, и их объем не позволяет внедрить еще один шар без разрыва связей между шарами на поверхности. Более сложные атомные аморфные структуры могут быть получены примыканием элементарных многогранников друг к другу по граням.

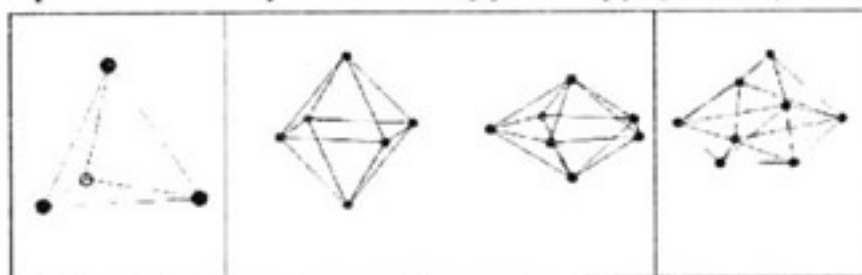


Рис.1. Совокупность элементарных многогранников в модели твердых шаров.

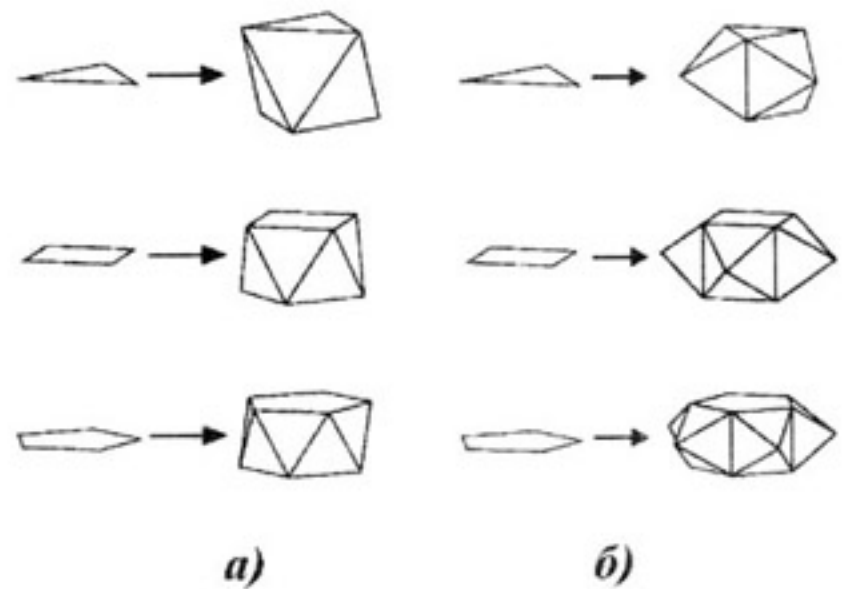
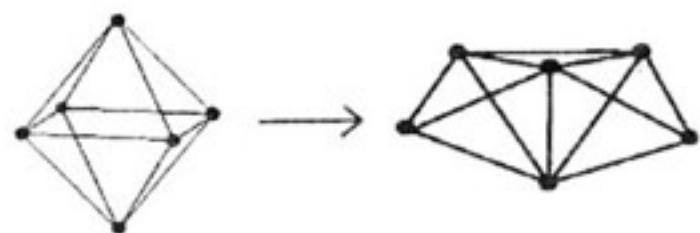


Рис. 2. Процедуры построения ростовых многогранников.

Наряду с указанными элементарными многогранниками Важную роль в формировании аморфной структуры играют так называемые ростовые многогранники. Они представляют собой призмы или антипризмы, изображенные на рис.2. Примыкание этих многогранников к другим происходит по треугольным, квадратным или пятиугольным граням, как показано на рис.2. Отметим, что октаэдр можно рассматривать как элементарный и ростовой многогранник одновременно. Реальная атомная структура жидкости содержит также многогранники, имеющие треугольные грани в виде равнобедренных или разносторонних треугольников. Они получаются присоединением атома к трем другим, принадлежащим разным многогранникам.

Среди различных конфигураций атомов имеются разнообразные двух ямные кластеры. В качестве примера рассмотрим октаэдр.



Если разорвать горизонтальную связь между ближайшими атомами и образовать связь между двумя вертикальными атомами, исходный октаэдр превратится в три контактирующих тетраэдра. Этот процесс происходит без изменения числа связей путем разрыва только одной из них и образованию другой аналогичной связи. В результате этой перестройки окружающая среда будет деформирована, а именно, она будет сжата в вертикальном направлении и растянута в горизонтальном. Аналогичные картины перестройки атомных кластеров можно рассмотреть для других

многогранников. По-видимому, таких конфигураций, которые легко перестраиваются одна в другую в аморфной среде достаточно много, их наличие, вообще говоря, не связано с уменьшением локальной плотности, а общим их свойством является малая энергия активации по сравнению с энергией связи атома. Оценим количество  $n$  двух ямных атомных кластеров в единице объема жидкости, используя экспериментальные данные для коэффициента вязкости железа. Температурную зависимость коэффициента вязкости  $\eta(T)$  примем в виде формулы Френкеля:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{U}{kT}}, \quad (1)$$

где  $\eta_0$  - предэкспоненциальный фактор,  $U$  - энергия активации,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура. Используя экспериментальные данные для вязкости железа [3]  $\eta(1550) = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{сек}$ ,  $\eta(1670) = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{сек}$ , получим:  $U = 1 \text{ эв}$ ,  $\eta_0 = 0.002 \text{ Па} \cdot \text{сек}$ .

Если такие атомные перестройки положить в основу механизм вязкого течения жидкости, то естественно их рассматривать как дислокационные диполи в упругой среде и использовать представления, развитые в теории дислокаций в кристаллах [4].

### ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ И ДИФФУЗИЯ АТОМОВ

Скорость  $\dot{\epsilon}$  сдвиговой деформации определяется количеством  $\dot{n}$  перескоков атомов в двух ямных конфигурациях в единице объема в единицу времени следующим выражением

$$\dot{\epsilon} = b s \dot{n}, \quad (2)$$

где  $b$  - величина вектора Бюргерса,  $s$  - площадь дислокационной петли. Для оценок по порядку величины можно принять  $b = a, s = a^2$ , где  $a$  - среднее расстояние между соседними атомами в жидкости. Количество  $\dot{n}$  термически активированных перескоков атомов в двух ямных комплексах определяется следующим выражением

$$\dot{n} = 2\nu n \frac{bs}{kT} e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (3)$$

где  $n$  - среднее число двух ямных комплексов в единице объема,  $\nu$  - частота попыток, равная по порядку величины частоте колебаний атомов. Отсюда получается формула Эйлера (1) с предэкспоненциальным множителем

$$\eta_0 = \frac{kT}{2\nu b s n}. \quad (4)$$

С помощью этой формулы можно сделать оценку порядка величины  $n$ , которая для железа оказывается равной  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Отметим, что полученное число двух ямных кластеров получается в результате уничтожения и появления новых кластеров в процессе вязкого течения жидкости. Каждый кластер в этом процессе дает вклад в неупругую деформацию только один раз, после чего его функционирование как источника этой деформации прекращается. Однако в результате этого перехода в объеме жидкого образца появляются упругие напряжения, которые подготавливают новые двух ямные атомные кластеры. Таким образом, течение жидкости можно рассматривать как самоорганизованную эстафетную передачу центров неупругой деформации от одного участка жидкости к другому. Следует отметить также, что число двух ямных кластеров, вообще говоря, должно зависеть от напряжений и скорости деформирования жидкости, должно привести к зависимости самого коэффициента вязкости от перепада давлений. Такие эффекты исследовались, например, в работе [5].

Поскольку дислокационные диполи имеют разные ориентации площадок и направлений векторов Бюргерса, в процессе вязкого течения жидкости отдельные атомы совершают броуновское движение. Перестройка двух ямного атомного кластера существенно меняет взаимное расположение атомов, которые ему принадлежат. Но даже удаленные атомы при этом также приобретают упругие смещения, имеющие случайный характер вследствие того, что они возникают от разных дислокационных диполей. Таким образом, в процессе вязкого течения жидкости движение каждого атома имеет случайную компоненту, которая может быть получена из соответствующего уравнения диффузии. Для нахождения этого уравнения воспользуемся следующим соотношением:

$$\langle u_i^2 \rangle = 3Dt, \quad (5)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $\langle u_i^2 \rangle$  - средний квадрат смещения атома жидкости за время  $t$ . Поле перемещений от одного диполя запишется в виде [4]:

$$\vec{u} = \frac{1-2\sigma}{8\pi(1-\sigma)R^2} \left[ \vec{s}(\vec{b}\vec{v}) + \vec{b}(\vec{s}\vec{v}) - \vec{v}(\vec{s}\vec{b}) \right] + \frac{3}{8\pi(1-\sigma)R^2} (\vec{s}\vec{v})(\vec{b}\vec{v})\vec{v}, \quad (6)$$

где  $\sigma$  - коэффициент Пуассона жидкости как упругой среды,  $R$  - расстояние между рассматриваемыми

мым атомом и дислокационным диполем,  $\vec{v}$  - направление из дислокационного диполя на рассматриваемый атом. Усреднение в формуле (5) проводится путем интегрирования по объему образца и последующим умножением на число двух ямных кластеров в единице объема  $nt$ , участвовавших в реализации течения. В результате получим:

$$\langle u_i^2 \rangle = \frac{1+2\sigma+10\sigma^2}{120\pi(1-2\sigma)} \frac{s^2 b^2}{a} nt. \quad (7)$$

Здесь  $\sigma$  - коэффициент Пуассона. Из формул (7), (2) и (5) получим следующее выражение для коэффициента диффузии:

$$D = a^2 \dot{\epsilon}. \quad (8)$$

В этой формуле  $a$ , как и ранее, по порядку величины равна среднему расстоянию между соседними атомами в жидкости.

Полагая, что поле скоростей  $\vec{v}(\vec{r})$  в жидкости известно, можно записать уравнение диффузии в следующем виде:

$$\dot{c} = -v_i \nabla_i c + a^2 (\nabla_i v_j - \frac{1}{3} \nabla_i v_i \delta_{ij}) \nabla_i \nabla_j c. \quad (9)$$

В этом уравнении считается, что изменение объема при течении жидкости не вносит вклада в диффузию рассматриваемого типа.

Очевидно, что рассмотренный механизм диффузии в жидкости особенно эффективен в капиллярных явлениях и при прохождении звука. Если звук имеет достаточно низкую частоту

$$\left( \omega \leq \frac{K}{\eta} \right),$$

где  $K$  - модуль объемного сжатия жидкости, то распространение продольного звука сопровождается появлением сдвиговых компонент деформации, что и приводит к действию рассмотренного механизма диффузии атомов. В этом случае первое слагаемое в правой части (9) отсутствует, так как среднее смещение частиц жидкости равно нулю. Уравнение диффузии приобретает следующий вид:

$$\dot{c} = a^2 A k \omega \Delta c. \quad (10)$$

Здесь  $A$ ,  $k$  - амплитуда и волновое число продольных волн. Это уравнение описывает диффузию и перемешивание жидкости, возникающее при прохождении звуковой волны, которое может служить основой для различных оценок величины рассмотренного эффекта в каждом конкретном случае. Роль коэффициента диффузии в данном случае играет величина  $D = a^2 A k \omega$ . Подстановка в эту

формулу соотношение между волновым числом и частотой колебаний при распространении звука

$$k = \omega \sqrt{K/\rho},$$

получим окончательно:

$$D = a^2 A \sqrt{K/\rho} \omega^2,$$

здесь  $\rho$  - плотность жидкости.

В заключение кратко сформулируем основной результат работы. Атомное строение жидкости приводит к возникновению диффузии атомов в ламинарном течении. Коэффициент этой диффузии определяется скоростью деформации жидкости в каждой точке. Рассмотренный эффект может быть использован для ультразвукового воздействия на жидкость с целью усиления процесса ее перемешивания.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bernal J. D // Nature. 1960. V. 185. № 4706. P. 68.
2. Даринский Б.М., Пашнева Т.В., Сайко Д.С. // Известия академии наук. Сер. Физ. 2004. Т. 68. № 7. С. 1061.
3. Физический энциклопедический словарь. Под ред. А.М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия. 1983. 927 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, Т. VII. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
5. Б.Б. Бадмаев, У.Б. Базарон, О.Р. Будаев. // Коллоидный журнал. 1982. Т. 44. С. 841.



УДК 546.682:546.221:536.422

## УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ СУЛЬФИДОВ ИНДИЯ ПРИ ПОМОЩИ РАСПЛАВОВ $In_{1-x}Au_x$ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ИЛИ ГЕТТЕРА ИНДИЯ

А.Ю. Завражнов \*, Д.Н. Турчен\*, А.В. Наумов \*, Е.Г. Гончаров\*,  
А.В. Аноров\*, В.И. Сидей\*\*, В.П. Зломанов \*\*\*

\* Воронежский государственный университет

\*\* - Ужгородский национальный университет (Украина)

\*\*\* - Московский государственный университет

Поступила в редакцию: 8.10.04.

Настоящая работа посвящена нахождению способов управления составом твердых фаз системы “индий – сера” при помощи галогенидного химического транспорта без рекристаллизации исходных образцов (неразрушающий транспорт; [1, 2]). Предполагали, что регулирование состава окажется возможным в закрытой системе (рис. 1) за счет введения (удаления) индия в твердые сульфиды в результате селективной газотранспортной реакции. Направление реакции должно регулироваться только температурами образца ( $T_2$ ) и источника (или геттера) индия ( $T_1$ ), а также составом этого источника/геттера ( $x_1$ ). Этими же переменными ( $T_2$ ,  $T_1$ ,  $x_1$ ) должен определяться конечный состав сульфидов индия при достижении стационарных состояний без массопереноса.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ВЫБОР КОМПОНЕНТОВ ГАЗОТРАНСПОРТНОЙ СИСТЕМЫ

Предположение о возможности галогенидного неразрушающего транспорта (НТ) сульфидов индия выдвигалось на основании следующих данных.

1. В системе In-S существуют фазы InS,  $In_6S_7$ ,  $In_2S_3$  (Рис. 2), причем первые два соединения, а также обогащенный индием сульфид  $In_2S_3$  являются малолетучими [3-7] ( $P < 10^1$  Па даже при температурах плавления).

2. В паре систем In-Hal (Hal = Cl, Br, I) существует несколько галогенидов с различным содер-

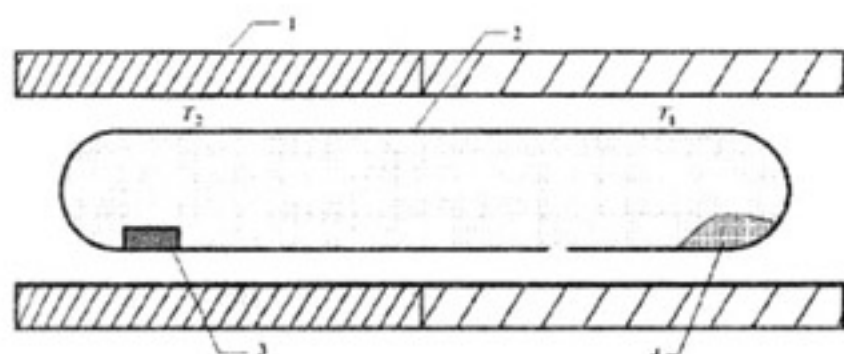


Рис. 1. Схема эксперимента по регулированию составов малолетучих бинарных фаз в неразрушающем химическом транспорте. 1 – двухтемпературная печь, 2 – кварцевая ампула, заполненная парами транспортного агента, 3 – регулируемый образец, 4 – источник/геттер транспортируемого компонента

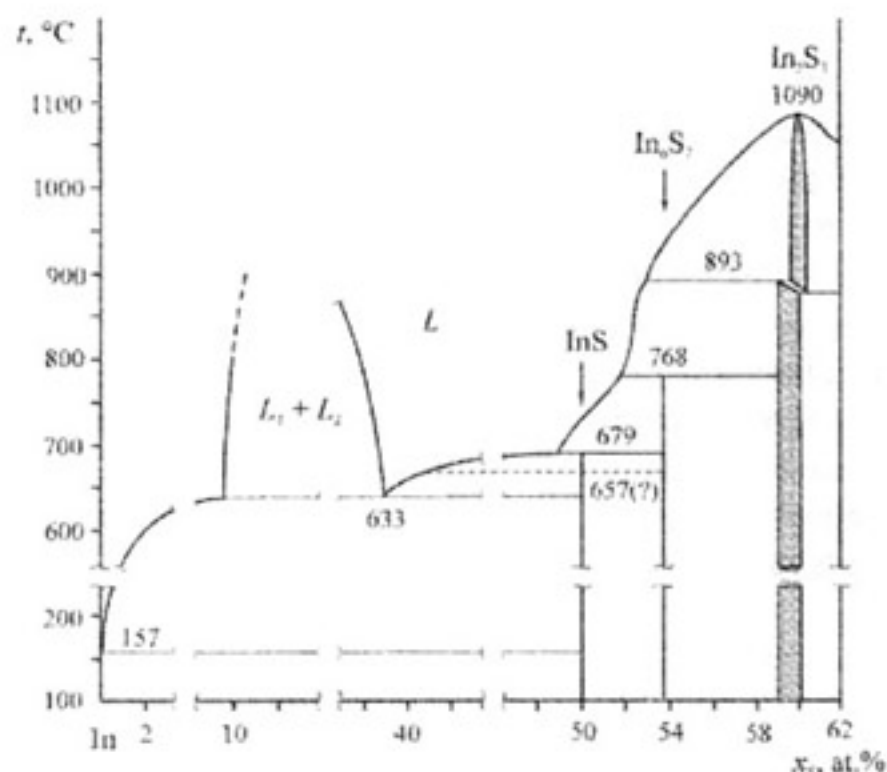


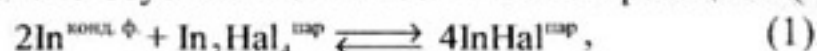
Рис. 2. T-x - диаграмма состояний системы In-S [6].

жением индия ( $InHal$ ,  $In_2Hal_4$ ,  $InHal_3$  и др.) Над низшими хлоридами индия в паре доминируют молекулярные формы  $InHal$  и  $In_2Hal_4$  [7].

3. Тройные соединения – тиогалогениды индия ( $InSHal$ ) – существуют только в конденсированном состоянии и обладают заметным давлением паров галогенидов индия (инконгруэнтная сублимация) [7, с.11, 9, 10]. Тогда можно предполагать, что при температурах выше 773 К и давлениях пара до  $2.5 \cdot 10^4$  Па тройные соединения не образуются.

4. В системах S – Hal (кроме фторидов) при температурах выше 673 К галогениды серы практически полностью распадаются в паре [11]. Тем более ничтожно малым должно быть содержание таких галогенидов в парах над сульфидами индия – веществами с восстановительным характером.

При учете изложенного<sup>1</sup>, а также, принимая во внимание данные по исследованию равновесий в системах In-Hal [7, 11-17], полагали, что химический перенос индия в рассматриваемой газотранспортной системе обуславливается селективной реакцией (1):



$$K_p = \frac{P_{\text{InHal}}^4}{P_{\text{In}_2\text{Hal}_4}}. \quad (2)$$

In<sup>конд. ф.</sup> отвечает индию, связанному в конденсированной фазе, например, в сульфиде.

В качестве управляющего источника/геттера индия по аналогии с предыдущими работами по НТ [1, 2] пытались использовать чистый транспортируемый компонент в конденсированном состоянии – металлический индий. Однако было выявлено, что наложения температурного градиента в системе “Образец (сульфид индия) – ПАР (галогениды индия) – Источник/геттер (элементарный индий)” недостаточно для заметного самопроизвольного переноса индия из его сульфидов в сторону источника/геттера. Любой образец в указанной системе независимо от условий эксперимента превращался в фазу InS (которая является соседней с In\* – рис. 2) и дальнейшее регулирование его состава было невозможным. Транспорт не осуществляется даже в упрощенной транспортной системе, в которой сульфид индия в образце заменяли чистым индием<sup>2</sup>. Отсутствия переноса объясняли следующим.

Согласно [13-15], при температурах выше 400° С равновесие (1) с участием чистого жидкого индия практически полностью смещено вправо ( $k_p \rightarrow +\infty$ ). Форма In<sub>2</sub>Hal<sub>4</sub>, возвращающая галоген к источнику/геттеру индия, практически отсутствует в паре, и перенос индия оказывается невозможным. С учетом связи между величиной  $k_p$  и химическим потенциалом индия в равновесной с паром конденсированной фазе (ур-не (3), [18]), возникшую проблему можно представить как слишком высокое значение величины  $\mu_{\text{In}}$  в источнике/геттере из металлического индия.

$$\mu_{\text{In}} = \frac{1}{2} \cdot RT \cdot \ln k_p + F(T), \quad (3)$$

(В (3)  $\mu_{\text{In}}$  – химический потенциал In в источнике/геттере;  $F(T)$  – связанный со стандартными потенциалами член, зависящий только от температуры:  $F(T) = \frac{1}{2} \mu_{\text{In}_2\text{Hal}_4}^{\text{от}} - 2 \mu_{\text{InHal}}^{\text{от}}$ )

Для снижения химического потенциала  $\mu_{\text{In}}$  в источнике/геттере индия возможны два пути<sup>3</sup>: 1 – связывание индия в химическое соединение определенной стехиометрии, которое далее используется в качестве шихты и 2 – разбавление индия в посторонним компонентом с образованием раствора. Можно ожидать, что разбавление индия будет сопровождаться уменьшением активности и приводить – согласно известному выражению  $\mu_{\text{In}} = \mu_{\text{In}}^0 + RT \ln a_{\text{In}}$  – к снижению  $\mu_{\text{In}}$ . Согласно уравнению (3) такое снижение вызовет уменьшение величины  $k_p$  и, следовательно, возрастание в паре доли необходимой для химического переноса формы In<sub>2</sub>Hal<sub>4</sub>.

По причине трудностей в подборе и прогнозе поведения соединений индия в роли источника/геттера предпочтение отдавали второму варианту – разбавлению индия.

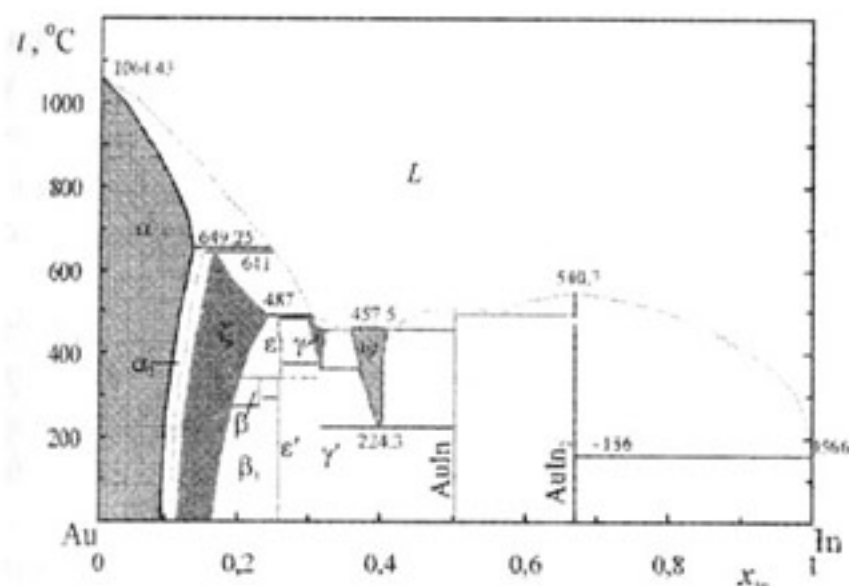
К компоненту-разбавителю R необходимо предъявить требования:

1. Пренебрежимо малых величин парциальных давлений  $p_R$ . (Это требование может быть заменено условиями инертности и ничтожно малой растворимости компонента R в образце, подлежащем регулированию.)
2. Индифферентности по отношению к транспортному компоненту;
3. Образующийся раствор не должен прояв-

<sup>1</sup> Из 4-х выдвинутых утверждений два последних проверялись в отдельных экспериментах. Для этого в течении 48 часов производился изотермический отжиг сплавов системы In-S с содержанием серы 32, 40, 52 и 55 мол. % (массой около 0,1 г) в атмосфере ненасыщенного пара хлоридов индия ( $p_{\text{InCl}} = 10^4$  Па для  $T = 773$  К и  $p_{\text{InCl}} = 2.5 \cdot 10^4$  Па для  $T = 833$  К). При закаливании хлориды индия конденсировались в одном конце ампулы, а сплавы In-S оставались в другом. Проведенные после закаливания ампулы рентгеновские исследования сплавов не выявили никаких других фаз, кроме индия и его сульфидов. Количественный химический анализ серы в конденсате хлоридов индия не выявил присутствия этого элемента, что подтверждает предположение об отсутствии серы и ее соединений в паре над сульфидами.

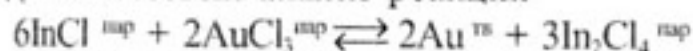
<sup>2</sup> Продолжительность экспериментов – до 5 суток при широко варьируемых температурных и концентрационных режимах:  $T_2 = 673 - 1273$  К,  $\Delta T = 100 - 600$  К ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ); диапазон изменения концентраций ( $C_{\text{In}_2\text{Hal}_4}$ ) составлял от 0,15 до 2,1 моль/м<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Описанную проблему можно было бы обойти выбором другого транспортного агента. Однако не удалось подобрать веществ, избирательно и обратимо взаимодействующих с индием при температурах существования твердых сульфидов индия.


 Рис. 3.  $T$ - $x$  - диаграмма системы Au-In [19].

лять значительных положительных отклонений от идеальности (для активности всегда должно выполняться  $a_{\text{In}} < 1$ );

В качестве такого разбавителя нами было использовано золото, выбор которого удовлетворяет перечисленным требованиям. Действительно, в условиях эксперимента золото не вступает во взаимодействие с галогенами: галогениды золота являются сильными окислителями и неустойчивы при температурах выше 723 К [10]. Оценочный термодинамический анализ реакции



с использованием данных [19] показал, что содержание хлорида золота в паре не должно превышать  $10^{-5}$  мол.%. Действительное содержание этих соединений в газовой фазе должно быть еще на несколько порядков меньше из-за присутствия в системе таких восстановителей, как индий или его сульфиды.

В системе Au-In имеется большое количество достаточно легкоплавких интерметаллидов (рис. 3) [20]. Использование расплавов представляется оптимальным по сравнению с твердыми растворами на основе интерметаллидов с точки зрения скорости обмена индия в объеме источника/геттера.

В качестве транспортного агента был выбран хлор (в исходной форме  $\text{InCl}$ ), поскольку 1 – хлориды индия обладают наибольшим давлением насыщенного пара по сравнению с бромиды и йодидами [13-15, 21]; 2 – исходя из аналогии с галогенидами ряда элементов (Ga, Ge, Si и т.д.), предполагали, что окисленные формы галогенидов индия ( $\text{In}_2\text{Hal}_4$ ;  $\text{InHal}_3$ ) окажутся более устойчивыми в соединениях хлора.

Представленные рассуждения нуждались в экспериментальной проверке и уточнениях. Для решения проблемы управления составом сульфидов индия при использовании разбавленного золотом источника/геттера индия решали следующие задачи.

1. Вначале возможность осуществления хлоридного транспорта индия показывали на примере упрощенной системы, не содержащей серы ( $\text{In}^* - \text{ПАР}_{\text{In-Cl}} - \text{In}_x\text{Au}_{1-x}^{\text{конд}}$ ).

2. В системе " $\text{In}_m\text{S}_n - \text{ПАР}_{\text{In-Cl}} - \text{In}_x\text{Au}_{1-x}$ " определяли взаимные изменения в составах образца сульфида индия ( $x_{2\text{In}}$ ) и источника/геттера  $\text{In}_x\text{Au}_{1-x}$  ( $x_{1\text{In}}$ ), происходящие за счет химического переноса индия под действием только концентрационного фактора (однотемпературный вариант). По достижении состояний частичного (по In) равновесия определяли соответствие между составами образца и источника/геттера.

3. Для этой же системы показывали возможность обратимого изменения составов образца и источника/геттера при варьировании температурами этих тел (двухтемпературный вариант).

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

### Химический перенос индия в системе " $\text{In}^* - \text{ПАР}_{\text{In-Cl}} - \text{In}_x\text{Au}_{1-x}^{\text{конд}}$ ".

В первой из поставленных задач исследовали хлоридный массоперенос индия на примере упрощенной системы, не содержащей серу. Для осуществления задачи снижения химического потенциала индия в материале источника/геттера в качестве последнего брали вещество, не содержащее индия вовсе – чистое золото с  $\mu_{\text{In}} \rightarrow -\infty$ . В качестве рабочего образца использовали металлический индий. Перенос индия, т.е. перераспределение масс между образцом и источником/геттером исследовали с помощью весового статического метода (Рис. 4) [1, 2]. При подготовке к эксперименту в один конец ампулы вносили образец

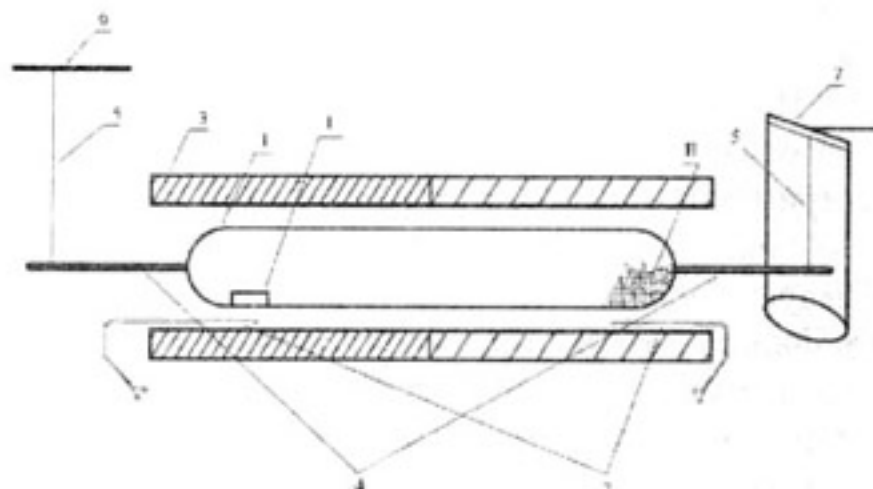


Рис. 4. Схема установки для весового статического эксперимента: I – отжигаемый образец; II – золотосодержащая шихта; 1 – кварцевая ампула (40 × 2,2 см); 2 – ХА-термопары; 3 – двухзонная печь; 4 – кварцевые штоки; 5 – нити для подвешивания ампулы; 6 – неподвижный штатив; 7 – коромысло аналитических весов.

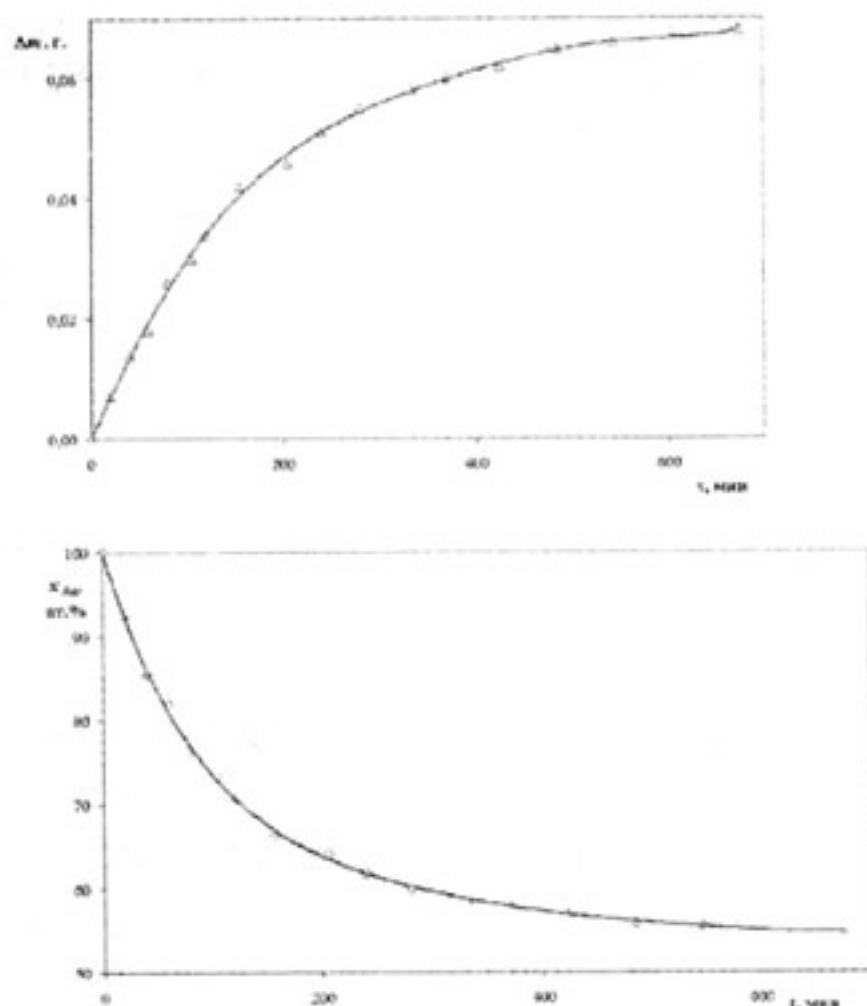


Рис. 5. Временные зависимости массы индия, перенесенного к геттеру (исходно – металлическое золото), (а) и состава этого геттера в процессе поглощения индия (б).  $T_1 = 823$  К,  $T_2 = 773$  К, ( $T_1$  – температура геттера;  $T_2$  – образца);  $C_{\text{InCl}} = 7$  моль/м<sup>3</sup>.

металлического индия (In-00) массой около 1 г, в другой – пластинку рафинированного золота массой ~ 0.1 г. В ампулу также помещали вскрытый капилляр с монохлоридом индия. (Методика синтеза InCl описана в Приложении.) Массу InCl брали в расчете на давление ненасыщенного пара  $p_{\text{InCl}} = 2.5 \cdot 10^4$  Па. После вакуумирования и отпайки к ампуле приваривали кварцевые штоки и размещали на вертикальных подвесах (см. рис. 4.)

Начальный эксперимент вели в изотермических условиях при температуре 823 К. В ходе этого эксперимента – даже по визуальным признакам – четко фиксировался химический перенос индия с последующим поглощением его золотом: пластика (Au) полностью расплавлялась при температуре, намного меньшей плавления золота, а цвет расплава (In-Au) становился серебристо-белым. Согласно кинетическим данным (рис. 5) скорость переноса индия в сторону золота максимальна в начале процесса, когда активность индия в источнике/геттере минимальна. По мере разбавления золота индием концентрация и активность индия в расплаве возрастают, и по достижении величины  $x_{\text{In}} \approx 0,55$  транспорт почти прекращается. Данные кинетического экс-

перимента (в котором погрешность в определении составов сплавов In-Au составляет 0.1 мол. %) подвергались независимой проверке. Последняя осуществлялась путем измерения массы сплава In-Au по окончании эксперимента. Совпадение составов было в пределах 1 мол. %.

В последующих экспериментах при переходе к неизотермическим условиям обнаружено, что варьирование температуры не приводит к изменению направления массопереноса, т.е. в рассматриваемой системе золото и образующиеся растворы In-Au играют роль исключительно геттера (но не донора) индия. Причиной этого является, по-видимому, слишком большая разность химических потенциалов  $\mu_{\text{In}}^{\circ} - \mu_{\text{In}}$  (особенно, если взят раствор In-Au вблизи чистого золота). Таким образом, показано, что при разбавлении индия индифферентным (к пару) разбавителем удается наблюдать химический перенос индия, по крайней мере, в одном направлении.

#### Массоперенос в системе “ $\text{In}_m\text{S}_n$ – ПАР<sub>In-Cl</sub> – $\text{In}_x\text{Au}_{1-x}$ ” в одготемпературном варианте, и составы образца и источника/геттера при достижении равновесия (по In)

Ожидалось, что по отношению к образцам сульфидов индия, для которых  $\mu_{\text{In}} < \mu_{\text{In}}^{\circ}$ , расплавы  $\text{In}_x\text{Au}_{1-x}$  могут выступать как в качестве геттера, так и в качестве донора индия – в том числе, и в изотермическом варианте. Для такого варианта химический перенос должен приводить к установлению состояний частичного равновесия по транспортируемому компоненту. Условием этого равновесия является известное равенство:

$$\mu_{\text{In}} = \mu_{\text{In}}^{\circ}, \quad (4)$$

Условие (4) приводит к тому, что если состав источника/геттера варьируем непрерывно, то открывается перспектива получения образцов практически любой существующей стехиометрии. Напротив, если в одготемпературном НТ используется источник/геттер фиксированного состава, то для данного состава ( $x_1$ ) и данной температуры возможно достижение только единственного стехиометрического состава регулируемого образца ( $x_2$ ) [1, 2]. Таким образом, можно ожидать, что в изотермическом варианте неразрушающего химического транспорта применение источника геттера переменного состава на основе раствора-расплава будет иметь явные преимущества перед материалом постоянного состава (чистый транспортируемый компонент либо его соединения определенной стехиометрии).

Составы и массы исходных образцов (In-S) и источника/геттера (In-Au), и характеристики этих материалов по достижении состояния частичного равновесия (по In) в хлоридной газотранспортной системе в однотемпературных условиях.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
	вещества до отжига			данные исследований после отжига							Параметры решетки (для тетрагонального $\text{In}_2\text{S}_3$ )	
	Отжиг I при $T=823$ К			$\Delta m_{\text{In}}$ расчет по спл. In-Au, г	$x_{\text{Au}}$ в сплаве In-Au, мол. %	$x_{\text{S}}$ расчет по $\Delta m_{\text{In}}$ спл. In-Au, мол. %	Фазы в образце In-S (P ФА)	Цвет образца системы In-S	Цвет конденсато- в In-Cl	a, Å	c, Å	
In - Au		$\text{In}_6\text{S}_7$										
	$m_{\text{сплав}}$ (In-Au), г	$x_{\text{Au}}$ в сплаве, мол. %	$m_{\text{спл.}}$ г									
1	0,28230	80,0	0,0813 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	0,0154	73,7	60,9	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	темно- красный	бледно- желтый	7,559(2)	32,078(5)	
2	0,21450	70,0	0,0861 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	0,0142	63,7	59,9	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	кр., почти черный	бледно- оранжевый	7,560(7)	32,103(9)	
3	0,47450	69,2	0,1000 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	0,0205	65,0	61,6	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ?	красный	бледно- желтый	7,542(2)	32,008(8)	
4	0,23700	53,6	0,0885 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	0,0030	52,7	55,0	$\text{In}_6\text{S}_7$	черный	ярко- оранжевый			
5	0,28000	0,0	0,0810 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	-0,0080	0,0	50,8	InS	коричневый	ярко- оранжевый			
	Отжиг II при $T=923$ К										Литературные данные	
6	0,55815	45,0	0,10415 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	0,00280	44,7	54,7	$\text{In}_6\text{S}_7$	черный	ярко- оранжевый			
7	0,63340	52,0	0,11065 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	0,00575	51,3	55,6	$\text{In}_6\text{S}_7$ + сл. $\text{In}_2\text{S}_3$	черный	ярко- оранжевый			
8	0,38860	58,0	0,15600 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	0,01090	55,8	56,3	$\text{In}_6\text{S}_7$ + сл. $\text{In}_2\text{S}_3$	черный	ярко- оранжевый	7,595(7)	32,16(2)	
9	0,51940	64,0	0,25050 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	0,03069	58,9	58,2	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	черный	ярко- оранжевый	7,621(9)	32,21(3)	
10	0,42710	68,0	0,21500 ( $x_{\text{S}}=53,85\%$ )	0,02795	62,0	58,5	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	кр., почти черный	бледно- оранжевый	7,604(8)	32,25(3)	

Хлоридный транспорт для регулирования составов сульфида индия проводили согласно схеме Рис. 1 при использовании источника/геттера системы In-Au. Во всех опытах исходные образцы представляли собой фазу  $\text{In}_6\text{S}_7$  стехиометрического состава ( $x_{\text{In}} = 46,15$  мол.%) массой около 0,1 г. Для большей скорости взаимодействия все образцы перед опытом растирались в порошок. В качестве источника/геттера использовались навески сплавов  $\text{In}_x\text{Au}_{1-x}$  (массой от ~ 0,2 до 0,5 г), отвечающие составам  $x_{\text{In}}$  от 100 до 20 мол.%. Навеску монохлорида индия брали в расчете на давление насыщенного пара  $\text{InCl}$   $10^4$  Па. Тридцатичасовой отжиг проводили при двух температурах: 823 и 923 К. С учетом данных [2] полагали, что в указанных условиях в системе устанавливается состояние, близкое к частичному равновесию (по In). Для за-

каливания ампулы поливали ледяной водой так, чтобы хлориды индия конденсировались в центральной части ампулы, и не загрязняли образец и шихту, которые находились в концах ампулы. Выполненный по окончании экспериментов локальный рентгеноспектральный анализ конденсированных фаз не обнаружил как примесей серы в фазах источника/геттера, так и золота в образце, что подтверждает селективный характер транспорта.

Уже по визуальному признаку – изменению цвета образца сульфида (исходно –  $\text{In}_6\text{S}_7$ ) – можно было заключить, что во всех экспериментах произошел химический перенос индия, который привел к изменению составов образцов (и материала источника/геттера). Так, соединение  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  идентифицировали по красному цвету (в случае высокого содержания нестехиометрической серы;

[22]), фазу  $\text{In}_6\text{S}_7$  – по черному, а  $\text{InS}$  – по темно-коричневому [5-7] (см. таблицу 1, колонка 8).

Более точная количественная оценка составов конденсированных материалов после термообработки производилась гравиметрически (определение масс до и после опыта) и дополнялась результатами РФА. Для интерпретации дифрактограмм пользовались данными работ [6, 7] для  $\text{InS}$  и  $\text{In}_6\text{S}_7$  и [23, 24] – для  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Полученные данные (таблица 1) хорошо согласуются друг с другом и показывают следующее.

а) Направление массопереноса при  $T_2=T_1$  определяется исходными составами образца и шихты. При высоком содержании разбавителя (золота) в источнике/геттере транспорт индия происходит перенос в сторону последнего, и образец обедняется индием. Например, исходный образец  $\text{In}_6\text{S}_7$  ( $x_{2\text{In}} = 46.15$  мол. %) теряет индий, превращаясь в фазу  $\text{In}_2\text{S}_3$  при использовании источника/геттера с содержанием золота, большим ~53 мол.%. (строки 1-4, 7-10 таблицы 1). В случае использования источника/геттера с низким содержанием золота меньшим направление транспорта изменяется на противоположное (индий транспортируется к образцу и поглощается им). Например, источник из металлического индия вызывает полное превращение образца  $\text{In}_6\text{S}_7$  в моносουλфид индия  $\text{InS}$  (строка 5 таблицы 1)<sup>4</sup>.

б) Конечный состав образца зависит – по причине гомогенного характера источника/геттера – не только исходных составов, но и от количеств исходного образца и источника/геттера.

в) Между составами конечных материалов образца и источника/геттера имеется четкое соответствие: увеличение содержания разбавителя в шихте коррелирует с уменьшением доли индия в образце. Например, сплавам системы  $\text{In-Au}$  с содержанием золота 6573 мол.% соответствует фаза  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ , составам с  $x_{1\text{Au}} = 45-53$  мол.% – фаза  $\text{In}_6\text{S}_7$ ; чистому индию в источнике – фаза  $\text{InS}$  в образце (см. колонки 5-7 таблицы 1. Некоторое исключение представляют собой данные, представленные в строке 1 табл.1 – вероятно, по причине кинетических затруднений в наиболее тугоплавком среди прочих материале источника/геттера индия с  $x_{\text{Au}} = 80$  мол. %.

<sup>4</sup> В этом случае достижимость состояния частичного равновесия (по  $\text{In}$ ) маловероятно, поскольку при  $\mu_{2\text{In}} = \mu_{1\text{In}}^0$  пар состоит практически из  $\text{InCl}$ , и перенос практически прекращается.

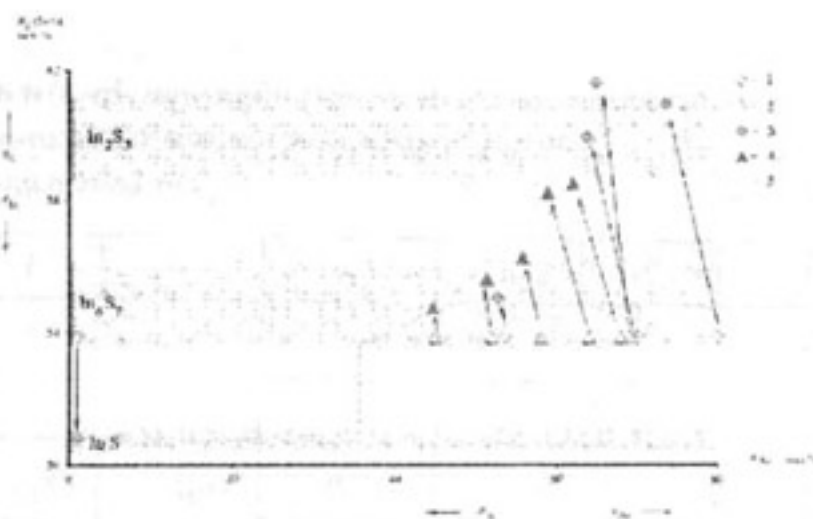


Рис. 6. Диаграмма соответствия между составами образцов системы  $\text{In-S}$  и шихты системы  $\text{In-Au}$  при изотермическом отжиге с паром хлоридов индия.

Обозначения:

- 1 – исходные составы образца и шихты для отжига при  $T = 823$  К
- 2 – исходные составы для отжига при  $T = 923$  К;
- 3 – конечные составы после отжига при  $T = 823$  К;
- 4 – конечные составы после отжига при  $T = 923$  К;
- 5 – прогнозируемая форма линии соответствия между равновесными (по индию) шихтой и образцом (для определенной температуры). Проекция заштрихованных участков на ось ординат соответствуют возможным областям гомогенности сульфидов индия.

г) Небольшие изменения температуры: здесь – на 100 К, – по-видимому, мало влияют на соответствие фаз образца и шихты.

Все перечисленные особенности графически представлены на Рис. 6 в виде диаграммы соответствия. Эта диаграмма показывает, как соотносятся между собой составы образца (откладываются по оси ординат) и источника/геттера (откладываются по оси абсцисс) для конденсированных фаз изотермической газотранспортной системы  $\text{In}_m\text{S}_n$  -  $\text{PAR}_{\text{In-Cl}}\text{-In}_x\text{Au}_{1-x}$ . Составы могут относиться к телам в исходном, промежуточном и конечном – равновесном (по  $\text{In}$ ) состоянии системы. Это позволяет проследить за ходом изменений, и видеть соответствие между конечными составами конденсированных тел в системе с неразрушающим химическим транспортом. Для равновесных (по  $\text{In}$ ) состояний, отражаемых диаграммой, важно подчеркнуть следующее. На интервалах концентраций, в которых образец является гетерогенным (двухфазным), а источник/геттер – гомогенным, линия, показывающая соответствие составов образца и шихты этих фаз, должна быть вертикальной. Такой прогноз объясняется тем, что различным валовым составам гетерогенного образца соответствует один и тот же химический потенциал индия, которому, в

свою, очередь, отвечает строго определенный состав гомогенного источника/геттера (см. схематическую пунктирную линию Рис. 6).

Напротив, если состав образца изменяется монотонно с составом источника/геттера, это должно служить признаком, что образец представлен единственной фазой, область гомогенности которой заметна. Полученные результаты (Рис. 6) дают основание предполагать, что область гомогенности фазы доходит до нескольких процентов. Эти результаты косвенно подтверждаются расчетом параметров решетки  $\text{In}_2\text{S}_3$  при помощи программы Crystallographica Search: определено, что из всех возможных модификаций сесквиселенида индия [4, 7, 23, 24], в ходе НТ реализовывалась только одна – тетрагональная т.н.  $\beta$ -форма с параметрами, наиболее близкими к данным [23]. При этом параметр  $c$  этой модификации в условиях равновесия (по  $\text{In}$ ) заметно зависел от состава сосуществующего с образцом источника/геттера (см. колонку 10 табл. 1).

В работе было важно проследить, действительно ли перенос индия между образцом и шихтой происходит за счет увеличения доли в паре окисленной формы хлорида индия ( $\text{In}_2\text{Cl}_4$ ). Полагали, что чем меньшей величиной химического потенциала индия будут характеризоваться конденсированные фазы образца и источника/геттера в состоянии частичного равновесия, тем больше равновесный пар будет обогащен формой  $\text{In}_2\text{Cl}_4$  по сравнению с  $\text{InCl}$ . Ожидали, что при закаливании соотношение между хлоридами в паре не успеет заметно измениться, и может быть установлено при анализе конденсата. Простую качественную информацию дает окраска конденсата. Известно, что по мере образования в системе  $\text{In-Cl}$  все более богатых хлором твердых фаз, их цвет меняется от бесцветного ( $\text{In}_2\text{Cl}_4^{18}$ ,  $\text{InCl}_3^{18}$ ) к желто-оранжевому ( $\text{InCl}$ ) [7, с.56]. Характер изменения цветов в хлоридном конденсате хорошо коррелировал со сделанными предположениями. Максимальное содержание индия в источнике/геттере и в образце (когда величина  $\mu_{\text{In}}$  максимальна), соответствует самой яркой окраске конденсата – строки 1, 3 табл. 1. (доля бесцветных окисленных форм хлоридов минимальна). С понижением доли индия в фазе образца интенсивность окраски конденсата хлоридов убывала. Таким образом, показано, что уменьшение содержания индия в образце и в источнике/геттере коррелирует с увеличением содержания окисленной формы хлорида индия ( $\text{In}_2\text{Cl}_4$ ) в паре.

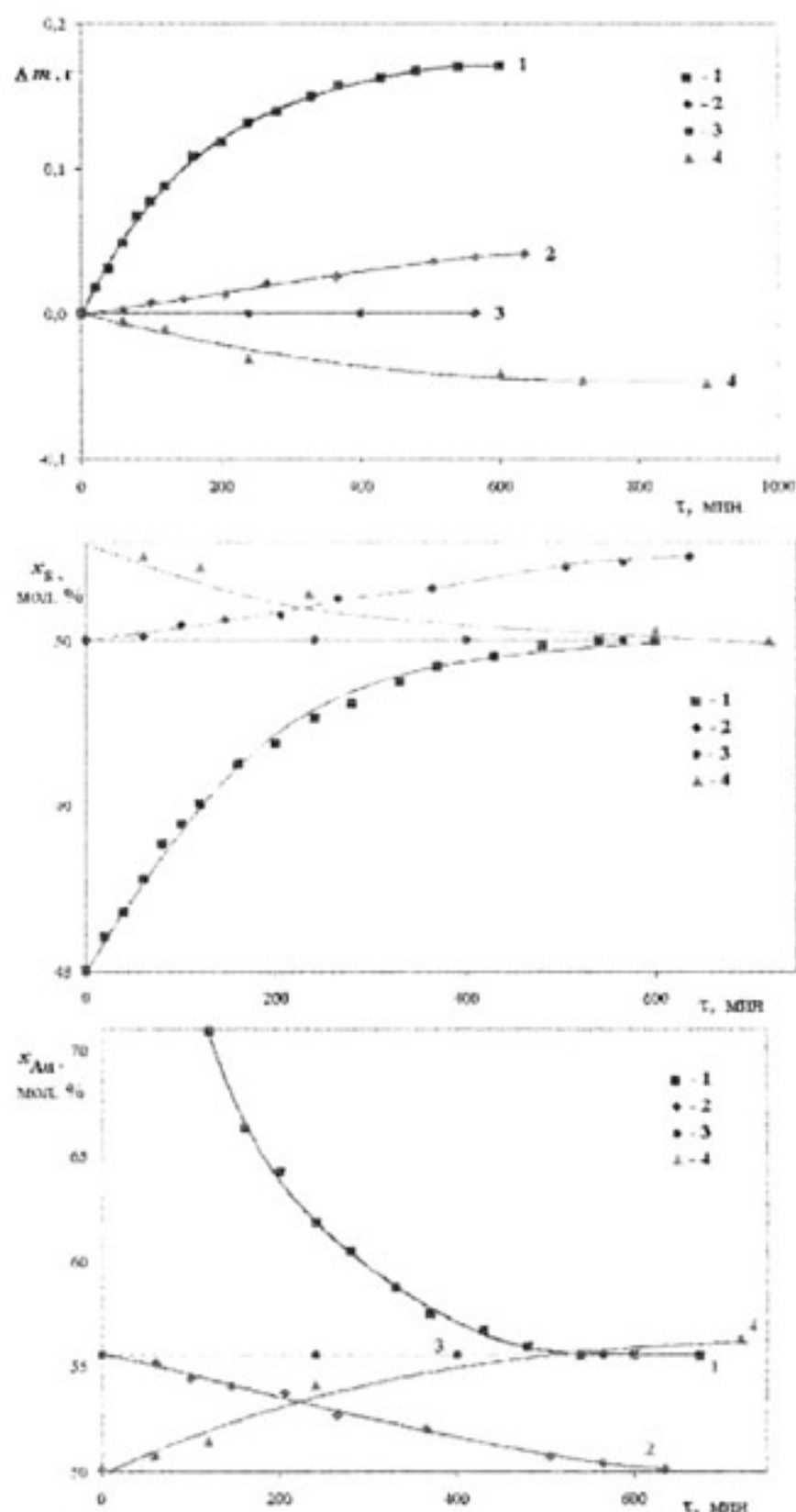


Рис. 7. Временные зависимости массы перенесенного индия (а) и составов образца (б) и шихты (в) при неизотермическом транспорте при  $T_2^{\text{об-ис}} \text{In-S} = 550^\circ\text{C}$ :

- 1 – перенос индия образца  $\text{In}+\text{InS}$  ( $\Delta T = 40$  K);
- 2 – продолжение переноса индия за счет перехода  $\text{InS} \rightarrow \text{In}_6\text{S}_7$  ( $\Delta T = 55$  K);
- 3 – перенос практически не идет ( $\Delta T = -110^\circ$  K);
- 4 – обратный транспорт индия ( $\Delta T = -240^\circ$  K).

Погрешности в определении величин сравнимы с размерами экспериментальных точек на рисунке.

#### Обратимые изменения составов фаз в неизотермическом варианте НТ.

Для неизотермической системы “ $\text{In}_m\text{S}_n$  - ПАР $_{\text{In-Cl}}$  -  $\text{In}_x\text{Au}_{1-x}$ ” ожидали, что можно добиваться смены направления химического переноса путем изменения химического потенциала индия в

образце или в источнике/геттере при варьировании температуры. Как было показано в [1, 2], направление массопереноса в неизотермических условиях определяется, помимо состава источника/геттера, температурами образца ( $T_2$ ) и источника/геттера ( $T_1$ ). (Вместо координат  $T_2$  и  $T_1$ , одну из температур удобно заменить на разницу  $\Delta T = T_2 - T_1$ ; чем величина больше  $\Delta T$  при фиксированной  $T_2$  или  $T_1$ , тем больше – для данной системы – образец обедняется транспортируемым компонентом [1, 2].) Исследование обратимости транспорта индия из его сульфидов в неизотермическом эксперименте осуществляли с использованием весового статического метода.

В начальном эксперименте в качестве исходного образца использовался измельченный сплав, отвечающий валовому составу  $x_2 = 48.0$  мол. % S, который рентгеновски был идентифицирован как смесь фаз In и InS. В качестве исходного источника/геттера использовалась навеска чистого золота. Температура зоны с образцом составляла 823 К, зоны с шихтой – 783 К ( $\Delta T = 40$  К). Изменения массы, состава образца и состава шихты во времени приведены на Рис. 7 (кривая 1). Рис. 7а – Рис. 7в показывают, что экстракция индия из образца останавливается по достижении предела  $x_2 = 50$  мол. % S (состав InS). Соответствующий состав источника/геттера в таком стационарном состоянии отвечает  $x_1 = 55$  мол. % Au. По-видимому, химический потенциал индия в таком расплаве оказывается слишком высоким для прохождения в данных условиях дальнейшей экстракции индия из образца за счет превращения фазы InS в  $In_6S_7$ .

Однако такое превращение ( $InS \rightarrow In_6S_7$ ) оказалось возможным, когда эксперимент продолжали, уменьшив температуру источника/геттера на 15 К ( $T_2 = 823$  К,  $T_1 = 768$  К;  $\Delta T = 55$  К). В результате наблюдали дальнейший перенос индия из образца к источнику/геттеру, который прекращался при достижении последнего состава  $x_1 = 49.6$  % Au (кривая 2, Рис. 6а – Рис. 6в). Состав образца при этом достиг предельной величины 50.5 мол. % S, что соответствует гетерофазной смеси InS и  $In_6S_7$ . Обогащение источника/геттера индием, сопутствующее экстракции этого элемента из образца, по-видимому, в данных условиях не позволяет произойти полному превращению InS в  $In_6S_7$ .

Для изменения направления переноса индия следующий эксперимент начинали (от условий предыдущего) с увеличения температуры  $T_1$  источника/

геттера, а температуру  $T_2$  образца  $InS+In_6S_7$  оставляли фиксированной. При относительно небольшом повышении  $T_2$  перенос индия шел медленно (кривая 3 рис. 6);  $T_2 = 823$  К,  $T_1 = 933$  К;  $\Delta T = -110$  К), однако при увеличении температуры источника/геттера  $T_1$  до 1063 К ( $\Delta T = -240$  К; кривая 4 рис. 6), перенос индия в сторону сульфидов индия имел (вначале) заметную скорость. В этих условиях массоперенос прекращался при достижении стационарного состояния с составом образца при  $x_2 = 49.9$  мол. % S (что в пределах ошибки соответствует фазе InS).

Таким образом, установлено, что для данной системы возможно обращение направления транспорта при изменении термических условий эксперимента. В заключение рассмотрим перспективы приема разбавления источника/геттера.

За счет управления положением равновесия при изменении концентрационной составляющей химического потенциала появляется возможность использовать в НТ такие наборы компонентов в фазах образца и транспортного агента, при которых обратимый массоперенос обычно считается невозможным.

Значительно расширяются возможности изотермического варианта неразрушающего транспорта (НТ). Ранее отмечалось, что если шихта принадлежит той же бинарной системе, что и образец, то однотемпературный вариант позволяет надежно получать лишь образцы, отвечающие по составам границам областей гомогенности. В предлагаемом способе варьирование активностью транспортируемого компонента в шихте позволяет легко получать любые, в т.ч. и нестехиометрические составы образца.

В неизотермическом варианте НТ различные составы образца можно получать при управлении направлением транспорта при помощи только двухпеременных температур образца и источника/геттера.

*Авторы выражают благодарность проф. Зарцыну И.Д. за полезное обсуждение полученных результатов. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 02-03-33186.*

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Методика синтеза InCl.

Монохлорид индия синтезировали сплавлением навески хлорида серебра AgCl с 10-кратным избытком металлического индия. Хлорид серебра синтезировали из серебра, применяя азотную и соляную кислоты по методике [25]. Для удаления летучих примесей, и, прежде всего, воды, осадок



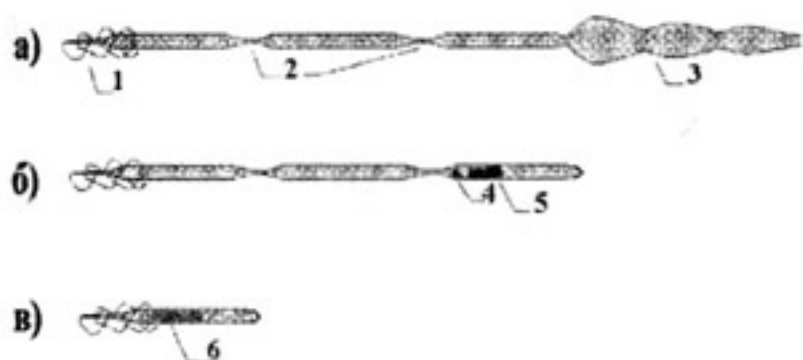


Рис. 8. Последовательность синтеза  $\text{InCl}$  (пояснения в тексте). 1 – спиралеобразный капилляр; 2 – перетяжки на кварцевой трубке; 3 – олива для вакуумирования конструкции; 4, 5 – навески  $\text{AgCl}$  и  $\text{In}$  соответственно; 6 – синтезированный  $\text{InCl}$ .

$\text{AgCl}$  расплавляли и выдерживали в течение получаса при  $T = 500^\circ\text{C}$  при непрерывном вакуумировании (остаточное давление  $\sim 10^0$  Па).

Синтез  $\text{InCl}$  состоял из следующих процедур:

1. Изготавливали кварцевую конструкцию согласно рис. 8а. В верхний отсек помещали навески  $\text{In}$  и  $\text{AgCl}$ . Формировали верхнюю перетяжку. Далее конструкцию вакуумировали и отпайвали по верхней перетяжке.

2. Полученный сосуд (рис. 8б) прогревали при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

3. Осторожно перегоняли хлорид индия в часть конструкции, заканчивающуюся спиралеобразным капилляром и отпайвали по ближайшей к капилляру перетяжке. В результате получали ампулку, изображенную на Рис. 8в. Внешний кончик спиралеобразного капилляра обламывали непосредственно перед введением в реакционную систему. Назначение капилляра такой формы состоит в диффузионном затруднении проникновения атмосферной влаги к нестойкому к парам воды монохлориду индия.

Чистоту хлорида индия проверяли в манометрическом эксперименте по методике [25]. Для температурной зависимости относительного давления насыщенного пара над расплавом синтезированного нами хлорида индия в уравнении

$$\lg p = aT^{-1} + b,$$

получены следующие значения эмпирических коэффициентов:  $a = -4353,1$  и  $b = 4,6481$ ; что хорошо коррелирует с данными [5], согласно которым коэффициенты имеют значения:  $a = -4574,9$  и  $b = 4,9104$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Завражнов А.Ю., Турчен Д.Н., Гончаров Е.Г., Зломанов В.П. Химические транспортные реакции в управлении составом нестехиометрических кристаллов // Ж. неорг. Химии. 2002. Т. 47. С. 463–467.
2. Zavrzhnov A.Yu., Turchen D.N., Naumov A.V.,

Zlomanov V.P. Chemical transport reactions as a new variant of the phase composition control // J. Phase Equilibria. 2003. V. 24. № 4. (August). P. 330-339.

3. Li H., Eddaoudi M., Laine A., et. Yaghi, Non-interpenetrating Indium Sulfide with a Supertetrahedral Cristobalite Framework // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 6096.

4. Likforman A., Guittard M., Tomas A.et. Mise en evidence d'une solution solide de type spinelle dans le diagramme de phase du systeme  $\text{In-S}$  // J. Solid State chem. 1980. V. 34. № 3. P. 353-359.

5. Ansell H.G., Boorman R.S. Phase relationship in the  $\text{In-S}$  system // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. V. 133–136.

6. Duffin W.J., Hogg J.H. Crystalline phase in the system  $\text{In-In}_2\text{S}_3$  // Acta crystallogr. 1966 V. 20. P. 566–569.

7. Федоров П.И., Акчурич Р.Х. Индий // М.: Наука. 2000. 276 с.

8. Yasuo Kunia, Masahiro Hosuka. Vapor phase equilibria in the system  $\text{In-InCl}$ , and  $\text{Ga-GaCl}$  // J. Cryst. Growth 1975. V. 28. P. 385–391.

9. Kniep R., Wilms A., Beister H.J., Syassen K. Phasenbeziehungen, Kristallzucht und Optische Absorption von Verbindungen  $\text{InXY}$  ( $X=\text{Se}, \text{Te}, Y=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) // Z. Naturforsch. 1981. B36. №.2. P. 1520-1525.

10. Зайдова Г.А., Гаджиев С.М., Кулиев А.А./ Термодинамическое исследование системы  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-InI}_3$  // Азерб.хим.ж. 1974. № 5-6. С. 140-142.

11. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия. 1974. 656 с.

12. Yasuo Kunia, Masahiro Hosuka. High temperature spectroscopic studies in visible and near ultraviolet regions on the vapor phase reactions in the system  $\text{In-Cl}_2$  // Denki Kagaku, Technical Paper. 1973. V.41. P. 616–621.

13. Yasuo Kunia, Shozo Hosada, Masahiro Hosuka. Studies on the vapor phase reactions in the system  $\text{In-Cl}_2$  // Denki Kagaku. Technical Paper. 1974. V. 42. P. 20–25.

14. Воронин В.А., Сандулова А.В., Зайдовский Э.Г. и др. Равновесие в системе  $\text{In-Br}_2$  // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1972. № 8. С. 1306–1307.

15. Тутов В.А., Чусова Т.Н., Коковин Г.А. Химические равновесия в газовой фазе системы  $\text{In-I}$  // Изв. сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. Наук. 1987. № 6. С. 75–81.

16. Смирнов В. А., Дмитриев В.С., Редькин А.Н. Химия одновалентного индия. М.: Наука. 1986. 150 с.

17. Schoneborn C./Die Viskositat von Indium (III) halogenigen: Diss. Dokt// Hannover, Germany, 1974. 109 p.

18. *Завражнов А.Ю.* Исследование  $P$ - $T$ - $x$ - диаграмм халькогенидов галлия при помощи вспомогательного компонента // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1722-1736.

19. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. // М.: Химия. 1987. 320 с.

20. *Okamoto H., Massalski T.B.* The Au-In system // Phase Diagrams of Binary Gold Alloys. Metals Park, OH: ASM International. 1987. P. 142-153.

21. *Carner P.J., Preston S.R.* The thermodynamics of vaporization of liquid indium (I) iodide by modified entrainment // Canadian J. Chem. 1992. V. 70. № 11. P. 2669-2703.

22. *Медведева З.С.* Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. // М.: Изд. Наука 1968. 216 с.

23. *Rooymans, E.* / A new type of cation-vacancy ordering in the spinel lattice of  $\text{In}_2\text{S}_3$ , J. Inorg and Nuclear Chemistry. 1959. V. 11. Issue 1. P. 78-79.

24. *Bonsall, S., Hummel.* Phase equilibria in the systems  $\text{ZnS}-\text{Al}_2\text{S}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{S}_4-\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  // J. Solid State Chemistry. 1978. V. 25. Issue 4. August. P. 379-386.

25. J.W. Mellor. In Book: A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. 1922. V. 1. Longmans, London. UK. 650 p.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА БЕЛОФОРА

С.И. Лазарев, С.А. Вязовов

Тамбовский государственный технический университет

Поступила в редакцию: 11.10.04.

В статье приведены экспериментальные данные влияния давления на коэффициент задерживания и удельный поток растворителя при разделении и концентрировании модельных и промышленных растворов, используемых при производстве оптических отбеливателей на мембранах МГА-95П и ОФМ-К. Исследования проведены при варьировании давления в системе от 2 до 5 МПа. Установлено изменение коэффициента задерживания и удельного потока растворителя при изменении давления. Определены кинетические характеристики при обратноосмотическом разделении промышленных растворов производства белофора.

Задачей данной работы являлось определение величины удельного потока растворителя через мембрану и коэффициента задерживания раствора белофора. Для решения данной задачи нами проводились эксперименты по обратноосмотическому разделению при варьировании рабочего давления. Величину удельного потока растворителя через мембрану и коэффициента задерживания раствора определяли с помощью экспериментальных данных, так как они зависят от большого числа различных факторов (гидродинамики в канале, взаимодействия растворителя и растворенного вещества, и т.п.).

Исследования удельного потока и коэффициента задерживания растворителя через мембраны проводились на экспериментальной установ-

ке, представленной на рис 1. Установка работает следующим образом. Из расходной емкости ( $E_1$ ), через систему вентилях высокого давления рабочий раствор нагнетается в камеру разделения плунжерным насосом НД100/63 ( $H_1$ ). Пройдя рабочую ячейку (Я), дроссели ( $Вр_{6,7}$ ) и поплавковые ротаметры ( $P_{1,2}$ ), разделяемый раствор по шлангу возвращается в расходную емкость ( $E_1$ ). Для сглаживания пульсаций давления и расхода в системе установлен ресивер (Ак), который представляет собой цилиндрический сварной сосуд ( $V=3,5$  л), предварительно заполняемый сжатым воздухом до давления, составляющего 30+40% от рабочего, компрессором высокого давления ( $K_1$ ). Давление в установке контролируется образцовым манометром ( $M_2$ ), установленным до ячейки (Я). Кроме измерительного манометра, в установке используется электроконтактный манометр (ЭМ), который при превышении давления в системе выше установленного значения отключает плунжерный насос ( $H_1$ ) с помощью электроконтактного реле. Расход раствора задается регулированием рабочего хода плунжерного насоса ( $H_1$ ). Жидкость, прошедшая в результате разделения сквозь мембрану, собирается в стеклянные емкости ( $E_{2,3}$ ). Сброс давления в системе осуществляется игольчатым вентилях ( $Вр_3$ ). Колебания давления и расхода на описанной установке не превышали 5% от установленного значения.

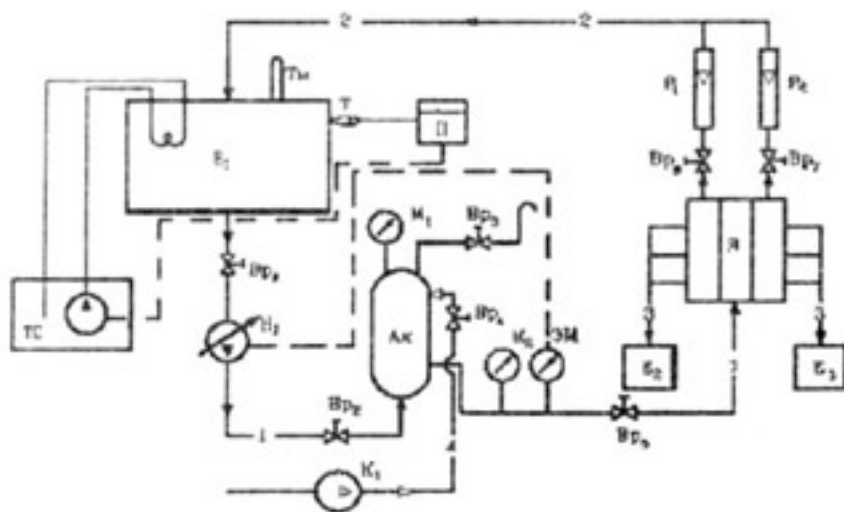


Рис. 1. Установка для исследования конвективного потока и коэффициента задерживания растворителя

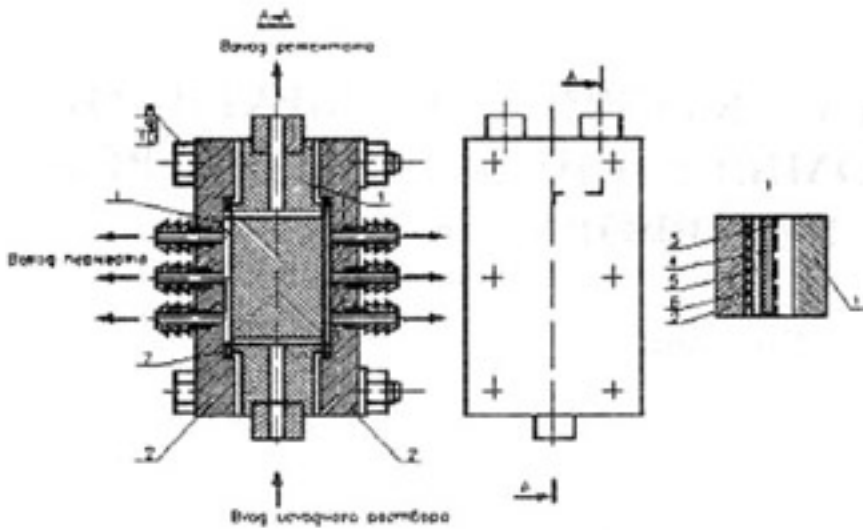


Рис. 2. Ячейка для исследования конвективного потока и коэффициента задерживания растворителя

Ячейка для исследования конвективного потока и коэффициента задерживания растворителя представлена на рис 2. Основным элементом установки является рабочая ячейка (Я), в которой непосредственно происходит процесс обратноосмотического разделения. Конструкция ячейки представлена на рис 3. Ячейка представляет собой двухкамерный разделительный модуль плоскорамного типа. Рабочий раствор входит в один из штуцеров ячейки (Я) и равномерно распределяется по разделительным камерам, образованным двумя мембранами (3) и поверхностями средней части (1), и выходит по штуцерам. Часть раствора при этом под действием избыточного давления проникает через мембраны (3), затем через ватман (4), служащий прокладкой под мембраной, через пористую подложку (5), через металлическую сетку (6), выполненную из нержавеющей стали, и по каналам, сделанным в штуцерах, попадает в сборники пермеата (бюксы объемом 50 мл). С каждой стороны ячейки на фланцах (2) расположены по три штуцера для отвода пермеата. Для уплотнения фланцев (2) со средней частью (1) ячейки использовались прокладки (7) из паронита толщиной  $0,3 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  м. Ячейка стягивается шестью болтами (8) при помощи прокладок (9) и шайб (10). Размеры камер разделения ячейки в собранном виде составляют  $0,06 \times 0,13 \times (0,0003 \pm 0,002)$  м. Рабочая площадь мембран в каждой камере разделения равняется  $7,8 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>.

При работе использовались обратноосмотические мембраны МГА-95-П и ОФМ-К. Рабочее давление в экспериментах варьировали от 2,0 до 5,0 МПа. Скорость раствора в межмембранном канале составляла 0,26 м/с. Концентрацию белофора измеряли фотоко-

лориметрическим методом (ФЭК- 56ПМ).

По полученным значениям объема пермеата рассчитывается удельный поток растворителя по формуле (1).

$$J = \frac{V}{F \cdot \tau}, \quad (1)$$

где:  $J$  - удельный поток растворителя, м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>\*с,  $V$  - объем собранного пермеата, м<sup>3</sup>;  $t$  - время сбора пермеата, с.  $F$  - поверхность мембран, м<sup>2</sup>. Рабочая площадь мембран в каждой камере разделения составляла  $7,8 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>.

Коэффициент задерживания раствора белофора рассчитывается по формуле (2)

$$K = 1 - \frac{C_{пер}}{C_{исх}}, \quad (2)$$

где:  $K$  - коэффициент задерживания раствора белофора, %;  $C_{пер}$  - концентрация белофора в пермеате, кг/м<sup>3</sup>;  $C_{исх}$  - концентрация белофора в исходном растворе, кг/м<sup>3</sup>.

Результаты расчетов (по фор. 1, 2) удельного потока растворителя через мембрану и коэффициента задерживания в зависимости от приложенного давления представлены на рис 3, 4.

Как следует из графиков, с повышением давления происходит увеличение значения удельного

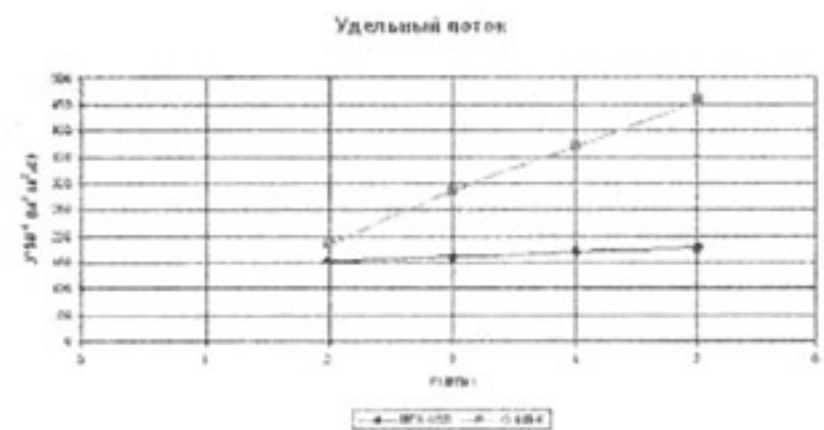


Рис. 3. Зависимость удельного потока растворителя через мембрану от давления

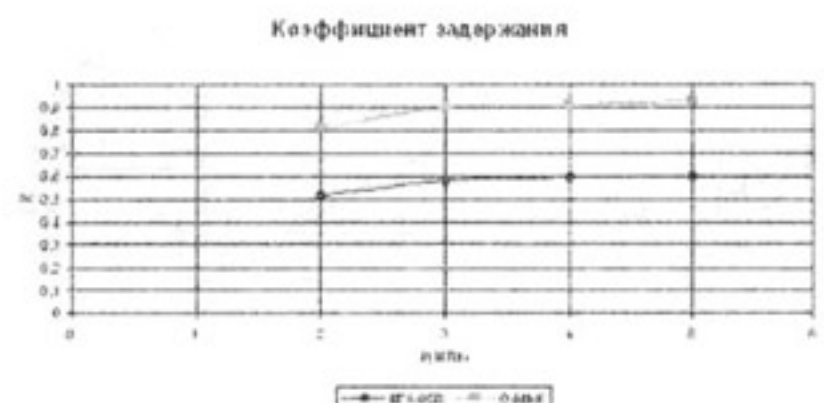


Рис. 4. Зависимость коэффициента задерживания от давления

потока растворителя через мембраны. Это объясняется тем, что при повышении давления увеличивается физико-химический потенциал в соответствии с уравнением (3):

$$\mu_i = \mu_i^0 + v_i \cdot P + R \cdot T \cdot \ln a_i, \quad (3)$$

где  $\mu_i$  – стандартный химический потенциал;  $a_i = \gamma_i \cdot c_i$  – активность иона в мембране;  $\gamma_i$  – коэффициент активности;  $v_i$  – парциальный мольный объем растворенного вещества в мембране;  $P$  – внешнее давление;  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Также следует отметить, что величина удельного потока растворителя через мембраны зависит от доли “связанной воды” в мембране, чем более гидратирована мембрана, тем выше удельный поток растворителя.

$$J_i = - \frac{\bar{D}_i \cdot \bar{C}_i}{R \cdot T} \cdot \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} \text{grad} \bar{C}_i + v_i \cdot \text{grad} P \right) \quad (4)$$

где  $J$  – удельный поток растворителя;  $\mu$  – стандартный химический потенциал;  $\bar{D}_i$  – коэффициент диффузии;  $\bar{C}_i$  – концентрация  $i$ -го компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $v_i$  – парциальный мольный объем растворенного вещества в мембране.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения: пер. с англ. Под ред. Проф. Дытнерского Ю.И. М.: Химия. 1981. 464 с.
2. Лазарев С. И., Коробов В. Б., Клиот М. Б. и др. Очистка сточных вод производства сульфенамида Ц обратным осмосом // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1993. № 6. С. 79-80.
3. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Мартынов Г. А. и др. Теория разделения растворов методом обратного осмоса // Химия и технология воды. 1981. Т. 3. № 2. С. 99-104.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

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

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 9.03.05

Проведены исследования глубоких электронных состояний в запрещенной зоне монокристалла AgCl, образующихся при адсорбции на их поверхность атомов и малоатомных кластеров золота. Обнаружены две хорошо разделенные группы ловушек в запрещенной зоне кристалла. Предполагается, что ловушки с энергией фотоионизации 1.5-1.9 эВ связаны в основном с адсорбированными атомами и димерами золота. Менее глубокие центры с энергией 0.9-1.4 эВ обусловлены, по-видимому, образующимися AuAg - комплексами, возникающими при взаимодействии напыляемых ионов золота с адсорбированными ионами серебра биографического характера.

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, до настоящего времени остается нераскрытым целый ряд физических и химических свойств атомов, малоатомных кластеров и наночастиц различных металлов, адсорбированных на поверхности реальных ионно-ковалентных кристаллов. Основные трудности проявляются при исследовании отдельных, невзаимодействующих металлических атомов и малоатомных частиц, присутствующих на поверхности кристаллов в сверхмалых концентрациях, незаметных обычными методами спектроскопии. Вместе с тем, исследования такого рода имеют принципиальное значение, не только с точки зрения знаний энергетических характеристик адсорбированных малоатомных кластеров, но и знаний о начальной стадии контролируемого построения адсорбированных наносистем заданного размера и обладающих определенными свойствами [1 - 3]. В настоящее время задачи подобного рода подробно разработаны для кластеров собственного металла, а именно, серебра на поверхности кристаллов галогенидов серебра [4, 5]. Исследований для атомов и малоатомных кластеров золота, адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов, в том числе галогенидов серебра, в научной литературе не найдено.

В данной работе представлены первые результаты исследований энергетических состояний, образующихся в запрещенной зоне монокристалла AgCl, после адсорбции на их поверхность атомов и малоатомных кластеров золота.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве метода исследования использован метод фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ), возникающей при облучении фотовозбужденного кристалла длинноволновым светом, после некоторого темнового интервала после затухания стационарной люминесценции [6, 7]. При облучении кристалла длинноволновым светом, энергия квантов которого меньше ширины запрещенной зоны, происходит переход запасенных, в результате предварительного действия актиничного света, электронов с глубоких примесных состояний в зону проводимости. После этого они рекомбинируют с локализованными дырками и наблюдается вспышка люминесценции. Величиной, характеризующей вспышку люминесценции, является полная высвеченная светосумма  $S$ , пропорциональная концентрации электронов, переведенных в зону проводимости с примесных состояний. Отношение амплитуды вспышки к ее светосумме  $S$  ( $K=A/S$ ) пропорциональна эффективному сечению поглощения  $\sigma$  длинноволнового света исследуемыми примесными состояниями [7].

Для каждой длины волны стимулирующего света можно измерить всю светосумму вспышки  $S$ , пропорциональную концентрации ловушек, с которых производится выброс электронов. Зависимость светосуммы от длины волны стимулирующего излучения  $S(\lambda)$ , при учете распределения энергии по длинам волн этого излучения, отражает распределение плотности примесных состояний в запрещенной зоне. Если же

удается создать примесные центры определенной структуры, то появляется возможность получить спектры их фотоионизации. Следует отметить, что решающим при выборе метода ФСВЛ фактором являлась высокая концентрационная чувствительность этого метода, составляющая миллионные доли от монослоя поверхности кристалла [8].

Измерение спектров ФСВЛ проводилось на автоматическом спектральном комплексе для люминесцентных исследований, представляющим собой высокочувствительный фотометр работающий в режиме счета фотонов [8]. Применение метода счета фотонов дает возможность исследовать исключительно малые концентрации примесных состояний, что крайне важно в данном случае.

У кристаллов AgCl при температуре жидкого азота наблюдается стационарная люминесценция в основной полосе с  $\lambda_{\text{max}} = 480\text{ нм}$ , возбуждаемая светом ртутной лампы ДРК-120 с  $\lambda = 365\text{ нм}$ . Свечение в этой полосе происходит по механизму Шена – Класенса [9]. Регистрация ФСВЛ в основной полосе люминесценции при  $T=77\text{ К}$  производилась при стимуляции квантами с энергией в интервале 0.6-2.0 эВ.

Нанесение атомов и малоатомных кластеров золота осуществлялось из парофазы соответствующего расплава. Количество наносимых частиц было дозированным и контролировалось по люминесценции кристалла хлористого серебра. Испарение золота осуществлялось в вакууме  $10^{-7}$  мм.рт.ст. Следует обратить внимание на то, что плотность атомного пучка была, по-видимому, ниже порогового значения, при котором возможна по теории Френкеля [10] конденсация крупных частиц металла. Это подтверждается тем, что после напыления атомов золота не образовывался конденсат, имеющий хоть какое-нибудь измеримое значение коэффициента поглощения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены спектры стимуляции вспышки люминесценции кристаллов AgCl до (кривая 1) и после (кривая 2) осаждения частиц золота атомно-молекулярной дисперсности в течение 15 сек. Воздействие паров золота приводит к значительным изменениям спектра стимуляции вспышки. Наблюдается появление двух групп локальных электронных состояний в различных спектральных областях. Очевидна поверхностная природа наблюдаемых ловушек. Следует обратить внимание на кривую 2 этого рисунка, полученную при малых



Рис.1. Спектры стимуляции ФСВЛ монокристалла AgCl до осаждения частиц золота атомно-молекулярной дисперсности (кривая 1), после осаждения в течение 15 с (кривая 2), после дополнительного осаждения в течение 60 с (кривая 3).

концентрациях наносимого золота атомно-молекулярной дисперсности. Наибольшее увеличение светосуммы ФСВЛ происходит в области энергий стимуляции 1.8-1.9 эВ. Наблюдается также появление электронных ловушек с энергией фотоионизации 1.5-1.6 эВ. Однако их концентрация значительно ниже. В области 1.2-1.3 эВ также появляется незначительное количество центров.

Ситуация сильно меняется при увеличении концентрации наносимых частиц золота (кривая 3). Концентрация ловушек в максимуме спектра стимуляции ФСВЛ увеличивается незначительно, по сравнению с кривой 2. При этом изменения концентрации центров в области 1.5 - 1.6 эВ более значительны. Кроме того, в спектре стимуляции ФСВЛ начинает резко выделяться новая широкая полоса в области 0.9 - 1.4 эВ. Концентрация таких ловушек становится сопоставимой с более глубокими центрами.

Полученные результаты указывают на то, что первыми осаждаются центры, являющиеся более глубокими ловушками электронов (1.8 - 1.9 эВ), представляющие собой, по-видимому, отдельные адсорбированные атомы золота. Это предположение можно обосновать тем, что, как ранее было показано [8, 11], в этой области расположены уровни адсорбированных атомов серебра, а энергия ионизации атома золота несколько превосходит это значение для атома серебра. Наличие при достаточно долгом нанесении второго максимума в области 0.9-1.4 эВ указывает на образование малоатомных кластеров типа AuAg за счет взаимодействия напыляемых атомов золота с адсорбированными ионами серебра биографического характера. Промежуточные уровни,

по-видимому, представляют собой электронные состояния димеров золота и более крупных частиц, аналогично тому, как это наблюдается при нанесении на хлорид серебра ионов серебра [5, 11].

Таким образом, впервые показано, что в случае кристаллов со смешанной ионно-ковалентной связью при облучении их атомарным пучком с допороговой плотностью некоторая часть атомов золота, находящихся, вероятно, в ионном состоянии, адсорбируется, образуя на поверхности монокристалла AgCl малоатомные (содержащих один-три атома) частицы.

*Работа поддержана грантом CRDF и Минобразования РФ для молодых кандидатов наук в рамках проекта REC-10 (№Y1-P-10-07), а также грантом Минобразования РФ по фундаментальным исследованиям (№E02-3.3-211).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. Eds. By *A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, J.N. Arrowsmith* Ltd, Bristol. 1998.

2. Nanomaterials and Nanostructured Films. Ed. By *J.H. Fendler*. Wiley-VCH, New York. 1998.

3. *Сергеев Г.Б.* // Успехи химии. 2001. V. 70. P. 915-933.

4. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Клюев В.Г., Крячко В.В., Охотников С.С.* // Журн. научн. и прикл. фотогр. 2003. № 4. С. 25-30.

5. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Охотников С.С., Смирнов М.С., Клюев В.Г.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. № 4. С. 256-259.

6. *Фок М.В.* // Физика и техника полупроводников. 1964. Т. 4. С. 1009-1014.

7. *Латышев А.Н., Кушир М.А., Бокарев В.В.* / Оптика и спектроскопия. 1982. № 2. С. 364-366.

8. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Охотников С.С., Смирнов М.С., Клюев В.Г.* // Приборы и Техника Эксперимента. 2004. № 6. С. 119-124.

9. *А.Н.Латышев, О.В.Овчинников, С.С. Охотников* // Журнал Прикладной Спектроскопии. 2003. № 6. С. 721-724.

10. *Френкель Я.И.* // Успехи Физических Наук. 1938. № 1. С. 84-120.

11. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С.* // Журн. научн. и прикл. фотогр. 2003. № 5. С. 47-50.



УДК 138.2:546.59

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА Au И Ag, Au – СПЛАВАХ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Л.А. Михненко, Н.Б. Морозова, В.А. Зиновьева, А.В. Введенский

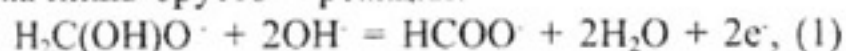
Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 11.10.04

Методом линейной вольтамперометрии установлено, что электрокаталитическая активность гомогенных сплавов серебра с золотом с  $X_{Au} \geq 60$  ат.% близка к активности чистого Au. Выход по току в области потенциалов, отвечающей максимуму скорости реакции близок к 100%. Процесс электроокисления формальдегида является "мягким" и завершается образованием формиат-иона. В области потенциалов от -0,2 до 0,5 В кинетика процесса ЭО НСНО на статичных электродах является объемно-диффузионной уже при  $t \geq 0,5$  с. После снятия диффузионных ограничений с помощью ВДЭ скорость процесса электроокисления снижается, предположительно из-за адсорбционного накопления реагентов или продуктов реакции.

### ВВЕДЕНИЕ

Электроокисление (ЭО) альдегидов в водных щелочных средах протекает с заметно более высокой скоростью, чем в кислых [1]. При этом на золоте, в отличие от металлов платиновой группы, процесс почти не осложнен образованием каталитических ядов, прежде всего CO [2, 3], а также прямым химико-каталитическим распадом РСНО с образованием CO<sub>2</sub>, что делает золото и его сплавы перспективным электродным материалом в ряде новых технологий [5 - 8]. В то же время кинетика ЭО альдегидов, в частности НСНО, присутствующего в щелочном растворе в форме аниона метиленгликоля [9], изучена на Au – электроде, не говоря о сплавах, весьма слабо. Надежно установлена лишь брутто – реакция:



согласно которой в области потенциалов термодинамической устойчивости воды процесс ЭО формальдегида является двухэлектронным, идет с потреблением двух OH<sup>-</sup> - групп и завершается образованием формиат-иона. Детали кинетической схемы реакции (1), по сути, не установлены. Разногласия касаются природы первой стадии: электрохимической [3, 4, 10 - 15] или диссоциативно – сорбционной [4, 16 - 21]; участия [3, 4, 10, 13 - 15] или не участия в ней [4, 11, 12, 16 - 21] аниона OH<sup>-</sup>, а также природы и числа интермедиатов; роли радикала OH<sup>•</sup>, анион – радикала OH<sup>(1-δ)-</sup> и субоксида Au(I) в процессе ЭО

[22 - 29]; соотношения вкладов вероятных каналов удаления ад-атомов водорода (за счет рекомбинации или электрохимического окисления с участием OH<sup>-</sup>) и т.д. Большинство авторов отмечает, что в кинетике стационарного ЭО НСНО на Au - электроде важная роль принадлежит диффузионным процессам, хотя природа диффузанта не установлена. Можно предполагать, что именно диффузионные ограничения служат основной причиной появления нестационарности начального этапа анодной деструкции НСНО на Au и его сплавах с Cu и Ag [30, 31], однако сколь-либо детально этот вопрос не изучен.

Задача работы: вскрыть природу нестационарности и уточнить кинетику процесса ЭО формальдегида на Au в щелочной среде в широкой области потенциалов.

### МЕТОДИКА

Для изготовления электродов использовали серебро и золото с чистотой 99,99 ат.%. Сплавы Ag - Au получали в вакуумированных кварцевых ампулах и после гомогенизирующего отжига при температуре, несколько ниже солидуса, закачивали в воду. Электроды, армированные в полимеризованную эпоксидную смолу, зачищали на наждачной бумаге с размером зерна 2-3 мкм, полировали на замше с водной суспензией MgO и катодно активировали при  $E_{акт}^* = -0,9$  В (10 мин). Анодная активация в области потенциалов выделения кислорода не применялась ввиду возможности селектив-

ного растворения серебра из Ag,Au – сплавов, приводящего к неконтролируемым изменениям химического состава их поверхностного слоя.

Щелочные растворы HCHO готовили на бидистилляте из параформальдегида (Merck) и х.ч. NaOH. Т.к. спустя 30-35 часов после приготовления растворы начинали “стареть”, их готовили непосредственно перед экспериментом, после чего деаэрировали аргоном. В ряде опытов использовали HCOONa (х.ч.).

Исследования проводили на стационарных электродах, а также вращающемся дисковом Au – электроде (ВДЭ) методами линейной циклической и многоциклической вольтамперометрии, кулонометрии и хроноамперометрии с использованием потенциостата П-5848 и потенциостатического компьютеризированного комплекса IPC-Compart, электронного потенциометра КСП-4 и интегратора постоянного тока ИПТ-1. В ходе кулонометрических измерений периодически, через каждые 15 с, переключали потенциал с выбранного значения  $E$  на  $E_{\text{зст}}^*$  и обратно; содержание HCHO в растворе определяли титриметрически с пероксидом водорода по [9].

Во всех исследованиях, кроме опытов с ВДЭ, использовалась ячейка с разделенным шлифом пространствами рабочего и вспомогательного (Pt) электродов. Хлоридсеребряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде, а электролитный контакт осуществлялся посредством капилляра Лугина и агар-агарового мостика с хлоридом калия.

Все потенциалы приведены в шкале ст. в. э., а токи нормированы на единицу истинной поверхности, фактор шероховатости которой найден по [32].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Квазистационарная вольтамперометрия.** Интервал значений потенциалов интенсивного ЭО HCHO на Au – электроде ( $-0,5 \pm 0,5$  В, рис. 1) примерно соответствует области потенциалов специфической адсорбции  $\text{OH}^-$  [33]. Адсорбции кислорода с последующим образованием оксидов золота при  $E \geq 0,5$  В [33-35] отвечает слабый подъем тока на  $i, E(t)$  – зависимости, полученной в фоновом растворе (пунктир), что, скорее всего, и служит причиной практически полного прекращения анодной деструкции формальдегида. Резкое увеличение тока при  $E \geq 1,3$  В обусловлено выделением кислорода.

Введение Ag в кристаллическую решетку Au в количестве  $\leq 40$  ат.% мало влияет на скорость ЭО; форма вольтамперограмм в целом сохраняется

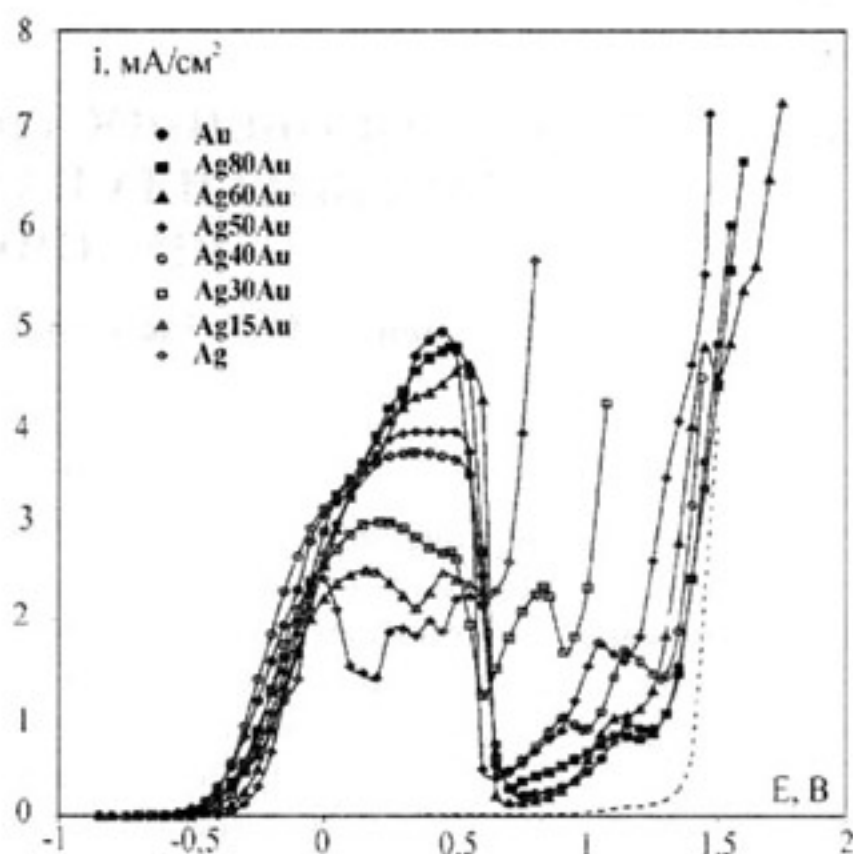


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные в 0,1М HCHO + 0,1М NaOH и 0,1М NaOH (пунктир) при  $dE/dt = 1$  мВ/с.

неизменной. Однако дальнейший рост  $X_{\text{Ag}}$  приводит к существенному снижению максимума тока ЭО, облегчению оксидообразования и снижению перенапряжения процесса выделения кислорода. Тем не менее, даже на чистом серебре HCHO окисляется, причем в той же области потенциалов, что и на золоте, хотя процесс ЭО, скорее всего, осложнен формированием оксидов Ag (I) и Au (II).

**Кулонометрия.** Расчет выхода по току (ВТ) вели по формуле:

$$\text{ВТ}(\%) = zFV(C_{\text{HCHO}}^{\text{исх}} - C_{\text{HCHO}}^{\text{кон}}) / Q, \quad (2)$$

где  $V$  – объем ячейки,  $C$  – молярная концентрация,  $Q$  – анодный заряд, а  $z = 2$  в соответствии с допущением о формировании  $\text{HCOO}^-$  в качестве устойчивого продукта реакции при “мягком” ЭО формальдегида. Данное допущение подтверждено результатами потенциодинамических измерений, выполненных на Au и Ag,Au – сплавах с  $X_{\text{Au}} \geq 40$  ат.% в растворе 0,1М NaOH + 0,1М HCOONa: анодные зависимости  $i - E(t)$  для всех электродов совпали с кривой, полученной в фоновом растворе в отсутствии HCOONa. Это указывает на электрохимическую стабильность формиат-иона в водной щелочной среде, по крайней мере, вплоть до  $E \leq 1,4$  В. Тем не менее введение  $\text{HCOO}^-$  ( $10^{-4} + 0,5 \cdot 10^{-1}$  М) в щелочной раствор, содержащий формальдегид, не меняя общего вида  $i, E(t)$  – зависимостей, приводит к слабому снижению токов ЭО в широкой области потенциалов, препятствующей достижению первого максимума тока на вольтамперограмме. И хотя в растворе, содержащем

Таблица 1

Порядок реакции ЭО НСНО на Au – электроде по формиат – ионам

$C_{\text{НСНО}}, \text{M}$	$d \lg i / d \lg C_{\text{НСНО}}^-$				
	-0,4 В	-0,3 В	-0,2 В	-0,0 В	-0,2 В
0,1	-0,03	-0,3	-0,01	0,00	-0,01
0,01	-0,12	-0,15	-0,07	-0,4	-0,17

0,1 М НСНО, кажущийся кинетический порядок процесса ЭО по  $\text{НСНО}^-$  близок к нулю, уменьшение концентрации формальдегида делает эффект торможения более заметным (табл. 1).

Можно предположить, что ингибирующее действие  $\text{НСНО}^-$  на окисление формальдегида обусловлено частичной блокировкой поверхности Au-электрода из-за конечной скорости десорбции формиат-иона.

В области потенциалов, отвечающий максимальным скоростям процесса, выход по току процесса ЭО НСНО близок к 100%, пока концентрация золота в Ag,Au-сплавах не ниже 60 ат.% (табл. 2).

Таблица 2

Выход по току реакции электроокисления НСНО (0,1 М) в 0,1 М NaOH

E, В	$X_{\text{Au}}, \text{ ат. \%}$						
	0	30	40	50	60	80	100
0,3	19,3	23,4	73,3	80,4	96,3	96,5	95,2
0,4	23,2	34,5	90,6	92,5	96,5	96,9	96,9

Некоторое отличие ВТ от 100%, скорее всего, связано как с появлением тока перезарядки емкости двойного слоя при циклическом переключении потенциала, так и с доокислением атомарного водорода, образующегося в период катодной активации электрода. Основной причиной существенного снижения ВТ при переходе к сплавам на основе серебра и чистому серебру является его растворение, сопровождаемое образованием оксидов и гидроксокомплексов. Показательно, что для Au, а также сплавов Ag80Au и Ag60Au значения ВТ совпадают между собой и не зависят от E, тогда как на Ag,Au-сплавах с  $X_{\text{Au}} \leq 50$  ат.% выход по току реакции ЭО уже меняется с потенциалом. Исходя из этого, дальнейшие кинетические исследования в основном проводили на Au и Ag,Au-сплавах с повышенным содержанием золота.

**Циклическая вольтамперометрия.** Типичная анодно/катодная циклограмма процесса с двумя размытыми пиками анодного тока (A1 и A2) приведена на рис.2. Ее характерные, неоднократно отмечаемые особенности – наличие ярко выраженного узкого пика анодного тока на обратной ветви  $i, E(t)$  – кривой при полном отсутствии катодных пиков восстановления фазовых оксидов, адсорбированного кислорода и продуктов деструкции формальдегида. Отметим, что на аналогичных кривых, полученных в фоновом растворе, катодные токи четко фиксируются (рис. 2а).

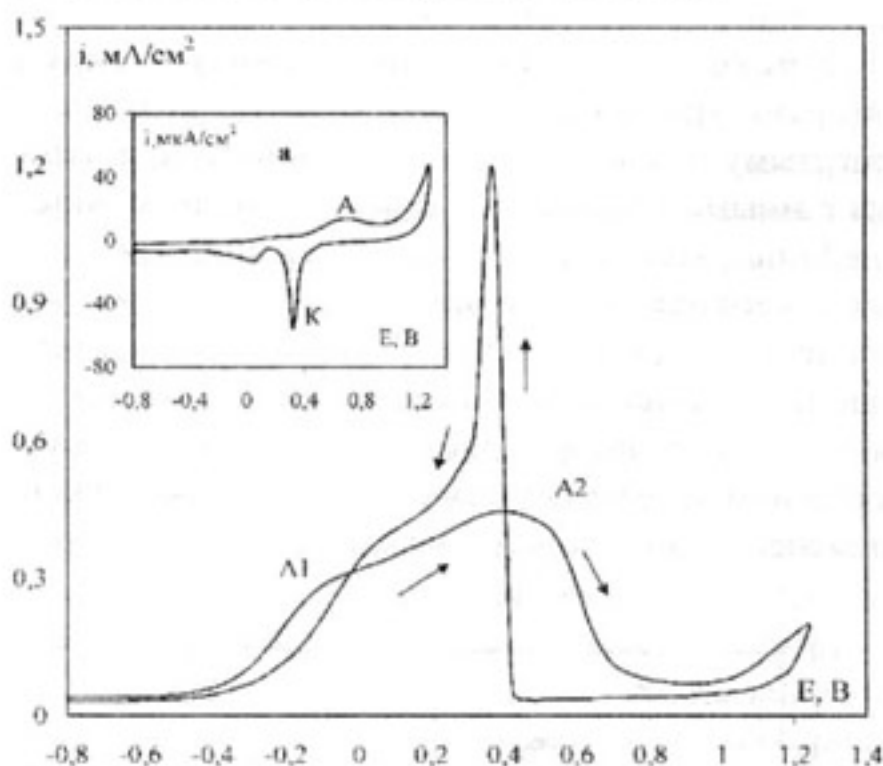


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы Au в 0,01 М НСНО + 0,1 М NaOH и 0,1 М NaOH (а) при  $dE/dt = 10 \text{ мВ/с}$ .

Пик анодного тока на кривой обратного хода примерно соответствует потенциалу  $E_{A2}$  максимума на вольтамперограмме прямого хода ЭО формальдегида, совпадает с потенциалом начала образования фазовых оксидов (или гидроксидов) золота в фоновом электролите и, согласно [33], отвечает потенциалу скачкообразного увеличения контактного электросопротивления границы раздела Au|OH. Последнее, казалось бы, подтверждает гипотезу об определяющей роли фазового оксидо- или гидроксидобразования в практически полном подавлении ЭО НСНО при  $E \geq 0,5$  В. Однако тот факт, что скачок анодного тока при обратном снятии  $i, E(t)$  – кривой появляется в очень узкой области потенциалов, заставляет предположить: эффект ингибирования процесса ЭО НСНО скорее связан не с фазовым, а с каким-то адсорбционным продуктом анодной реакции, скорее всего радикалом  $\dot{\text{O}}\text{H}$  или субоксидом AuOH, являющимся относи-

тельно устойчивым интермедиатом процессов образования/восстановления фазовых оксидов золота. Не исключено, что удаление AuOH (или  $\dot{O}H$ ) с поверхности электрода происходит в ходе прямого химического взаимодействия с адсорбированным формальдегидом, например по реакции [26-28]:

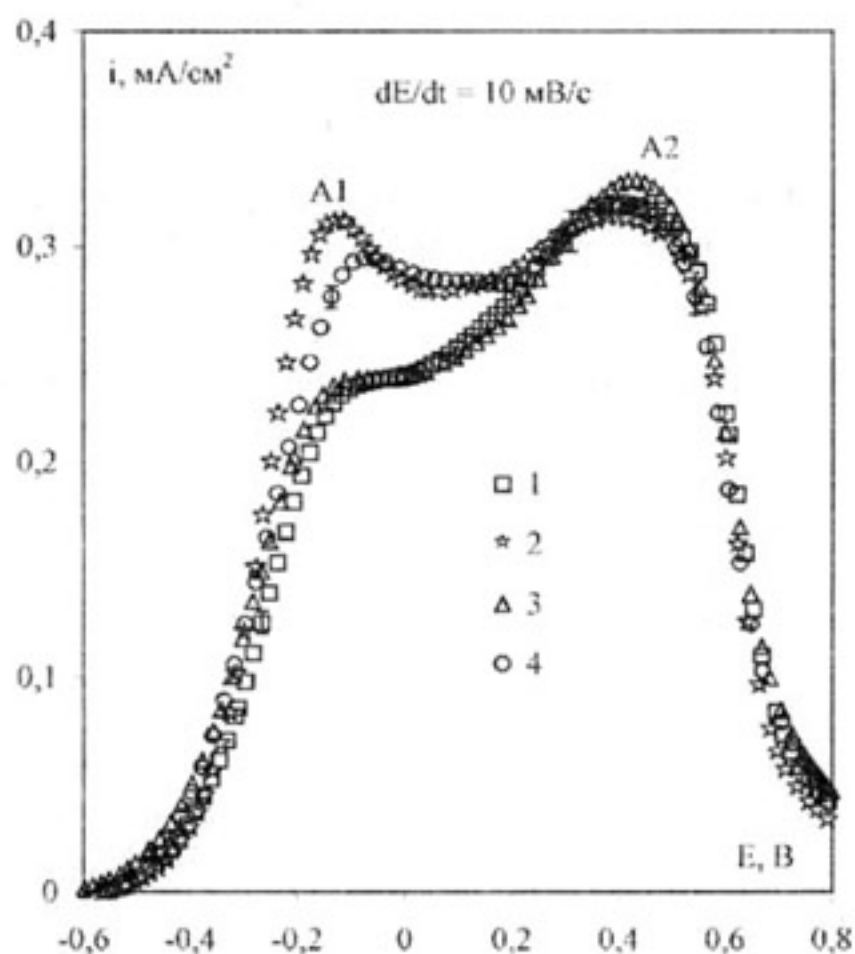


либо

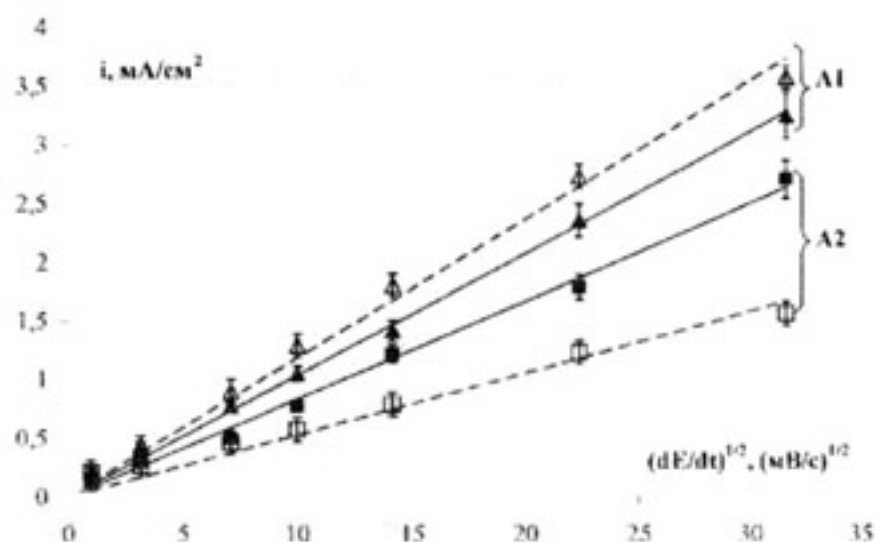


что объясняет отсутствие катодного тока на вольтамперограмме обратного хода.

**Многоциклическая вольтамперометрия.** Вторую, третью и т.д. циклическую вольтамперограмму можно получить, как минимум, четырьмя разными способами – обновляя (или не обновляя) поверхность электрода между циклами, а также производя (или не производя) смену раствора в ячейке. Помимо обоснования методики проведения многоциклических измерений в целом, такие исследования позволяют выявить, на качественном уровне, кинетическую роль возможных изменений в состоянии электродной поверхности



**Рис. 3.** Зависимости  $i - E(t)$ : (1) - исходная; (2) - повторная, полученная без перезачистки электрода и смены раствора; (3) - повторная в том же растворе, но на свежезачищенном электроде; (4) - повторная, со сменой раствора, но без перезачистки поверхности.



**Рис. 4.** Зависимость Рендлса - Шевчика для первого (A1) и второго (A2) пиков вольтамперограмм Au-электрода в растворе 0,01M HCHO + 0,1M NaOH с промежуточной перезачисткой между кривыми и без перезачистки (пунктир)

и накопления в растворе продуктов реакции, возникающих в предшествующем цикле поляризации. Результаты соответствующих измерений, выполненных разными способами на статичном Au-электроде, отражены на рис. 3. Видно, что вне зависимости от того, обновлялась ли механически поверхность электрода между циклами (кр. 1 и 3) или нет (кр. 2 и 4), смена раствора не влияет на вид соответствующих вольтамперограмм. Это означает, что в объеме раствора за время опыта не накапливаются интермедиаты и продукты реакции, способные оказать сколь – либо ощутимое воздействие на кинетику ЭО HCHO; по крайней мере, в отношении HCOO<sup>-</sup> это уже было показано выше. Гораздо более заметна роль обновления поверхности электрода. Если не проводить его промежуточной зачистки, то анодные токи ЭО формальдегида при потенциале пика A1 существенно возрастают, а при потенциале пика A2, напротив, несколько снижаются (рис. 4). Влияние “предыстории” состояния поверхности на скорость процесса ЭО формальдегида показывает, что многоциклические исследования, вообще говоря, следует проводить с промежуточной перезачисткой электрода. Однако, если изучаемая область потенциалов ограничена условием  $E \leq E_{A1}$ , то такую зачистку можно и не производить, поскольку здесь роль механического обновления поверхности электрода не выявляется: все кривые на рис. 3 совпадают в пределах ошибки опытов.

\* Чтобы нагляднее представить роль каждого из изучаемых факторов, кривые обратного хода не изображены, как и участки  $i, E(t)$  – кривых при  $E \leq -0,6$  и  $\geq 0,9$  В

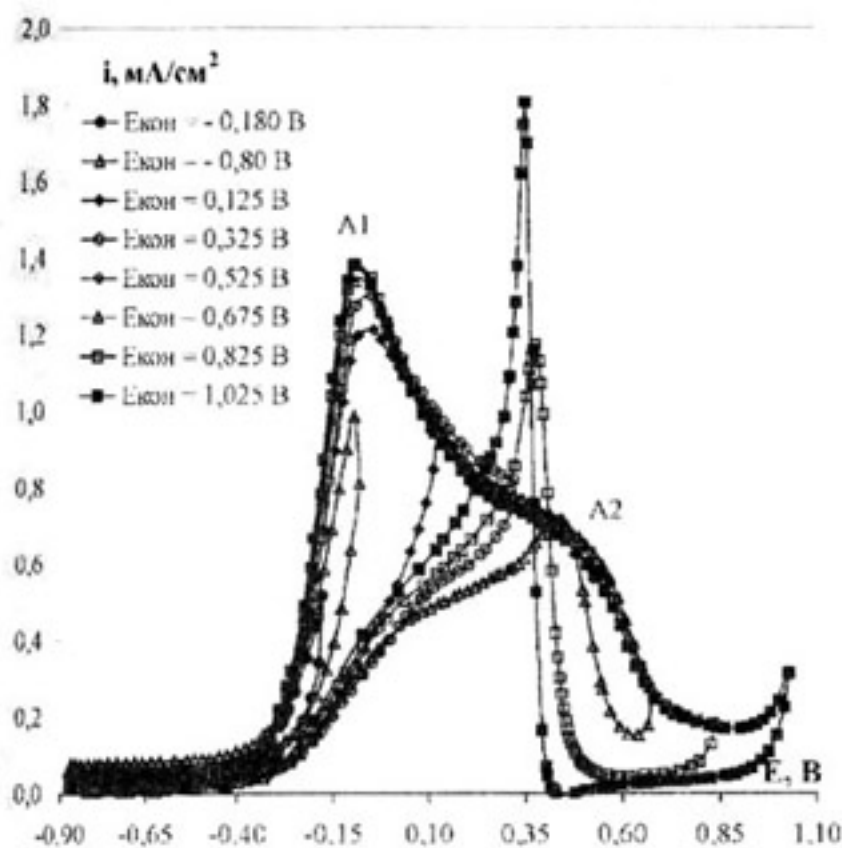


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы процесса ЭО формальдегида, полученные на Au-электроде в растворе 0,01M HCHO + 0,1M NaOH до разных конечных потенциалов  $E_{кон}$  при  $dE/dt = 100$  мВ/с.

Увеличение  $i_{A1}$  во втором цикле анодно/катодной поляризации без промежуточной перезачистки электрода едва ли связано с накоплением на его поверхности каких-либо каталитически активных интермедиатов реакции ЭО. Действительно, это привело бы скорее к снижению (как в случае с электрохимически инертным формиат-ионом), а не росту токов при  $E \leq E_{A1}$  из-за сокращения доли свободной поверхности. Кроме того, конечный потенциал ( $E_{кон}$ ) при сканировании в анодную область достаточно велик для того, чтобы образующиеся активные интермедиаты были доокислены образующимся атомарным кислородом. Иное дело, если в качестве таких интермедиатов выступают какие-то каталитические яды, адсорбированные поверхностью Au еще до снятия первой циклической вольтамперограммы. В этом случае, действительно, можно было бы ожидать роста  $i_{A1}$  при повторном снятии  $i, E(t)$ -зависимости. Однако опыты с предварительной анодной, а затем катодной активацией поверхности Au-электрода, выполненные как в фоновом растворе, так и в присутствии HCHO при  $E_{акт}^a = 1,3$  В свидетельствуют, что сколь-либо значимых изменений в форме циклических вольтамперограмм и величине  $i_{A1}$  в ходе ЭО формальдегида не наблюдается.

В контексте обсуждаемой проблемы весьма показательны результаты, полученные методом многоциклической вольтамперометрии в двух разных

вариантах: с последовательным, от цикла к циклу, увеличением  $E_{кон}$  (рис. 5), и с последовательным ростом продолжительности выдержки электрода  $\tau_{кон}$  при потенциале  $E_{кон} = const$ . Необходимо сразу заметить, что рост как  $E_{кон}$ , так и  $\tau_{кон}$  не меняет положения пика A1 на втором и последующих циклах.

Острый пик анодного тока на обратной ветви вольтамперограммы возникает, лишь если  $E_{кон} \geq 0,675$  В, что примерно на 0,2 В положительнее потенциала  $E_{A2}$ . Дальнейшее увеличение потенциала  $E_{кон}$  и, что особенно характерно, рост  $\tau_{кон}$ , способствующие накоплению атомарного кислорода на поверхности золота, приводят к заметному росту анодного пика на  $i, E(t)$ -кривой обратного хода. Можно полагать, что процесс ЭО HCHO на Au-электроде (по крайней мере в области потенциала пика  $E_{A2}$ ) действительно осуществляется в ходе реакции типа (3а) или (3б) с непосредственным участием какой-то формы атомарного кислорода. Тем не менее, на скорость ЭО HCHO при  $E_{A1}$  при повторном снятии вольтамперограммы атомарный кислород уже не влияет, что следует из независимости  $i_{A1}$  от  $\tau_{кон}$ . Таким образом, следует признать, что причины роста  $i_{A1}$  в ходе последовательного циклирования потенциала Au-электрода остаются невыясненными.

Возвращаясь к рис. 4, заметим, что пиковые токи процесса ЭО увеличиваются по мере роста  $dE/dt$ , причем вне связи с режимом получения вольтамперограммы. Линейность зависимостей  $i_{A1}$  и  $i_{A2}$

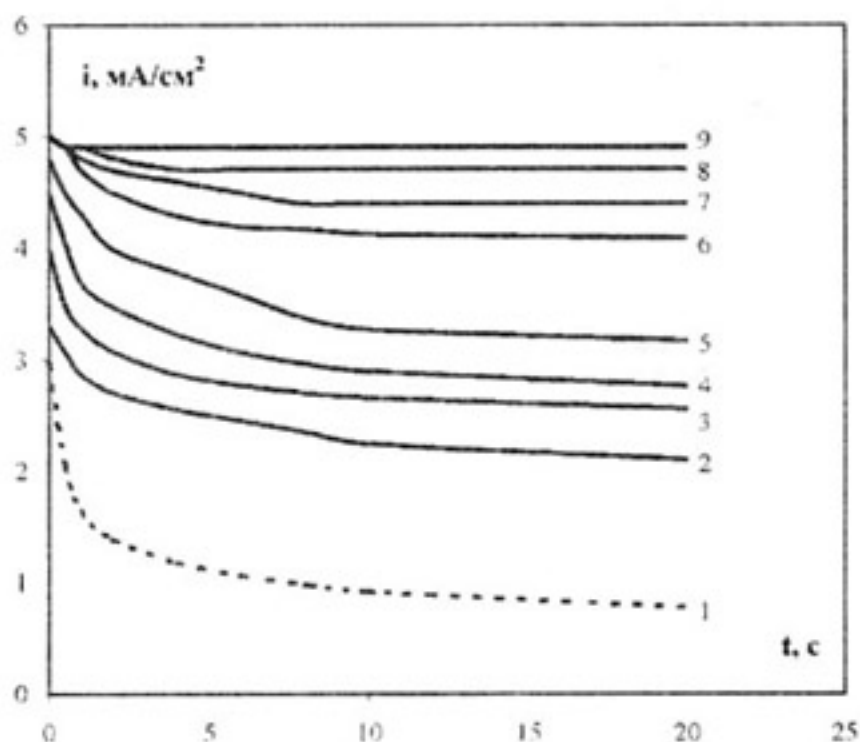


Рис. 6. Кривые спада тока, полученные в 0,1M HCHO + 0,01M NaOH при  $E = -0,1$  В на статичном Au (1), а также Au-ВДЭ при  $n = 11,5$  (2), 16 (3), 21 (4), 25 (5), 30 (6), 34 (7), 39 (8) и 43 об/с (9).

Таблица 3

Параметры  $p$  и  $q$  при разных потенциалах

E, В	$p = d \lg i(t') / d \lg C_{\text{НСНО}}  _{t=0,5 \text{ с}}$			$q = d \lg i(t') / d \lg C_{\text{ОН}^-}  _{t=60 \text{ с}}$		
	Ag60Au	Ag80Au	Au	Ag60Au	Ag80Au	Au
-0,25	0,65	0,78	0,62	0,98	1,04	1,17
-0,05	0,75	0,91	0,41	1,06	1,08	1,16
0,15	0,80	0,93	0,54	1,03	0,99	1,04
0,35	0,79	0,93	0,51	1,00	0,97	0,96
0,55	0,81	0,42	0,80	1,00	0,96	0,98

от  $(dE/dt)^{1/2}$ , а также их экстраполяция в начало координат указывает, в соответствии с критерием Рендлса-Шевчика, на существование значительных диффузионных затруднений процесса ЭО в достаточно широкой области потенциалов, включающей  $E_{A1}$  и  $E_{A2}$ . Стадии процесса ЭО, предшествующие массопереносу, являются достаточно быстрыми, т.к. диффузионные ограничения в полной мере сохраняются даже при  $dE/dt = 1$  В/с.

**Хроноамперометрия на стационарных электродах.** Начальный этап потенциостатического окисления формальдегида существенно нестационарен не только на Au, но и на Ag, Au-сплавах (рис. 6), причем вид  $i, t$ -кривых спада тока остается неизменным в широких пределах изменений  $E$ ,  $C_{\text{НСНО}}$  и  $C_{\text{ОН}^-}$ . Зависимости  $\lg i(t') - E$ , полученные изохронным (при  $t' = \text{const}$ ) сечением семейства хроноамперограмм для разных потенциалов, характеризуются выходом на предельный анодный ток (рис. 7). С переходом от Au к сплавам Ag80Au и Ag60Au

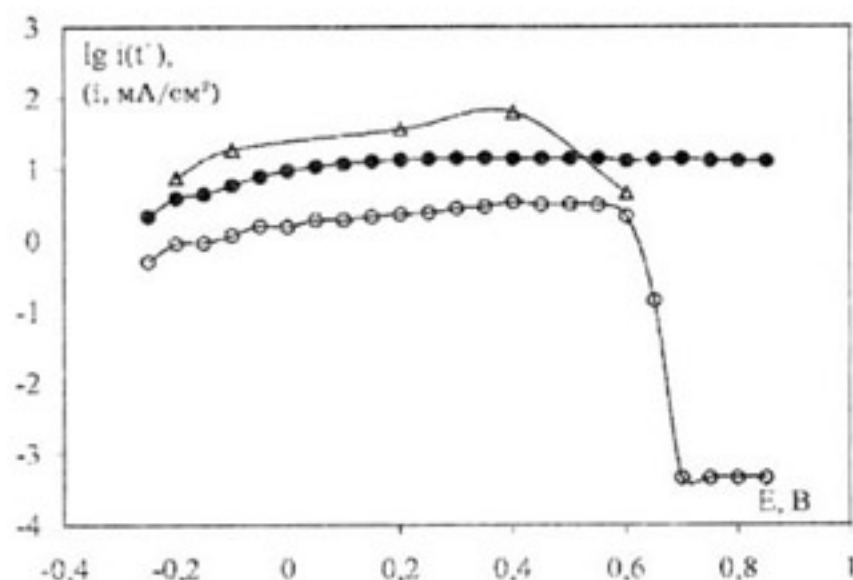


Рис. 7. Влияние потенциала на токи ЭО НСНО, полученные на стационарном Au-электроде сечением  $i, t$ -кривых при  $t' = 0,5$  (●) и 60 с (○), а также рассчитанные методом Фрумкина - Тедорадзе кинетические токи (Δ), найденные по данным Au-ВДЭ.

значения нестационарного ( $t' = 0,5$  с) и квазистационарного предельного тока ЭО, отвечающего  $t' = 60$  с, почти не меняются, что косвенно указывает на его диффузионную природу. В то же время величина этого предельного тока зависит от концентрации НСНО и  $\text{ОН}^-$ , при этом  $i(t') \sim C_{\text{НСНО}}^p \times C_{\text{ОН}^-}^q$  в интервале изменения концентраций от 0,001 до 1,0 М. Параметр  $p$  (табл. 3) в целом весьма слабо и несистематически увеличивается с ростом потенциала и концентрации серебра в сплавах; параметр  $q$  более устойчив к изменению  $E$  и  $X_{\text{Ag}}$ .

**Хроноамперометрия на Au-ВДЭ.** Чувствительность скорости ЭО НСНО к изменению гидродинамического режима в щелочной среде сильно зависит от интервала потенциалов, в котором идет процесс и, в меньшей степени, от соотношения концентраций НСНО и  $\text{ОН}^-$ . Так, в области потенциалов от  $E_{A1}$  до  $E_{A2}$  процесс ЭО является диффузионно лимитируемым уже при  $t \geq 0,5$  с. Увеличение числа оборотов Au-ВДЭ приводит к постепенному снятию диффузионных ограничений. Однако полностью они исчезают только при  $n \geq 43$  об/с в растворах, где  $C_{\text{НСНО}} \geq C_{\text{ОН}^-}$  (рис. 6, кр. 9); при  $C_{\text{ОН}^-} \geq C_{\text{НСНО}}$  влияние числа оборотов диска на вид  $i, t$ -кривых сохраняется вплоть до самых высоких значений  $n$ .

По мере смещения потенциала в область значений, более отрицательных в сравнении с  $E_{A1}$ , диффузионные затруднения процесса ЭО проявляются все слабее, а при  $E < -0,30 + -0,35$  В практически полностью исчезают. То же характерно и для области достаточно положительных ( $E > E_{A2}$ ) потенциалов, где токи анодной деструкции НСНО существенно снижены.

Наиболее ярко найденные закономерности проявляются в форме зависимостей  $i(t')$  от  $n^{1/2}$ , построенных для широких интервалов потенциалов по токам, относящимся к разным моментам времени  $t'$  (рис. 8). Видно, что в области потенциалов интенсивного анодного окисления формальдегида соответствующие графики, полученные при не слишком высоких  $n$ , линейны (рис. 8б) и экстраполируются в начало координат при  $n \rightarrow 0$  в соответствии с критерием Левича диффузионной кинетики [36]. Отсюда следует, что предельный анодный ток процесса ЭО, выявленный на  $\lg i(t'), E$ -зависимостях для Au и Ag, Au-сплавов, имеет диффузионную природу, начиная с  $t \geq 0,5$  с. Транспортные ограничения скорее связаны с подводом  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$  и (или)  $\text{ОН}^-$  к электроду, но никак не с отводом  $\text{НСОО}^-$ . Объемная диффузия, протекающая в нестационарном режиме

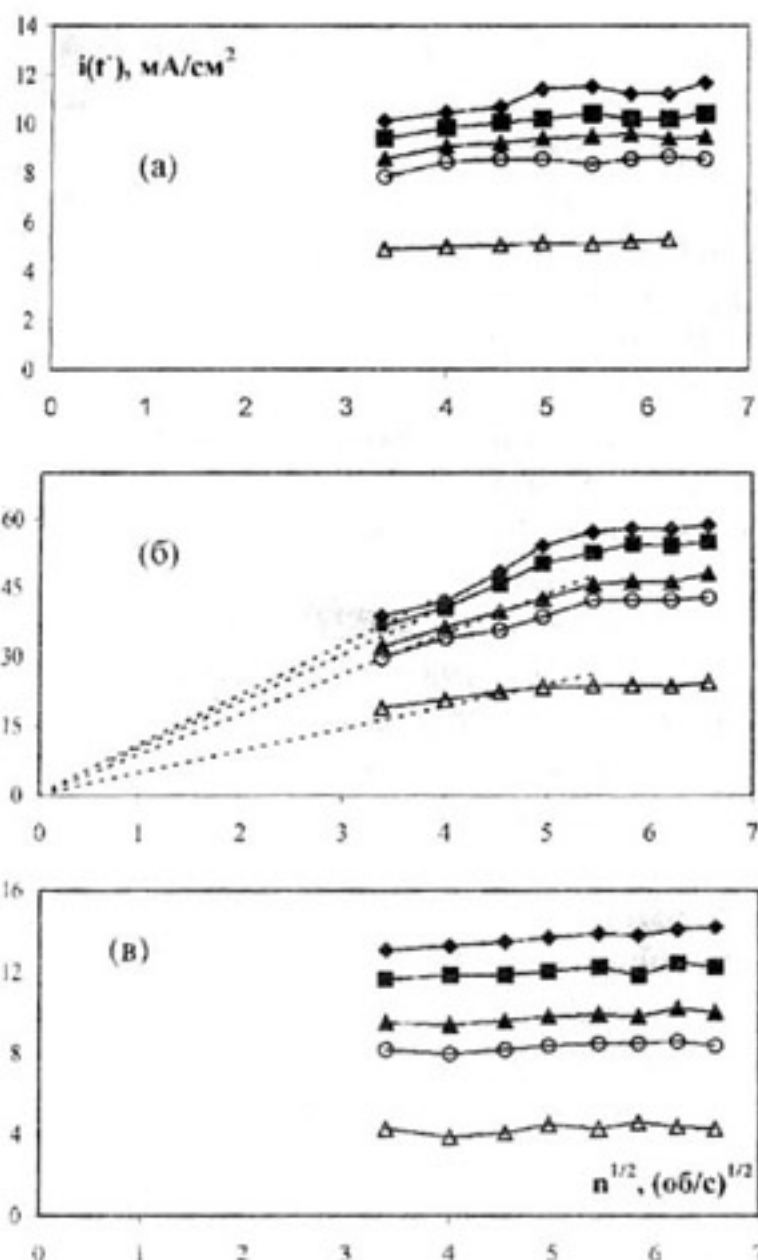


Рис. 8. Зависимости  $i(t')$  -  $n^{1/2}$ , снятые на ВДЭ-Аu в 0,1М НСНО + 0,1М NaOH при  $E = -0,2$  (а), 0,2 (б), 0,6 В (в). Токи получены сечением  $i, t$  - кривых при  $t' = 0,5$  ( $\blacklozenge$ ); 2 ( $\blacksquare$ ); 6 ( $\blacktriangle$ ); 10 ( $\circ$ ) и 60 с ( $\triangle$ ).

является основной причиной спада токов во времени в данном интервале значений  $E$ .

Характерно, что даже после снятия диффузионных ограничений (при высоких  $n$ ) процесс ЭО, в данном случае лимитируемый уже какой-то не диффузионной стадией процесса, остается нестационарным. Последнее хорошо видно из рассмотрения рис. 8а и 8в: токи ЭО, практически не завися от числа оборотов диска, достаточно резко снижаются во времени. В данном случае нестационарность процесса ЭО обусловлена, скорее всего, изменением во времени степени заполнения поверхности электрода реагентами, продуктами и/или интермедатами.

В тех случаях, когда рост  $n$  не позволяет полностью устранить диффузионные ограничения, для установления кинетических токов использовали метод Фрумкина-Тедорадзе. По квазистационарным, на момент  $t' = 60$  с, токам ЭО, полученным при разных  $n$  и  $E = \text{const}$ , построены зависимости  $i(t')^{-1}$  от  $n^{-1/2}$ , оказавшиеся линейными (рис.9). В соответствии

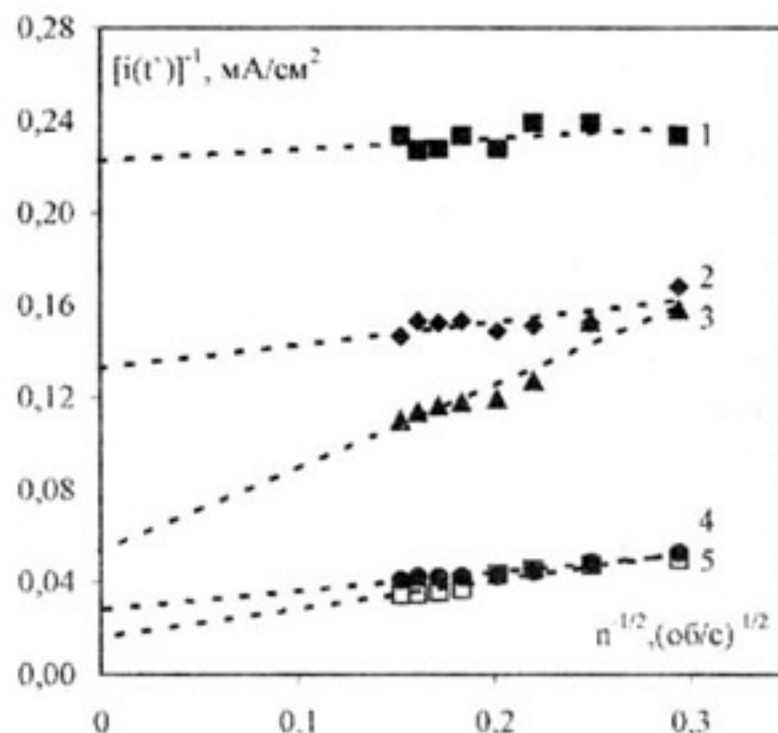


Рис. 9. Зависимости токов ЭО формальдегида (0,1 М) в 0,1М NaOH от числа оборотов Au-ВДЭ, представленные в координатах Фрумкина-Тедорадзе, при  $E = 0,6$  (1),  $-0,2$  (2),  $-0,1$  (3), 0,2 (4) и 0,4 В (5) и  $t' = 60$  с.

с теорией метода [36, 37] это означает, что недиффузионная стадия, "замаскированная" предшествующим диффузионным переносом, является реакцией 1 порядка, что вполне согласуется с кинетическими схемами реакции, имеющимися в литературе. Кинетические токи, найденные экстраполяцией на  $n^{-1/2} \rightarrow 0$ , представлены на рис. 7. Оказалось, что их зависимость от  $E$  в интервале потенциалов от  $-0,2$  до 0,5 В настолько слабая, что позволяет говорить о достижении предельного, но уже не диффузионного тока электроокисления формальдегида на Au и Ag, Au-сплавах в щелочной среде, связанного по видимому, с затруднениями в течение какой-то химической стадии реакции. Соответственно обе электрохимические стадии перехода заряда в условиях проведения данного опыта являются квазистационарными. Однако следует иметь в виду, что природа недиффузионных ограничений процесса деструкции формальдегида при потенциалах как ниже  $E_{A1}$ , так и выше  $E_{A2}$  вполне может быть иной и, скорее всего, различной, что требует дальнейшего изучения.

## ВЫВОДЫ

1. Электрокаталитическая активность гомогенных сплавов серебра с золотом, содержащих не менее 60 ат.% Au, в реакции анодного окисления НСНО в щелочной среде близка к активности чистого Au. В области потенциалов, отвечающей максимуму скорости реакции, ее выход по току составляет 95–97%. По мере роста содержания Ag

в сплавах выход по току значительно снижается из-за образования оксидов серебра.

2. Вплоть до  $E \leq 1,4$  В процесс ЭО формальдегида, присутствующего в щелочном растворе в форме аниона метиленгликоля, является "мягким" и завершается образованием формиат-иона в качестве устойчивого продукта реакции. Накопление  $\text{HCOO}^-$  на электроде приводит к некоторому снижению токов анодной деструкции формальдегида, тем более ощущаемому, чем ниже концентрация  $\text{HCHO}$ .

3. В области потенциалов от  $-0,2$  до  $0,5$  В, примерно отвечающей наличию двух основных максимумов на квазистационарной вольтамперограмме, кинетика процесса ЭО  $\text{HCHO}$  на статичных электродах является объемно-диффузионной уже при  $t \geq 0,5$  с. Затрудненным скорее является в подвод к электроду  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$  и (или)  $\text{OH}^-$ , но не отвод  $\text{HCOO}^-$ . Величина нестационарного предельного тока диффузии практически не меняется при переходе от Au к сплавам  $\text{Ag}_{80}\text{Au}$  и  $\text{Ag}_{60}\text{Au}$ .

4. После снятия диффузионных ограничений с помощью ВДЭ скорость процесса ЭО в интервале  $-0,2 \div 0,5$  В по-прежнему почти не зависит от потенциала, однако снижается во времени, предположительно из-за адсорбционного накопления реагентов или продуктов реакции. Нестационарность тока характерна и для ЭО  $\text{HCHO}$  при  $E < -0,2$  В и  $E > 0,5$  В с той лишь разницей, что вследствие гораздо более низкой скорости реакции затруднения с массопереносом в объеме раствора не возникают в течение всего периода измерений.

Исследование выполнено при поддержке гранта CRDF и Минобрнауки России № Y2-C-10-10 (Программа «Фундаментальные исследования и высшее образование»).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parsons R., Vardernut T. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 257. № 1-2. P. 9 – 45.

2. Nishimura K., Machida K., Enyo M. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 251. № 1. P. 117 – 125.

3. Avramov-Ivic M., Adzic R.R. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 240. № 1-2. P. 161-169.

4. Baltruschat H., Anastasijevic N.A., Beltowska-Brzezinska M., Hambitzer G., Heitbaum J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 996 – 1000.

5. Appley A.J. // Electrocatalysis. Compr. Treatise Electrochem. V. 7.; N. –Y., London. 1983. P. 173 – 239.

6. Скудин А.М. // Электрохимия. Итоги науки и техники. Т. 15. М.: ВИНТИ. 1979. С. 227 – 264.

7. Петрий О.А., Подловченко Б.И. // Каталитические фундаментальные и прикладные исследования М. 1987. С. 39 – 64.

8. Lipkowski J., Ross P.N. Electrocatalysis. N. –Y., Chester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley – VCH. 1988.

9. Уокер Дж.Ф. Формальдегид. М.: Госхимиздат. 1957.

10. Beltowska-Brzezinska M. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 9. P. 1193 – 1198.

11. Enyo M. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 186. № 2. P. 155 – 166.

12. Nishimura K., Machida K., Enyo M. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 251. № 1. P. 103 – 116.

13. Bindra P., Roldan J. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. № 11. P. 2581 – 2589.

14. Avramov-Ivic M. L., Anastasijevic N.A., Adzic R.R. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. № 4. P. 725-729.

15. Stadler R., Jusys Z., Baltruschat H. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 4485 – 4500.

16. Adzic R. R. Avramov-Ivic M. L., Tripkovic A. V. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. № 10. P. 1353-1357.

17. Avramov-Ivic M. L., Adzic R.R. // Bulletin de la Societe Chimique. Beograd. 1983. 48 (6). P. 357-364.

18. Kortenaar M.V., Tessont C., Kolar Z. J., Weijde H. // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 6. P. 2146-2155.

19. Meerukker Van Den J. E. A. M. // J. Appl. Electrochem. 1981. V. 22. № 3. P. 387 – 393.

20. Beltowska-Brzezinska M. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 183. P. 167-181.

21. Buck R. P., Griffith L.R. // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 1005.

22. Adzic R.R., Avramov-Ivic M. L. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 184. P. 177-180.

23. Burke L. D., O'Leary W.A. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 8. P. 1965-1970.

24. Burke L. D., O'Leary W.A. // J. Appl. Electrochem. 1989. V. 19. P. 758-767.

25. Рустич Н.М., Лачиневак Ч.М., Иокич А.М., Цуплакидес Д., Якишич М.М. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 7. С. 777 – 789

26. Burke L. D., O'Dwyer J. O. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. № 11/12. P. 1829-1835.

27. Sibille S., Moiroux J., Marot J-C. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 88. P. 105-121.

28. Ristic N.M., Kotorcevic M., Lacnjevac S.M., Jokis A.M., Jaksic M.M. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 2973-2989.

29. Burke L. D., Bruton G.M., Collins J.A. // Electrochim. Acta. 1998. V. 44. P. 1467-1479.



30. Введенский А.В., Михненко Л.А., Морозова Н.Б., Высоцкий В.В. // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. биология. Фармация. 2003. № 6. С. 7-11.

31. Введенский А.В., Высоцкий В.В., Морозова Н.Б., Михненко Л.А. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. № 7. С. 88-91.

32. Щерблыкина Г.Е., Бобринская Е.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 1998. Т. 34. №1. С. 11-14.

33. Маричев В.А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 4. С. 474 – 481.

34. Schmidt G.M. // Angew. Chem. 1971. V. 83. P. 49 – 52.

35. Рогожников Н.А. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 11. С. 1291 – 1297.

36. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972.

37. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.

УДК 547.665: 543.878

## ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ 1,3-ДИМЕТИЛИНДАНА, 1,4-ДЕМИТИЛТЕТРАЛИНА И ДРУГИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКЦИИ АВТООКИСЛЕНИЯ

Т.А. Федорова\*, В.Ф. Селеменев, Г.В. Славинская

Воронежский государственный университет

\* ВВАИИ

Поступила в редакцию: 2.03.05

Предложен простой и эффективный метод определения отношений констант скоростей реакции углеводородов с пероксирадикалами заданного строения.

Установлено, что на кизельгуре, дезактивированном 10-ю процентами сорбита, происходит разделение цис- и транс- изомеров 1,4-диметилтетралина, которое не наблюдается ни на каких других известных полярных и неполярных неподвижных жидких фазах. На основе данных хроматографических анализов определены термодинамические устойчивости пространственных изомеров 1,3-диметилтилиндана и 1,4-диметилтетралина и их относительные реакционноспособности при взаимодействии с пероксирадикалами.

### ВВЕДЕНИЕ

Установление связи между строением и реакционной способностью химических соединений давно провозглашено одной из важнейших задач теоретической химии, и накопление точных количественных данных об отношениях констант скоростей конкурирующих реакций, термодинамической устойчивости соединений и деталями их строения дают дополнительный материал для теоретических исследований в указанном общем направлении. Вследствие уникальности строения индано-вых и тетралиновых углеводородов они представляют особый интерес для выяснения тонких особенностей строения, влияющих на реакционную способность соединений (наличие пяти- и шестичленных циклов и их напряженности, квазиаксиальных и квазиэкваториальных связей, близкого расположения реакционноспособных  $\alpha$ -водородных атомов, возможность их экранирования и т.д.).

Для проведения указанных исследований и решения других сопутствующих вопросов необходимо владеть точными методами анализа пространственных изомеров.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полученные нами цис- и транс- изомеры 1,3-диметилиндана [1] имеют температуру кипения

202,5 и 198°C и легко разделяются методом ГЖХ как на неполярные, так и на полярные жидкие фазы. При этом вначале выходит транс - изомер, имеющий более низкую температуру кипения и меньший дипольный момент. При гидрировании 1,3-диметилиндана-1 водородом на палладиевом катализаторе (Pd /CaCO<sub>3</sub>) [1] получается 98 % цис- и 2 % транс-изомера. Последний при отгонке на ректификационной колонке эффективностью 70 т.л. практически полностью удаляется. При этом в кубе остается около 50% цис- изомера с содержанием основного вещества 99,95-99,90 %.

Чистый транс- изомер получить значительно труднее. При восстановлении 1,3-диметилиндана-1 металлическим натрием в этаноле образуется 65% цис- и 35% транс- изомера. Равновесная смесь, полученная изомеризацией 1,3-диметилинданов при 120°C в присутствии AlBr<sub>3</sub>, содержит 56% цис- и 44%- транс-изомера, при 20°C – 62% цис- и 38% транс- изомера.

По зависимости константы равновесия от температуры найдено, что  $\Delta H = -1,85$  кДж/моль.

Ввиду того, что при восстановлении 1,3-диметилиндана-1 натрием в этаноле реакция не доходит до конца, транс- изомер выгоднее получать ректификацией равновесной смеси изомеров. Путем трехкратной ректификации на колонке в 70 т.л. удается получить транс- изомер, со-

держаний лишь 0,1% цис- изомера.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При автоокислении указанных индивидуальных изомеров хроматографически установлена важная закономерность: не вступивший в реакцию (возвратный) цис- изомер не обогащается транс- изомером, а последний – цис- изомером. Иначе говоря, в процессе автоокисления не происходит обмена свободной валентности между углеводородами и углеводородными радикалами. Такой обмен, в принципе, возможен, но реакция взаимодействия свободного углеводородного радикала с молекулярным кислородом, очевидно, происходит так быстро, что свободные углеводородные радикалы из реакционной смеси почти мгновенно исчезают, или в объеме они вообще не появляются, если реакция  $RH + R'OO^* \rightarrow R^* + R'OOH$  происходит в активированном комплексе с участием молекулярного кислорода, который тут же подхватывает свободную валентность, не давая ей выйти из «клетки».

Для выяснения деталей этой закономерности потребуются специальные опыты, а нам остается довольствоваться тем, что с помощью хроматографических методов мы ее установили. В решении же нашей узкой проблемы указанных фактов достаточно для того, чтобы посредством окисления смесей углеводородов определить их относительную реакционную способность при помощи ГЖХ.

Для необратимых параллельных конкурирующих реакций отношение констант скоростей  $k_A/k_B$  может быть рассчитано по логарифмической формуле:

$$k_A/k_B = \lg \frac{a}{a_0} / \lg \frac{b}{b_0},$$

где  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $a$  и  $b$  – исходные и текущие количества компонентов А и В в реакционной смеси.

Путем несложных логических рассуждений данное хроматографическое определение может быть упрощено путем введения в окисляемую смесь вещества, которое не реагирует с пероксидными радикалами, например, трет. бутилбензола, хлор- и дихлорбензола, дифенила и т.п. В этом случае:

$$k_A/k_B = \lg \frac{P_A S_0}{P_{A0} S} / \lg \frac{P_B S_0}{P_{B0} S},$$

где  $P_{A0}$ ,  $P_{B0}$ ,  $S_0$ ,  $P_A$ ,  $P_B$  и  $S$  – площади хроматографических пиков компонентов А, В и неокисляемого компонента («внутреннего стандарта») в исходной и окисленной пробах соответственно.

Если возникает проблема нахождения относительных реакционных способностей углеводородов с перок-

сидными радикалами определенного строения, например, кумильными,  $\alpha$ -метилинданильными и др., то можно проводить автоокисление в 50-100-кратном избытке соответствующего углеводорода (кумола, 1,1,3-триметилдана и т.п.) Тогда атакующими и ведущими цепь радикалами будут преимущественно радикалы, возникшие из взятых в избытке углеводородов. Высокая же чувствительность и точность ГЖХ позволит определить изменение количества исследуемых соединений и «внутреннего стандарта» и вычислить по приведенной выше формуле отношения констант скоростей, причем, если необходимо, сразу для нескольких соединений. Этот метод обладает большой точностью и имеет неоспоримые преимущества перед методом, основанном на применении так называемого кинетического уравнения сополимеризации (соокисления), требующего к тому же сложной математической обработки с использованием ЭВМ.

Нами установлено, что при 20-70°C и глубинах окисления 12, 49, 72 и 83% цис-1,3-диметилдана реагирует с пероксидными радикалами в 1,78, 1,88, 1,72 и 1,94 раза быстрее, чем транс- изомер (в среднем в  $1,83 \pm 0,11$  раза).

1,4-диметилтетралин, получаемый алкилированием бензола диаллилом в присутствии комплекса  $AlCl_3$  с нитрометаном [2], представляет собой, согласно спектрам ПМР высокого разрешения, смесь соизмеримых количеств цис- и транс- изомеров. Последние имеют очень близкие температуры кипения и дипольные моменты и не могут быть разделены ректификацией и хроматографически при использовании самых различных неподвижных фаз и даже длинных капиллярных колонок.

Однако, проводя целенаправленный поиск селективных насадок, мы обнаружили, что она получается при нанесении на отмытый соляной кислотой, водой и прокаленный при 400°C кизельгур (диатомит) сорбита в концентрации 7-10% (мас.). Первым из восьмиметровой колонки при 100°C выходит несколько менее полярный транс- изомер (рис.1).

Для идентификации цис-изомер был получен гидрированием 1,4-диметил-1,2-дигидронафталина на катализаторе  $Pd/CaCO_3$ . Интересно, что при нанесении сорбита на поролит селективной насадки не получается. Это наводит на мысль о том, что решающую роль в разделении цис-, транс- изомеров играет кизельгур. Сорбит, возможно, дезактивирует «неселективные» центры.

Развивая это направление, вероятно, можно найти решение других проблем, связанных с раз-

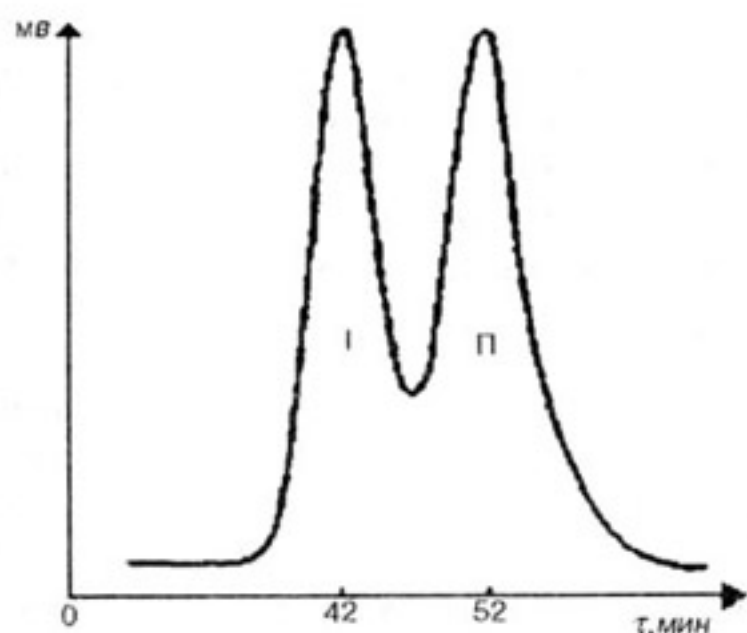


Рис. 1. Хроматограмма смеси цис- и транс- изомеров 1,4-диметилтетралина.

делением близких по свойствам компонентов и использовать эту доступную и недорогую насадку в препаративных хроматографах.

При 90°C и глубинах окисления 23, 46, 52 и 57%  $k_{\text{цис}}/k_{\text{транс}}$  равны соответственно 1,24, 1,21, 1,35 и 1,38 ( $1,31 \pm 0,07$ ). При совместном окислении 1,4-диметилтетралинов и цис-1,3-диметилиндана установлено, что константы скорости его взаимодействия с пероксирадикалами в 1,37 и 1,8 раза выше, чем у цис- и транс- изомеров 1,4-диметилтетралина соответственно. Качественно понять эти и приведенные выше закономерности можно, используя интерпретацию спектров ПМР высокого разрешения [3,4]. Для количественного же объяснения следует воспользоваться установленной Поляни и Семеновым зависимостью между тепловым эффектом и энергией активации радикальных реакций:

$$\Delta E_{\text{акт}} = -\alpha \Delta H,$$

где для реакций автоокисления  $\alpha=0,4$  [5,6]. Для этого необходимо было с помощью разработанных хроматографических методик определить термодинамическую устойчивость цис- и транс- изомеров, определяя константы равновесия при различных температурах.

В отсутствие катализаторов цис- транс- изомеры исследуемых инданов и тетралинов вполне устойчивы. Изомеризации не происходит и при непродолжительном (до 1 часа) воздействии  $H_2SO_4$  на чистые углеводороды. Но если в углеводородной смеси присутствуют даже следы непредельных соединений, способных с кислотой давать карбокатионы, то может происходить довольно быстрая изомеризация цис- транс- изомеров. Это надо иметь в виду, т.к. с помощью концентрированной  $H_2SO_4$  обычно очища-

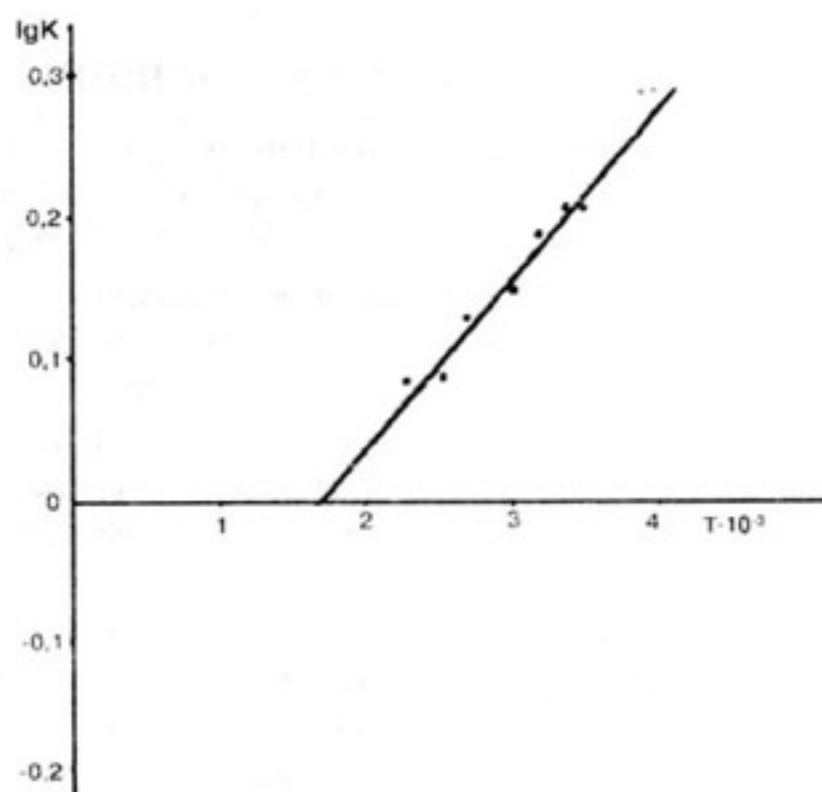


Рис.2. Влияние температуры на величину константы равновесия реакции изомеризации 1,3 диметилиндана.

ют углеводороды, и наличие в индивидуальном изомере даже 0,1 % индена и т.п. соединений может привести к появлению других изомеров.

Наиболее гладко без разрушения индановых и тетралиновых циклов взаимное превращение цис- транс- изомеров происходит в присутствии  $AlBr_3$ .

Нами установлено, что цис-1,3-диметилиндан более устойчив, чем транс-изомер (рис.2),  $\Delta H=1,85$  кДж/моль, тогда как транс- 1,4-диметилтетралин, наоборот, имеет менее напряженную структуру ( $\Delta H=1,76$  кДж/моль).

По современным представлениям в активированном комплексе цис- и транс- изомеры должны переходить в идентичные плоские свободные радикалы ( $sp^2$  – гибридизация). Поэтому часть энергии напряжения реализуется в уменьшении энергии активации. В случае 1,4-диметилтетралинов различие в реакционных способностях изомеров определяется именно их энергетической неравноценностью:

$$\exp(0,4 \cdot 1760 / 8,91(279+90)) = 1,27,$$

что близко к приведенной выше величине ( $1,31 \pm 0,07$ ), вычисленной на основе хроматографических анализов оксидантов смеси цис- транс- 1,4-диметилтетралинов.

В случае 1,3-диметилинданов за счет энергетической неравноценности при 90°C,  $\alpha=0,4$   $\Delta H=1,85$  кДж/моль транс- изомер должен быть 1,27 раза более реакционноспособным. Однако в целом цис- изомер оказывается в 1,83 раза более реакционноспособным, что объясняется экранирующим действием  $CH_3$ -группы транс- изомера, рас-

положенной в цис- положении к атакуемой пероксирадикалом  $\alpha$ -СН- связи. Легко подсчитать, что СН<sub>3</sub>- группа уменьшает реакционную способность этой связи примерно в 2,3 раза ( $1,27 \cdot 1,83 = 2,324$ ).

Уже эти примеры показывают, какие богатые возможности исследования влияния строения органических соединений на их реакционную способность дают хроматографические методы анализа, с помощью которых устанавливаются такие количественные характеристики, как константы равновесия, отношения констант скоростей конкурирующих реакций и т.п.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р.Н.Волков, Т.А.Федорова. ЖорХ. 1972. Т. 8. С. 1929.
2. Р.Н.Волков, Т.А.Федорова. Авторское свидетельство СССР № 210152, 1967г., Бюллетень изобретателя №6, 1968г.
3. Ю.С. Цыбин, А.В.Кессених, Р.Н.Волков. ЖорХ. 1969. Т. 5. С. 806.
4. Р.Н.Волков, Т.А.Федорова. Нефтехимия. 1972. Т. 12. С. 717.
5. Н.Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: АН СССР. 1958.
6. Н.Н. Эммануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. 1965.

УДК 543.70 : 543.241

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

О.В. Кичигин

Курский институт экологической безопасности

Поступила в редакцию: 28.02.05.

Изучены кислотные-основные свойства функционально-аналитических групп (ФАГ) полимерных хелатных сорбентов (ПХС) на основе полистирол-азо-бензол-4-N,N-диуксусной кислоты. Показано влияние некоторых заместителей на рК диссоциации комплексообразующих групп сорбентов.

### ВВЕДЕНИЕ

С целью концентрирования и выделения тяжелых металлов из объектов сложного состава, снижения мешающего влияния сопутствующих веществ в последнее время широко применяются сорбционные методы, особенно с использованием полимерных хелатных сорбентов [1, 2], что обусловлено их высокой избирательностью и эффективностью. Комплексообразующие свойства ПХС зависят, главным образом, от структуры введенных в полимерную матрицу ФАГ и условий взаимодействия с ними элементов.

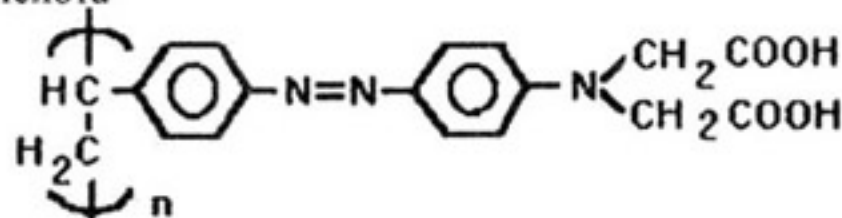
Константы диссоциации ФАГ сорбентов определяют их реакционную способность, химизм взаимодействия, кинетику и селективность сорбции, устойчивость комплексов [1-3].

Целью данной работы явилось исследование кислотных-основных свойств ФАГ сорбентов на основе полистирол-азо-бензол-4-N,N-диуксусной кислоты, используемых для концентрирования и выделения многих металлов, и в частности урана, тория, церия [4].

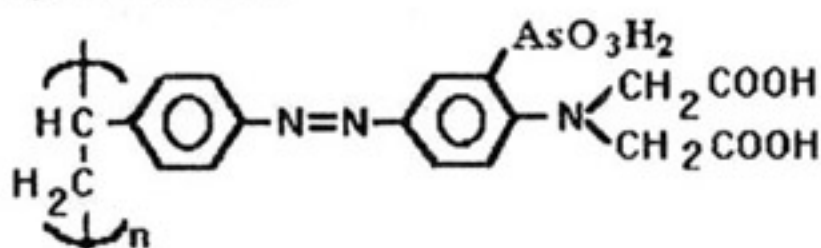
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты представляют собой порошки коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Ниже представлены фрагменты структур и названия ПХС. В дальнейшем они будут обозначаться с помощью присвоенного им порядкового номера.

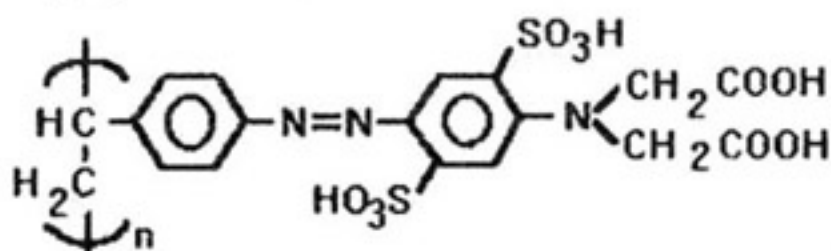
1. Полистирол-азо-бензол-4-N,N-диуксусная кислота



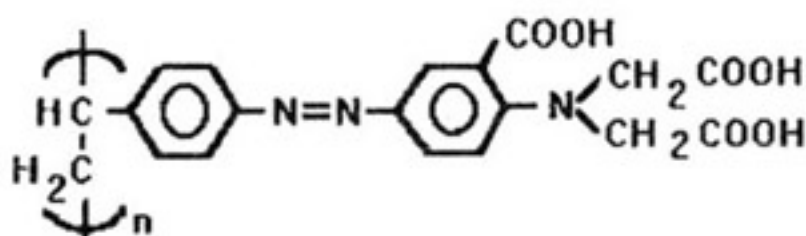
2. Полистирол-азо-бензол-3-арсоно-4-N,N-диуксусная кислота



3. Полистирол-азо-бензол-3,6-дисульфо-4-N,N-диуксусная кислота



4. Полистирол-азо-бензол-3-карбокси-4-N,N-диуксусная кислота



Представленные сорбенты были синтезированы и очищены в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН и имели квалификацию "х. ч.". Перед использованием сорбенты дополнительно измельчались.

Для установления кислотных-основных свойств сорбентов широко применяется метод потенциометрического титрования, заключающийся в построении одноименных кривых. Для определения величин рК<sub>д</sub> нами был использован метод Гендерсона-Гассельбаха, рекомендованный [5, 6] для полимерных хелатных сорбентов, который

позволяет определить так называемые условные константы кислотно-основной диссоциации [1] потенциометрическим методом после установления статической емкости сорбентов по иону натрия ( $CEC_{Na^+}$ ) [5, 6].

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ СОРБЕНТОВ ПО ИОНУ НАТРИЯ

Для определения  $CEC_{Na^+}$  в бюксы вместимостью 35 мл помещали 3 навески сорбента массой по 0,100 г, добавляли по 20 мл 0,1 М раствора NaOH и перемешивали смесь током азота. Затем бюксы закрывали крышками и помещали в эксикатор, заполненный азотом, где выдерживали в течение 15-20 часов до достижения равновесия реакции замещения протонов на катион натрия. Затем отбирали 10 мл маточного раствора над сорбентом и титровали 0,1 М раствором HCl в присутствии смешанного индикатора (80 мг метилового красного и 160 мг метиленового синего в 100 мл 50 %-ного этанола) [7].

Величину  $CEC_{Na^+}$  в ммоль/г рассчитывали по формуле

$$CEC_{Na^+} = \frac{(20 \cdot k - \frac{20}{10} a k_1) \cdot 0,0040 \cdot 1000}{40g} = \frac{20k - 2ak_1}{10g} = 2 \cdot (10k - 2ak_1), \quad (1)$$

где  $a$  - объем 0,1 М раствора HCl, израсходованный на титрование, мл;

$k$  - поправка на нормальность 0,1 М раствора NaOH;

$k_1$  - поправка на нормальность 0,1 М раствора HCl;

0,0040 - титр 0,1 М раствора NaOH;

40 - молекулярная масса NaOH;

$g$  - масса сорбента, г.

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОРБЕНТОВ

Титрование полимерных кислот и оснований обычно проводят при высоких значениях ионной силы раствора ( $m=0,5-2$ ). Иначе, из-за влияния активных групп сорбента, скачки на кривой титрования проявляются нечетко или вообще могут отсутствовать. Все серии измерений кривых потенциометрического титрования получали при постоянной ионной силе растворов равной  $\mu=1$ , которые готовили на фоне раствора индифферентного электролита NaCl.

Потенциометрическое титрование сорбентов проводили методом отдельных навесок. Серию навесок по 0,100 г сухого сорбента помещали в бюксы емкостью 35 мл, приливали 15 мл 1 М раствора NaCl (для создания ионной силы  $\mu=1$ ) и оставляли на один час. Затем в бюксы добавляли по 10 мл 1 М раствора NaCl, содержащего различные количества 0,02 М раствора NaOH, чтобы значение  $Q$  (степень полной нейтрализации кислотных групп сорбента) изменялось от 0 до величины  $CEC_{Na^+}$ . Значения  $Q$  находили как отношение числа ммоль добавленной щелочи к общему числу ммоль кислотных групп во взятом количестве сорбента. Растворы перемешивали током азота и выдерживали в эксикаторе, заполненном азотом, при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ C$ ) в течение 24 часов для достижения в них ионного равновесия. Через сутки измеряли pH раствора.

По полученным данным строили кривую потенциометрического титрования в координатах  $Q$  (количество титранта), ммоль/г – pH. Для точного определения точек эквивалентности на интегральной кривой титрования строили дифференциальную кривую в координатах  $Q - \Delta pH/\Delta Q$ .

### РАСЧЕТ КОНСТАНТ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ДИССОЦИАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП СОРБЕНТОВ

Константы диссоциации сорбентов были определены графически и рассчитаны по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$pK_d = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  - степень нейтрализации кислотных групп полимера, рассчитанная по результатам потенциометрического титрования.

Расчет  $\alpha$  проводили для каждой ступени, исходя из статической емкости каждой группы в фазе полимерных хелатных сорбентов как отношение количества вещества добавленного NaOH (ммоль) к общему числу количества вещества (ммоль) каждой активной группы в 0,100 г сорбента по формуле

$$\alpha = \frac{N \cdot V}{g \cdot CEC_{Na^+}} = \frac{0,02 \cdot V}{0,100 \cdot CEC_{Na^+}}, \quad (3)$$

где  $N$  - нормальность раствора NaOH;

$V$  - объем добавленного 0,02М NaOH, мл;

$g$  - масса сорбента, г;

$CEC_{Na^+}$  - статическая емкость каждой группы в

фазе полимера.

Используя найденные значения  $\alpha$  и соответствующие им рН, строили графики зависимости

$$pH = f \left( \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \right).$$

По построенным нами графикам были определены значения  $pK_d$  (граф.) для точки полунейтрализации  $\alpha = 0,5$  каждой ионогенной группы сорбента.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения  $SEC_{Na}$  изученных нами полимерных хелатных сорбентов приведены в таблице. Полученные данные были использованы нами при определении констант диссоциации кислотных групп ПХС.

Кривые титрования имеют ступенчатую структуру, что говорит о полифункциональности изученных нами сорбентов. Кривые титрования, выражающие зависимость величины рН раствора от количества добавленной щелочи, позволяют оп-

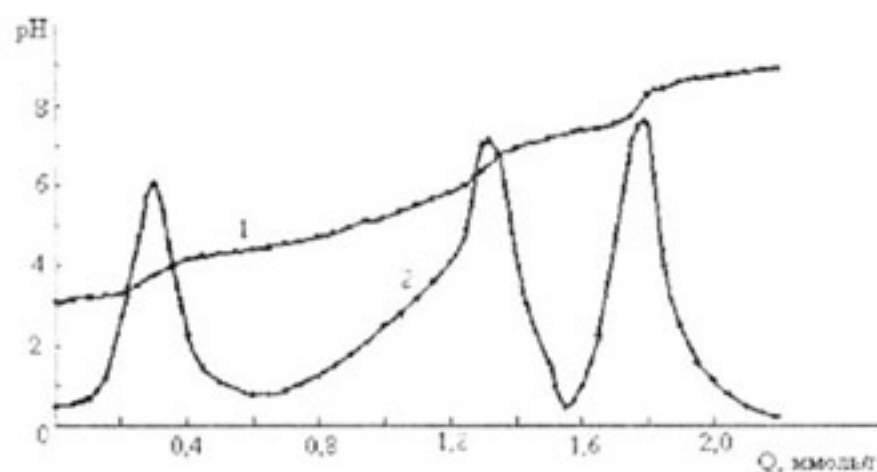


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые потенциометрического титрования полистирол-азобензол-3-карбокси-4-N,N-диуксусной кислоты.

ределять максимальную емкость сорбента и сделать только качественные заключения о значениях  $pK_d$  активных групп.

В качестве примера на рис. 1 представлены интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования сорбента №4. По найденным значениям  $\alpha$  и соответствующим им рН построены прямые зависимости

$$pH = f \left( \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$$

пример приведен на рис. 2, из которых графически определены значения  $pK_d$  при  $\alpha=0,5$  и по величине тангенса угла наклона вычислен параметр "m" в уравнении Гендерсона-Гассельбаха (4).

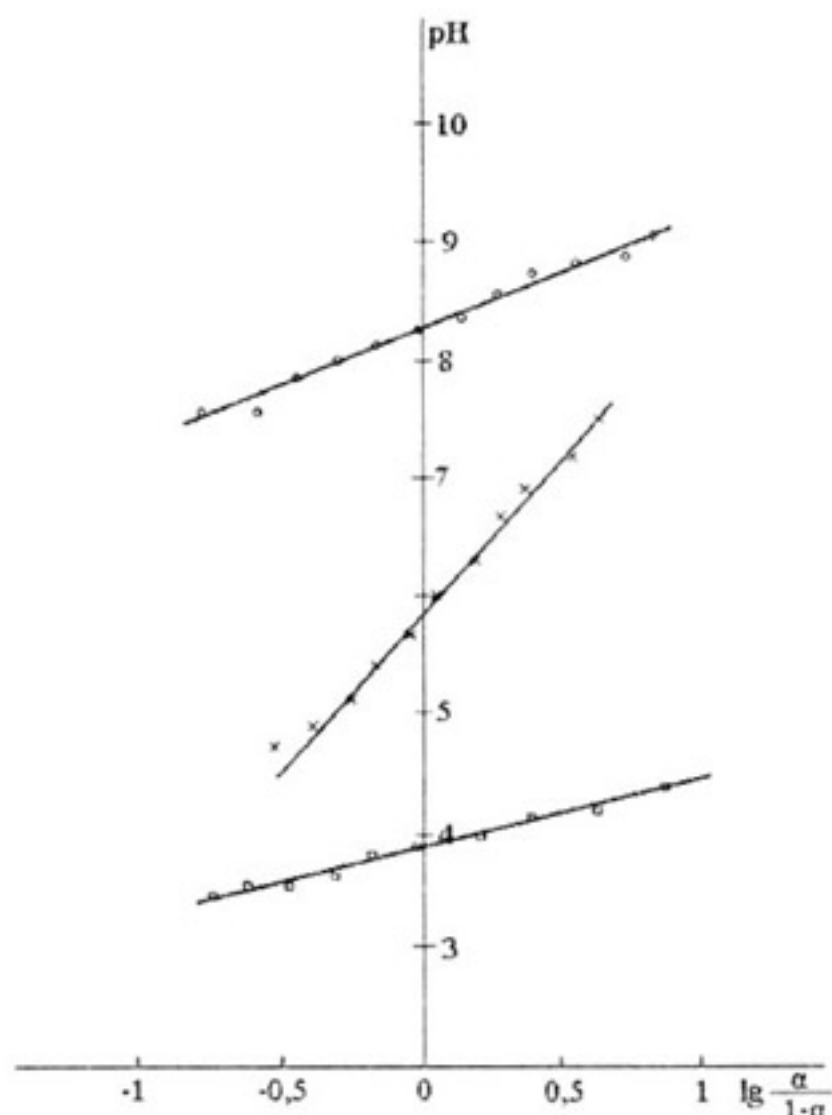


Рис. 2. Графическое определение  $pK_d$  диссоциации полистирол-азобензол-3-карбокси-4-N,N-диуксусной кислоты.

Согласно уравнению Гендерсона-Гассельбаха рН внешнего раствора является линейной функцией  $f \left( \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$ , а тангенс угла наклона прямой (параметр "m") должен быть равен 1. Однако, в действительности наблюдаются отклонения от этого значения. Величина тангенса угла наклона прямой была использована для расчета кажущихся  $pK_d$  активных групп сорбентов по модифицированному этим параметром уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$pK_d = pH - m \cdot \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (4)$$

Параметр "m" связан с электростатическим взаимодействием кислотно-основных групп в сорбенте, чем больше их концентрация, тем больше значение "m".

Известно, что введение заместителей во фрагмент органического реагента или сорбента, содержащего хелатообразующие группы, изменяет и кислотно-основные свойства органических реагентов и сорбентов, и их аналитические характеристики. Установление влияния заместителей на эти характеристики является одной из основных задач теории действия органических реагентов и сорбентов. Объективными параметрами, с помощью которых можно ко-



Таблица 1.

## pK диссоциации ФАГ сорбентов

№ ПХС	Интервал pH титрования	pK <sub>граф</sub>	pK <sub>расчетное</sub>	Титруемая группа
1	3,00 - 10,00 СЕС <sub>max</sub> = 1,76 ммоль/г	4,10 8,95	4,10±0,11 8,95±0,03	-CH <sub>2</sub> COOH (1) -CH <sub>2</sub> COOH (2)
2	3,50 - 11,00 СЕС <sub>max</sub> = 1,72 ммоль/г	3,60 6,15 7,85 9,33	3,60±0,11 6,15±0,12 7,85±0,03 9,33±0,15	-CH <sub>2</sub> COOH (1) -AsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup> -CH <sub>2</sub> COOH (2) -AsO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>
3	2,15 - 10,00 СЕС <sub>max</sub> = 1,8 ммоль/г	2,23 3,83 7,99	2,23±0,08 3,80±0,06 7,99±0,09	-SO <sub>3</sub> H -CH <sub>2</sub> COOH (1) -CH <sub>2</sub> COOH (2)
4	3,10 - 9,80 СЕС <sub>max</sub> = 1,76 ммоль/г	3,89 5,84 8,30	3,92±0,2 5,77±0,12 8,32±0,18	-CH <sub>2</sub> COOH (1) -COOH -CH <sub>2</sub> COOH (2)

личественно оценить влияние заместителей, являются константы диссоциации.

Величины  $K_d$  функциональных групп полимерных хелатных сорбентов во многих случаях оказываются достаточно близкими к константам диссоциации кислотных групп сходных мономерных реагентов. Однако полимерная природа сорбентов, наличие других химически активных групп, степень однородности и другие факторы оказывают существенное влияние на кислотные свойства сорбентов [2]. Интерпретация кривых потенциометрического титрования проведена по аналогии кислотных групп мономерных реагентов [8, 9].

Значение pK диссоциации сорбентов, определенных нами графическим способом и рассчитанных с учетом параметра "m", их интерпретация представлена в таблице 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что природа и положение заместителей определяют соответствующие pK<sub>d</sub> N, N-диуксусных групп изученных сорбентов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом потенциометрического титрования изучены кислотные свойства функционально-аналитических групп полимерных хелатных сорбентов на основе полистирол-азо-бензол-4-N,N-диуксусной кислоты. Показано влияние некоторых заместителей на pK диссоциации комплексообразующих групп.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Стругач И.Б., и др. Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука. 1986. 200 с.
2. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984. 173 с.
3. Рыбкина Л.В., Аловяйникова А.А., Вулих А.И. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж. 1983. Вып. 16. С. 22.
4. Кичигин О.В., Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Определение урана (VI), тория (IV) и церия (III, IV) в почве и иле после предварительного концентрирования полимерными хелатными сорбентами // Заводск. лаборатор. 2003. Т. 69. № 10. С. 12-15.
5. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия. 1980. 336 с.
6. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
7. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Ч.2. М.: Высшая школа. 1977. С. 172.
8. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир. 1971. 263 с.
9. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.

## ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СЛОЁВ ПРИ ТЕРМООКСИДИРОВАНИИ ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР V/InP И V/GaAs

И.Я. Миттова, Е.В. Томина, А.А. Лапенко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 11.10.04.

В данной работе установлено, что в процессе термического окисления полупроводников: арсенида галлия и фосфида индия, с магнетронно нанесённым слоем ванадия происходит образование многокомпонентного слоя на поверхности полупроводника при более высокой скорости роста оксидных слоёв по сравнению с окислением эталонных полупроводниковых образцов. Предложено объяснение механизма процессов, происходящих на поверхности и на межфазной границе полупроводник-металл, с учётом возникновения на ней переходной области, способной "программировать" механизм окисления гетероструктуры.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов термоокисления полупроводников в атмосфере кислорода является химическая активация этого процесса с помощью различных соединений и чистых веществ, которая позволяет ускорить само окисление и управлять этим процессом. Применение в подобных случаях d-металлов в качестве активаторов представляет большой интерес, поскольку многие из них способны к образованию оксидов и промежуточных соединений, в которых проявляется разнообразие степеней окисления элемента, являющегося действующим началом активатора. Всё это приводит к сложному механизму взаимодействия подобных соединений с полупроводниковой подложкой. Регуляция этого механизма позволяет менять параметры роста оксидных слоёв.

Целью этой работы являлось создание диэлектрических слоёв с использованием в качестве активатора тонкого слоя металлического ванадия, выяснение зависимости влияния количества активатора на параметры процесса и создание схемы эволюции данной гетероструктуры в процессе синтеза.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования гетероструктур были использованы пластины фосфида индия марки ФИЭ-1 ориентации [100] и арсенида галлия марки САГОЧ-1 ориентации [111] с концентрацией основных носителей  $\sim 10^{16}$ . Ванадий наносили на подложку методом

магнетронного распыления на установке УВН-2М. Ванадиевая мишень представляла собой пластину диаметром 70 мм чистотой 98,8%. Камера вакуумировалась до давления  $2,67 \cdot 10^{-3}$  Па ( $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.). Стационарное давление аргона составляло  $1,60 \cdot 10^{-1}$  Па ( $1,2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.).

Образцами для окисления служили пластины полупроводников с нанесённым слоем ванадия различной толщины: 50 и 25 нм. Оценка толщины металла на полупроводниковых подложках проводилась по экстраполяции графика зависимости толщины плёнки от времени магнетронного напыления. Значения толщины, по которым строился график, получали на интерференционном микроскопе МИИ-4. Пластины подвергались окислению в проточном кварцевом реакторе печи с резистивным нагревом на воздухе. Температура регулировалась блоком БПРТ-1М (точность  $\pm 1^\circ\text{C}$ ) и контролировалась потенциометром с хромель-алюмелевой термопарой. Эксперимент проводился с доокислением после каждого измерения толщины до достижения конечного времени процесса. Термоокислирование проводилось в температурном интервале  $430\text{-}510^\circ\text{C}$  для GaAs и  $500\text{-}590^\circ\text{C}$  для InP. Толщину пленок контролировали эллипсометрическим методом при помощи лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М (точность измерения  $\pm 1$  нм).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные ис-

пользовались для построения кинетических кривых термоокислирования гетероструктур. Было применено уравнение формальной кинетики  $d = (k\tau)^n$ , где  $d$  – толщина пленки [нм];  $k$  – константа скорости [ $V \cdot \text{нм}^{1/n} \cdot \text{мин}^{-1}$ ];  $\tau$  – время в минутах;  $n$  – формальный кинетический параметр. По методике, изложенной в работе [1], был найден такой параметр процесса, как эффективная энергия активации

Таблица 1.

Кинетические параметры процесса окисления структуры V(25нм)/GaAs

T, °C	Значение параметра n		ЭЭА, кДж/моль	
	$n_1$	$n_2$	I	II
430	0,30±0,012	0,16±0,006	205±31	336±50
450	0,20±0,008	0,12±0,005		
470	0,27±0,011	0,11±0,004		
490	0,23±0,009	0,03±0,001		
510	0,15±0,006	0,04±0,002		

Таблица 2.

Кинетические параметры процесса окисления структуры V(25нм)/InP

T, °C	$n \pm \Delta n$ , нм <sup>1/n</sup> мин <sup>-1</sup>	ЭЭА, кДж/моль
	I	
500	0,19±0,076	40
520	0,26±0,004	
540	0,29±0,026	
560	0,30±0,040	
590	0,28±0,014	

(ЭЭА). Результаты обработки полученных кинетических данных представлены в таблицах 1 и 2.

При окислении гетероструктуры V/GaAs со слоем напыленного ванадия в 50 нм происходит изменение механизма процесса окислирования во времени.

Основной прирост толщины пленки наблюдается на первом этапе процесса в течение 15-20 минут ( $n_{cp}(I) = 0,16$  и ЭЭА(I) = 190 кДж/моль). На втором этапе окисления рост пленки сильно замедляется и  $n_{cp}$  уменьшается до 0,05 (ЭЭА(II) = 635 кДж/моль). Сопоставляя эти результаты с данными по эталон-

ному окислению гетероструктуры V/SiO<sub>2</sub>, где нами установлено, что в течение 20 минут весь ванадий переходит в окисленную форму, можно предположить, что изменение механизма окисления структуры V/GaAs во времени связано с исчезновением металлического ванадия.

Уменьшение толщины слоя напыляемого ванадия до 25 нм изменяет кинетику окисления таким образом, что ЭЭА для начального этапа окисления составляет 205 кДж/моль. О смене механизма окислирования со временем свидетельствует излом на кинетических кривых. Основной прирост толщины пленки опять-таки происходит на первом этапе окисления ( $n_{cp} = 0,23$ ). На втором участке рост пленки значительно замедлен и  $n_{cp}$  составляет 0,09, а эффективная энергия активации – 336 кДж/моль.

Рассчитанная по аррениусовской зависимости константы скорости от температуры ЭЭА для образцов V/InP составила 40 кДж/моль с толщиной металла 25 нм. Для образцов с более толстым слоем ванадия (75 нм) ЭЭА чуть больше – 50 кДж/моль, но, принимая во внимание точность вычисления этой величины (~10%), можно говорить о практически одинаковом энергетическом барьере. А при окислении чистого фосфида индия сохраняется значение ЭЭА равное 200 кДж/моль, которое определяется диффузией кислорода через оксидный слой.

Учитывая точность определения ЭЭА, можно с уверенностью говорить о том, что этот параметр на первой стадии окисления не зависит от толщины напыленного ванадия в исследованных пределах. Это можно объяснить тем, что измеренная ЭЭА первой стадии, по сути, является величиной, описывающей окисление металла. Сделанный вывод основан на том, что эллипсометрия позволяет определить толщину только прозрачного для излучения лазера оксидного слоя, в то время как не вступивший в реакцию с кислородом ванадий является отражающей границей. А на второй стадии, когда весь металлический ванадий исчерпан, происходит твердофазное взаимодействие образовавшихся оксидов с компонентами подложки и поскольку для этого этапа при различных толщинах ванадия ЭЭА отличается вдвое, естественно предположить, что более толстый слой активатора будет сильнее препятствовать диффузии кислорода из газовой фазы и тормозить эффективную передачу кислорода от собственно самого оксида ванадия к компонентам подложки.

Согласно данным рентгенофазового анализа

Значения межплоскостных расстояний и их интерпретация для окисленных структур V/GaAs

Характеристика образца			Межплоскостные расстояния, нм								
d*, нм	T, °C	t, мин	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GaAs	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	V <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	V <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *6V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
50	510	100	6,371	3,278	3,243	3,232	3,143	3,576	3,069	2,475	2,667
			2,362	3,267	2,542	2,637	2,959				

d\* - толщина слоя напыленного ванадия

(см. табл. 3) [2], полученным на приборе ДРОН-4М, во всех результирующих слоях после проведенного окисления гетероструктур V/GaAs с толщиной напыленного слоя в 50 нм, фиксируются межплоскостные расстояния оксида галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксида мышьяка As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также самой подложки GaAs. При более низких температурах (450°C) и небольших временах окисления (20 мин) содержание в пленках As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> больше, чем при более высоких температурах (510°C). В образцах, полученных окислением при T = 450°C и больших временах экспозиции (100 мин), отмечено присутствие As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

При высокой температуре (510°C) содержание As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в слоях растет с увеличением времени окислирования. Во всех образцах фиксируется "фаза" с межплоскостным расстоянием d = 1,631 нм, которая не идентифицирована по данным ASTM. Однако можно предположить, что это ванадийсодержащее соединение, причем вряд ли оксид, поскольку его содержание практически не изменяется с ростом времени и температуры окислирования. Возможно, возникновение этой "фазы" связано с образованием переходной области V<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>As<sub>z</sub> при формировании гетероструктуры V/GaAs и последующем образовании арсенидов ванадия и интерметаллидов при температурах около 700-800 К [3]. Содержание оксида галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результирующих пленках растет с увеличением времени окисления образца.

В образце, полученном окислированием V/GaAs при T = 450°C и t=100 мин, отмечается присутствие кислородных соединений ванадия: V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

В результирующих слоях, полученных термическим окислением гетероструктур V/GaAs с толщиной слоя ванадия 25 нм, при небольших временах экспозиции (5 – 20 мин) фиксируется лишь подложка. При времени окисления 100 мин, помимо подложки, в пленках отмечается присутствие Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вероятно, с уменьшением толщины анализируемого слоя метод

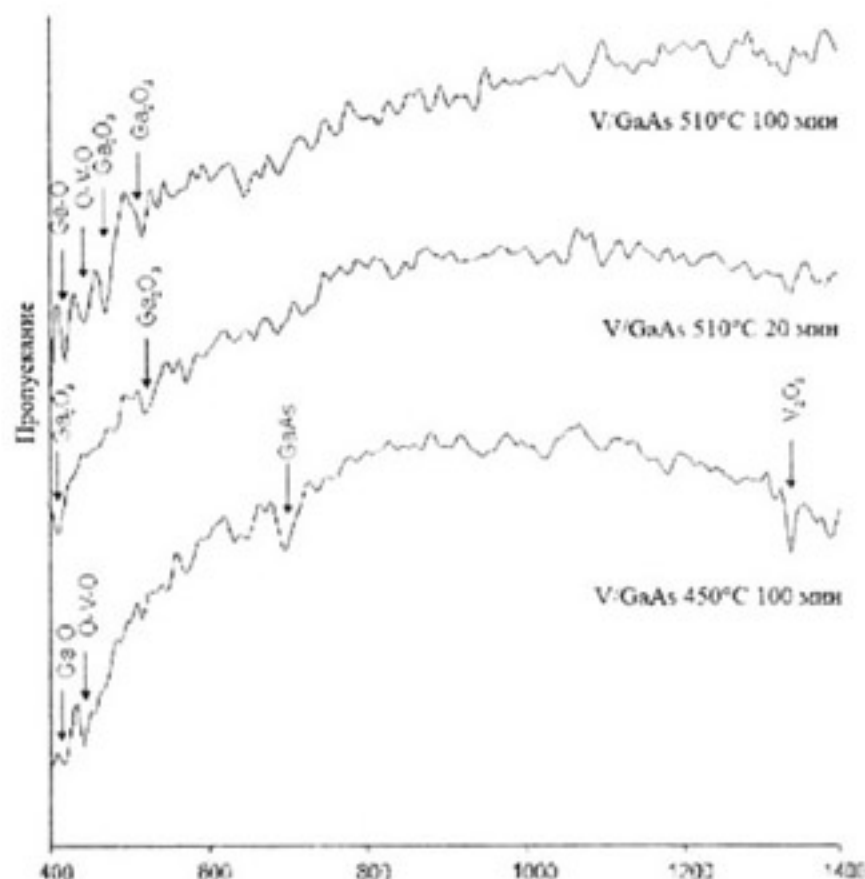


Рис. 1. ИК-спектры окисленных образцов V/GaAs

рентгенофазового анализа становится гораздо менее информативным и, следовательно, мало пригодным для исследования данных объектов.

Результаты ИК-спектроскопии (СпектралЮМ FT-02) свидетельствуют о присутствии в окисленных образцах оксидов элементов, образующих под-

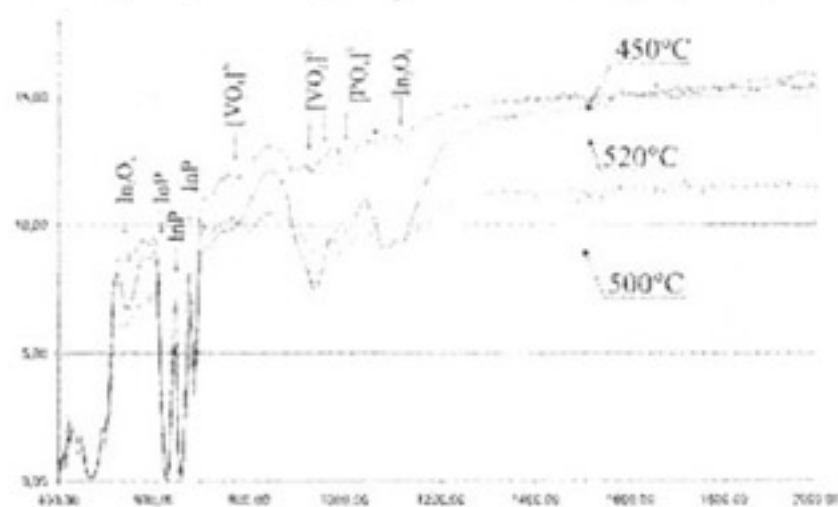


Рис. 2. ИК-спектры окисленных образцов V/InP

ложку,  $V_2O_5$ , ванадатов с анионами  $[VO_4]^{3-}$  и  $[VO_4]^{4-}$  [4], что позволяет сделать заключение о преимущественном направлении протекающих реакций (рис. 1). Следует, правда, отметить, что, в отличие от образцов V/InP с такой же толщиной напылённого ванадия, пропускание образцов V/GaAs в ИК диапазоне значительно меньше, что затрудняет анализ результатов.

По электрофизическим характеристикам оксидно-фосфатные слои практически не отличаются от собственного оксида. Электрическая прочность составляет  $4 - 7 \cdot 10^5$  В/см.

Состав результирующих слоёв на InP после окисления образцов во многом схож с вышерассмотренным случаем. Методами РФА и ИК-спектроскопии в окисленных образцах V/InP установлено наличие таких фаз как  $V_2O_5$ ,  $V_3O_7$ ,  $V_4O_9$ ,  $In_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , а также разнообразные фосфатные и ванадатные фазы, которые легко образуются в условиях эксперимента и в которых в качестве катиона обнаружен только  $In^{3+}$  (рис. 2). Присутствие активатора позволяет быстрее перевести каждый из компонентов подложки в окисленную форму и облегчает связывание оксидных фаз в солеобразные.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить следующий механизм развития процесса окисления гетероструктур  $V/A^{III}B^V$ .

Внутренняя граница раздела после напыления слоя ванадия представляет собой неоднородный переходный слой  $V_xA_yB_z$ , отличающийся и от полупроводника, и от металла своим составом, структурой, дефектностью. Сам способ формирования гетероструктуры приводит к тому, что внутренняя граница раздела оказывается в значительной степени дефектна, чем, видимо, и объясняется слабое (до 15%) пропускание ИК – излучения большинством исследованных образцов V/GaAs. В рабочем интервале температур ванадий вступает в реакцию с  $A^{III}B^V$  с образованием  $Me_xB_y$  (где  $Me = In, Ga$ ) и различного рода интерметаллидов. Таким образом, в начальный момент окисления взаимодействие развивается как на внутренней, так и на внешней границе раздела. На внешней границе идет окисление ванадия до оксидов с меньшим содержанием кислорода ( $V_3O_7$ ,  $V_4O_9$ ) при температурах  $430 - 450^\circ C$  и до  $V_2O_5$  при температуре  $510^\circ C$  и выше. После перехода всего ванадия в окисленную форму мы имеем новую границу раздела: оксиды ванадия – переходный слой.

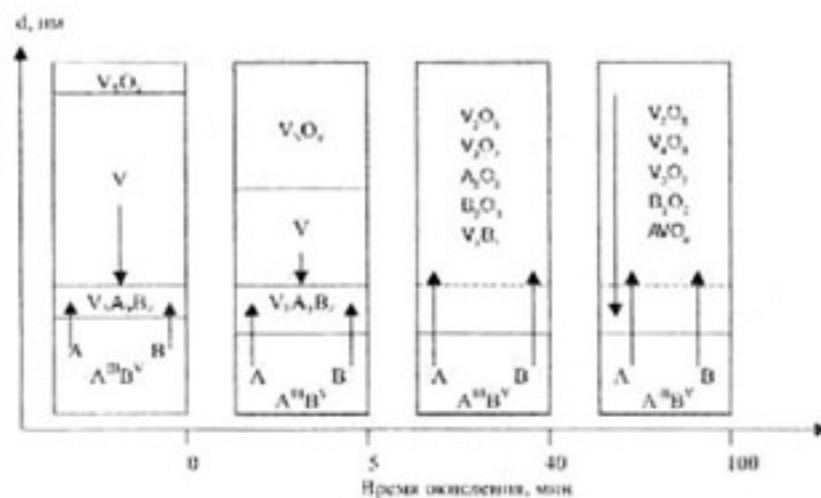
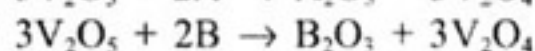
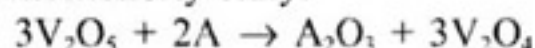


Рис. 3. Пространственно-временная схема эволюции окисления гетероструктуры ванадий-полупроводник

Оксиды ванадия способны вступать в реакцию с компонентами подложки по окислительно-восстановительному типу:



Окисление компонентов подложки возможно и прямым взаимодействием компонентов подложки с кислородом. Вероятно, что  $V_xB_y$ , присутствующие в переходном слое, также могут вступать в реакцию с кислородом с образованием оксидов элемента B и ванадия.

При длительной экспозиции образцов и достаточно высоких температурах присутствующие в слоях оксиды могут взаимодействовать между собой с образованием ванадатов, на что указывают данные ИК – спектроскопии. Таким образом, рассматривая всю совокупность данных, полученных при исследовании процесса окисления структур V/GaAs и V/InP можно представить пространственно - временную схему развития этого процесса (рис. 3).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что модифицирование поверхности арсенида галлия и фосфида индия слоем металлического ванадия приводит к формированию переходного слоя  $V_xA_yB_z$ , который оказывает определяющее влияние на механизм термоокисления гетероструктуры и в определенной мере выполняет роль диффузионного барьера. Результирующие слои, полученные термоокислением гетероструктур, представляют собой оксиды компонентов переходного слоя и ванадаты металла подложки. Предположена обобщённая схема развития процесса окисления таких структур.

Данное исследование поддержано грантом РФФИ № 02-03-32418 и грантом по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук Минобразования РФ E00-5.0-363.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И. Я., Свиридова В. В., Семёнов В. Н. и др. Термическое окисление GaAs при введении оксида свинца в газовую фазу // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 6. С. 908-911.

2. ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and groupen numerical index of X-ray diffraction. Philadelphia. 1946-1969.

3. Ю. Бреза, Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова и др. Физико-химические особенности формирования границ раздела переходов Me – соединение  $A^3B^5$  и возможности прогнозирования межфазных взаимодействий // Поверхность. 1998. № 5. С. 110-127.

4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // М.:Мир. 1991. 492 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ МЕТИЛЕНА ГОЛУБОГО НА ТЕРМООБРАБОТАННОМ БЕНТОНИТЕ

А.И. Ягубов

Институт Химических Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана

Поступила в редакцию: 11.10.04

Изучена оптимизация условий очистки сточных вод от катионных красителей на примере метилена голубого на термообработанном природном бентоните и его Al-форме. Проанализирована роль кинетических и гидродинамических факторов в динамике процесса сорбции. Выявлено, что при скоростях фильтрации  $V < 15$  мл/мин, размытие фронта, в основном, обуславливается влиянием гидродинамических факторов. При увеличении скорости фильтрации выше 15 мл/мин, наряду с гидродинамическими факторами усиливается и действие кинетических факторов за счет увеличения скорости потока при постоянстве значения константы  $\beta'$ , т.е.  $U/\beta'$  увеличивается пропорционально  $U$ .

Установлено, что закономерности динамики сорбции метилена голубого удовлетворительно описываются в рамках теории неравновесной динамики сорбции, развитой в трудах В.В. Рачинского.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сорбенты на основе природных глинистых минералов обладают наибольшей сорбционной активностью при температурах термической активации 130-200 °С. Однако формованные сорбенты на основе монтмориллонитовых и каолинитовых глинистых минералов оказываются нестойкими к воздействию влаги. Они распадаются в водной фазе, в связи с чем не могут использоваться в процессах очистки воды в динамических условиях, так как обладают пониженной механической прочностью. Повышение водостойкости и механической прочности таких формованных сорбентов удается достигнуть введением в исходную глину специфических связующих технологических добавок или путем повышения температуры термообработки сформованных гранул.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

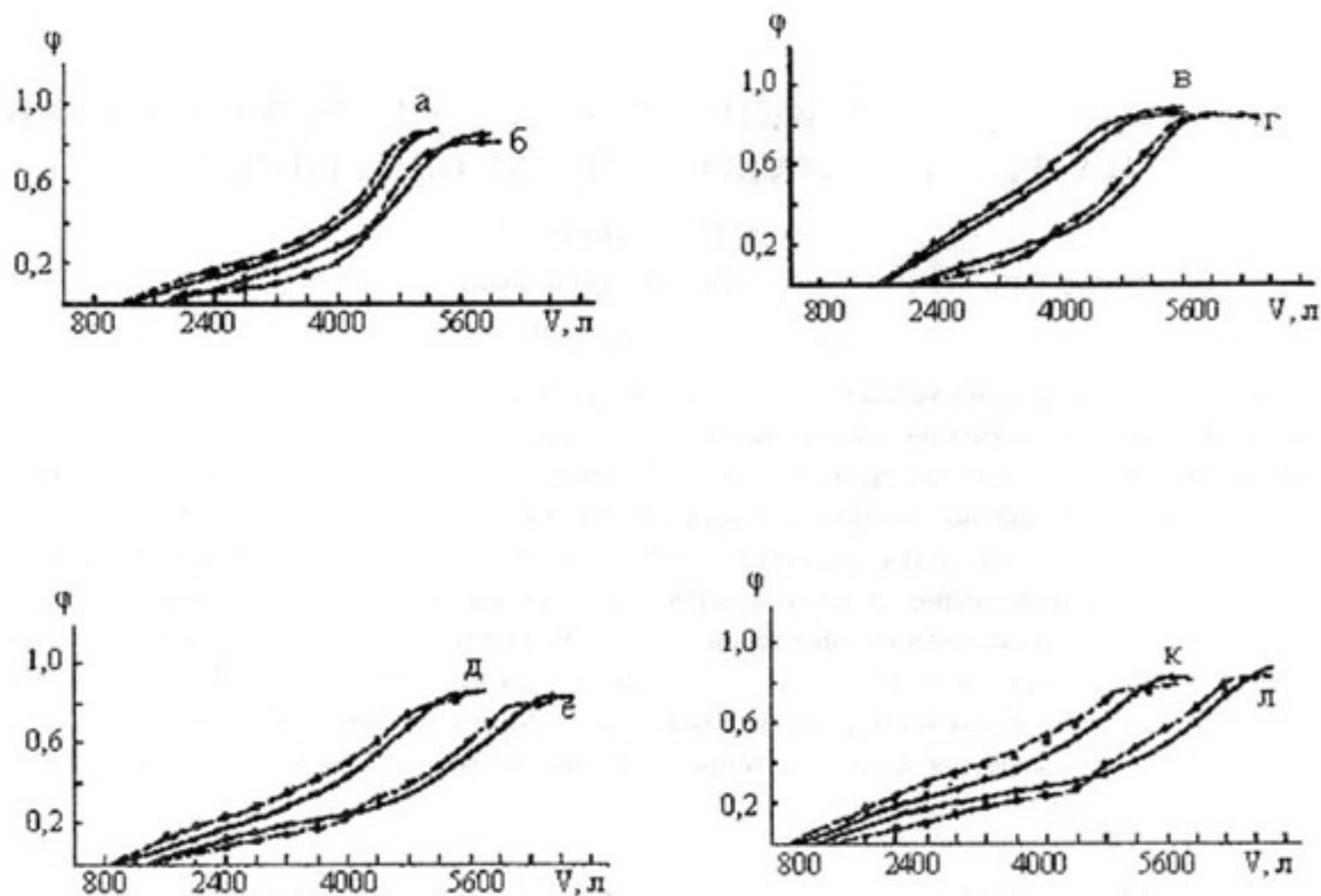
Исходный бентонит и его Al-катионзамещенная форма были подвергнуты после формования термической активации при температурах 105, 200, 400, 600 и 800 °С в течение 6 часов. Затем образцы бентонита после термообработки загружали в колонки для исследования сорбционной способности их по метилену голубому из растворов (концентрация метилена голубого составляла 0,0028 моль/л) в динамических условиях. Выявлено, что при термической обработке при 100 и 200 °С сорбционная емкость как природных, так и модифицированных образцов по метилену голубому

практически не изменяется, а с повышением температуры до 800 °С наблюдается значительное уменьшение сорбционной емкости, и при 400 °С эта величина составляет около 25%. Однако, кристалличность и механическая прочность как исходного, так и модифицированного бентонита после термической активации (при 400 °С и выше) сохраняется, и их можно использовать для очистки сточных вод и растворов от катионных красителей в динамических условиях.

В процессе оптимизации условий очистки сточных вод от катионных красителей немаловажное значение имеет выявление роли кинетических и гидродинамических факторов в динамике процесса сорбции. С этой целью нами была проанализирована роль указанных факторов на процесс сорбции метилена голубого из растворов на природном бентоните и его Al-форме в динамических условиях.

### МЕТОДИКА

Были получены выходные кривые сорбции метилена голубого на природном бентоните и его Al-форме при ранее использованных 4-х скоростях фильтрации (рис.1). В пояснении к рисункам приведены условия проведения опытов. Методика снятия выходных кривых заимствована из работ [1-3]. В опытах нужную скорость фильтрации раствора получали путем изменения напора жидкости над слоем сорбента. Для этой цели был использован один из вариантов сосуда Мариотта [3].



**Рис. 1.** Выходные кривые сорбции метилена голубого из растворов на природном бентоните (а, в, д, ж) и его Al-модифицированной форме (б, г, е, з) при 4-х объемных скоростях фильтрации (V, мл/мин: 5, 10, 15, 20).

Сплошные линии – экспериментальный, пунктирные – теоретический расчет. Условия опытов: исходная концентрация раствора  $C_0 = 0,00281$  ммоль/мл; площадь сечения переноса раствора в колонках  $Q = 1,29$  см<sup>2</sup> для исходного бентонита,  $Q = 1,20$  см<sup>2</sup> для Al-бентонита; масса абс.сух. сорбента в колонках  $g = 100$  г; фракция отсева  $0,2 < r < 0,4$  мм; высота слоя сорбента в колонках  $L = 14$  см.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах В.В. Рачинского [1, 2] были получены следующие формулы выходной кривой и ширины фронта выходной кривой для стационарного фронта динамической сорбции:

$$V = \frac{1+h}{h} V_0 - \frac{U}{\beta} \cdot \frac{Q}{h} \left[ \frac{1}{\theta_0} \ln \frac{(1-\varphi)^{1-\theta_0}}{\varphi} - 1 \right], \quad (1)$$

$$\delta_v = \frac{U}{\beta} \cdot \frac{Q}{h} \cdot \frac{2-\theta_0}{\theta_0} \ln \frac{1-\varphi_1}{\varphi}, \quad (2)$$

где  $U$  – линейная скорость потока раствора внутри колонки, см/сек;  $\beta$  – константа скорости диффузии, сек<sup>-1</sup>;  $Q$  – площадь сечения фильтрации внутри слоя сорбента, см<sup>2</sup>;  $V = LQ$  – объем раствора, удерживаемого в порах колонки сорбента, мл (где  $L$  – длина слоя сорбента в колонке, см);  $V_0$  – объем фильтрующейся жидкости, мл; ширина фронта выходной кривой, мл;

$$h = \frac{C_0 V_0}{S_\infty g} - \text{распределительное отношение,}$$

где  $S_\infty$  – максимальная емкость сорбента, ммоль/г;  $g$  – навеска сорбента в колонке, г;  $C_0$  – исходная концентрация раствора, ммоль/мл;

$$\theta_0 = \frac{KC_0}{1+KC_0} - \text{безразмерная константа,}$$

где  $K$  – константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра);  $\varphi = C/C_0$  – безразмерная относительная концентрация (где  $C$  – концентрация сорбируемого вещества в растворе, рассчитанная на единицу длины колонки);  $\varphi_1$  – минимальная концентрация, регистрируемая на выходе сорбционного фильтра (концентрация проскока).

Уравнения (1) и (2) были выведены для молекулярной и ионообменной сорбции веществ, описываемой выпуклой изотермой Ленгмюровского типа, тогда как кинетика процесса сорбции носит



Таблица 1.

Динамические показатели процесса сорбции метилена голубого на природном Даш-Салахлинском бентоните и его А1-форме.

Сорбенты	V*, мл/мин	δv, мл	V <sub>0</sub> , мл	Q, см <sup>2</sup>	U, см/сек	S <sub>ср</sub> , моль/г	h	K	θ <sub>0</sub>	ln(1-φ <sub>i</sub> )/φ <sub>i</sub>	U/β, см	β, см <sup>-1</sup>	α, см	H	β', сек <sup>-1</sup>	G, мл
Исходный Даш-Салахлинский монтмориллонит	5	2800	40	1,29	0,0645	0,206	0,00546	5,9	0,0164	1,734	0,057	1,14	0,033	22,96	273,5	2700
	10	3300			0,1290						0,067	1,94				
	15	3900			0,1930						0,079	2,45				
	20	4500			0,2570						0,091	2,83				
А1-монтмориллонит	5	3050	32	1,20	0,0661	0,260	0,00367	4,3	0,0118-40	1,734	0,0359	1,84	0,031	57,97	128,4	2900
	10	3650			0,1300						0,0425	3,06				
	15	4450			0,1965						0,0517	3,798				
	20	5150			0,2650						0,0604	4,388				

диффузионный характер. Эти уравнения были использованы нами для обработки полученных экспериментальных результатов.

Из экспериментальных выходных кривых (рис.1) была определена ширина фронта выходных кривых, как расстояние между точками фронта с концентрациями φ<sub>0,15</sub> и φ<sub>0,85</sub>, т.е. δ<sub>v</sub> = V<sub>0,15</sub> и V<sub>0,85</sub>. Зависимость ширины фронта от объемной скорости фильтрации является линейной и выражается следующей эмпирической формулой:

$$\delta_v = G + HV \quad (3)$$

Линейная зависимость δ<sub>v</sub> от V ранее в случае ионообменной сорбции из растворов при широком интервале скоростей фильтрации наблюдалась в работах В.В. Рачинского и сотрудников [1-3]. Данная зависимость дает возможность оценить влияние на размытие фронта сорбции метилена голубого из растворов кинетических и гидродинамических (продольная диффузия и другие гидродинамические факторы) факторов.

Прежде чем приступить к обсуждению этого вопроса, рассмотрим применимость уравнений (1) и (2) для описания динамики молекулярной сорбции метилена голубого из растворов при стационарном режиме. Для того, чтобы построить теоретические выходные кривые стационарного фронта по уравнению (1), нужно определить значения динамической константы U/β. Величину U/β можно рассчитать по формуле (2), если известны значения δ<sub>v</sub>, Q, h, θ<sub>0</sub>,

$$\ln \frac{1 - \varphi_i}{\varphi_i}$$

Величину Q определяли по формуле Q = V<sub>0</sub>/L. Для этого по окончании опытов раствор метилена голубого, находящийся в порах насыщенных колонн,

удаляли бензолом и определяли его объем (V<sub>0</sub>). Далее также легко были рассчитаны значения h, θ<sub>0</sub>,

$$\ln \frac{1 - \varphi_i}{\varphi_i}, \text{ которые внесены в табл.1.}$$

Для конкретных значений ширины фронта (δ), приведенных в таблице, по формуле (6) были рассчитаны значения динамической константы U/β и также внесены в табл.1.

Теоретические выходные кривые сорбции метилена голубого из растворов при различных скоростях фильтрации были рассчитаны по уравнению (1). Эти кривые на рис.1 указаны пунктиром. Как видно, они удовлетворительно укладываются на экспериментальные выходные кривые, что подтверждает стационарность режима динамической сорбции в данных опытах.

Динамическая константа U/β является важным параметром, определяющим характер сорбции веществ в колонке.

По Тодесу и Никсону динамическая константа U/β является сложной, аддитивной константой [4]:

$$U/\beta = U/\beta^* + U/\beta^{**} + D^*/U, \quad (4)$$

или

$$U/\beta = U/\beta^* + D^*/U, \quad (5)$$

где β' – обобщенная эффективная константа кинетики сорбции.

Известно, что константа скорости внешней диффузии (β\*) для ламинарной области фильтрации не зависит от скорости фильтрации. Тогда β' = β\* + β\*\* является постоянной величиной. Квазидиффузионная константа D\* зависит от скорости фильтрации [4]: D\* = αU.

Поэтому формула (5) может быть записана в таком виде:

$$U/\beta = U/\beta' + \alpha, \quad (6)$$

Подставляя (6) в (4), получаем зависимость (7), в которой:

$$G = \frac{\alpha Q}{h} \frac{2 - \theta_0}{\theta_0} \ln \frac{1 - \varphi_i}{\varphi_i}, \quad (7)$$

$$H = \frac{1}{\beta' h} \frac{2 - \theta_0}{\theta_0} \ln \frac{1 - \varphi_i}{\varphi_i}.$$

Таким образом, определив экспериментальные значения  $G$  и  $H$ , подставив в формулу (1) значения входящих туда величин, легко можно рассчитать значения констант  $\alpha$  и  $\beta$ . Рассчитанные значения  $\alpha$  и  $\beta$  внесены в табл.1.

Определены значения  $\beta'$  и  $\alpha$ , которые имеют удовлетворительную сходимость со значениями этих величин, рассчитанных по формулам (7).

Если оценить в отдельности влияние на размытие фронта сорбции метилена голубого на исследованных сорбентах, кинетических ( $U/v' = U/v - \alpha$ ) и гидро-динамических (продольная диффузия и другие гидродинамические факторы) –  $\alpha$  факторов, то нетрудно заметить, что при скоростях фильтрации  $V < 15$  мл/мин, размытие фронта в основном обусловливается влиянием гидродинамических факторов ( $\alpha$ ).

При увеличении скорости фильтрации выше 15 мл/мин, наряду с гидродинамическими факторами усиливается и действие кинетических факторов размытия ( $U/v'$ ) за счет увеличения скорости потока при постоянстве значения константы  $v'$ , т.е.  $U/v'$  увеличивается пропорционально  $U$ .

## ВЫВОДЫ

Установлено, что динамические емкости термообработанного бентонита и его Al-формы (при 400°C) по метилена голубому ~25% и уступают их статической емкости без термообработки.

Установлено, что сорбция метилена голубого на природном бентоните и его Al-форме в начале процесса носит диффузионный характер и закономерности динамики сорбции катионных красителей удовлетворительно описываются в рамках теории неравновесной динамики сорбции, развитой в трудах В.В. Рачинского.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рачинский В.В.* К теории стационарного фронта динамической сорбции. В сб. Исследование в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М.: АН СССР. 1959. С. 24-38.
2. *Рачинский В.В.* Теория динамики ионного обмена. Динамика обменной сорбции разновалентных ионов при стационарном режиме. Журн. физической химии. 1964. Т. 36. № 9. С. 2018-2023.
3. *Рустамов С.М.* Теория динамики ионообменной сорбции разновалентных ионов. Дисс. докт. хим. наук. Баку. 1969. 238 с.
4. *Тодес О.М., Биксон Я.М.* К вопросу о динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте. Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 5. С. 727-730.

## СВЯЗЬ КОНСТАНТ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА – СМОЛУХОВСКОГО С КИНЕТИЧЕСКИМИ ЗАКОНОМЕРНОСТЯМИ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ

В.И. Вигдорович, М.В. Вигдорович

Тамбовский государственный университет

Поступила в редакцию: 17.02.05

На основе уравнения Пуассона – Смолуховского, лежащего в основе теории активных ансамблей Н.И. Кобозева, получена аналитическая зависимость применительно к оценке скорости диффузии водорода  $i_H$  через мембрану. Уравнение характеризует связь  $i_H$  с концентрацией каталитического яда реакции рекомбинации  $H_{акс}$ , который одновременно является стимулятором наводороживания. Показано, что рассчитанная с его использованием зависимость  $i_H = f(C_{кс})$  проходит через максимум, положение и амплитуда которого зависят от констант, входящих в модифицированное уравнение, и удовлетворительно коррелирует с экспериментальными данными, полученными в присутствии  $CNS^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  и  $(NH_2)_2CS$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] показано, что с использованием теории активных ансамблей, аналитические закономерности которой базируются на уравнении Пуассона-Смолуховского [2-4], можно объяснить экспериментально наблюдаемый вид зависимости потока диффузии водорода через стальную мембрану от концентрации стимуляторов наводороживания. Типичные экспериментально наблюдаемые закономерности, характеризующие связь потока диффузии водорода через стальную мембрану из растворов системы  $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl$ , приведены на рис. 1 [1], 2 и 3. Та же картина имеет место и при введении  $HAsO_4^{2-}$  в кислые водно-этиленгликолевые среды [5]. Таким образом, она, видимо, носит достаточно общий характер. Методика эксперимента полностью тождественна описанной в [6], поэтому здесь не приводится.

Зависимость  $i_H = f(C_{кс})$ , где  $C_{кс}$  – концентрация стимулятора наводороживания, при потенциале коррозии входной стороны мембраны проходит через четко выраженный максимум. Он наблюдается в присутствии  $KCNS$  и  $(NH_2)_2CS$  независимо от природы ( $H_2O$ ,  $C_2H_4(OH)_2$ ) и состава ( $C_{H_2O}$  в этиленгликоле от 2 до 90 мас.%) растворителя, кислотности среды ( $C_{H^+}$ ), сольватной формы разряжающегося протона ( $H_3O^+$ ,  $C_2H_4(OH)_2H^+$ ) и природы частиц, сольватирующих поверхность входной стороны мембраны ( $H_2O_{акс}$ ,  $C_2H_4(OH)_2_{акс}$ ).

В [1] высказано предположение, что стимуляторы наводороживания являются одновременно ка-

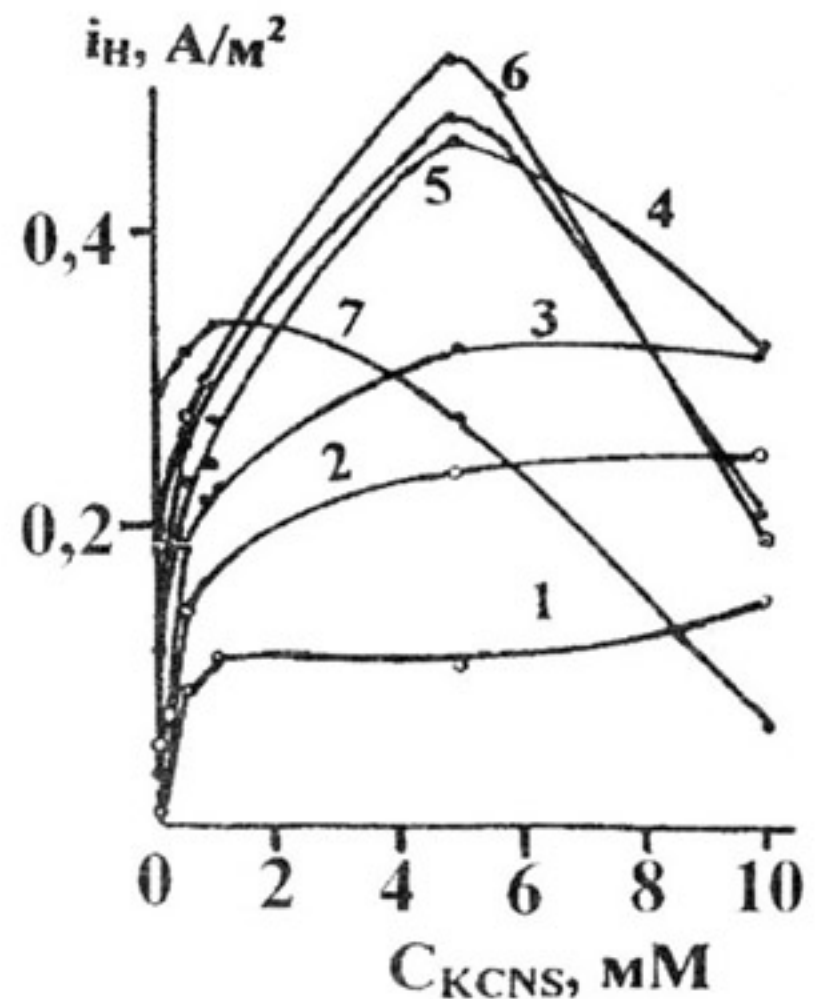
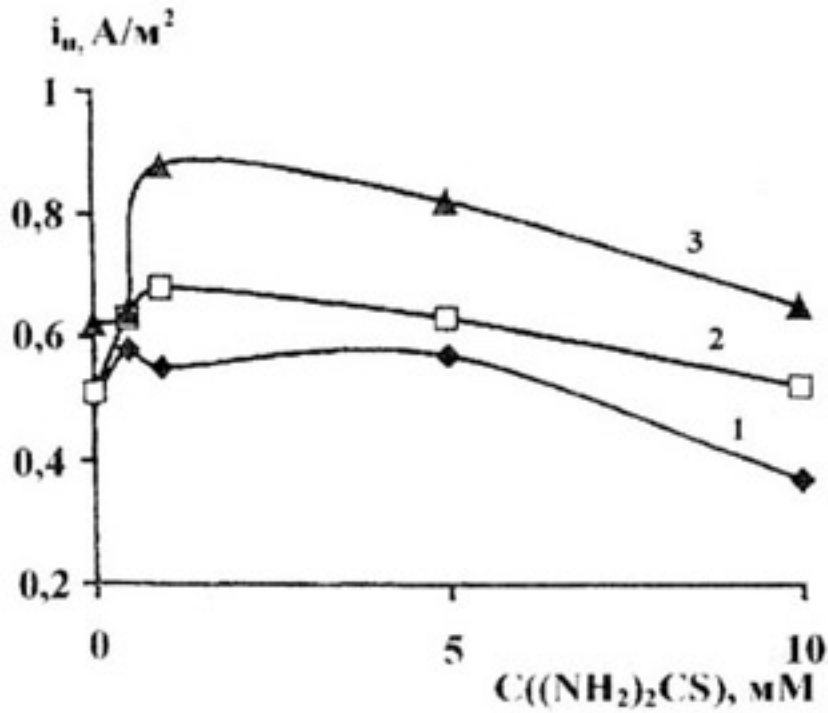
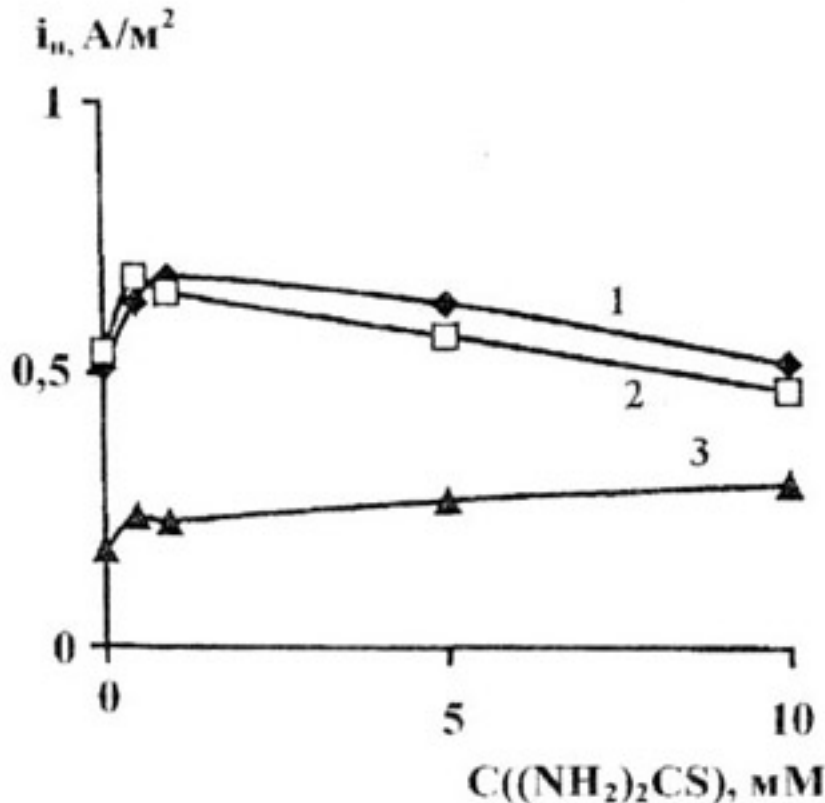


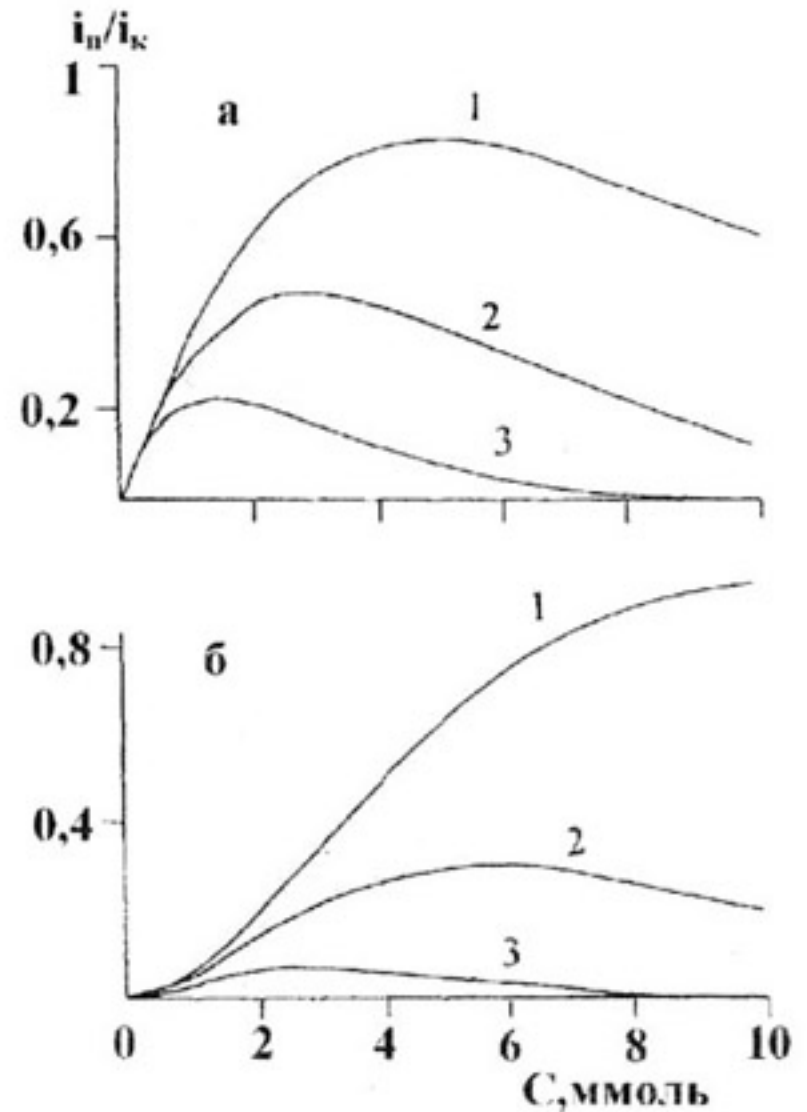
Рис. 1. Влияние концентрации  $KCNS$  в системе  $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - 1 M HCl$  на плотность потока диффузии водорода через стальную мембрану (СтЗ) при  $E_{кор}$  ее входной стороны.  $C_{вссы}$ , мас. %: 1-0,7; 2-2; 3-10; 4-20; 5-80; 6-90; 7-100. Комнатная температура, атмосфера – воздух [1].



**Рис. 2.** Влияние тиомочевины и  $C_{H_2O}$  на поток диффузии водорода из этиленгликолевых растворов с исходным содержанием воды 2 мас.%. Состав электролита  $x$  М HCl +  $(1-x)$  М LiCl.  $x$ : 1 - 0,05; 2 - 0,50; 3 - 0,90. Продолжительность эксперимента – 2 ч. Комнатная температура, атмосфера – воздух [1].

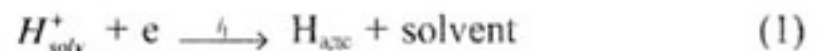


**Рис. 3.** Влияние концентрации  $(NH_2)_2CS$  и исходного содержания воды в растворителе на поток диффузии водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов с составом электролита 0,5 М HCl + 0,5 М LiCl и содержания воды в растворителе, мас. %: 1 - 2, 2 - 10, 3 - 100. Продолжительность эксперимента – 2 ч. Комнатная температура, атмосфера – воздух [1].



**Рис. 4.** Связь величины  $i_n / i_k$  с концентрацией каталитического яда (стимулятора наводороживания) для  $n$ , равных 1(а) и 2(б), рассчитанная по уравнению (5):  
 а.  $K_5, \text{ л-ммоль}^{-1} - 4,5 \cdot 10^2$ ;  $K_3, \text{ л-ммоль}^{-1}$ :  
 1 - 200; 2 - 350; 3 - 700.  
 б.  $K_5, \text{ л-ммоль}^{-1} - 7 \cdot 10^4$ ;  $K_3, \text{ л-ммоль}^{-1}$ :  
 1 - 200; 2 - 350; 3 - 700.

каталитическими ядами, в частности, реакции рекомбинации  $H_{алс}$ , реализующейся на железе в указанных средах. Это базируется на следующих соображениях. Пусть реакция выделения водорода (РВВ) протекает по схеме



т.е. реакцией электрохимической десорбции Гейровского пренебрегаем, что допустимо, исходя из данных [6,7], обобщенных в [8]. Помимо (2), удаление  $H_{алс}$  с поверхности металла протекает посредством диффузии водорода в металл:



Тогда при постоянной скорости реакции разряда  $i_1$ , рост  $i_2$  снижает  $i_n$  и наоборот, т.к.

$$i_1 = i_2 + i_n, \quad (4)$$

В таких условиях, естественно, снижение каталитической активности металлической поверхнос-

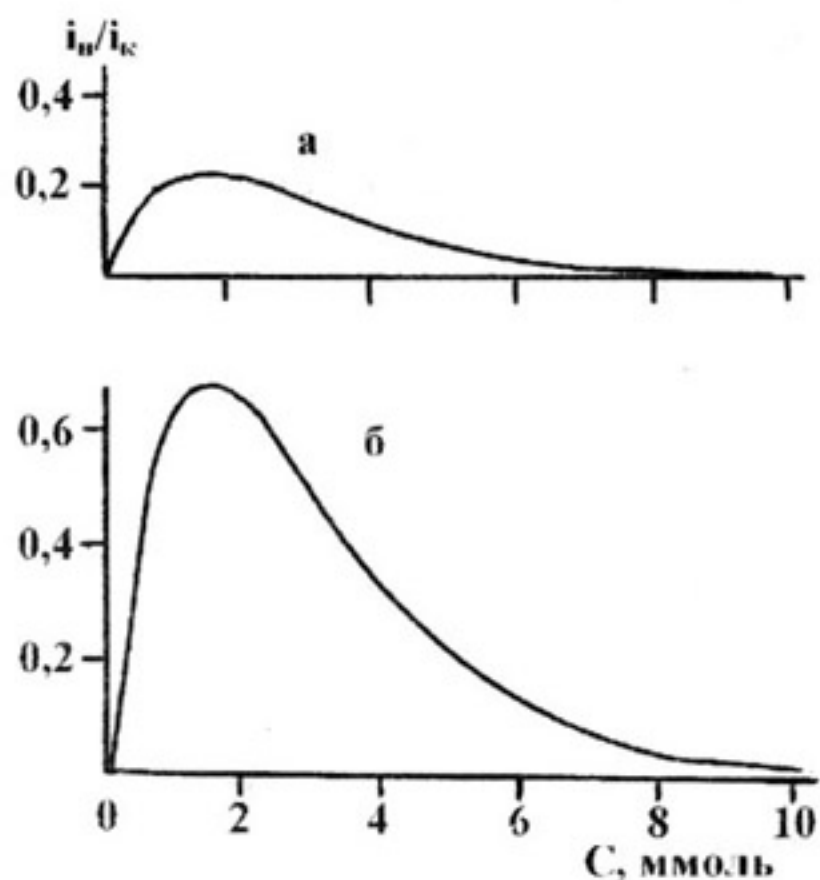


Рис. 5. Характер влияния  $K_5$  и  $C_a$  на соотношение  $i_n / i_k$  и положение максимума зависимости  $i_n / i_k = f(C_a)$  при  $K_3 = \text{const}$  и  $n = 1$ . Величины констант  $K_3$ , л·ммоль<sup>-1</sup> – 700;  $K_5$ , л·ммоль<sup>-1</sup> – 450 (а) и 1300 (б).

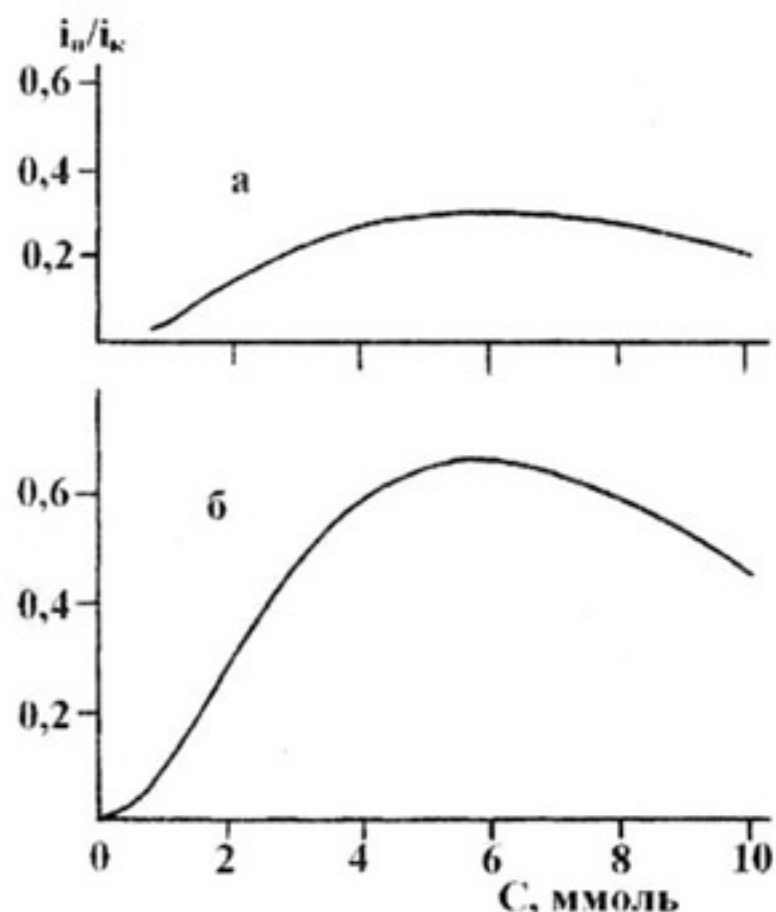


Рис. 6. Характер влияния  $K_5$  и  $C_a$  на соотношение  $i_n / i_k$  и положение максимума зависимости  $i_n / i_k = f(C_a)$  при  $K_3 = \text{const}$  и  $n = 2$ . Величины констант  $K_3$ , л·ммоль<sup>-1</sup> – 350;  $K_5$ , л·ммоль<sup>-1</sup> –  $7 \cdot 10^4$  (а) и  $1,5 \cdot 10^5$  (б).

ти за счет отравления ее активных центров (уменьшения  $i_2$ ) вызывает рост твердофазной диффузии в металл (увеличение  $i_n$ ), а каталитический яд выступает в роли стимулятора наводороживания.

### АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА–СМОЛУХОВСКОГО

Применительно к рассматриваемому случаю максимальная каталитическая активность, согласно (4), наблюдается при  $i_{нв}$  равной нулю. В [1] получено модифицированное уравнение Пуассона – Смолуховского, имеющее вид:

$$i_n / i_k = K_5 C_a^n e^{-K_3 C_a}, \quad (5)$$

где  $C_a$  – концентрация каталитического яда – стимулятора наводороживания,  $n$  – число частиц (атомов, фрагментов молекул), образующих поверхностный адсорбционный центр. Согласно экспериментальным данным [3],  $n$  чаще всего колеблется в пределах 1...3, причем наибольшее значение принимает достаточно редко.

На рис. 4 приведена рассчитанная по уравнению (5) связь отношения  $i_n / i_k$  с  $C_a$  для величин  $n$ , равных 1(а) и 2(б). При этом коэффициент  $K_5$  оставался постоянным, а  $K_3$  изменялся в пределах 200...700. Отметим, что исходя из физического смысла, отношение  $i_n / i_k$  может меняться в пределах от 0 (наво-

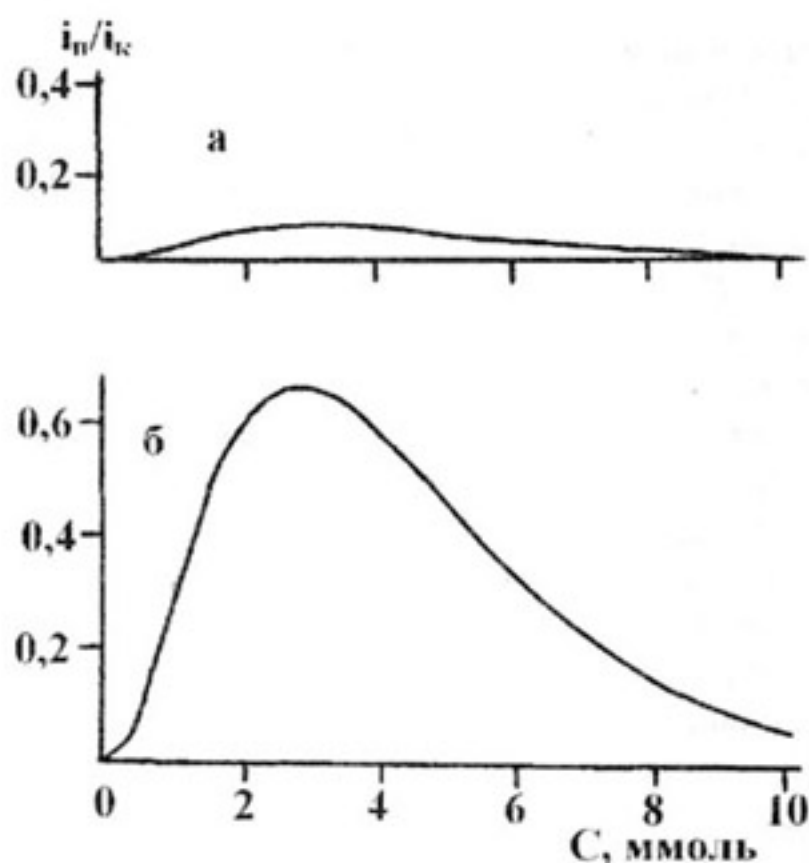
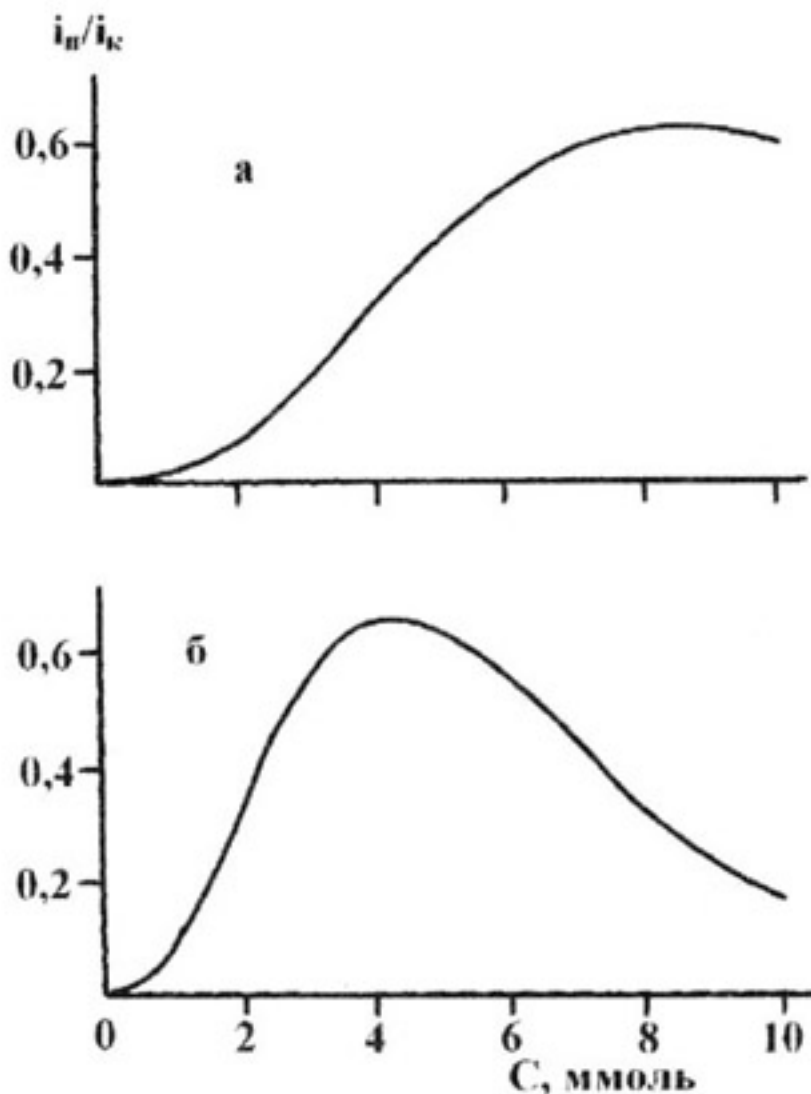


Рис. 7. Характер влияния  $K_5$  и  $C_a$  на соотношение  $i_n / i_k$  и положение максимума зависимости  $i_n / i_k = f(C_a)$  при  $K_3 = \text{const}$  и  $n = 2$ . Величины констант  $K_3$ , л·ммоль<sup>-1</sup> – 700 (а и б);  $K_5$ , л·ммоль<sup>-1</sup> –  $7 \cdot 10^4$  (а) и  $6 \cdot 10^5$  (б).



**Рис. 8.** Характер влияния  $K_3$  и  $C_a$  на соотношение  $i_H/i_k$  и положение максимума зависимости  $i_H/i_k = f(C_a)$  при  $K_3 = \text{const}$  и  $n = 3$ . Величины констант  $K_3, \text{л}\cdot\text{ммоль}^{-1} - 350$  (а) и  $700$  (б);  $K_5, \text{л}\cdot\text{ммоль}^{-1} - 2 \cdot 10^6$  (а) и  $1,7 \cdot 10^6$  (б).

дороживание отсутствует) до 1 ( $i_2 = 0$ , что в реальных условиях эксперимента можно рассматривать как  $i_H \gg i_2$ ). Максимум функции  $i_H = f(C_a)$  легко обнаруживается при обоих значениях  $n$ . Причем, в случае  $n = 1$  (рис. 4а) рост  $K_3$  закономерно уменьшает  $C_a^{\text{max}}$  в рассматриваемом случае в частности, от 4 до 1 ммоль ( $n=1$ ). Близкая картина имеет место и для  $n = 2$  (рис. 4б). Величина  $C_a^{\text{max}}$  принимает вполне разумные, экспериментально наблюдаемые значения (рис. 1-3). Возрастание величины  $K_3$  при  $K_5 = \text{const}$ , как и следовало ожидать, не изменяет положения  $C_a^{\text{max}}$ , но определяет его абсолютное значение (рис.5,  $n = 1$ ). Использована индикация [1].

Идентичная картина характерна для влияния величины  $K_5$  ( $K_3 = \text{const}$ ) при  $n=2$  (рис. 6 и 7). Причем одновременное изменение  $K_3$  и  $K_5$  позволяет менять и положение и его амплитуду (рис.6 и 7). Наконец, наблюдаемые закономерности сохраняются и в случае  $n = 3$  (рис. 8).

Следует отметить, что на рис. 4 - 8 зависимости проходят через начало координат. Экспериментально подобная картина наблюдается достаточно ред-

ко. Чаще  $i_H/i_k > 0$ . Это связано с тем, что уравнение (5) предполагает равенство  $i_H$  нулю в отсутствие стимулятора наводороживания (каталитического яда), что в кислых средах реализуется крайне редко. Иначе говоря, зависимость (5) целесообразно исправить на величину  $i_0$ , равную отношению  $i_H/i_k$  при  $C_a = 0$ . Тогда она принимает вид:

$$i_H/i_k = K_5 C_a^n e^{-K_3 C_a} - C_0$$

### ВЫВОДЫ

1. Аналитические зависимости, полученные в теории активных ансамблей, позволяют непротиворечиво интерпретировать экспериментально наблюдаемую связь  $i_H/i_k$  с  $C_a$  или  $i_H = f(C_a)$  при  $i_k = \text{const}$
2. Положение и величина максимума определяются величинами констант уравнений, характеризующих функцию  $i_H/i_k = f(C_a)$ , при экспериментально наблюдаемых значениях  $n$ , равных 1, 2 и 3, где  $n$  – число частиц образующих адсорбционный центр, которые в свою очередь определяются природой стимулятора наводороживания (каталитического яда).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Вигдорович М.В. // Вестник ТГУ. Серия: естественные и технические науки. 2002. Т. 7. № 3. С. 329 - 335.
2. Кобозев Н.И. Адсорбционные катализаторы и теория активных центров. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ. 1968. Т.3. С. 3 - 60.
3. Лебедев В.П. Теория активных центров металлических катализаторов. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ. 1968. Т.3. С. 61 - 142.
4. Сокольский Д. В, Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высшая школа. 1981. 215 с.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2003. Т. 38. № 6. С. 719 - 724.
6. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т.36. №12. С. 1437 - 1445.
7. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Электрохимия. 2002. Т.38. №6. С. 719 - 724.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Вигдорович М.В. и др. // Вестник ТГУ. Серия: естественные и технические науки. 2004. Т. 9. №3. С. 337 - 355.

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ N-ВИНИЛАМИДОВ

М.Н. Лебин, Г.В. Шаталов, В.Р. Гитлин, В.А. Кузнецов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 11.10.04

Представлены результаты исследований радиационной полимеризации *N*-винилпирролидона под действием излучения с энергией квантов от 20 кэВ до 1,2 МэВ. Разработан способ формирования пленочных покрытий на основе поли-*N*-винилкапролактама на поверхности твердых неорганических материалов с использованием вакуумного ультрафиолетового и низкоэнергетического рентгеновского излучений для инициации процесса радиационной полимеризации пленок.

Среди водорастворимых полимеров, особое место занимают поли-*N*-виниламиды, в частности поли-*N*-винилпирролидон (ПВП) и поли-*N*-винилкапролактама (ПВК). Комплекс, проявляемых ими свойств определяет возможность их применения в различных областях науки, техники и медицины. На их основе получают различные лекарственные средства, разделительные мембраны, флокулянты и т.д. Они выступают в качестве носителей биологически активных соединений [1]. Благодаря наличию амидной группы, они используются в качестве моделей белковых молекул [2]. Способность к термоосаждению из водных растворов ПВК и сополимеров на его основе дает возможность использовать их как агентов термостимулированной флокуляции синтетических латексов [3,4]. Область их применения в значительной степени определяется величиной их молекулярной массы и молекулярно-массовым распределением. Решение этой задачи лежит в рамках радиационных технологий, когда использование ионизирующих излучений для инициирования процессов полимеризации позволяет получать химически чистые полимеры при контролируемом управлении их молекулярной массой и структурой.

Известные процессы полимеризации с применением стандартного  $\gamma$ -излучения были направлены, прежде всего, на повышение молекулярной массы и получения выхода полимера близкого к 100%. Достижению этих показателей соответствует облучение мономера  $\gamma$ -квантами изотопа  $Co^{60}$  с экспозиционной дозой  $\sim 26$  Кл/кг. До настоящего времени процессу образования полимера с трех-

мерной сеткой под воздействием  $\gamma$ -излучения экспозиционными дозами более 26 Кл/кг не уделялось достаточного внимания. При этом, полимер в виде геля учитывался лишь как побочный, нежелательный продукт основного процесса. Не рассматривался также вопрос оптимизации радиационного воздействия, направленного на минимизирование энергетических и временных затрат при формировании полимера с заданными свойствами. Это связано, прежде всего, с выбором типа излучения, имеющего наибольшее сечение взаимодействия с веществом поглотителя, с его технологичностью, возможностью создания надежной биологической защиты, контролируемостью и регулировкой излучения в диапазоне доз и энергий.

Целью данной работы являлось расширение дозового диапазона облучения  $\gamma$ -квантами и сопоставление различных типов радиационных воздействий для выбора оптимальных режимов облучения *N*-виниламидов для выяснения возможности получения новых качеств полимера, исследование свойств и характеристик полученных при синтезе полимеров в процессе формирования тонких защитных пленок.

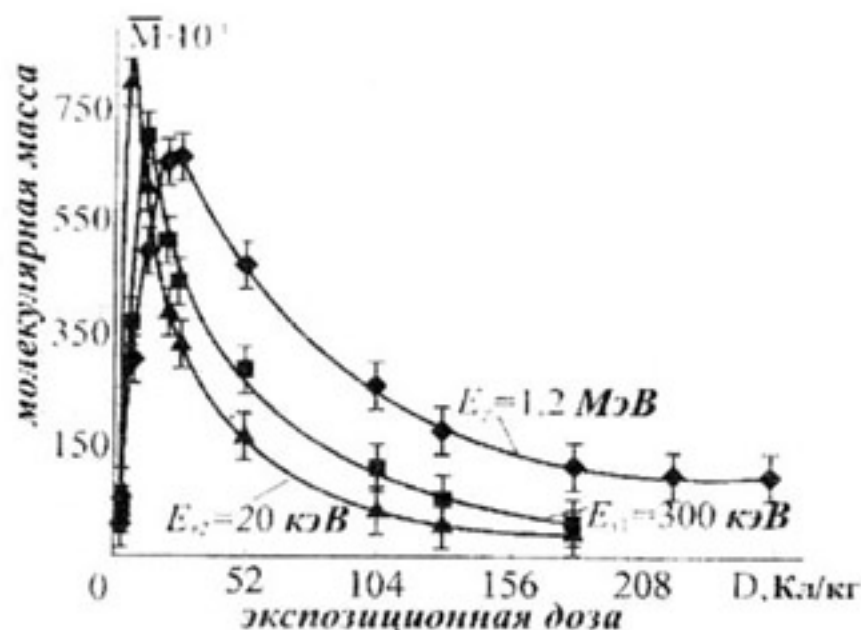
В качестве радиационных воздействий были использованы потоки  $\gamma$ -квантов от изотопа  $Co^{60}$  с энергией  $E_x \sim 1,2$  МэВ, низкоэнергетического рентгеновского излучения с энергией квантов  $E_{x1} \sim 20$  кэВ, высокоэнергетического излучения с энергией квантов  $E_{x2} \sim 300$  кэВ.

Облучение  $\gamma$ -квантами проводилось на установке «Исследователь» с мощностью экспозиционной дозы  $\sim 8 \cdot 10^{-4}$  Кл/кг·с. Источником низкоэнергетического рентгеновского излучения служила модер-

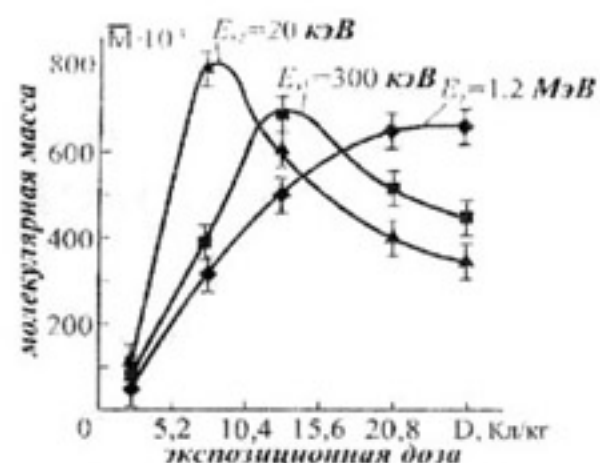
низированная установка СРМ-20 с мощностью экспозиционной дозы излучения  $\sim 103 \cdot 10^{-4}$  Кл/кг·с. Источником высокоэнергетического рентгеновского излучения служила установка PHILIPS V6-451 с мощностью экспозиционной дозы  $\sim 8 \cdot 10^{-4}$  Кл/кг·с.

Влияние радиационных излучений на процесс полимеризации мономеров рассматривалось на примере радиационной полимеризации N-винилпирролидона. Для облучения g-квантами образцы выполнялись в виде стеклянных, герметически запаянных, предварительно дегазированных, ампул диаметром  $8 \cdot 10^{-3}$  м с толщиной стенок  $10^{-3}$  м, содержащих по  $10^{-6}$  м<sup>3</sup> мономера. Образцы для облучения рентгеновскими лучами представляли собой упаковки размером  $2 \cdot 10^{-2} \times 2 \cdot 10^{-2}$  м из полиэтиленовой пленки толщиной  $15 \cdot 10^{-6}$  м, в которых содержалось по  $10^{-6}$  м<sup>3</sup> N-винилпирролидона. Полученные полимеры высаживались гептаном, а затем высушивались под вакуумом при температуре 333-338 К. Значение средневязкостной молекулярной массы ( $M_n$ ) растворимых фракций полимеров вычисляли методом вискозиметрии с использованием вискозиметра Уббелоде. Результаты представлены на рис. 1,2.

Максимальное значение средней молекулярной массы полимера при воздействии  $\gamma$ -излучения соответствовало экспозиционной дозе 26 Кл/кг. С дальнейшим ростом экспозиционной дозы значение средней молекулярной массы постепенно уменьшалось. При экспозиционной дозе 260 Кл/кг оно уменьшилось в  $\sim 3,7$  раза относительно своего максимального значения. При этом доля не сшитой фракции полимера снижалась.



**Рис.1.** Дозовые зависимости средней молекулярной массы, растворимой фракции полимера при радиационных воздействиях с различными энергиями квантов.



**Рис.2.** Дозовые зависимости вязкости растворимой фракции полимера для разных видов радиационных воздействий.

Воздействие высокоэнергетического и низкоэнергетического рентгеновского излучения сдвигало максимальное значение средней молекулярной массы поли-N-винилпирролидона в область меньших экспозиционных доз, равных 13 Кл/кг и 8 Кл/кг соответственно. При этом снижение средней молекулярной массы при дальнейшем росте экспозиционных доз происходило по сравнению с воздействием  $\gamma$ -излучения, более интенсивно для высокоэнергетического рентгеновского излучения и еще интенсивнее для низкоэнергетического рентгеновского излучения. Так при экспозиционной дозе 180 Кл/кг высокоэнергетического рентгеновского излучения значение средней молекулярной массы уменьшалось относительно его максимального значения в 15 раз, при такой же дозе низкоэнергетического рентгеновского излучения средняя молекулярная масса уменьшалась в 34 раза.

Снижение средней молекулярной массы растворимой в воде фракции для всех трех видов радиационного воздействия отражает процесс модификации полимера - превращение полимера с линейной структурой в гель с трехмерной пространственной сеткой. Повышение эффективности влияния радиации с меньшими энергиями квантов на процесс гелеобразования объясняется ростом сечения взаимодействия излучения с веществом.

Дозовые зависимости характеристической вязкости растворимой (золь) фракции поли-N-винилпирролидона имеют вид аналогичный представленным на рис. 1,2 и показывают смещение гель-точек в область малых доз. Снижение величины характеристической вязкости золь-фракции поли-N-винилпирролидона при воздействии  $\gamma$ -излучения от гель-точки до 260 Кл/кг составляет от 1,1 до 0,4, при высокоэнергетическом и низкоэнергетическом рентгеновском излучении от гель-точек до 180 Кл/кг составляет от 1,13 до 0,23 и от 1,22 до 0,19 соответственно и указывает



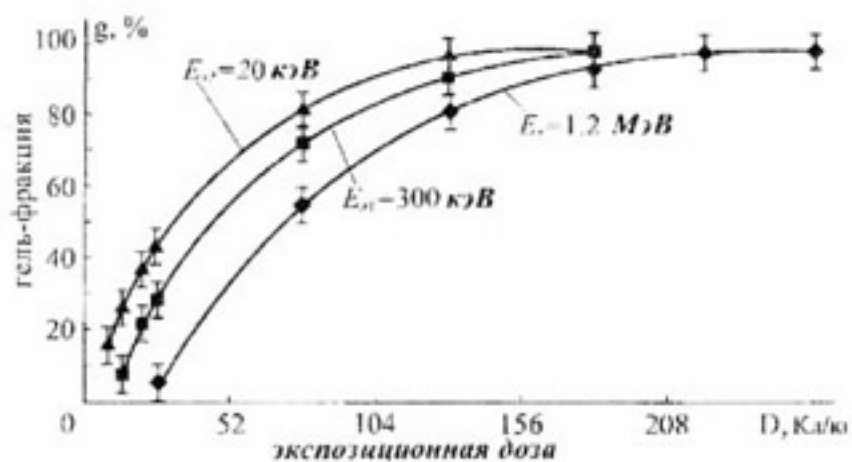


Рис.3. Дозовая зависимость гель-фракции (гелеобразования) для различных видов радиационных воздействий.

на рост в золь-фракции содержания коротких молекул. Рост характеристической вязкости в диапазоне экспозиционных доз радиационных воздействий от 0 до соответствующих гель-точек отражает процесс образования растворимой фракции поли-N-винилпирролидона и формирования макромолекул.

Дозовые зависимости гелеобразования имеют вид нарастающих экспонент с ярко выраженными пологими частями (рис.3). При этом, выход гель-фракции в режим насыщения наблюдается при экспозиционной дозе  $\gamma$ -излучения 260 Кл/кг, для высокоэнергетического рентгеновского излучения - при 180 Кл/кг, для низкоэнергетического рентгеновского излучения - при 130 Кл/кг.

В качестве контролируемого параметра, характеризующего сорбционную способность гель-фракции, была выбрана набухаемость геля. Для измерения степени набухаемости полимера использовался прибор Федотова. Степень набухания полимера определялась по формуле:

$$\delta = (V_x - V_0) \cdot 100 / m,$$

где  $(V_x - V_0)$  - объем растворителя, поглощенный образцом до полного набухания,  $m$  - масса об-

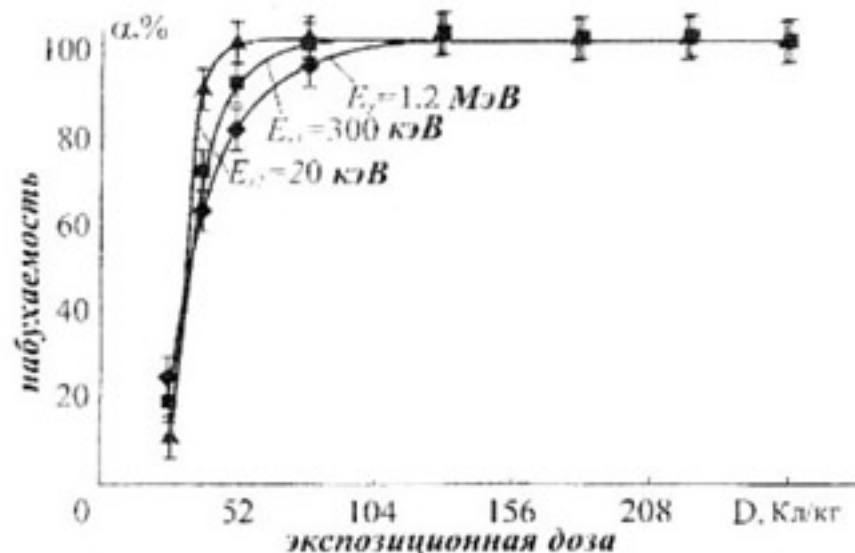


Рис.4. Дозовая зависимость набухаемости полимера для разных видов радиационных воздействий

разца. Как видно из зависимостей, представленных на рис.4, максимальная набухаемость гелеобразного полимера увеличивалась в 100 раз относительно исходного значения. При этом подобной набухаемостью обладают образцы геля, полученных при воздействии экспозиционной дозы  $\gamma$ -излучения  $\geq 129$  Кл/кг, образцы, полученные при воздействии высокоэнергетического рентгеновского излучения с экспозиционной дозой  $\geq 77$  Кл/кг, а также образцы, полученные с использованием низкоэнергетического рентгеновского излучения с экспозиционной дозой  $\geq 52$  Кл/кг.

Схожий вид дозовых зависимостей средней молекулярной массы полимера, степени гелеобразования, сорбционной способности геля свидетельствуют об одинаковом механизме воздействия радиации на указанные процессы. При этом по воздействию на процесс полимеризации в тонких слоях мономера, эффективность излучения растет с уменьшением энергии квантов.

Используя результаты проведенных исследований, авторами был разработан способ формирования защитных пленочных покрытий толщиной до нескольких десятков микрон. Метод основан на использовании низкоэнергетического рентгеновского излучения для инициации процесса радикальной полимеризации пленок из соответствующих мономеров, предварительно нанесенных на поверхность тела. Малая толщина формируемых пленок позволяет использовать низкоэнергетические излучения с большим сечением взаимодействия с веществом, что обеспечивает высокую эффективность процесса радиационной полимеризации.

В частности, была разработана и апробирована технология формирования защитных полимерных покрытий на поверхности кремниевых пластин, используемых в серийном производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем. На кремниевые пластины методом пульверизации наносился слой мономера, после чего пластины облучались рентгеновскими квантами с энергией  $\sim 8-20$  кэВ, при воздействии которых формировалась полимерная пленка. Лучшие результаты по формированию защитных покрытий предложенным способом были получены на пленках водорастворимого поли-N-винилкапролактама. Повышение смачиваемости кремниевых пластин водными растворами достигалось предварительной обработкой пластин импульсным магнитным полем (ИМП). Ранее такая процедура использовалась для формирования тон-

ких пленок оксидов и сульфидов металлов в методе распыления водных растворов соответствующих тиокарбамидных комплексов на нагретые кремниевые подложки [5]. Следует указать, что окисленные пластины кремния не требуют ИМП-обработки. Однако, в случае формирования защитных полимерных покрытий на структурах кремний-двуокись кремния предлагаемым методом, рентгеновское облучение должно сопровождаться ультрафиолетовым облучением ближнего спектра для сохранения исходных зарядовых свойств границы раздела полупроводник – диэлектрик. Дополнительным достоинством предложенного метода в данном случае является повышение качества границы раздела кремний-двуокись кремния при последовательном использовании малых доз рентгеновского и ультрафиолетового излучений [6, 7].

Таким образом, были получены дозовые зависимости молекулярной массы полимера, степени гелеобразования, сорбционной способности геля для излучений с различной энергией квантов ( $E_\gamma \sim 1,2 \text{ МэВ}$ ,  $E_{x1} \sim 300 \text{ кэВ}$ ,  $E_{x2} \sim 20 \text{ кэВ}$ ). Проведено сопоставление воздействия  $\gamma$ - и рентгеновских квантов на эффект радиационного гелеобразования поли-N-винилпирролидона и показана идентичность этого воздействия. Выбрано оптимальное дозовое воздействие, минимизирующее энергетические и временные затраты при получении полимера с заданными свойствами. Установлена зависимость изменения набухательной способности радиационно полимеризованного поли-N-винилпирролидона от дозы облучения. Определены пороги перехода радиационно полимеризованного поли-N-винилпирролидона в гелеобразное состояние при радиационных воздействиях с различными энергиями квантов. Результаты исследований позволили разработать новый способ форми-

рования защитных полимерных покрытий твердых тел. Разработана технология формирования защитных полимерных покрытий на основе поли-N-винилкапролактама для кремниевых пластин с полупроводниковыми приборами. Процесс включает в себя радиационные обработки низкоэнергетическими рентгеновскими квантами и ультрафиолетовым излучением ближнего диапазона. При этом низкоэнергетическое рентгеновское излучение играет роль радиационного инициатора полимеризации в защитной пленке, а ультрафиолетовая обработка возвращает зарядовое состояние границы диэлектрика с кремниевой подложкой к исходному состоянию.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кириш Ю.Э.* // Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды.: Наука. 1998. 251с.
2. *Лодзинский В.И., Сименел Л.А., Курская Е.А., Кулакова В.К., Гринберг В.Ю., Дубовик А.С., Гамаев И.Ю., Б. Маттиассон, А.Р.Хохлов* // Доклады РАН. 2000. Т. 375. № 5. С. 637-640.
3. *Хавула Е.В., Кузнецов В.А., Вережников В.Н., Шаталов Г.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 341-346.
4. *Шаталов Г.В., Вережников В.Н., Чурилина Е.В., Кузнецов В.А., Пояркова Т.Н.* // Журн. Прикл. Химии. 2003. Т. 76. Вып. 11. С. 1890-1894.
5. Синтез, полимеризация и применение соединений на основе N-виниллактамов / под. ред. Аскарова М.А. Ташкент: изд-во ФАН УССР. 1990. 289с.
6. *Пицаев А.К.* // Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука. 1987. 447с.
7. *Гитлин В.Р., Кадменский С.Г., Остроухов С.С.* и др. Способ изготовления МДП-транзисторов. Патент РФ № 4159435. 1993.

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛЕНОК ОЛОВА, ОКСИДИРОВАННЫХ В ПОТОКЕ КИСЛОРОДА

А.М. Ховив, А.Н. Лукин, В.А. Логачева, Е.В. Касаткина, И.В. Бобрешов, С.В. Рябцев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 11.10.04

Проведен анализ оптических спектров пленок олова, полученных методом магнетронного напыления, после их термообработки в потоке кислорода. Установлена четкая закономерность между температурой окисления, толщиной слоев и наличием особенностей, их величиной и спектральным положением, определяющимися фазовым составом пленок. На спектрах тонких пленок (5-20 нм) довольно быстро с ростом температуры окислительного отжига исчезает тонкая структура и возникает один резкий край поглощения, указывающий на наличие широкозонной полупроводниковой фазы с  $E_g=3.54$  эВ ( $\text{SnO}_2$  тетрагональной модификации). Спектр пленки толщиной 300 нм мало меняется с температурой отжига, не имеет особенностей и имеет плавный вид, что указывает на наличие в пленке металлической фазы  $\beta\text{-Sn}$  и низших оксидов -  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . На спектрах пленок средних толщин (10-100 нм) во всем интервале температур отжига наблюдается сложная структура края поглощения, указывающая на наличие, как минимум, двух полупроводниковых фаз с шириной запрещенной зоны порядка 2.5-3.5 эВ и 4.2 – 5.2 эВ.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к тонкопленочным структурам состава  $\text{SnO}_2$  связан в основном с двумя причинами - высокой прозрачностью в видимой области спектра и высокой проводимостью, которые делают этот материал привлекательным для изготовления жидкокристаллических дисплеев, солнечных элементов и других оптоэлектронных приборов. Нелегированные пленки  $\text{SnO}_2$  проявляют n-тип проводимости с шириной запрещенной зоны  $E_g > 3.7$  эВ [1]. Электрические и оптические свойства пленок оксида олова определяются условиями их синтеза и температурой последующего отжига.

Пленки оксидов олова можно получать различными способами: методом магнетронного распыления, вакуумного напыления, пиролиза аэрозоля, золь-гель методом [1-8]. Например, пленки  $\text{SnO}_2$  толщиной 450 нм, полученные методом ионно-лучевого осаждения на подложки из кварцевого стекла, проявляли лучшие оптические и электрические свойства при ионной бомбардировке кислородом распыляемой мишени [1]. Величина пропускания для пленок оксидов олова, легированных сурьмой, составила 70,6 % при толщине пленки 275 нм, магнетронным способом осажденной на подложки из по-

лимида, а для пленок, осажденных на стекло, среднее пропускание было 85,5 % при толщине 315 нм [2]. В пленках, полученных из пленкообразующего раствора на основе хлорида олова (II) [3] оптическую ширину запрещенной зоны определяли по краю собственного поглощения  $\text{SnO}_2$  в УФ-области. Спектр поглощения получали по разности спектров пропускания и отражения, снятых на спектрофотометре «Спекорд М-40» в интервале длин волн 200-900 нм. Значение оптической ширины запрещенной зоны для пленок, отожженных при температуре 600° С, составило 3.9 эВ, что подтверждает, по мнению авторов, однородность пленок, включающих только  $\text{SnO}_2$ .

В работе [4] исследовались микроструктура и физические свойства тонких пленок  $\text{SnO}_2$ , полученных методом магнетронного распыления оловянной мишени в атмосфере аргона и кислорода. Изотермический отжиг проводился на воздухе при температуре 600 °С в течение 4 часов. С помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии определили, что в пленках содержится только тетрагональная фаза  $\text{SnO}_2$  со средним размером зерен порядка 11-19 нм. Измерения спектров оптического поглощения пленок  $\text{SnO}_2$  на спектрофотометре СФ-16 при комнатной температуре в диапазоне длин

волн 300-1200 нм показали, что коэффициент поглощения составляет  $(10^{-3}-10^{-4}) \text{ см}^{-1}$ , а поглощение в стеклянной подложке в этом же диапазоне длин волн  $\alpha=(2-20) \text{ см}^{-1}$ . Край собственного поглощения лежит в области (2.8-3.3) эВ. Чтобы точнее оценить ширину запрещенной зоны пленок и, по возможности, судить о характере оптических переходов, результаты оптических измерений перестраивались в координатах  $\alpha^2=f(h\nu)$  (прямые переходы) и в координатах  $\alpha^{1/2}=f(h\nu)$  (непрямые переходы). Оказалось, что спектры поглощения пленок лучше спрямляются в координатах  $\alpha^{1/2}=f(h\nu)$ , а ширина запрещенной зоны близка к значению  $E_g \cong 3 \text{ эВ}$ , что заметно меньше ширины запрещенной зоны монокристаллов  $\text{SnO}_2$  ( $E_g \cong 3.54 \text{ эВ}$ ), и может быть следствием как нестехиометрии состава синтезированных образцов двуокиси олова, так и наличием хвостов состояний зон из-за высокой дефектности пленок.

Наиболее распространенным способом получения пленок оксидов олова является золь-гель метод, который позволяет контролировать стехиометрию пленок [5-7]. В работе [5] для получения нелегированных пленок использовался золь-гель метод с применением в качестве прекурсора соли олова ( $\text{SnCl}_2$ ). Толщина пленок увеличивается линейно с 60 нм (один слой) до 220 нм (пять слоев). Пленки, отожженные на воздухе при 300, 400 и 500° С, имели кристаллическую структуру касситерита. Образцы, отожженные при 400° С, показывают самые интенсивные пики дифракции, выявляющие процесс кристаллизации в  $\text{SnO}_2$ . Таким образом, предполагается, что процесс кристаллизации начинается при температурах 300° С (или меньше), и что оптимальная температура кристаллизации составляет 400° С. Для пленок, состоящих из одного, трех, пяти слоев, отожженных при температуре 400° С, максимальное пропускание наблюдалось в области 350 нм и составляло значение около 80%. Измерение электрических свойств показало, что наблюдалось снижение удельного сопротивления в более толстых пленках (от  $10^3$  ( $3 \cdot 10^3$ )  $\Omega^0 \text{ см}$  для пленок с толщиной 60 нм к  $10^0$  ( $10^1$ )  $\Omega^0 \text{ см}$  для пленок с толщиной 220 нм), что можно объяснить лучшей кристаллизацией и большим уплотнением в связи с более длительным временем отжига. Процесс отжига кристаллической структуры увеличивает электронную плотность и электронную подвижность, а, следовательно, и проводимость. Также вносит вклад адсорбция молекул воздуха на гра-

ницах зерна, которая уменьшает межграницный энергетический барьер Шоттки.

Пленки  $\text{SnO}_2$ , полученные фотохимическим осаждением под действием УФ-излучения ртутной лампы из 10 мМ раствора  $\text{SnSO}_4$  с добавлением  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\text{pH}=0,1-0,025$ , были тетрагональной структуры с размером зерен порядка 1,5 нм [8]. Исследование спектров оптического пропускания пленок показало, что если в пленке преобладают оксиды олова в степени окисления  $\text{Sn}^{2+}$ , то край оптического поглощения составляет примерно 300 нм. В том случае, если пленки оксидов олова в степени окисления  $\text{Sn}^{4+}$ , то край оптического поглощения лежит в области 250 нм.

Неоднозначность данных по оптическим свойствам пленок оксидов олова определяется разными способами получения, толщиной пленок и температурой отжига. Наиболее мало изученной является область низких температур получения пленок. Целью представляемой работы является исследование зависимости края собственного поглощения оксидированного олова от толщины пленок и температуры отжига в широком диапазоне температур от 240 до 600° С.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью исследования зависимости особенностей оптического поглощения в области края собственного поглощения тонких пленок олова, подвергнутых окислительному отжигу, была получена партия образцов методом магнетронного распыления из оловянной мишени на кварцевые подложки. Материалом катода служило олово с содержанием примесей не более 0,01 ат.%. Толщины металлических пленок олова задавались током разряда и временем напыления и составили значения: 5 нм, 10 нм, 20 нм, 30 нм, 60 нм, 100 нм, 300 нм. Перед процессом напыления вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления  $0,33 \cdot 10^{-2}$  Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении 0,213 Па, ток разряда и напряжение разряда были 0,25 А и 450 В, соответственно. Средняя скорость напыления олова составила 18 нм/с. Оксидирование тонких пленок олова проводили в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода. В качестве нагревательных элементов использовали силитовые стержни. Температуру в реакторе печи задавали термпарой и автоматически регулировали блоком ВРТ-2 с точностью  $\pm 1^\circ$  С. Измерение и контроль температуры производили блоком измерения температуры, кото-

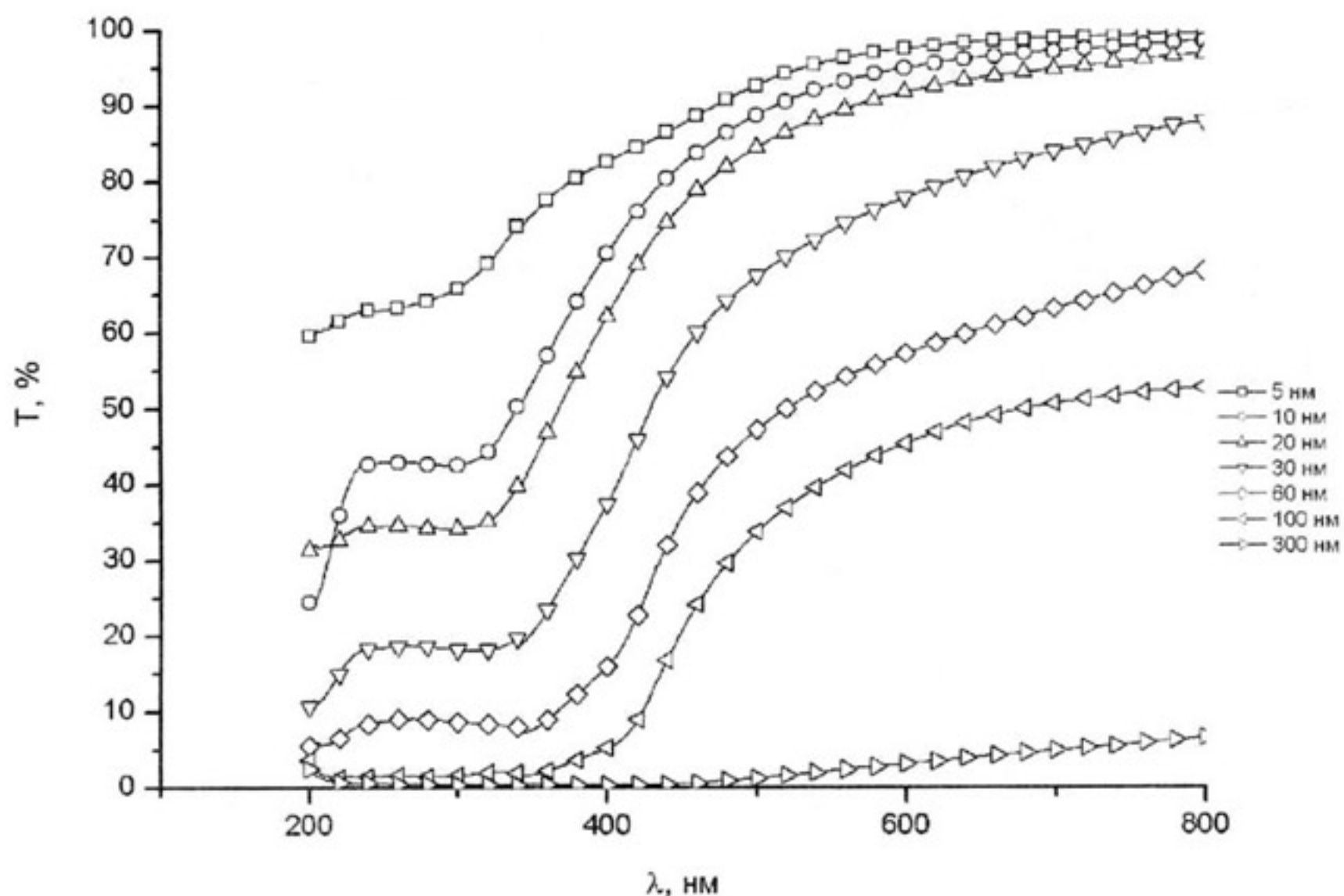


Рис. 1. Зависимость пропускания от длины волны света в плёнках олова разных толщин, оксидированных при температуре 240° С.

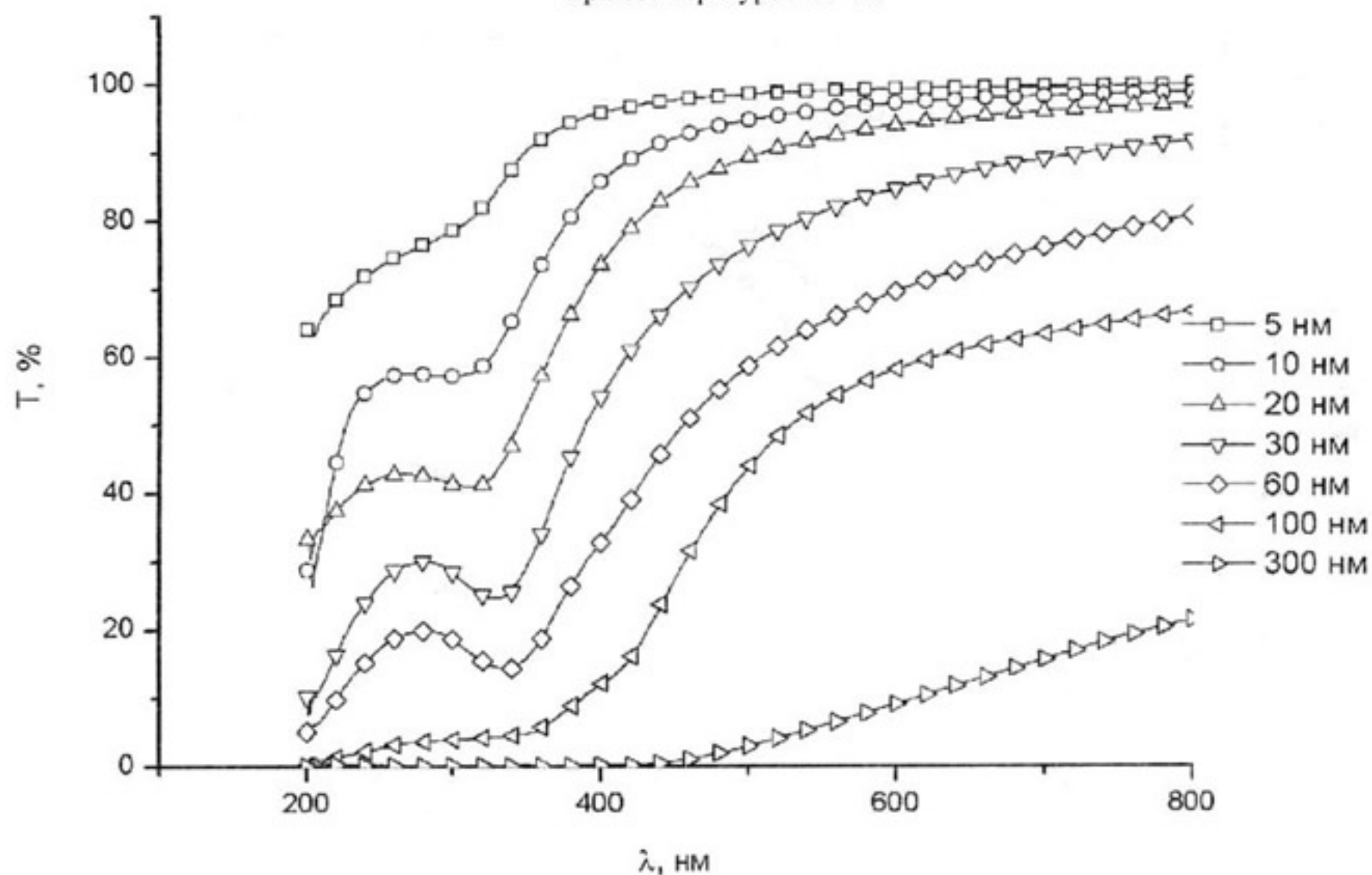


Рис. 2. Зависимость пропускания от длины волны света в плёнках олова разных толщин, оксидированных при температуре 400° С.

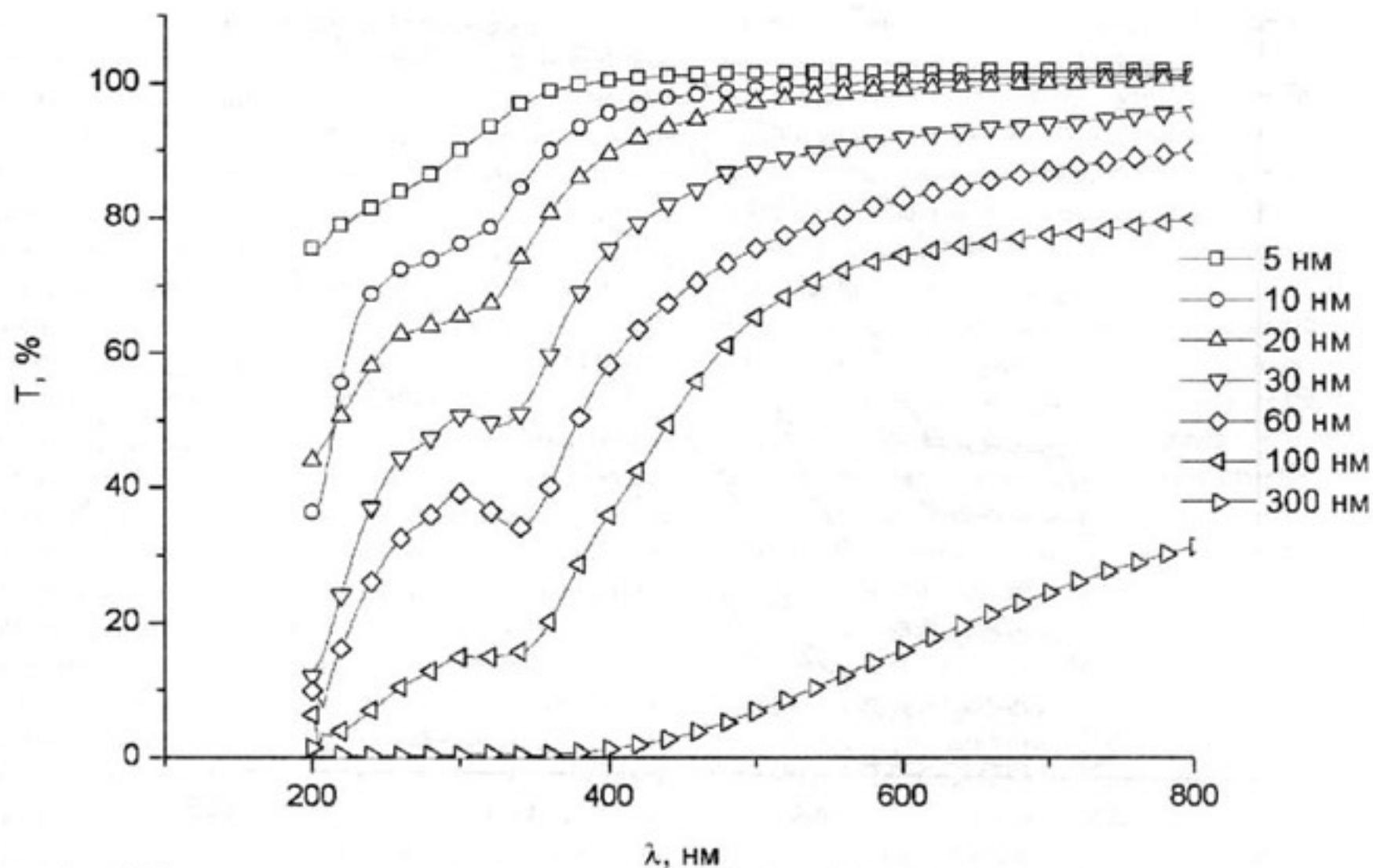


Рис. 3. Зависимость пропускания от длины волны света в плёнках олова разных толщин, окисированных при температуре 500° С.

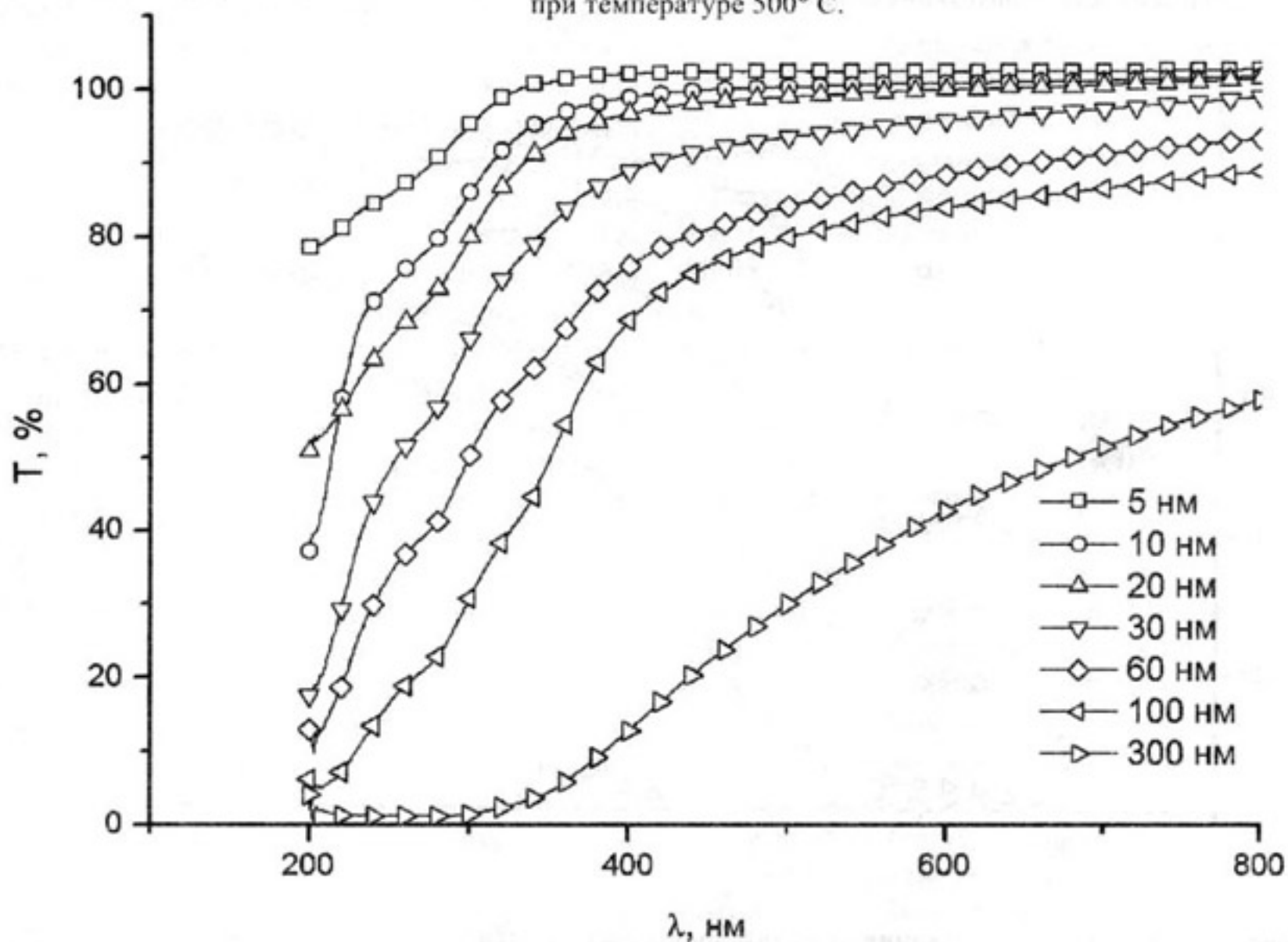


Рис. 4. Зависимость пропускания от длины волны света в плёнках олова разных толщин, окисированных при температуре 600° С.

тенциометра ПП-63. Кислород в реактор подавали из баллона со скоростью 40 л/час. Скорость подачи кислорода контролировали с помощью ротаметра. Термообработку пленок олова проводили при температурах 240° С, 400° С, 500° С, 600° С в течение 30 минут. Для определения фазового состава оксидированных слоев олова проводились рентгеноструктурные исследования на дифрактометре ДРОН-3М (излучение  $\text{Cu K}_\alpha \lambda = 0,154178$  нм в интервале углов 20 – 65°) образцов, напыленных на монокристаллические кремниевые подложки при тех же условиях осаждения и отжига.

Измерение спектральной зависимости оптического поглощения пленок производилось после каждого отжига. Спектры снимались на автоматическом спектрофотометре СФ-56 в интервале длин волн 200-1100 нм. Измеряемой величиной было отношение интенсивности света, прошедшего через пленку на кварцевой подложке  $I$  к интенсивности света, прошедшего через свободную кварцевую подложку,  $I_0$ . Таким образом, из измеренной величины исключалось поглощение света подложкой.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты спектральных измерений пропускания тонких слоев олова после окислительного отжига при температурах 240° С, 400° С, 500° С, 600° С представлены на рис. 1-4. Для пленок с толщинами менее 300 нм наблюдается широкая область прозрачности в интервале длин волн от 400 нм до 1100 нм, причём прозрачность увеличивается с повышением температуры отжига. В интервале длин волн от 200 нм до 400 нм наблюдается спад пропускания соответствующий краю

полосы поглощения со сложной структурой в виде минимума пропускания, величина и расположение которого зависят от толщины плёнки и температуры отжига. Наиболее сильные минимумы наблюдаются на спектрах плёнок с толщинами от 10 нм до 60 нм.

После отжига при температуре 600° С сложная структура края на всех плёнках исчезает, и спад пропускания становится монотонным. У плёнки толщиной 300 нм спад пропускания выглядит монотонно и лежит в интервале длин волн от 400 нм до 1100 нм, причём после низкотемпературного отжига (240° С) эта плёнка почти непрозрачна (рис. 1).

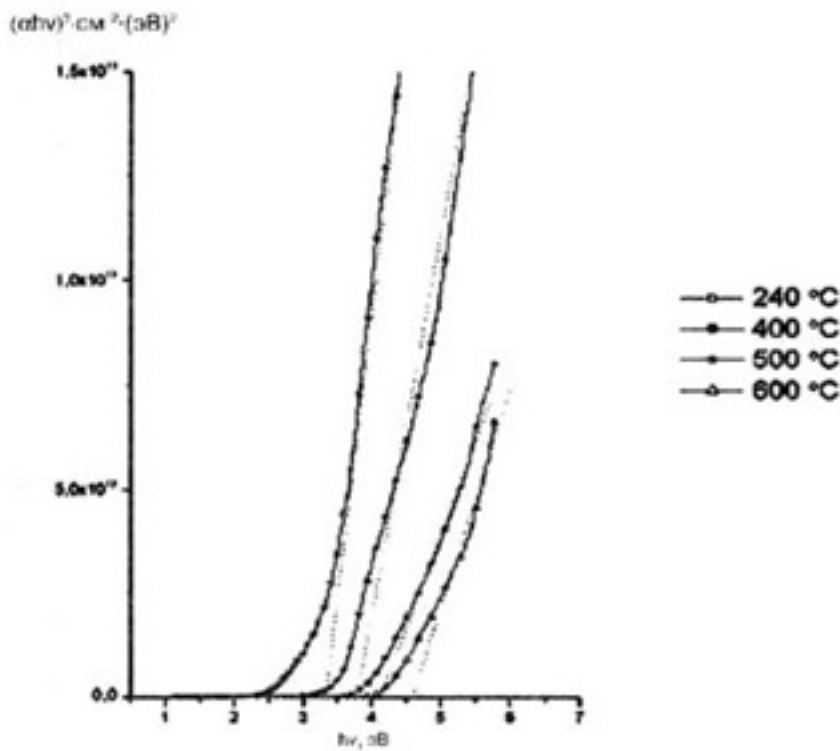
Для детального рассмотрения динамики изменения края поглощения при окислительном отжиге были построены спектральные зависимости  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  для всех плёнок (рис. 5-11). Квадратичная зависимость была выбрана нами в соответствии с тем, что в данных координатах могут быть выявлены и экстраполированы к нулевому значению с целью определения начала края собственного поглощения линейные участки спектров для прямых межзонных переходов. Известно, что основная полупроводниковая фаза  $\text{SnO}_2$  тетрагональной модификации, которая образуется при окислении тонких слоев олова, имеет прямую структуру зон с началом края полосы собственного поглощения в интервале от 3.9 эВ до 4.3 эВ [1, 9]. Полученные пороговые значения энергий прямых переходов для всех оксидированных при различных температурах плёнок сведены в таблице 1.

На рис. 5-11 видно, что края поглощения имеют сложную структуру, и на них можно выделить по два участка. Такая сложная структура краёв поглощения может быть связана с поглощением све-

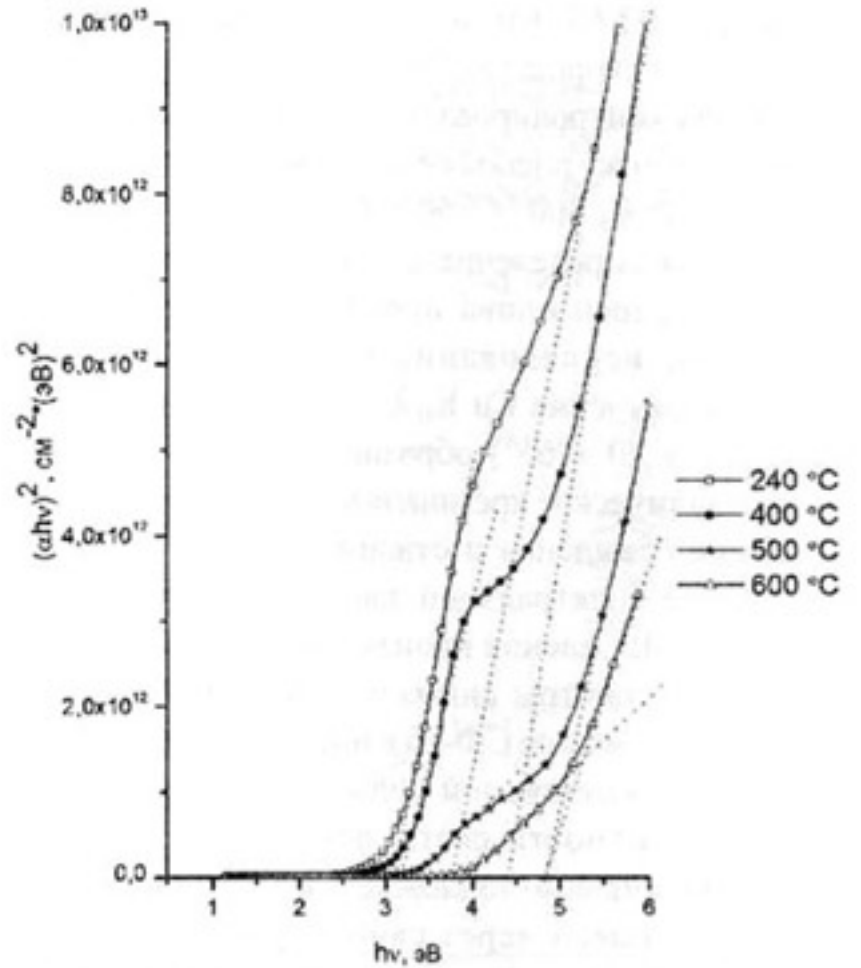
Таблица 1

Пороговые значения энергий прямых переходов для всех фаз, входящих в оксидированные при различных температурах плёнки

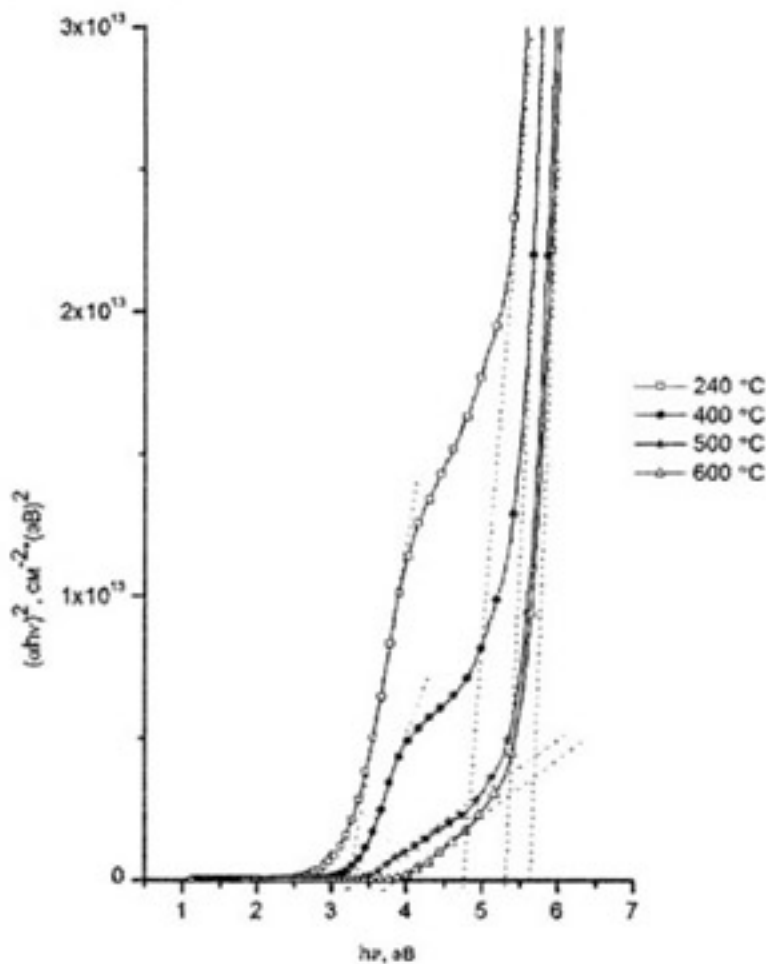
d, нм	5		10		20		30		60		100		300	
T, °C \	$E_{g1},$ эВ	$E_{g2},$ эВ	$E_{g1},$ эВ	$E_{g2},$ эВ	$E_{g1},$ эВ	$E_{g2},$ эВ	$E_{g1},$ эВ	$E_{g2},$ эВ	$E_{g1},$ эВ	$E_{g2},$ эВ	$E_{g1},$ эВ	$E_{g2},$ эВ	$E_{g1},$ эВ	$E_{g2},$ эВ
240	3,4		3,2	4,7	3,2	3,8	3,0		2,75	5,2	2,75		2,2	
400	3,3		3,4	5,25	3,25	4,4	3,2	4,4	3,0	5,1	2,7		2,5	
500	4,1		3,4	5,4	3,4	4,8	3,25	5,1	3,1	5,25	3,1	3,45	2,7	
600	4,6		4,0	5,6	3,75	4,8	3,8	5,4	3,55	5,25	3,25		3,25	



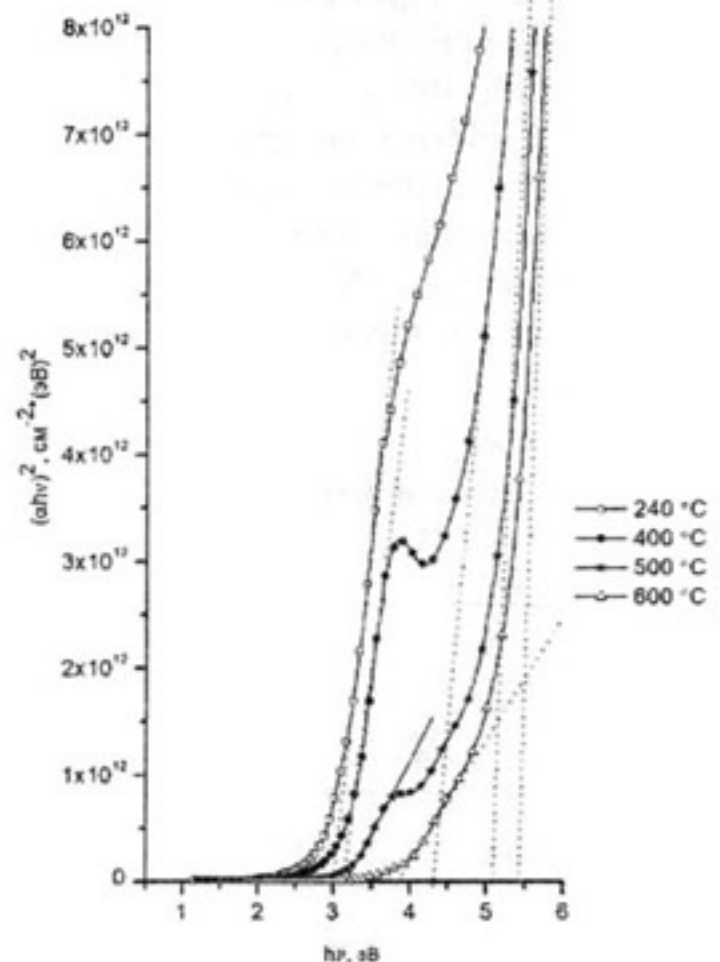
**Рис. 5.** Зависимость  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов для плёнки толщиной 5 нм.  
 $E_{g2}^{240^\circ C} = 3.4$  эВ;  $E_{g2}^{400^\circ C} = 3.8$  эВ;  $E_{g2}^{500^\circ C} = 4.1$  эВ;  
 $E_{g2}^{600^\circ C} = 4.6$  эВ.



**Рис. 7.** Зависимость  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов для плёнки толщиной 20 нм.  
 $E_{g1}^{240^\circ C} = 3.2$  эВ;  $E_{g2}^{240^\circ C} = 3.8$  эВ;  $E_{g1}^{400^\circ C} = 3.25$  эВ;  
 $E_{g2}^{400^\circ C} = 4.4$  эВ;  
 $E_{g1}^{500^\circ C} = 3.4$  эВ;  $E_{g2}^{500^\circ C} = 4.8$  эВ;  $E_{g1}^{600^\circ C} = 3.75$  эВ;  
 $E_{g2}^{600^\circ C} = 4.8$  эВ.



**Рис. 6.** Зависимость  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов для плёнки толщиной 10 нм.  
 $E_{g1}^{240^\circ C} = 3.2$  эВ;  $E_{g2}^{240^\circ C} = 4.7$  эВ;  $E_{g1}^{400^\circ C} = 3.4$  эВ;  
 $E_{g2}^{400^\circ C} = 5.25$  эВ;  
 $E_{g1}^{500^\circ C} = 3.4$  эВ;  $E_{g2}^{500^\circ C} = 5.4$  эВ;  $E_{g1}^{600^\circ C} = 4.0$  эВ;  
 $E_{g2}^{600^\circ C} = 5.6$  эВ.



**Рис. 8.** Зависимость  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов для плёнки толщиной 30 нм.  
 $E_{g1}^{240^\circ C} = 3.0$  эВ;  $E_{g1}^{400^\circ C} = 3.2$  эВ;  $E_{g2}^{400^\circ C} = 4.4$  эВ;  
 $E_{g1}^{500^\circ C} = 3.25$  эВ;  
 $E_{g2}^{500^\circ C} = 5.1$  эВ;  $E_{g1}^{600^\circ C} = 3.8$  эВ;  $E_{g2}^{600^\circ C} = 5.4$  эВ.



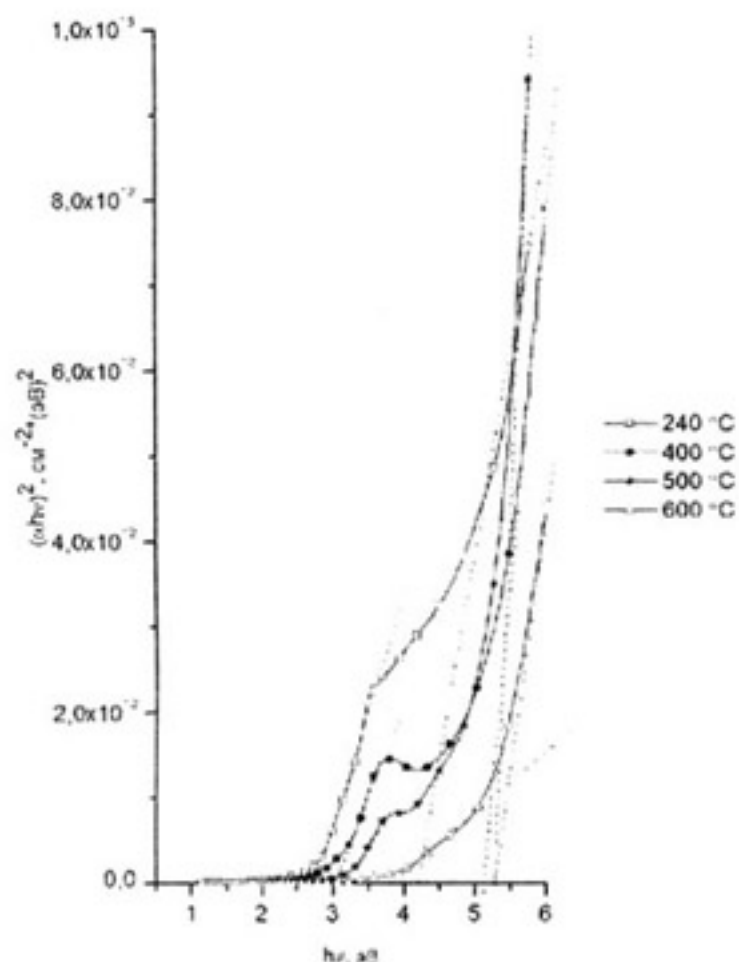


Рис. 9. Зависимость  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов для плёнки толщиной 60 нм.

$$E_{g1}^{240^\circ\text{C}} = 2.75 \text{ эВ}; E_{g2}^{240^\circ\text{C}} = 5.2 \text{ эВ}; E_{g1}^{400^\circ\text{C}} = 3.0 \text{ эВ};$$

$$E_{g2}^{400^\circ\text{C}} = 5.1 \text{ эВ};$$

$$E_{g1}^{500^\circ\text{C}} = 3.1 \text{ эВ}; E_{g2}^{500^\circ\text{C}} = 5.25 \text{ эВ}; E_{g1}^{600^\circ\text{C}} = 3.55 \text{ эВ};$$

$$E_{g2}^{600^\circ\text{C}} = 5.25 \text{ эВ}.$$

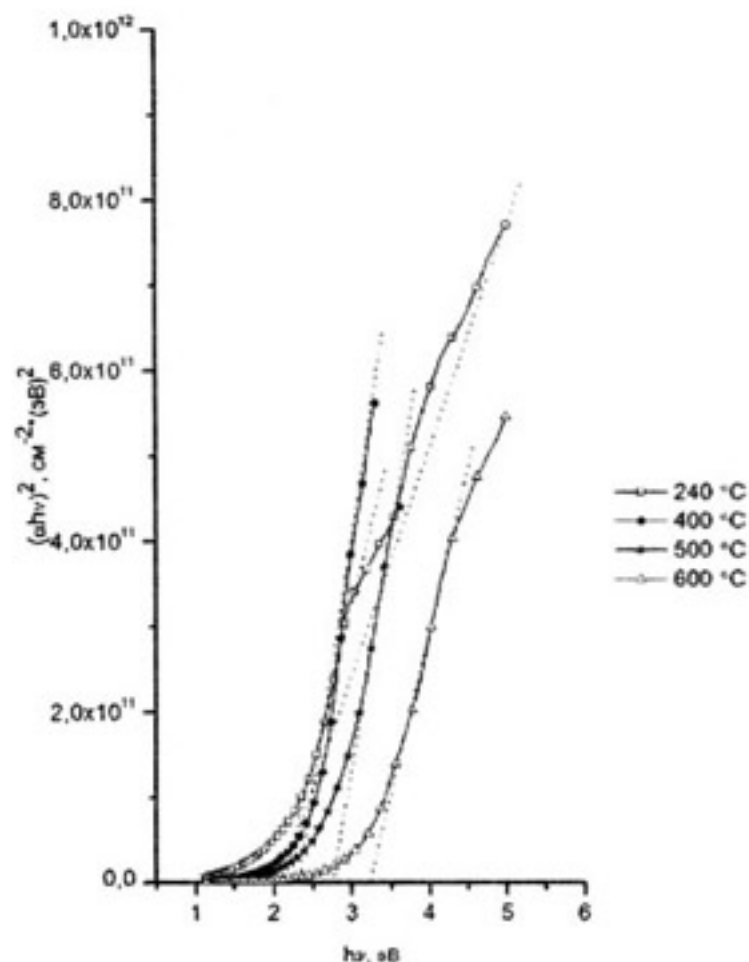


Рис. 11. Зависимость  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов для плёнки толщиной 300 нм.

$$E_{g1}^{240^\circ\text{C}} = 2.2 \text{ эВ}; E_{g1}^{400^\circ\text{C}} = 2.5 \text{ эВ}; E_{g1}^{500^\circ\text{C}} = 2.7 \text{ эВ};$$

$$E_{g1}^{600^\circ\text{C}} = 3.25 \text{ эВ}.$$

та хвостами плотности состояния, которые могут наблюдаться в сильно легированных материалах или в соединениях с широкой областью гомогенности. Однако данное предположение справедливо в том случае, когда мы имеем дело с однофазными образцами. Исследуемые плёнки были гетерофазными, включающими в себя следующие фазы:  $\beta$  – Sn,  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  и  $\text{SnO}_2$  орторомбической и тетрагональной модификаций. Количество фаз в тонких плёнках оксидированного олова зависит от их толщины, температуры и времени окисления.

Данные РФА указывают на то, что в процессе окисления плёнок олова происходят сложные процессы фазообразования. Причем в слоях окисленных при низких температурах  $T=240^\circ\text{C}$  (вблизи температуры плавления олова  $T=232^\circ\text{C}$ ) обнаруживаются фазы:  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}$  и  $\beta$  – Sn, табл. 2. Надо отметить, что положение линий  $\beta$  – Sn отличается от линий олова в дифрактограммах плёнок металлического олова. Вероятно, при температуре плавления олова происходят следующие фазовые превращения:  $4\text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{Sn}_3\text{O}_4$ . При  $T=400^\circ\text{C}$  доминирует фаза  $\text{SnO}$  тетрагональной и орторомбической структуры, появляется  $\text{SnO}_2$  орторомбической структуры и остается  $\beta$  – Sn. При температуре  $500^\circ\text{C}$  в плёнке основной фа-

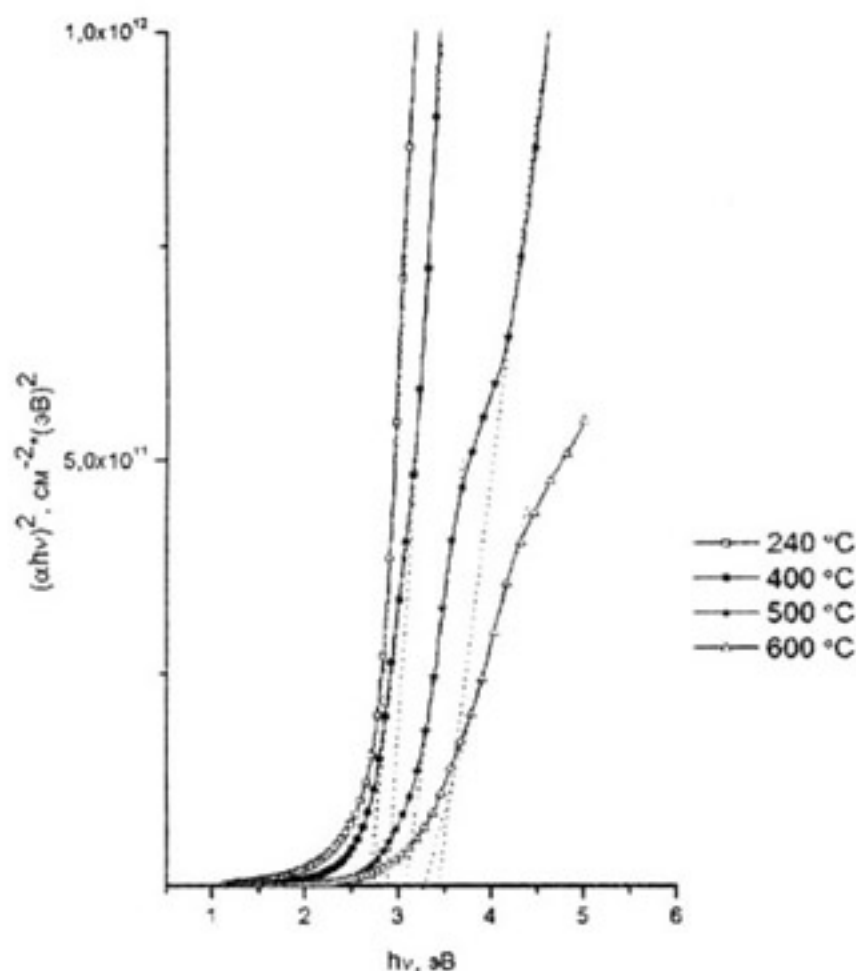


Рис. 10. Зависимость  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов для плёнки толщиной 100 нм.

$$E_{g1}^{240^\circ\text{C}} = 2.75 \text{ эВ}; E_{g1}^{400^\circ\text{C}} = 2.7 \text{ эВ}; E_{g2}^{400^\circ\text{C}} = 2.8 \text{ эВ};$$

$$E_{g1}^{500^\circ\text{C}} = 3.1 \text{ эВ}; E_{g2}^{500^\circ\text{C}} = 3.45 \text{ эВ}; E_{g1}^{600^\circ\text{C}} = 3.25 \text{ эВ}.$$

**Таблица 2.**  
**Эволюция фазового состава при термическом оксидировании пленок олова**

Температура, °С	Фазовый состав
240	Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , SnO, β-Sn
400	SnO (тетрагональный и орторомбический), Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , SnO <sub>2</sub> (орторомбический), β-Sn
500	SnO (тетрагональный), SnO <sub>2</sub> (орторомбический), β-Sn
600	SnO <sub>2</sub> (орторомбический)

зой является SnO тетрагональной структуры, обнаруживается SnO<sub>2</sub> орторомбической структуры и β – Sn. При T=600° С в пленке формируется SnO<sub>2</sub> орторомбической структуры. Таким образом, полученные после термообработки пленки представляют собой гетерофазную систему с различным соотношением входящих в нее фаз, лежащих в области составов Sn-SnO<sub>2</sub>.

Большинство промежуточных фаз в системе Sn – O<sub>2</sub> (за исключением SnO<sub>2</sub> тетрагональной модификации) являются метастабильными, и их оптические свойства не исследованы. По нашему мнению сложная структура краёв поглощения связана с тем, что полученные спектры многофазных образцов являются суперпозицией спектров входящих в них фаз поскольку коэффициент поглощения α, являясь вероятностной характеристикой, для гетерофазных систем представляет собой сумму парциальных вкладов α<sub>i</sub> каждой из фаз.

Если исходить из этих предположений, то зависимость вида края собственного поглощения от его положения, толщины плёнки и температуры отжига оксидированных слоёв можно интерпретировать следующим образом. На спектрах поглощения самой тонкой плёнки – 5 нм, при всех температурах отжига можно наблюдать лишь один линейный участок, экстраполяция которого к нулевому значению указывает на преимущественное наличие одной фазы с величиной прямого перехода от 3.4 эВ – при 240° С до 4.6 эВ – при 600° С. Изменение же положения начала края поглощения с увеличением температуры отжига может быть связано с наличием хвостов плотности состояний в запрещенной зоне, обусловленных отклонением состава плёнки от стехиометрии. На спектрах поглощения плёнок с толщинами в интервале от 10 до 100 нм наблюдается сложный двойной край, на котором можно выделить

два линейных участка при температурах отжига от 240° С до 400° С. Причем величина поглощения в низкоэнергетической области спектра с увеличением температуры отжига падает, а начало края поглощения смещается в сторону более высоких энергий (рис. 6-10). Такое поведение может быть объяснено тем, что в плёнках имеется как минимум две фазы с различной шириной запрещенной зоны – более узкозонная (E<sub>g1</sub> изменяется в зависимости от температуры отжига от 3.2 до 4.0 эВ) и широкозонная (E<sub>g2</sub> изменяется в зависимости от температуры отжига от 4.0 эВ до 5.6 эВ). Все плёнки (за исключением самой толстой – 300 нм) после отжига при температуре 600° С имеют только один линейный участок, экстраполяция которого к нулевому значению указывает на преимущественное наличие широкозонной полупроводниковой фазы (от 3.25 эВ до 5.6 эВ). Положение края поглощения плёнкой толщиной 300 нм изменяется от 2.2 эВ до 3.25 эВ, что указывает на преимущественное поглощение узкозонной фазой. Интенсивность поглощения в области этого края зависит от температуры и показывает, что концентрация этой фазы уменьшается с повышением температуры отжига, причём в более тонких плёнках эти изменения с повышением температуры отжига происходят быстрее (рис. 5-9), чем в более толстых плёнках (рис.10-11).

### ВЫВОДЫ

Проведенный анализ оптических спектров в сочетании с данными РФА, указывает на четкую закономерность между температурой окисления, толщиной слоев и наличием особенностей, их величиной и спектральным положением, определяющимися фазовым составом пленок. Так на спектрах тонких пленок (5-20 нм) довольно быстро с ростом температуры окислительного отжига исчезает тонкая структура и возникает один резкий край поглощения, указывающий на наличие широкозонной полупроводниковой фазы с E<sub>g</sub>=3.54 эВ (SnO<sub>2</sub> тетрагональной модификации). Наоборот, спектр достаточно толстой пленки (300 нм) мало меняется с температурой отжига, не имеет особенностей и имеет плавный вид, что указывает на наличие в пленке металлической фазы β-Sn и низших оксидов – SnO, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). На спектрах пленок средних толщин (10-100 нм) во всем интервале температур отжига наблюдается сложная структура края поглощения, указывающая на наличие как минимум двух полупроводниковых фаз с шириной запрещенной зоны порядка 2.2–3.75 эВ и 4.0 – 5.6 эВ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jae-Ho Chung, Yong-Sahm Choe, Dae-Seung Kim*. Effect of low energy ion beam on optical and electrical characteristics of dual ion beam sputtered SnO<sub>2</sub> thin films // *Thin Solid Films*. 1999. V. 349. P. 126-129.
2. *Jin Ma, Xiaotao Hao, Shulai Huang, Jie Huang, Yingge Yang, Honglei Ma*. Comparison of the electrical and optical properties for SnO<sub>2</sub>:Sb films deposited on polyimide and glass substrates // *Applied Surface Science*. 2003. V. 214. № 1-4. P. 208-213.
3. *Куцнецова С.А., Козик В.В.* Полупроводниковые пленки на основе SnO<sub>2</sub>. Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 1. С. 32-34.
4. *С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза, О.И. Борсякова*. Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO<sub>2</sub> // *ФТП*. 2001. Т. 35. Вып.7. С.796-799.
5. *L. L. Diaz-Flores, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvón, E. Prokhorov, J. González-Hernández*. Impedance spectroscopy studies on SnO<sub>2</sub> films prepared by the sol-gel process // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003. V. 64. № 7. P. 1037-1042.
6. *J. P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J. A. Roger*. Morphology of SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel technique // *Thin Solid Films*. 1994. V. 247. № 2. P. 162-168.
7. *T.D. Senguttuvan, L. K. Malhotra*. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors // *Thin Solid Films*. 1996. V. 289. № 1-2. P. 22-28.
8. *Masaya Ichimura, Koji Shibayama, Kanji Masui*. Fabrication of SnO<sub>2</sub> thin films by a photochemical deposition method // *Thin Solid Films*. 2004. V. 466. № 1-2. P. 34-36.
9. *K.B.Sundaram, G.K.Bhagavat* // *J.Phys.D: Appl.Phys.* 1981. Vol. 14. P. 921-925.