

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE
KABARDINO-BALKARIAN
STATE UNIVERSITY**

TOM VI, № 2, 2016

Учредитель: Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Главный редактор **Б.С. КАРАМУРЗОВ**
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**
Зам. главного редактора **Х.Б. ХОКОНОВ**
Зам. главного редактора **А.А. ШЕБЗУХОВ**
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**
Зам. главного редактора **М.Х. ШИХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ**
Ответственный секретарь **М.Ч. ШОГЕНОВА**

Редакционная коллегия

Берлин А.А., Гуфан Ю.М., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д.,
Махнев А.А., Микитаев А.К., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортон В.Е., Хохлов А.Р.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 г.

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 43720.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

Адрес редакции: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефоны: (88662) 722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2016

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2016

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV**
Executive sekretary **M.Ch. SHOGENOVA**

Editorial board

Berlin A.A., Gufan Yu.M., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D.,
Makhnev A.A., Mikitaev A.K., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., Khokhlov A.R.

Registration certificate PI № FS 77-44485 from 31.03.2011

Subscription index in the catalog «Russian Press» 43720

Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online
«eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

Editorial address: Kabardino-Balkarian State University, 360004, Nalchik, Chernyshevsky st., 173

Phone number: (88662)722313

E-mail: rio@kbsu.ru , <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2016

© Kabardino-Balkarian State University, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Аль Хауляни Я.Ф.М., Жазаева Е.М., Тхакахов Р.Б., Карамурзов Б.С., Жанситов А.А. Ориентационная кристаллизация изопренового эластомера, наполненного наночастицами алюминия	5
Девецкий О.В. Синтез пленок $Al_xGa_{1-x}As/Si$ методом импульсного лазерного напыления и исследование их свойств	14
Темирханова Х.М., Думаева Л.В., Малкандуева Л.М., Куниев Б.И. Результаты анализа изменений режима атмосферных осадков в предгорной части территорий Чеченской и Ингушской республик	19
Кяров А.Х., Люев В.К. Морфология, состав и электрофизические свойства поверхности кремния p-типа	27
Кяров А.Х., Люев В.К. Влияние отжига на электронную структуру кремния, легированного фосфором и мышьяком	34

МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАТИКА

Ахполова З.А., Кокоева З.Т. Компьютерные программы в оптимизации преподавания высшей математики	39
Рустамова Л.Р. Одна нелокальная краевая задача для уравнения смешанного типа третьего порядка с кратными характеристиками	44

ХИМИЯ

Герасин В.А., Менделеев Д.И., Куренков В.В., Антипов Е.М. Адсорбция четвертичных аммониевых солей кальциевым и натриевым монтмориллонитами ...	50
Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л. Химическая эволюция систем типа $MeSO_4-Na_2CO_3-Mo(W)O_4$ при их термической обработке и разработка на их основе обобщенного оптимизированного твердофазного способа синтеза молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства (Me-d-элемент)	63
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	72

CONTENTS

PHYSICS

Al Khawlani Y.F.M., Zhazaeva E.M., Tkhakakhov R.B., Karamurзов B.S., Zhansitov A.A. Orientational crystallization of isoprene elastomer, filled with nanoparticles of aluminum	5
Devitsky O.V. Synthesis films $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}$ by pulsed laser deposition and the study of their properties	14
Temirhanova H.M., Dumaeva L.V., Malkandueva L.M., Kunizhev B.I. Results analysis of the atmospheric precipitation regime change in the foothill part of the territory of chechen and ingush republics	19
Kyarov A.H., Lyuev V.K. The morphology, composition and electrical properties of the n-type silicon surface	27
Kyarov A.H., Lyuev V.K. Effect of annealing on the silicon electronic structure, doped with phosphorus and arsenic	34

MATHEMATICS AND INFORMATICS

Akhpolova Z.A. Kokoeva, Z.T. A computer program to optimize the teaching of higher mathematics	39
Rustamova L.R. One nonlocal border problem for a mixed type equation of the third order with multiple characteristics	44

CHEMISTRY

Gerasin V.A., Mendeleev D.I., Kurenkov V.V., Antipov E.M. Adsorption of quaternary ammonium salts on calcium and sodium montmorillonites	50
Shurdumov G.K., Kardanova Y.L. Chemical evolution $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_4$ type systems during heat treatment and the development of optimized solid phase synthesis method molybdates and tungstates d-elements family (Me – d-element)	63
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University»	72

ФИЗИКА

УДК 539.2: 541.6

ОРИЕНТАЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА, НАПОЛНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ АЛЮМИНИЯ

Аль Хауляни Я.Ф.М., *Жазаева Е.М., Тхакахов Р.Б., Карамурзов Б.С., Жанситов А.А.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

*zhazaeva@list.ru

В статье исследованы композиты на основе изопренового эластомера (СКИ-3) с различными добавками наночастиц алюминия. Обнаружено, что частицы алюминия обладают нуклеирующим действием. При растяжении композитов возникает ориентационная кристаллизация, которая способствует упрочнению наполненного эластомера.

Ключевые слова: прочность, деформация, степень кристалличности, наночастицы, СКИ-3, эластомеры.

ORIENTATIONAL CRYSTALLIZATION OF ISOPRENE ELASTOMER, FILLED WITH NANOPARTICLES OF ALUMINIUM

Al Khawlani Y.F.M., Zhazaeva E.M., Tkhakakhov R.B., Karamurzov B.S., Zhansitov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

In article were studied composites based on isoprene elastomer with various additives of aluminum nanoparticles. It is found that aluminum particles have a nucleating effect, and at a stretching of composites orientational crystallization is occurs, which contributes to strengthening the filled elastomer.

Keywords: strength, deformation, degree of crystallinity, nanoparticles, isoprene synthetic rubber, elastomers.

Введение в полимеры наноразмерных частиц приводит к существенным изменениям свойств материалов [1, 2]. При этом физические свойства композитов могут отличаться от аддитивных значений. Отклонение физических свойств композитов от аддитивности является следствием нескольких факторов: ориентации анизотропных частиц, образования агрегатов

частиц, возникновения цепочечной структуры (в случае сажи), сильного межфазного взаимодействия, а также изменения кристаллической структуры биполимерных систем [1–3].

Ранее [3–7] нами были обнаружены концентрационные оптимумы прочности при растяжении, поверхностных характеристик и других свойств при наполнении смеси аморфных полимеров ПВХ/СКН-26 наноразмерными наполнителями различной природы.

Исходя из результатов исследований авторов [8–10] по распределению размеров пор в полимерных композитах, малые концентрации сажи и алюминия в изученных системах меняли по экспоненциальному закону [3].

Композиты готовились на смесительно-валковом оборудовании с последующим прессованием при температуре 418 ± 5 К и давлении 100 атм.

Для определения влияния различного количества наполнителя на степень кристалличности эластомера образцы исследовались на дифференциальном сканирующем калориметре «Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter» DSC 4000. Результаты измерений представлены на рис. 1.

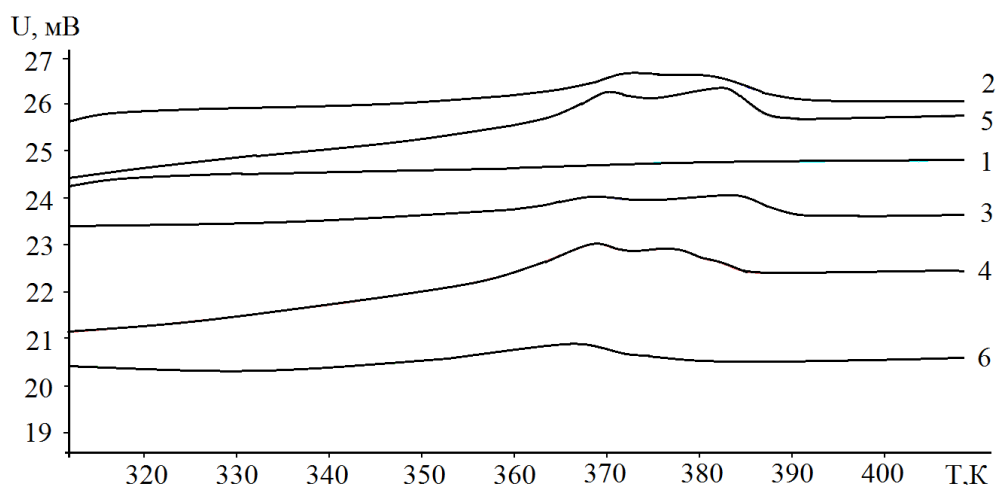


Рис. 1. Термограммы ДСК для СКИ-3, наполненного наноразмерными частицами алюминия (Al): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,27; 4 – 0,73; 5 – 1,99; 6 – 5,37 масс. % соответственно

Как видно из термограмм, у ненаполненного изопренового каучука отсутствуют пики плавления, что подтверждает аморфность СКИ-3 при комнатной температуре (рис. 1, кривая 1).

Добавление 0,1 масс.% алюминия приводит к появлению пика плавления, переходящего на плато в области температур 373–383 К. При концентрациях 0,27, 0,73 и 1,99 масс.% на полимерах термограмм проявляются два пика плавления, свидетельствующих о наличии двух различных центров кристаллизации СКИ-3. Ранее аналогичные результаты были получены авторами [1, 11–16], исследовавшими различные кристаллизующиеся полимеры с малыми добавками наноразмерных частиц. Увеличение степени кристалличности СКД, наполненного частицами сажи, наблюдали и в работе [17]. Появление кристаллических областей упрочняет композит. При концентрации 0,1 масс. % алюминия напряжение при разрушении изопренового эластомера возрастает более чем в два раза (рис. 2, кривая 2).

Деформационно-прочностные свойства образцов исследовались на специально сконструированной и поверенной разрывной машине с соблюдением всех требований [18, 19].

Повышение напряжения разрушения при деформации выше 500–700 % эластомера, наполненного частицами алюминия, по-видимому, связано с кристаллизацией СКИ-3 при растяжении. Аналогичные результаты получены и для смесей СКИ-3/ПЭНП с малыми добавками сажи и алюминия [20, 21].

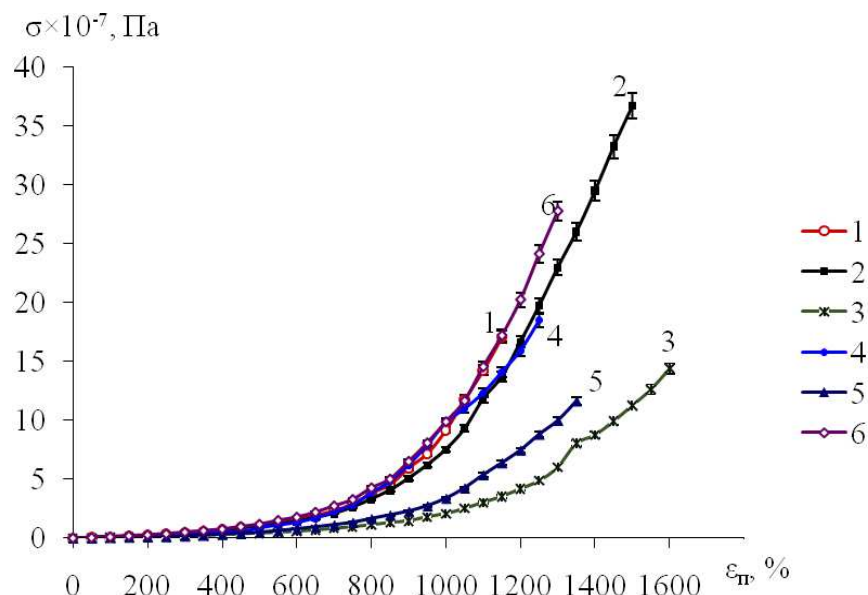


Рис. 2. Зависимость напряжения (σ) от деформации ($\epsilon_{\text{п}}$) для СКИ-3 при концентрации алюминия: 1 – 0 %; 2 – 0,1 %; 3 – 0,271 %; 4 – 0,73 %; 5 – 1,99 %, 6 – 5,37 % по массе

По-видимому, частицы алюминия, образуя коагуляционные структуры, зашивают дефекты эластомера [4] и способствуют возникновению упорядоченных структур (рис. 3).

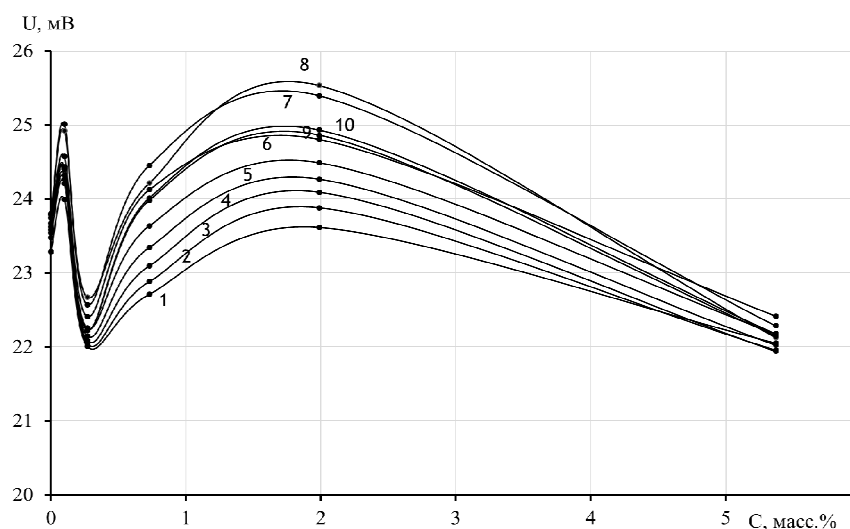


Рис. 3. Зависимость подаваемого напряжения в калориметре от концентрации частиц (Al) для композита – СКИ-3/алюминий при температурах: 1 – 313 К, 2 – 323 К, 3 – 333 К, 4 – 343 К, 5 – 353 К, 6 – 363 К, 7 – 373 К, 8 – 383 К, 9 – 393 К, 10 – 403 К

Из изотерм термограмм ДСК, представленных на рис. 3, видно, что при концентрациях алюминия 0,1; 0,73 и 1,99 масс. % энергия, необходимая для разрушения надмолекулярных образований (кристаллов), возрастает. Следовательно, при этих концентрациях объемная доля кристаллов возрастает. Но это не всегда способствует упрочнению системы (рис. 4).

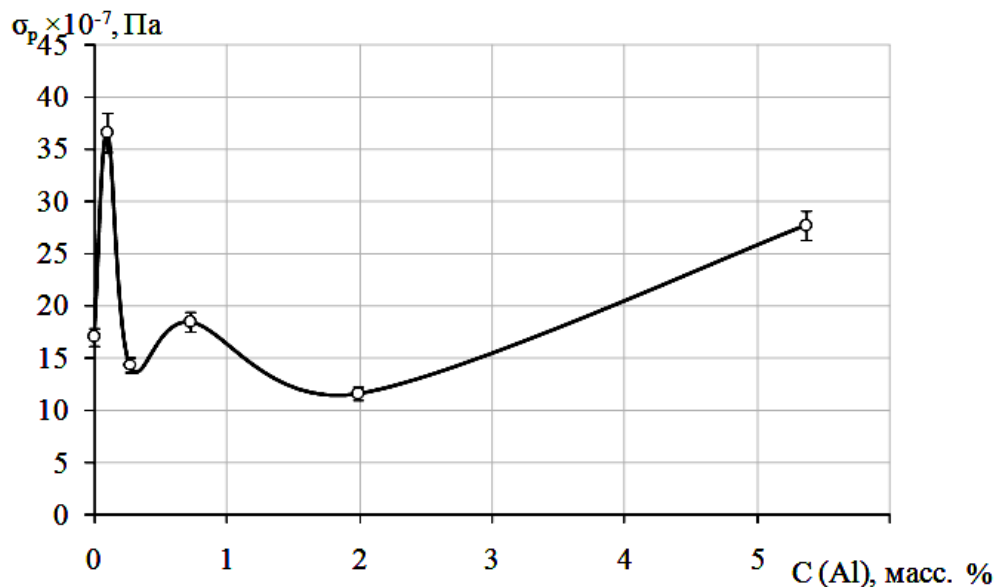


Рис. 4. Концентрационная зависимость напряжения при разрушении композитов на основе СКИ-3

При концентрации алюминия 0,1 и 0,73 масс.% наблюдаются максимумы прочности на диаграмме σ -С. Для выяснения природы обнаруженного второго максимума необходимы дополнительные исследования.

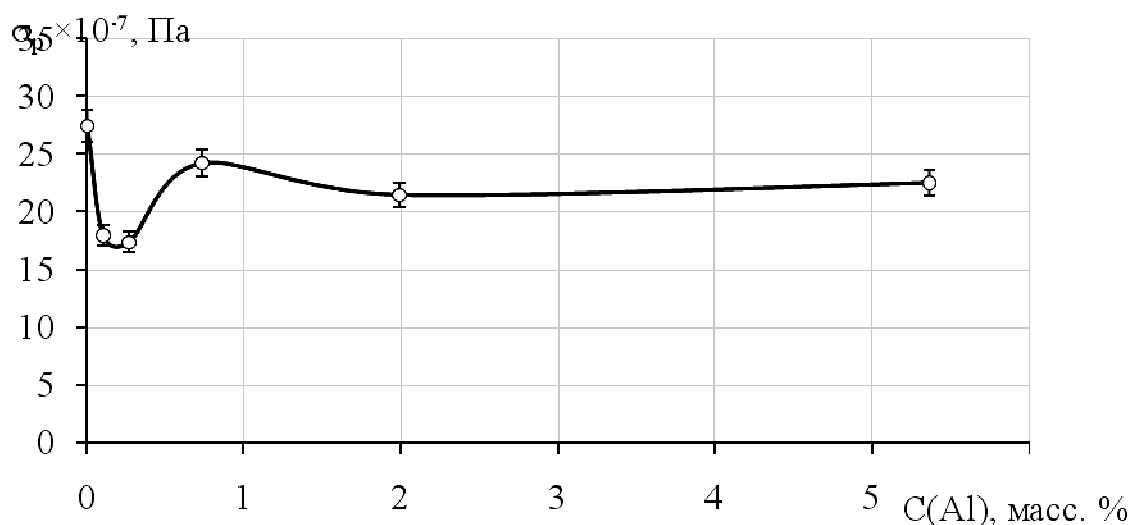


Рис. 5. Концентрационная зависимость напряжения при разрушении композитов на основе 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП

Модификация смеси СКИ-3/ПЭНП (5 масс. %) наночастицами алюминия приводит при малых добавках(Al) к уменьшению разрывного напряжения, но в интервале концентрации 0,73–1,99 масс. % алюминия наблюдается рост прочности (рис. 5).

При 20 масс.% ПЭНП аномалии зависимости прочности от концентрации сохраняются (рис. 6).

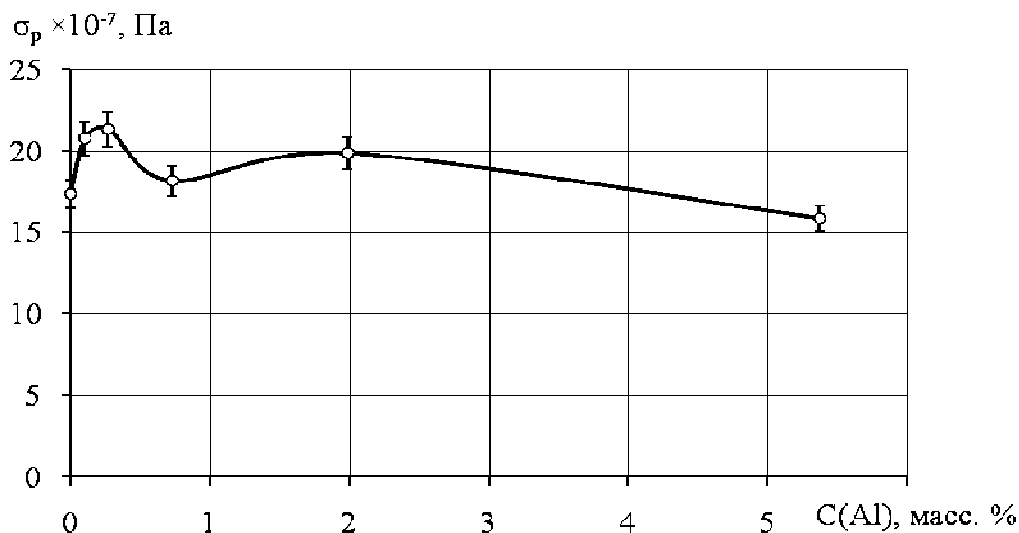


Рис. 6. Концентрационная зависимость напряжения при разрушении композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП

Результаты исследования концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ_d) (рис. 7), тангенса диэлектрических потерь (рис. 8) и емкости (рис. 9) композитов на основе СКИ-3 также подтверждают наличие аномалий при концентрациях алюминия 0,1; 0,27 и 0,73 масс. %.



Рис. 7. Зависимости диэлектрической проницаемости для композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц (Al)

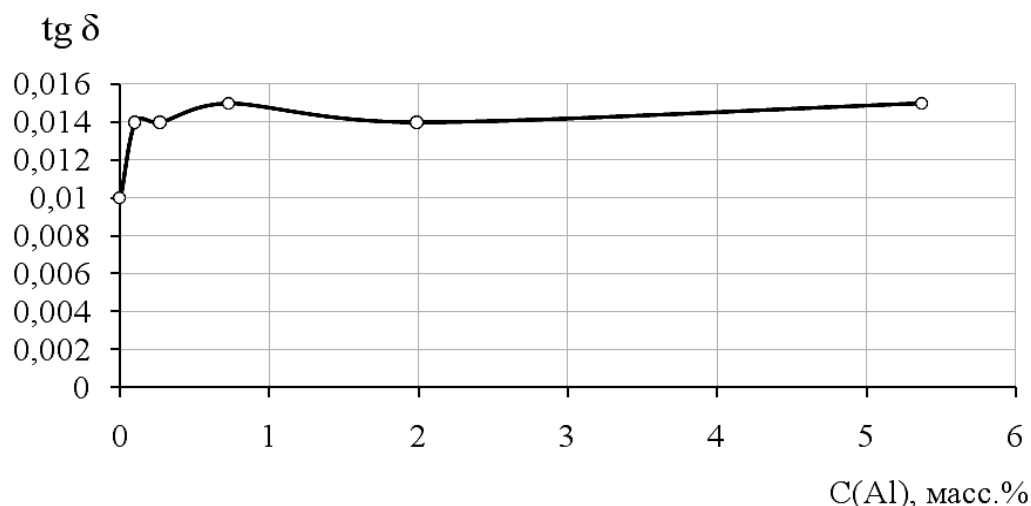


Рис. 8. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц(Al)

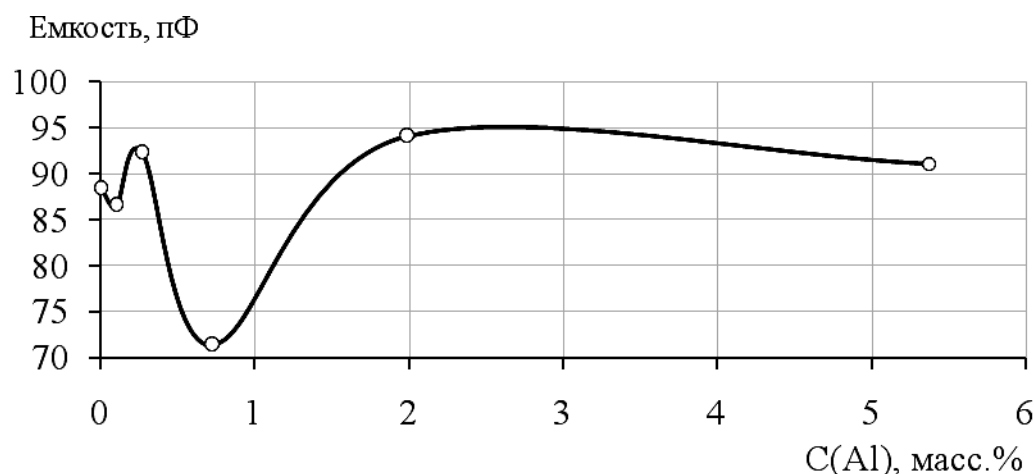


Рис. 9. Зависимости ёмкости для композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц (Al)

Для обнаружения изменений кристаллической фазы при растяжении изопреновый эластомер (матрица композитов), модифицированный малыми добавками алюминия, деформировали до 500 % и выдерживали 24 часа в напряженном состоянии. Такой подход позволяет стабилизировать образующуюся структуру [11, 15, 16]. Затем образцы исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты свидетельствуют о том, что на термограммах пик плавления смещается в область более низких температур и становится более обширным после растяжения до 500 %, что свидетельствует об образовании различных кристаллических структур (рис. 10, кривая 3).

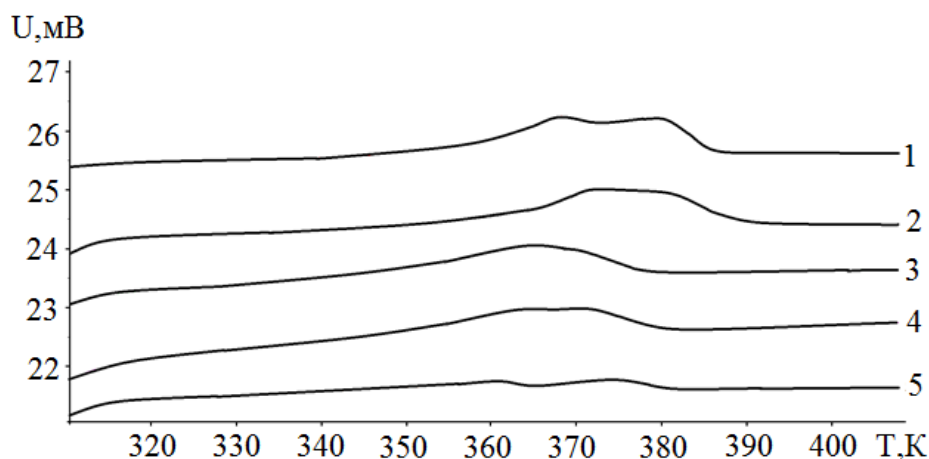


Рис. 10. Термограммы ДСК для композита СКИ-3+ 0,1 масс. % алюминия:
1 – разорванный образец, 2 – до растяжения, 3 – выдержанный в течение суток
в деформированном состоянии (растянутый до 500 %), 4 – спустя сутки после
снятия нагрузки, 5 – второй нагрев в калориметре

На термограммах образцов, исследованных спустя сутки после снятия нагрузки, вновь вырисовываются два пика, выходящих на плато, что связано с релаксационными процессами, протекающими в композитах. После повторного нагрева в калориметре пики плавления практически исчезают (рис. 10, кривая 5), что подтверждает ориентационную кристаллизацию изопренового эластомера при растяжении.

Выводы

1. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии впервые установлено, что частицы алюминия проявляют нуклеирующее действие на изопреновый эластомер и повышают степень кристалличности полимерных композитов.
2. Обнаружено изменение формы пика плавления на термограмме СКИ-3, подвергнутого одноосной деформации, связанное с ориентационной кристаллизацией эластомера, в результате чего наблюдается значительное повышение прочности при деформациях выше 500 %.
3. Добавление всего 0,1 масс. % наночастиц алюминия в СКИ-3 способствует увеличению напряжения при разрушении в два раза, что связано с образованием кристаллической фазы в композите.

Библиография

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.

3. Тхакахов Р.Б. Морфология, процессы релаксации и разрушения смесей полимеров разных классов: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Нальчик, 2013. 327 с.
4. Tkhakakhov R.B., Pshikhachev A.G., Baragunova L.V., Al-Khauhani Y.F. M. The strengthening of polar polymer blends with small carbon additives and the relaxation properties of the blends // Polymer Science. Series A. 2014. V. 35. P. 237.
5. Kumykov T.S., Karmov M.A., Nafonova M.N., Tkhakakhov R.B., Kunizhev B.I., Karamur-zov B.S. The dielectric properties of polymer composites based on nitrile-butadiene rubber SKN-26 and polyvinyl chloride and containing nanosized particles // International Polymer Science and Technology. 2013. V. 40. N 7. P. 1076.
6. Zhazaeva E.M., Pshikhachev A.G., Gubzhev T.A., Kashirgov A.A., Gekkieva Z.M., Tkhakakhov R.B. Surface energetic and strength characteristics of heattreated composites based on butadiene-acrylonitrile elastomer modified with carbon black // International Polymer Science and Technology. 2012. N 2. P. 42–45.
7. Baragunova L.V., Gubzhev T.A., Kashezhev A.Z., Tkhakakhov R.B., Karamur-zov B.S. The temperature dependence of the interphase characteristics of carbon-black-filled polymer blends of SKD-35 cis-butadiene rubber and low-density polyethylene // International Polymer Science and Technology. 2014. N. 4. P. 28–30.
8. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров / перевод с англ. под ред. В.Е. Гуля. М.: Иностранная литература, 1963. 535 с.
9. Липатов Ю.С., Привалко В.Л. // Высокомолекулярные соединения. 1973. Серия А. Т. 15. С. 1517–1522.
10. Липатов Ю.С. Высокомолекулярные соединения. 1968. Серия Б. Т. 10. С. 527–529.
11. Каргин В.А., Соголова Т.И., Курбанова И.И. К вопросу об искусственных зародышах кристаллизации для кристаллизующихся полимеров // ДАН СССР. 1965. Т. 162. С. 1092–1094.
12. Каргин В. А., Соголова Т.И., Курбанова И.И. Влияние искусственных зародышей на режим кристаллизации и механические свойства кристаллического полипропилена // Высокомолекулярные соединения. 1965. Т. 7. С. 2108–2111.
13. Каргин В.А., Соголова Т.И., Шапошникова Т.К. Структурная модификация поверхности кристаллических полимеров // ДАН СССР. 1968. Т. 180, №4. С.901–904.
14. Каргин В.А., Соголова Т.И., Шапошникова Т.К. О зародышевом механизме действия твердых частиц в кристаллизующихся полимерах // Высокомолекулярные соединения. 1965. Т. 7, № 3. С. 385–388.
15. Шостак Т.С., Будащ Ю.А., Пахаренко В.В., Сташкевич И.А., Федорив У.В., Пахаренко В.А. Композиции на основе полиэтилена, наполненные алюмосиликатом // Пластические массы. 2011. № 4. С. 39–43.

16. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., Ерина Н.А., Захрина Т.С. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45, № 3. С. 468–475.
17. Физические свойства эластомеров / под ред. А.И. Марей. Л.: Химия, 1975. 136 с.
18. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов // М.: Химия, 1964. 387 с.
19. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978. 327 с.
20. Аль Хауляни Я.Ф.М., Пшихачев А.Г., Жазаева Е.М., Барагунова Л.В., Каширгов А.А., Тхакахов Р.Б. Деформационно-прочностные свойства полимерных композиций на основе СКИ-3 и ПЭНП, наполненных наноразмерными частицами // Пластические массы. 2014. № 1–2. С. 39–41.
21. Жазаева Е.М., Аль Хауляни Я.Ф.М., Тхакахов Р.Б., Шомахов А.В. Морфология и прочность композитов на основе изопренового эластомера и полиэтилена, модифицированных наполнителями различной природы // Пластические массы. 2015. № 3–4. С. 35–38.

**СИНТЕЗ ПЛЕНОК $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}$ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО
ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

Девицкий О.В.

Северо-Кавказский Федеральный университет

v2517@rambler.ru

В статье методом импульсного лазерного напыления получены тонкие пленки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на $\text{Si}(100)$. Установлено, что наличие на подложке оксидного слоя SiO_2 оказывает положительный эффект, улучшая электрические и структурные свойства полученных пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Выявлено, что применение метода импульсного лазерного напыления при низкой температуре синтеза в комбинации с процедурой термоциклирования способствует получению эпитаксиальных пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с достаточно хорошими структурными свойствами. Также установлено, что в образцах солнечных элементов, подвергшихся процедуре термоциклирования, отмечено увеличение плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода в условиях освещения AM 1.5.

Ключевые слова: импульсное лазерное напыление, гетероструктуры A^3B^5 , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}$, солнечный элемент, термоциклирование.

**SYNTHESIS FILMS $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}$ BY PULSED LASER DEPOSITION
AND THE STUDY OF THEIR PROPERTIES**

Devitsky O.V.

North-Caucasian Federal University

In article by pulsed laser deposition thin films were obtained by $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on $\text{Si}(100)$. It is found that the presence of an oxide layer on the SiO_2 substrate has a beneficial effect improving electrical properties and structural properties of the obtained films $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. It was found that using the method of pulsed laser deposition at a low temperature synthesis in combination with the procedure of thermal cycling is possible to obtain epitaxial $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ films with sufficiently good structural properties. It is also found that the solar cell samples subjected to thermal cycling procedure was an increase in short circuit current density and voltage idling lighting conditions AM 1.5.

Keywords: pulsed laser deposition of thin films, heterostructures A^3B^5 , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}$, a solar cell, an oxide layer, thermal cycling.

Введение. Полупроводниковые твердые растворы на основе соединений A^3B^5 выгодно отличаются от кремниевой электроники благодаря целому ряду свойств, таких как возможность управлять шириной запрещенной зоны путем изменения состава, прямозонность, высокая электронная подвижность. Однако преимущества кремниевых подложек тоже не следует сбрасывать со счетов. Благодаря сочетанию преимуществ и исключению большинства недостатков этих двух подходов к получению гетероструктур открывается перспективное направление – получение гетероструктурных солнечных элементов (далее СЭ) соединений A^3B^5 на кремниевых подложках, позволяющее значительно снизить стоимость их производства и облегчить технологию получения без потери качества. Все это делает необычайно широким круг применения и эффективного использования такого вида гетероструктур [1, 2].

Основной проблемой при выращивании слоев соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на кремнии является большое рассогласование постоянной решетки (для $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ и Si 0,5656 и 0,5431 нм соответственно) и коэффициента термического расширения (КТР) (для $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ и Si $5,571 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно) кремния. Различия в указанных параметрах обуславливают возникновение прорастающих дислокаций в эпитаксиальных пленках. Плотность прорастающих дислокаций непосредственно при температуре выращивания может снижаться, но все-таки после охлаждения до комнатной температуры ее значения в достаточной мере увеличиваются. Таким образом, для любых A^3B^5 гетеросистем на подложке Si в большей степени критичными оказываются решёточное несоответствие и большая разница в КТР сопрягаемых материалов. Отсюда следует, что снижение температуры роста – один из главных путей получения гетерослоев с низкой плотностью пронизывающих дислокаций. Наиболее перспективным методом, обеспечивающим низкотемпературный синтез тонких пленок A^3B^5 , является метод импульсного лазерного напыления (ИЛН).

Очистка кремниевых подложек также оказывает значительное влияние на структуру и электрофизические свойства синтезируемых структур, в частности, наличие оксидного слоя SiO_2 на поверхности подложки может, как ни странно, в некоторой степени улучшить качество напыляемых структур. Таким же эффектом может обладать и термический отжиг полученных пленок.

Цель работы: исследование структурных свойств тонких пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на кремнии, влияния тонкого аморфного слоя SiO_2 и процедуры термоциклирования на электрические свойства образцов.

Методика эксперимента. Получение $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}/\text{Si}$ структур осуществлялось на установке импульсного лазерного напыления, состоящей из лазера типа LS-2138, вакуумной рабочей камеры «VaricoatA430», вакуумной системы, системы нагрева подложек, устройства регулировки и контроля температуры. Процесс напыления осуществлялся распылением поликристаллической мишени $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}$ лазерным излучением второй гармоники AYG: Nd^{3+} в вакуумной камере, входящим через технологическое окно. Энергия лазерного импульса составляла 110 мДж при длительности импульса в 15 нс, частота повторения импульсов равнялась 50 Гц. Расстояние от поверхности мишени до подложки составляло 50 мм. Процесс синтеза проводился согласно схеме последовательности ростовых операций с применением процедуры термоциклирования, изображенной на рис. 1 в условиях вакуума порядка 10^{-4} Па.

Очистка поверхности кремниевых подложек от органических загрязнений проводилась в смеси изопропанола и ацетона в ультразвуковой ванне с последующим травлением 5 % раствором плавиковой кислоты для удаления естественного оксидного слоя и пассивации поверхности атомами водорода [3].

Влияние условий нанесения на динамику структурных изменений и поведение химических связей в тонких пленках исследовалось методами рентгеновской дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ARL XtraTermoScientific с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

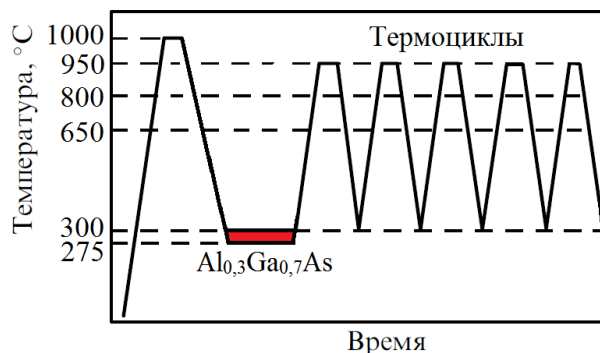


Рис. 1. Схема последовательности ростовых операций с применением процедуры термоциклирования

Результаты и обсуждение. В процессе эксперимента были синтезированы две серии образцов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}$. Все подложки были стандартным образом очищены от загрязнений в смеси изопропанола и ацетона в ультразвуковой ванне, далее подложки образцов первой серии были очищены от оксидного слоя SiO_2 травлением 5 % раствором плавиковой кислоты. Образцы второй не подвергались травлению и содержали слой SiO_2 .

На рис. 2 изображена ВАХ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{SiCЭ}$ без освещения (а) и при стандартных условиях освещения АМ 1.5 (б).

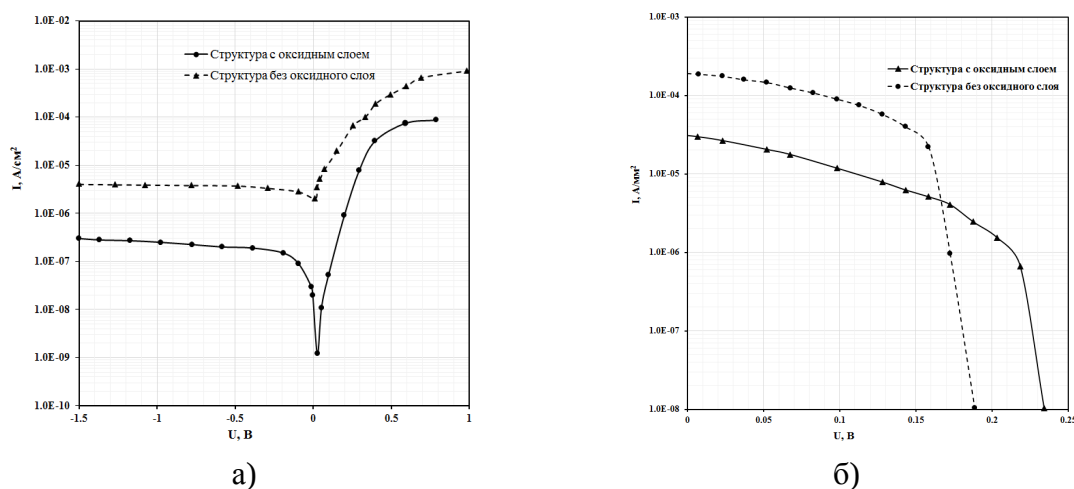


Рис. 2. Вольтамперные характеристики СЭ в условиях отсутствия освещения (а) и при освещении АМ 1.5 (б)

Травление плавиковой кислотой оказало большое влияние на качество синтезируемых структур: в условиях отсутствия освещения образец второй серии имеет значение темнового тока примерно на два порядка больше, чем протравленные образцы первой серии (рис. 2а).

В условиях освещенности АМ 1.5 (рис. 2б) для протравленных образцов наблюдается увеличение плотности тока короткого замыкания J_{SC} при уменьшении напряжения холостого хода U_{OC} . Значения U_{OC} , J_{SC} для образцов первой и второй серии составили 0,189 В, $1,85 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ и 0,234В, $2,98 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ соответственно.

Полученный результат можно объяснить наличием или отсутствием SiO_2 -слоя на границе гетеропары $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}$. На рис. 3 показана рентгенограмма гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}$ второй серии образцов без травления плавиковой кислотой. На изображении замечен пик, соответствующий тонкому аморфному слою SiO_2 .

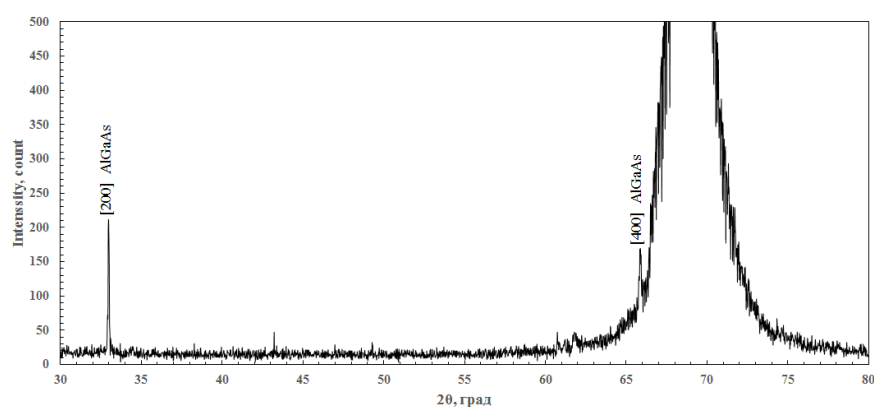


Рис. 3. Рентгенограмма пленки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ толщиной около 100 нм на подложке из Si с температурой напыления 300 °С

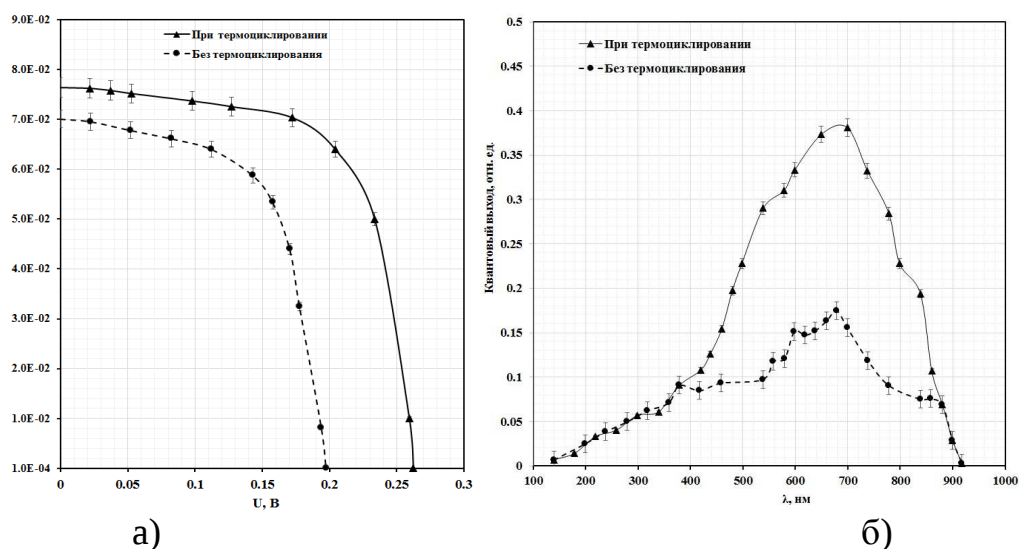


Рис. 4. а) Вольтамперная характеристика СЭ при стандартных условиях освещения АМ 1.5 при отсутствии термоциклирования (кривая 1) и после проведения процедуры термоциклирования (кривая 2); б) спектральный диапазон образцов при отсутствии термоциклирования (кривая 1) и после проведения процедуры термоциклирования (кривая 2)

Изменение ВАХ и спектрального диапазона непосредственно после роста, а также после термоциклирования представлено на рис. 4а. Из рисунка очевидно, что для образца, прошедшего процедуру термоциклирования (кривая 2), значения U_{OC} увеличиваются вплоть до 0,26 В. Плотность тока короткого замыкания J_{SC} также возрастает до $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ по сравнению с другим образцом, улучшая тем самым коэффициент заполнения.

Эффективность термоциклирования обусловлена тем, что при достаточно широком диапазоне колебаний температуры пленка $Al_xGa_{1-x}As$ вследствие существенного различия в КТР с подложкой будет периодически находиться либо в сжатом, либо в растянутом состоянии, что побуждает пронизывающие дислокации двигаться то в одном, то в противоположном направлении. Встречаясь в разных комбинациях, пронизывающие дислокации с противоположно направленными векторами Бюргерса аннигилируют [4].

Спектральный диапазон образцов показан на рис. 4б. Увеличение коэффициента квантового выхода отмечается для кривой 2, что лишний раз подчеркивает положительное влияние процедуры термоциклирования.

Заключение. Таким образом, в работе показана принципиальная возможность создания солнечных элементов на основе $Al_xGa_{1-x}As/Si$, синтезированных методом импульсного лазерного напыления. Показано влияние на электрические свойства элементов тонкого слоя диоксида кремния, естественным образом формирующегося на границе гетероструктуры. Необходимо отметить, что наличие в структурах оксидного слоя SiO_2 не только не снижает, а наоборот оказывает положительный эффект, улучшая электрические свойства солнечных элементов.

Количество пронизывающих дислокаций в слое $Al_xGa_{1-x}As$ было снижено применением метода ИЛН при низкой температуре синтеза в комбинации с процедурой термоциклирования полученных образцов. Установлено положительное влияние на электрофизические свойства проведения процедуры термоциклирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания по проекту №2014/216, код проекта: 2516.

Библиография

1. Девецкий О.В., Сысоев И.А. Перспективы получения солнечного элемента на основе варизонных гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As - In_xGa_{1-x}As$ // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. 2015. № 4 (49). С. 16–21.
2. Девецкий О.В., Сысоев И.А. Получение гетероструктур $AlGaAs/GaP/Si$ методом вакуумной лазерной абляции для перспективных солнечных элементов // Science in the modern information society VII: proceedings of the conference. North Charleston, 9–10.11.2015. V. 2. North Charleston. SC. USA: Create Space. 2015. P. 34–38.
3. Патент на изобретение № 2323503. Способ обработки поверхности монокристаллической пластины кремния / Калинин И.П., Кукушкин С.А., Осипов А.В.
4. Болохвятинов Ю.Б., Пчеляков О.П. Эпитаксия GaAs на кремниевых подложках: современное состояние исследований и разработок // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 5. С. 459–480.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ИЗМЕНЕНИЙ РЕЖИМА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В ПРЕДГОРНОЙ ЧАСТИ ТЕРРИТОРИЙ ЧЕЧЕНСКОЙ И ИНГУШСКОЙ РЕСПУБЛИК

Темирханова Х.М.¹, *Думаева Л.В.², Малкандуева Л.М.³, Кунижев Б.И.²

¹Ингушский государственный университет, г. Назрань

²Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

³МКОУ «Гимназия №14», г. Нальчик

*armand97a@gmail.com

Настоящая статья посвящена исследованию анализа временных рядов метеопараметров, характеризующих режим атмосферных осадков в различные сезоны года. В работе использовались данные о метеопараметрах за период с 1961 г. по 2011 г., которые были получены на метеостанциях, расположенных в гг. Грозный и Назрань. Для проведения анализа временные ряды метеопараметров были представлены в виде частичных рядов, для которых вычислялись и сравнивались среднее значение, среднеквадратическое отклонение, максимальное и минимальное значения, коэффициенты асимметрии и эксцесса. В работе показано, что изменение режима осадков существенным образом может повлиять на агроклиматические ресурсы в предгорной части региона.

Ключевые слова: анализ данных, осадки, временной ряд, среднее значение, среднеквадратическое отклонение, коэффициент асимметрии, коэффициент эксцесса.

RESULTS ANALYSIS OF THE ATMOSPHERIC PRECIPITATION REGIME CHANGE IN THE FOOTHILL PART OF THE TERRITORY OF CHECHEN AND INGUSH REPUBLICS

Temirhanova H.M.¹, Dumaeva L.V.², Malkandueva L.M.³, Kunizhev B.I.²

¹Ingush State University

²Kabardino-Balkarian State University

³Of MKOU «Gymnasium № 14»

This article is devoted to the study of time series analysis of meteorological parameters that characterize the regime of precipitation in different seasons. We used data on meteorological parameters for the period from 1961 to 2011 which were received at meteorological stations located in the cities Grozny and Nazran. To analyze the time series of meteorological parameters they were presented in the form of a partial series for which the mean value, standard deviation, maximum and minimum values, the coefficients of skewness and kurtosis were calculated and compared. It is shown that changes in precipitation can significantly affect the agro-climatic resources in the foothills of the region.

Keywords: data analysis, precipitation, time series, mean value, standard deviation, coefficient of skewness, coefficient of kurtosis.

Анализ временных рядов метеопараметров, характеризующих режим атмосферных осадков в различные сезоны года (количество осадков и суточный максимум осадков), проведен с использованием метода, изложенного в работе [1]. Использовались данные о метеопараметрах за период с 1961 г. по 2011 г., которые были получены на метеостанциях, расположенных в гг. Грозный и Назрань. Согласно данному методу, для проведения анализа временные ряды метеопараметров представлялись в виде частичных рядов, для каждого из которых вычислялись и сравнивались такие статистические характеристики, как среднее значение, среднеквадратическое отклонение, максимальное и минимальное значения и разброс между ними, коэффициенты асимметрии и эксцесса [2]. С целью повышения достоверности результатов анализа использовались два варианта представления временных рядов метеопараметров в виде частичных. В первом варианте частичные временные ряды соответствовали интервалам: 1961–1977 гг.; 1978–1993 гг.; 2003–2011 гг., а во втором – интервалам: 1961–1993 гг.; 2003–2011 гг. В результате сравнительного анализа значений статистических характеристик частичных временных рядов делались выводы о динамических свойствах исходных временных рядов метеопараметров. Отметим, что некоторые трудности на пути анализа и прогноза данных возникали из-за того, что метеостанция в г. Грозный не функционировала с 1994 г. по 2003 г., а метеостанция в г. Назрань функционирует лишь 15–17 лет. В связи с этим для анализа данных первой метеостанции исходные временные ряды метеопараметров были представлены в виде частичных таким образом, чтобы минимизировать влияние неполноты данных на результаты анализа. А в случае, когда анализировались данные метеостанции в г. Назрань, пришлось ограничиться анализом графических изображений метеопараметров.

Остановимся сначала на результатах анализа данных метеостанции, расположенной в г. Грозный. Статистические характеристики частичных рядов количества осадков в различные сезоны года приведены в таблице.

Сравнение средних значений количества зимних осадков, соответствующих различным частичным рядам, показывает, что имеет место увеличение достаточно быстрыми темпами данной характеристики. Например, если на временном интервале 1961–1977 гг. значение данной характеристики равнялось 64,06 мм, то на интервале 1978–1993 гг. оно стало больше более чем на 6 мм, а на последнем временном интервале ее увеличение составило более 16 мм.

Такая же тенденция наблюдается и в случае представления исходного временного ряда метеопараметра в виде двух частичных рядов. Что касается коэффициентов асимметрии и эксцесса, то имеет место устойчивое их уменьшение, что свидетельствует о замедлении роста количества осадков. Можно еще заметить, что минимальное количество зимних осадков увеличивается с течением времени, а максимальное, наоборот, имеет тенденцию к уменьшению. Следствием такого поведения этих характеристик является уменьшение разброса между ними. С учетом поведения среднеквадратического отклонения это может свидетельствовать о повышении однородности временного ряда количества осадков.

Таблица

Статистические характеристики частичных временных рядов количества осадков
в различные сезоны и за год (г. Грозный)

Интервалы врем. ряда (гг.)	Средн. значен. (мм)	Средн. квадр. откл.	Коэфф. асим.	Коэфф. экссесса	Миним. значен. (мм)	Максим. значен. (мм)	Разброс (мм)
Зимние							
1961–1977	64,06	14,78	10,73	47,08	30	129	99
1978–1993	70,23	24,31	9,37	51,50	30	129	99
2003–2011	81,68	16,60	3,21	18,68	57	111	54
1961–1993	67,15	20,35	27,04	129,73	30	129	99
2003–2011	81,68	16,60	3,21	18,68	57	111	54
Весенние							
1961–1977	116,29	34,25	–7,38	41,68	43	167	124
1978–1993	110,23	43,75	16,39	52,15	51	218	167
2003–2011	131,60	38,14	–4,14	21,95	68	190	122
1961–1993	113,26	39,41	15,71	95,83	43	218	175
2003–2011	131,60	38,14	–4,14	21,95	68	190	122
Летние							
1961–1977	184,35	46,30	–1,39	50,00	91	286	195
1978–1993	158,41	60,00	2,70	37,08	50	267	217
2003–2011	198,72	74,80	–4,50	19,46	75	289	214
1961–1993	171,38	55,13	–3,09	83,58	50	286	236
2003–2011	198,72	74,80	–4,50	19,46	75	289	214
Осенние							
1961–1977	97,76	24,10	14,00	67,88	57	163	106
1978–1993	86,56	31,21	21,60	83,27	47	179	132
2003–2011	159,72	69,85	17,21	54,19	89	347	257
1961–1993	93,54	27,64	32,93	155,40	47	179	132
2003–2011	159,72	69,85	17,21	54,19	89	347	257

Примерно таким же образом ведет себя и среднее количество осадков в весенние сезоны на этих временных интервалах: в обоих вариантах представления исходного временного ряда метеопараметра в виде частичных имеет место увеличение данной характеристики. При этом темпы ее увеличения примерно одинаковы в зимние и весенние сезоны. Таким же образом ведет себя и среднеквадратическое отклонение. Что касается коэффициента асимметрии, то его поведение носит более сложный характер, чем в зимние сезоны, но оно также свидетельствует о замедлении темпов

роста количества весенних осадков. На это указывает и поведение коэффициента эксцесса в обоих вариантах представления исходного временного ряда в виде частичных.

Нижняя граница интервала значений количества осадков (минимальное значение метеопараметра) в весенние сезоны увеличивается достаточно быстрыми темпами. На рассматриваемом отрезке времени увеличение данной характеристики составило примерно 25 мм, что является существенным. Таким же образом можно предположить, что на рассматриваемом отрезке времени имеет место уменьшение верхней границы данного интервала. В результате происходит уменьшение разброса между максимальным и минимальным значениями метеопараметра.

Наблюдается увеличение количества осадков и в летние сезоны, хотя имеют место заметные его колебания. В случае двух частичных временных рядов среднее значение метеопараметра на этом рассматриваемом отрезке времени увеличилось более чем на 17 мм. Среднеквадратическое отклонение также увеличивается от интервала к интервалу, что свидетельствует об усилении влияния на динамику данного метеопараметра факторов, к которым может относиться и потепление климата. Наблюдается также заметное уменьшение коэффициента асимметрии, что указывает на появление тенденции замедления темпов роста метеопараметра. Что касается минимального и максимального его значений, то в отличие от предыдущих сезонов обе эти характеристики увеличиваются с течением времени. При этом минимальное значение увеличивается более быстрыми темпами, что приводит к уменьшению разброса между ними.

Что касается количества осенних осадков, то имеет место заметное его увеличение. Об этом свидетельствует поведение среднего значения метеопараметра. Наблюдается увеличение быстрыми темпами данной характеристики: если на отрезке времени 1961–1993 гг. среднее значение метеопараметра равнялось 93,54 мм, то на отрезке времени 2003–2011 гг. оно увеличилось примерно на 66 мм и стало равно 159,72 мм. Наблюдается также повышение обеих границ интервала значений метеопараметра. Но повышение более быстрыми темпами верхней границы приводит к увеличению разброса. Такое поведение данной характеристики и поведение среднеквадратического отклонения могут свидетельствовать об усилении влияния на режим осадков в осенние сезоны возмущающих факторов.

Изменение количества осадков может быть обусловлено изменением как числа дней с осадками, так и интенсивности отдельных процессов с осадками. Поэтому представляет интерес анализ изменений различных метеопараметров, характеризующих режим осадков. В связи с этим был проведен анализ изменений и суточного максимума осадков в различные сезоны года.

По результатам расчетов в зимние сезоны имеет место увеличение во времени значений таких характеристик частичных рядов, как среднее и минимальное значения, что свидетельствует о росте на рассматриваемом отрезке времени суточного максимума осадков. Увеличение минимального значения метеопараметра при одновременном уменьшении максимального приводит к уменьшению разброса и среднеквадратического отклонения. С учетом полученных выше результатов можно отметить, что одной из причин увеличения количества зимних осадков в данной климатической зоне является увеличение суточного максимума осадков. Но поведение коэффициентов асимметрии и эксцесса может свидетельствовать о том, что в эти сезоны имеет место одновременное замедление темпов роста количества и суточного максимума осадков.

Что касается весенних сезонов, то имеет место увеличение от интервала к интервалу среднего значения частичных временных рядов. При этом темпы изменения данной характеристики в зимние и весенние сезоны примерно одинаковы. В случае представления исходного ряда в виде двух частичных рядов, например, суточный максимум осадков стал больше примерно на 5 мм. Можно также заметить, что имеет место уменьшение с течением времени среднеквадратического отклонения и увеличение минимального значения метеопараметра. При этом максимальное значение практически не меняется, что приводит к уменьшению разброса между его максимальным и минимальным значениями. Уменьшение коэффициента асимметрии может свидетельствовать о замедлении, как и в зимние сезоны, темпов увеличения суточного максимума осадков.

Рассмотрим далее изменение суточного максимума осадков в летние сезоны. По результатам расчетов в обоих вариантах представления исходного временного ряда метеопараметра в виде частичных получено увеличение с течением времени среднего значения частичных временных рядов и уменьшение коэффициента асимметрии. Что касается максимального значения метеопараметра, то на отрезке времени 2003–2011 гг. оно стало больше на 12 мм по сравнению с его значением на предыдущем интервале. А это составляет более 10 % суточного максимума осадков на временном отрезке 1961–1993 гг. Минимальное значение также увеличивается, но меньшими темпами, что приводит к увеличению разброса. Таким образом, увеличение количества осадков в летние сезоны сопровождается увеличением интенсивности осадков (или суточного максимума осадков).

Таким же образом меняются и статистические характеристики частичных временных рядов суточного максимума осадков в осенние сезоны. В обоих случаях представления исходного временного ряда в виде частичных имеет место увеличение среднего значения, среднеквадратического отклонения, минимального и максимального значений, а также разброса между ними. Увеличение среднего значения на рассматриваемом отрезке времени, например, составило более 20 мм, что составляет более 50 % значения метеопараметра в начале рассматриваемого отрезка времени. Имеет также место существенное увеличение минимального и максимального значений метеопараметра. При этом более быстрыми темпами увеличивается максимальное значение, что приводит к увеличению разброса между ними. Уменьшение коэффициента асимметрии может свидетельствовать о замедлении темпов роста суточного максимума осадков в осенние сезоны.

Остановимся далее на результатах анализа изменений режима атмосферных осадков, полученных с использованием данных метеостанции, расположенной в г. Назрань. На рисунке приведены значения количества осадков в различные сезоны года на рассматриваемом отрезке времени и соответствующие им тренды. В зимние сезоны разброс между максимальным и минимальным значениями метеопараметра в начале рассматриваемого отрезка времени, как можно заметить, значительный. Затем он уменьшился, и динамика метеопараметра до конца рассматриваемого отрезка времени стала относительно устойчивой. Тренд временного ряда метеопараметра на этом отрезке времени близок к линейному, а среднее значение количества осадков

равно примерно 65 мм. Такая тенденция в динамике метеопараметра, видимо, сохранится и в предстоящие годы.



Рисунок. Количество осадков в различные сезоны года
и соответствующие им тренды (г. Назрань)

Разброс между максимальным и минимальным значениями метеопараметра в весенние сезоны достигает 150 мм, что заметно больше, чем в зимние сезоны. На рассматриваемом отрезке времени количество осадков незначительно увеличилось. Тренд временного ряда на этом отрезке времени близок к линейному и, судя по его поведению, тенденция увеличения количества весенних осадков сохранится и в предстоящие годы.

Остановимся на результатах анализа изменений количества осадков в летние сезоны. На рисунке видно, что, как и в весенние сезоны, динамика данного метеопараметра на рассматриваемом отрезке времени носит неустойчивый характер. Особенно неустойчивой она была до середины 2000-х гг., когда наблюдалось увеличение количества осадков и разброса между максимальным и минимальным его значениями. Затем происходит некоторое уменьшение количества осадков, одновременно уменьшается и разброс между максимальным и минимальным его значениями, который во второй половине рассматриваемого отрезка времени не превышает 200 мм. Важным отличием динамики количества осадков в эти сезоны можно считать то, что тренд временного ряда его значений не является линейным. Роль циклических факторов в формировании временного ряда, видимо, значительна, но они могут быть не связаны с изменением климата. В последние годы, по нашему мнению, имеет место некоторое увеличение количества осадков.

Остановимся на результатах анализа изменений количества осадков в осенние сезоны. На рисунке видно, что изменение количества осадков в эти сезоны носит относительно устойчивый характер. Динамика данного метеопараметра становится более неустойчивой во второй половине рассматриваемого отрезка времени. Примерно до его середины (до середины 2000-х гг.) наблюдается увеличение количества осадков, происходит также постепенное увеличение разброса между максимальным и минимальным значениями метеопараметра. Особенно значительной величина данной характеристики становится с середины 2000-х гг. – примерно 170 мм. На этом отрезке времени также имеет место уменьшение медленными темпами количества осадков. Как и в летние сезоны, тренд временного ряда метеопараметра является нелинейным. В конце рассматриваемого отрезка времени, видимо, имеет место тенденция уменьшения количества осадков. Как и в летние сезоны, циклический характер изменения данного метеопараметра на рассматриваемом отрезке времени может быть не связанным с изменением климата.

Что касается динамики суточного максимума осадков, то в зимние сезоны разброс между максимальным и минимальным его значениями в начале рассматриваемого отрезка времени был значительный (примерно 40 мм). Затем (примерно до середины 2000-х гг.) динамика данного метеопараметра становится более устойчивой, а разброс между максимальным и минимальным его значением уже не превышает 15 мм. Начиная с середины 2000-х гг., значение данной характеристики опять увеличивается, достигая 20 мм. Можно еще заметить, что тренд временного ряда метеопараметра не является линейным. В конце рассматриваемого отрезка времени появилась тенденция увеличения суточного максимума осадков, которая, по нашему мнению, сохранится и в предстоящие годы.

Имеет место уменьшение быстрыми темпами суточного максимума осадков в весенние сезоны, которое продолжается до начала 2000-х гг. А разброс между максимальным и минимальным значениями метеопараметра остается значительным примерно до середины 2000-х гг. (50 мм).

Тренд временного ряда также отличается от линейного и, судя по его поведению, тенденция увеличения суточного максимума осадков в весенние сезоны сохранится и в будущем. Что касается летних сезонов, то наблюдается увеличение достаточно быстрыми темпами суточного максимума осадков, а разброс между максимальным и минимальным его значениями достигает 120 мм. Важным отличием временного ряда метеопараметра можно считать то, что его тренд на рассматриваемом отрезке времени не сильно отличается от линейного.

Остановимся далее на результатах анализа изменений суточного максимума осадков в осенние сезоны. На рисунке можно заметить, что изменение данного метеопараметра в эти сезоны носит относительно устойчивый характер. Неустойчивость динамики данного метеопараметра повышается во второй половине рассматриваемого отрезка времени. Примерно до середины 2000-х гг. наблюдается увеличение суточного максимума осадков. Разброс между максимальным и минимальным значениями метеопараметра становится значительным с середины 2000-х гг. – примерно 70 мм. Кроме этого, на рассматриваемом отрезке времени наблюдается уменьшение суточного максимума осадков. Как и в зимние и весенние сезоны, тренд временного ряда метеопараметра является нелинейным.

В заключение отметим, что, как показано в работе, изменение режима осадков существенным образом может повлиять на агроклиматические ресурсы в предгорной части региона. Поэтому большое значение принимают определение последствий изменений этих и других агрометеорологических факторов для сельского хозяйства и разработка стратегии его развития с учетом их динамики.

Библиография

1. Ашабоков Б.А., Бисчоков Р.М., Жеруков Б.Х., Калов Х.М. Анализ и прогноз изменений режима осадков и температуры воздуха в различных климатических зонах Северного Кавказа. Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкарского научного центра, 2008. 182 с.
2. Гмурман В.С. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая школа, 1972. 368 с.

**МОРФОЛОГИЯ, СОСТАВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ n-ТИПА**

Кяров А.Х., Люев В.К.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

ktfkbsu@mail.ru

В статье методом атомно-силовой микроскопии получены изображения реальной и атомарно чистой поверхностей. Исследовано распределение легирующей примеси сурьмы в структуре Si-SiO₂. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования состава поверхностного слоя и распределение легирующих элементов по глубине оксидной пленки. Показано, что легирующий элемент в результате сегрегации накапливается в окисном слое в большом количестве. Четырехзондовым методом проведены измерения удельного поверхностного сопротивления при температурах отжига 300–500 К.

Ключевые слова: монокристалл, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, концентрация примеси, сегрегация, адсорбция, поверхностный слой, кремний, сурьма, оксид кремния.

**THE MORPHOLOGY, COMPOSITION AND ELECTRICAL
PROPERTIES OF THE n-TYPE SILICON SURFACE**

Kyarov A.H., Lyuev V.K.

Kabardino-Balkarian State University

In article by atomic force microscopy real and atomically clean surfaces images had been obtained. The distribution of the dopant in the structure Si-SiO₂ had been researched. We used silicon single crystals doped during growth antimony stored in a container for more than twenty years at room temperature. The surface layer composition and distribution of alloying elements in the depth of the oxide film had been studied by X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that the alloying element as a result of segregation in the oxide layer is accumulated in a large amount. The surface resistivity at annealing temperatures of 300 – 500K by four probe method.

Keywords: single crystal, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, impurity concentration, segregation, adsorption, surface layer, silicon, antimony, silicon oxide.

Известно, что электронные свойства поверхности полупроводника во многом определяются состоянием окисного слоя на поверхности, которое существенно зависит от состава окру-

жающей среды [1]. Для полупроводниковых структур важное значение имеет состояние границы раздела Si–SiO₂, которая и определяет электрофизические свойства различных полупроводниковых приборов [2,3]. Для современной микро- и нанотехнологии знание поверхностных свойств полупроводниковых материалов, в частности свойств границы раздела «полупроводник–диэлектрик», приобретает еще большую актуальность. Поэтому интенсивность исследований в этом направлении возрастает.

В данной работе проводилось исследование морфологии реальной поверхности монокристалла кремния КЭС-0,01 (111), легированного при выращивании и прошедшего стандартную механическую обработку (резку, шлифовку, полировку), состава поверхностного слоя и некоторых электрофизических свойств с использованием ряда современных методов исследования, а также состояние поверхности после очистки.

Методы анализа

Исследование морфологии выполнялось в КБГУ на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO производства ЗАО «НТ-МДТ» (г. Зеленоград) и высоковакуумной установке для комплексного исследования поверхности методами электронной спектроскопии.

Исследование выполнялось по методу атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном (прерывисто-контактном) режиме с использованием резонансных колебаний кантилевера. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль (кантилевер) с острым зондом на конце [4]. Получение АСМ-изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. Для регистрации изгибов кантилевера используется оптический метод. Радиус закругления зондов составляет 1...50 нм в зависимости от типа зонда. Угол при вершине зонда составляет 10...20°. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образца по порядку величин составляет 0,1...10 нм. Точность удержания расстояния зонд – поверхность достигает величины ~ 0,01 Å. В данной работе применены зондовые датчики производства ЗАО «НТ-МДТ» с треугольным кантилевером, образованным двумя балками прямоугольного сечения.

На гладких горизонтально ориентированных поверхностях максимальный размер области сканирования составляет 64×64 мкм. Вертикальный ход сканера ограничен величиной 1,6 мкм. На поверхностях с большим перепадом высот максимальный размер области сканирования ограничивается областью с перепадом не более 1,6 мкм.

Сканирование проводилось построчно в положительном направлении оси X, а последовательность строк ориентирована в положительном направлении оси Y. Каждое изображение состоит из 256 строк по 256 элементов в строке. Частота сканирования строк была 0,5...2 Гц. Скорости сканирования составляли 100...200 мкм/с в первой области и 10...20 мкм/с во второй области сканирования. При таких параметрах одно сканирование происходит за время 2...4 мин.

На представленных изображениях координата $Z=0$ определяется по положению некоторой средней плоскости, рассчитанной как средняя высота по всем $256 \times 256 = 65536$ элементам

изображения в данной области сканирования. Характеристики шероховатости поверхности вычисляются программным модулем статистической обработки СЗМ-данных в соответствии со стандартом ISO 4287-1. АСМ-изображения исходной поверхности кремния представлены на рис. 1–2.

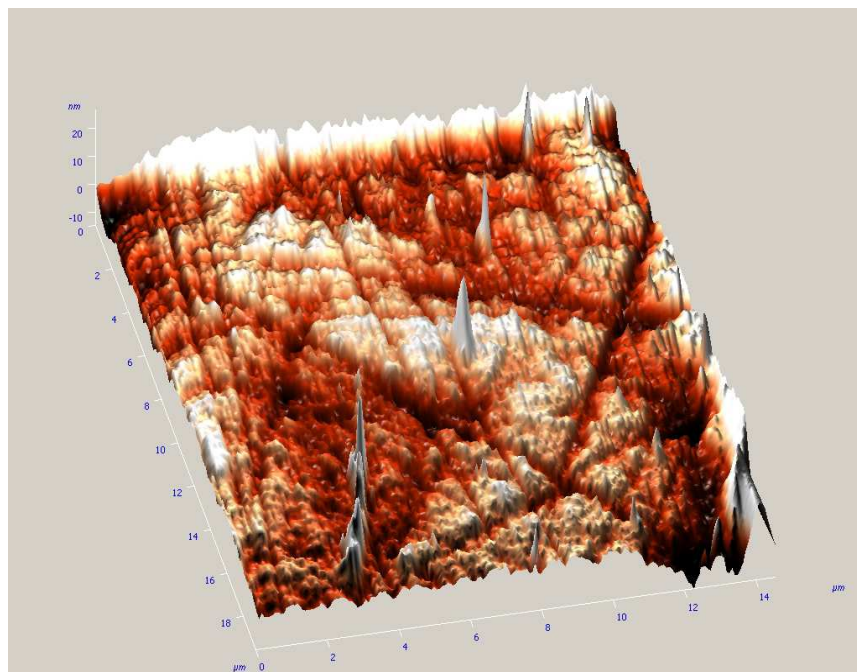


Рис. 1. 3-D-изображение исходной поверхности КЭС-0.01 (111) (до травления)

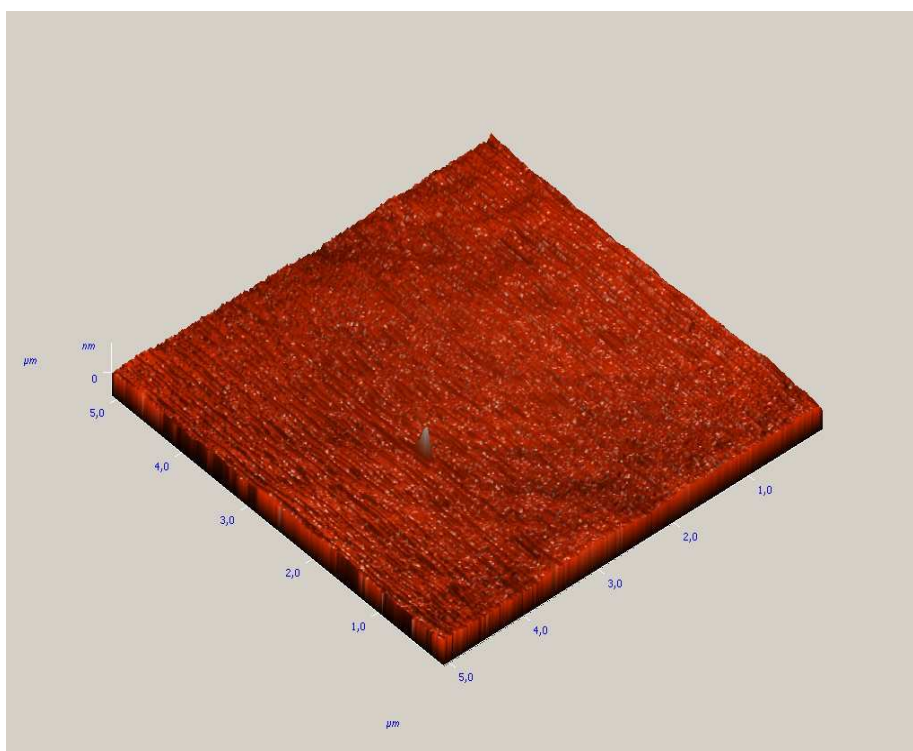


Рис. 2. Поверхность КЭС-0.01 (111) после ионно-аргонного травления

Исследования методом РФЭС проводились на современном рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha производства фирмы Thermo Fisher Scientific. Данный прибор представляет собой компактную, полностью интегрированную систему [5], работу которой контролирует компьютер с программой Advantage. В качестве источника рентгеновского излучения используется $K\alpha_{12}$ -линия Al ($h\nu = 1486,6$ эВ). Прибор позволяет определить элементный состав исследуемой поверхности, химическое и электронное состояние элементов, распределение элементов по поверхности (картирование) и вглубь (профиль распределения). Вакуум в камере анализатора во время проведения эксперимента был не хуже $2,5 \times 10^{-8}$ мбар. Образец загружался сначала в предварительную камеру и откачивался до давления $\sim 10^{-7}$ мбар, затем с помощью шлюзового устройства переводился в камеру анализатора. После установления рабочего давления в $2,5 \times 10^{-8}$ мбар система была готова для проведения измерений. Работы со всеми образцами проводились при комнатной температуре 293 К. Использовалась электронная пушка для нейтрализации заряда. Спектры снимались без предварительной очистки поверхности образца. Сначала был снят обзорный спектр выбранной точки на образце и были получены интегральные значения концентраций компонентов, составляющих поверхностный слой пленки. Сечение пучка было выбрано 400 мкм для улучшения отношения «сигнал–шум» на детекторах электронов. Обзорный спектр был снят методом развертки по энергиям в режиме фиксированной энергии пропускания полусферического анализатора (**Pass Energy ~ 200 eV**). Сканирование производилось в диапазоне 0÷1400 эВ с помощью рентгеновского монохроматора с шагом 1 эВ. В ходе исследований пленок были сняты спектры высокого разрешения основных составляющих компонентов, полученных в обзорном спектре: O, C, Si и P. Сканирование производилось с шагом 0,1 эВ, усреднение кривой – при многократном повторении (5 сканирований). Энергия пропускания при снятии спектров отдельных элементов выбиралась 50 эВ. Полученные результаты представлены на рис. 3.

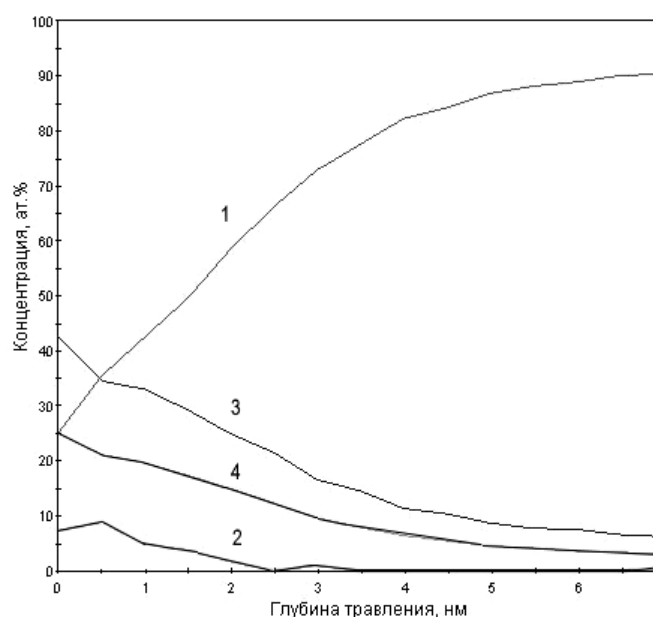


Рис. 3. Профиль распределения элементов в поверхностном слое образца КЭС-0.01(111):

1 – Si 2p; 2 – SiO₂; 3 – O 1s; 4 – Sb 3d

В температурном интервале 293–500 К проведены измерения удельного поверхностного сопротивления, и с использованием этих экспериментальных данных рассчитаны изменения ширины запрещенной зоны [6]. Измерения удельного поверхностного сопротивления проводились в рабочей камере сверхвысоковакуумной установки для комплексного исследования поверхности методами электронной спектроскопии. Условия эксперимента требовали специальной зондовой головки. Зондовая головка (рис.4) устанавливалась на один из держателей манипулятора, конструкция которого позволяла проводить отжиг образца.

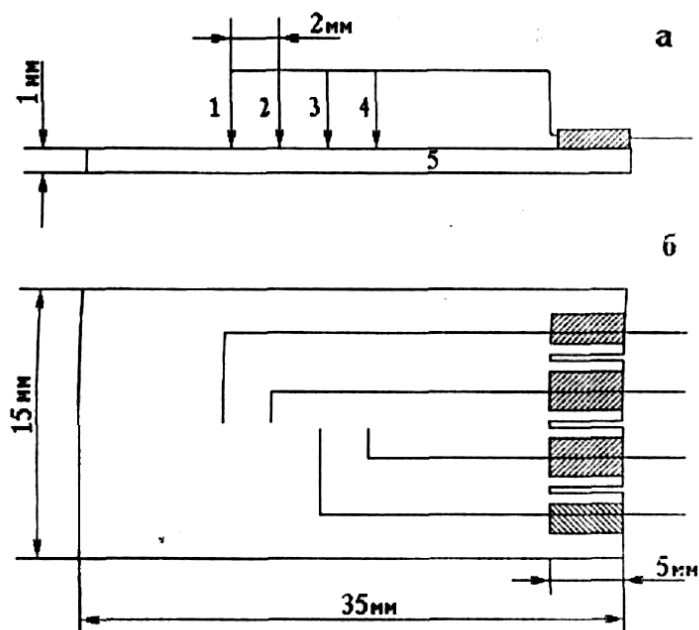


Рис. 4. Зондовая головка (а – вид сбоку, б – вид сверху):
1, 2, 3, 4 – молибденовые иглы, 5 – керамическая пластина

Расчет изменения ширины запрещенной зоны проводили по формуле [6]

$$\Delta E_g = -0,397 \frac{\Delta \lg(\sigma_i)}{\Delta \left(\frac{1000}{T} \right)}.$$

Результаты расчетов и экспериментальные данные представлены в таблице.

Таблица

Экспериментальные и расчетные данные для КЭС-0.01

$\rho 10^{-3}, \text{Ом} \cdot \text{см}$	$\sigma \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lg \sigma$	T, K	$\Delta E, \text{эВ}$ (расчет)
50.75	1,97	0.294	300	–0.035
48	2.083	0.319	320	–0.047
38	2.632	0.42	350	–0.105
29	3.448	0.538	375	–0.145
25	4	0.602	400	–0.147
23.75	4.211	0.624	425	–0.134
23.75	4.211	0.624	450	–0.118
25	4	0.602	475	–0.1
26	3.846	0.585	500	–0.086
27	3.704	0.569	525	–0.076
29.25	3.419	0.534	550	–0.063
31	3.226	0.509	575	–0.053
38	2.632	0.42	600	–0.03
43.75	2.286	0.539	625	–0.015

Выводы

Методом АСМ получены изображения участков поверхности монокристаллического кремния КЭС-0.01 (111) до очистки и после ионно-аргонной бомбардировки. Ионно-аргонное травление при плотности тока 7 мкА/см^2 позволяет удалить с поверхности в течение одного часа окисный слой. Поверхность после травления представляет собой нерегулярную, довольно шероховатую картину. Длительный отжиг образца при температуре 923К приводит к реконструкции поверхности, которая дает дифракционную картину сверхструктуры 7×7 .

Анализ профилей распределения легирующих элементов в монокристаллах кремния, проведенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показал, что длительное хранение пластин даже при комнатной температуре приводит к накоплению примеси в окисном слое и на границе раздела Si–SiO₂.

Четырехзондовым методом исследована температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления атомарно чистой поверхности монокристаллического кремния, легированного при выращивании, в интервале температур 300–500 К. С использованием полученных экспериментальных данных по поверхностной проводимости монокристаллов в этом температурном интервале рассчитано изменение ширины запрещенной зоны. Результаты показали, что несмотря на сильное увеличение содержания примеси в поверхностном слое, вызванное сегрегацией, изменение ширины запрещенной зоны незначительно.

Библиография

1. Бедный Б.И., Калинин А.Н., Карпович И.А. Влияние адсорбции атомов металлов в вакууме на свойства реальной поверхности германия // Известия вузов. Физика. 1976. № 4. С. 123–124.
2. Кармоков А.М., Кожокова Ф.М., Молоканов О.А. Влияние процесса силицидообразования и перераспределение примеси В в системах Ni–Si и Ti–Si // Поверхность. Физика, химия, механика. 1995. № 2. С. 41–44.
3. Кармоков А.М., Кожокова Ф.М., Молоканов О.А. Исследование сегрегации легирующих примесей на межфазной границе кремний–металл // Поверхность. Физика, химия, механика. 1996. № 2. С. 81–86.
4. Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. СПб.: Наука, 2001. 53 с.
5. X-ray Photoelectron Spectroscopy- <http://www.nanolabtechnologies.com/k-alpha-thermo>.
6. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1987. 206 с.

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ КРЕМНИЯ,
ЛЕГИРОВАННОГО ФОСФОРОМ И МЫШЬЯКОМ**

Кяров А.Х., Люев В.К.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

ktfkbsu@mail.ru

В статье рассматривается влияние отжига на электронную структуру кремния, легированного фосфором и мышьяком. Проведены расчеты поверхностного потенциала с использованием экспериментальных данных температурной зависимости поверхностной концентрации показано, что вследствие сегрегации легирующей примеси, происходит рост поверхностного потенциала по линейному закону.

Ключевые слова: сегрегация, поверхностный слой, характеристические потери, легирующий элемент, отжиг, поверхностная концентрация, поверхностный потенциал.

**EFFECT OF ANNEALING ON THE SILICON ELECTRONIC STRUCTURE,
DOPED WITH PHOSPHORUS AND ARSENIC**

Kyarov A.H., Lyuev V.K.

Kabardino-Balkarian State University

The article discusses the effect of annealing on the electronic structure of silicon, alloying-balanced, phosphorus and arsenic. Calculations of surface potential with the use-vaniem experimental temperature dependence of the surface concentration of the data shows that due to the segregation of the dopant, the surface potential growth occurs linearly.

Keywords: segregation, the surface layer, the characteristic loss of alloying element, annealing, surface concentration, surface potential.

Электрические свойства поверхности полупроводникового материала во многом определяются существующими на его поверхности локальными электронными уровнями. Одна из причин возникновения отклонения потенциала от периодичности и создания поверхностных уровней – адсорбция атома или молекулы на поверхности кристалла. Локализация электрона на таком уровне и означает химическую адсорбцию атома. По мере удаления атома от поверхности кристалла локальный уровень изменяет свое энергетическое положение в запрещенной зоне, приближается к зоне проводимости и в пределе исчезает.

Из многих способов исследования поверхности на первое место выходят методы, использующие анализ взаимодействия электронных пучков с поверхностью. Они позволяют получать не только качественные, но и количественные характеристики наружных слоев твердых тел. Среди них особое место занимает спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Теория метода с ХПЭЭ пока еще далека до завершения. Одной из причин, препятствующих развитию теории с ХПЭЭ, по-видимому, является сложность самого объекта исследования – поверхности, в частности поверхности кремния. На поверхности кремния (чистой или покрытой тонким слоем адсорбата) в определенных условиях может формироваться новое двумерное вещество – поверхностная фаза. Под поверхностной фазой понимается тонкая пленка на поверхности (толщиной в 1 монослой), которая находится в состоянии термодинамического равновесия с кремниевой подложкой и имеет состав, структуру и свойства, отличающиеся от состава, структуры и свойств «объемного» кремния, «объемного» адсорбата и их возможных «объемных» соединений. При анализе кремниевой подложки, покрытой поверхностной фазой, спектр ХПЭЭ имеет вполне определенное распределение *пигов потерь* и поэтому может служить характеристикой данного двумерного вещества [1].

Для исследования использовались монокристаллы кремния, легированные при выращивании примесями фосфора КЭФ-0,3, и мышьяка КЭМ-0,003, широко используемые при создании дискретных приборов и интегральных схем. Образцы размером 8x12 мм вырезались алмазной иглой из пластин с ориентацией (111), имеющих толщину 1 мм и прошедших стандартную механическую шлифовку и полировку. Перед загрузкой в исследовательскую камеру кристалл промывался в спирте и сушился. Финишная очистка поверхности осуществлялась в рабочей камере циклами ионно-аргонной бомбардировки при энергии 1 кэВ и плотности тока 10 мкА/см² с последующим кратковременным (5 мин) отжигом при температуре 1073 К. Контроль за чистотой поверхности осуществлялся по оже-спектрам. После получения чистой поверхности приступали к исследованиям методом СХПЭЭ, который отличается от других методов высокой чувствительностью к изменению электронного строения поверхности твердого тела. Перевод экспериментальной установки из одного режима работы в другой занимает не более 5 мин.

Авторами исследовались монокристаллические пластины кремния, прошедшие стандартную механическую обработку. Зарегистрированы спектры по температурной зависимости интенсивностей пигов характеристических потерь энергии электронов. Спектры записывались в режиме $N'(E)$ $N''(E)$ при энергии первичного электрона 200 эВ. Зарегистрированные пики потерь сопоставлялись с литературными данными чистой и окисленной поверхности Si(111), полученными с энергиями 100, 300 и 400 эВ. Полученные авторами данные и литературные данные приводятся в таблице.

Таблица

Пики ХПЭЭ, эВ ($E_p = 100 \text{ эВ}$)		
Si (111)[1]	Фосфор	Мышьяк
4.8	17,1	12,4
8.0	15,2	14,3
10.2	19,04	14,29
14.3	19,05	13,3
17.5	17,1	13,3

Наряду с общепризнанными пиками потерь в чистом Si (5,6, 8,3, 11,8, 14,3, 17,5 эВ), приходящимися на возбуждении объемных, поверхностных колебаний и межзонные переходы, на спектре ХПЭЭ образца КЭФ 0,3 рядом с пиком 17,5 эВ появляется небольшой пик.

Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому разделению пиков. Интенсивность пиков возрастает до температуры 423 К. Подобное происходит и с пиком, приходящимся на область 21,9 эВ. После отжига при температуре 473 К в течение 40 мин пики вновь сливаются, но смещаются к области 21,2 эВ.

В результате исследования поверхности монокристалла кремния КЭФ-0,3 в температурном интервале 293–500 К методом электронной спектроскопии характеристических потерь энергии были зарегистрированы пики потерь, представленные на рис. 1. Температура отжига контролировалась «платина–платинародиевой» термопарой.

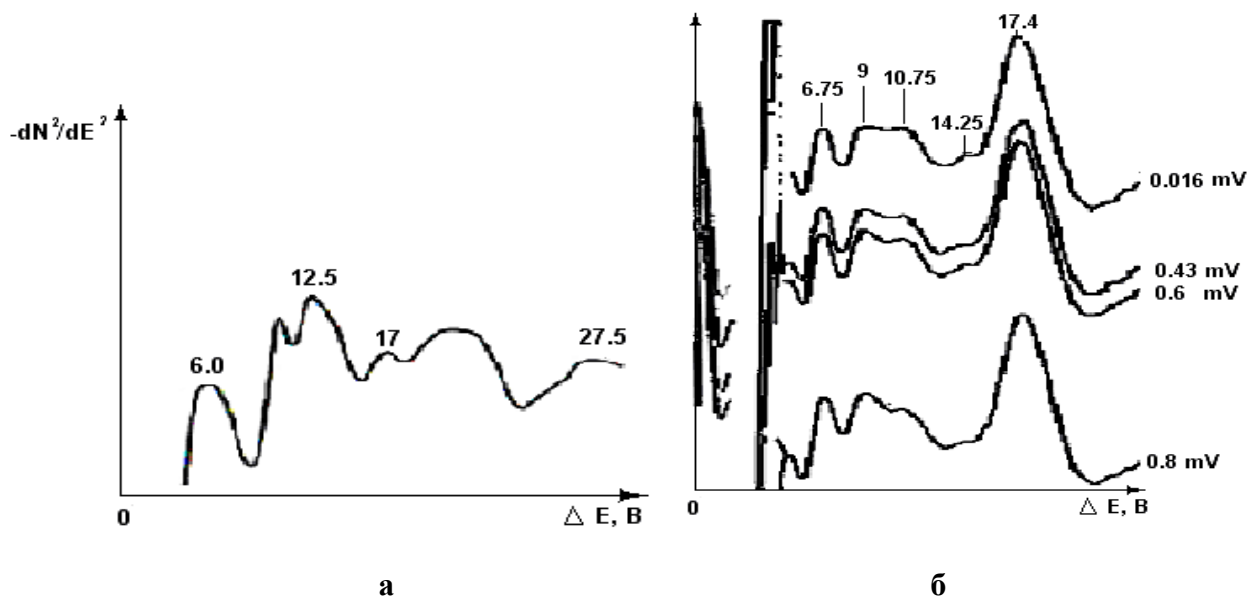


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ образца КЭФ-0,3 (111): а – для реальной поверхности (окисленная поверхность) кремния; б – для атомарно-чистой поверхности кремния

На спектрах потерь энергии реальной (окисленной) поверхности Si, пик, соответствующий поверхностному плазмону чистого кремния (14,3 эВ) отсутствует. Зарегистрированный пик (12,5 эВ) соответствующий поверхностным плазменным колебаниям пленки SiO_2 , после нескольких циклов ионно-аргонной обработки с последующим высокотемпературным отжигом, исчезает.

Общепризнано, что в кремнии пик поглощения $E_1=17,2$ эВ существует благодаря возбуждению объемного плазмона. Для возбуждения поверхностного плазмона теория дает величину ≈ 12 эВ. Однако из экспериментальных данных, опубликованных в литературе, следует, что пик, соответствующий поверхностным плазменным колебаниям, находится в области 10–11 эВ. На полученных спектрах им соответствуют пики потерь 9 и 10,75 эВ. Анализ температурной зависимости показывает, что отжиг при температуре 423–473 К приводит к заметному изменению плотности поверхностных электронных состояний.

Расчеты поверхностного потенциала для атомарно-чистой поверхности кремния, легированного фосфором, проводился по формуле [9, 10]:

$$\Delta\varphi = \varphi^{(\sigma)} - \varphi = (2kT / q_1) \ln[1 + z / 2(2q_1^2 x_1^{(\sigma)} n_1 / (\epsilon\epsilon_0 kTx_1))^{1/2}].$$

В этой формуле были использованы полученные методом электронной оже-спектроскопии значения поверхностной концентрации легирующего элемента. Рассчитанная зависимость представлена на рис. 2. Видно, что с ростом поверхностной концентрации в 3–4 раза происходит рост поверхностного потенциала примерно на 0,25 В.

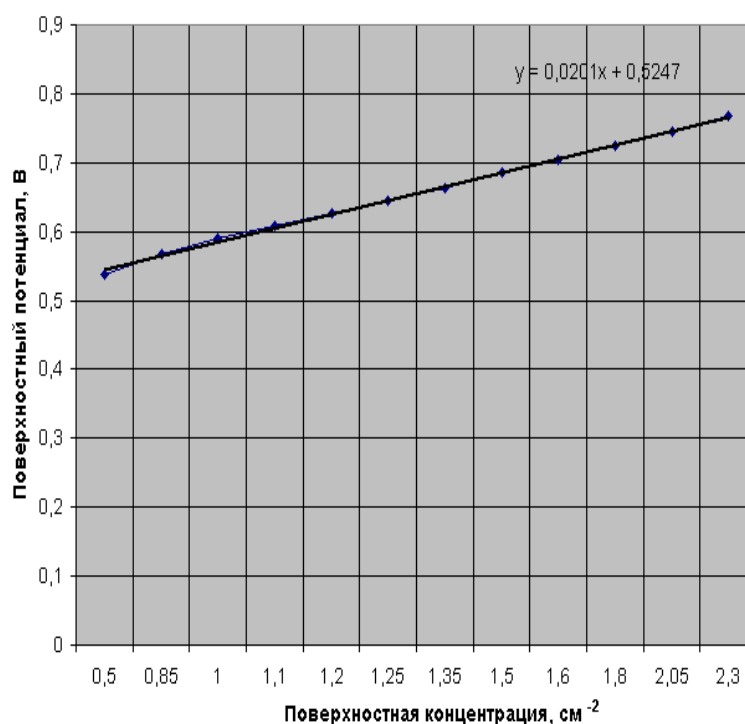


Рис. 2. Зависимость поверхностного потенциала $\Delta\varphi$ от поверхностной концентрации $x_1^{(\sigma)}$ поверхности кремния, легированного фосфором (КЭФ-0,3)

Рост поверхностной концентрации носителей заряда, а следовательно, поверхностного потенциала, влияет на электрофизические свойства поверхности кремния, такие как поверхностная напряженность поля, поверхностная проводимость и т.д.

Выводы

1. При низкотемпературном отжиге сегрегация легирующего элемента приводит к сильному обогащению поверхностного слоя, что вызывает перестройку электронной структуры поверхности. Это изменение электронной структуры проявляется на спектрах характеристических потерь энергий. Отжиг монокристаллов в интервале температур 400–450 К приводит к увеличению плотности поверхностных электронных состояний.

2. Расчеты поверхностного потенциала с использованием экспериментальных данных температурной зависимости поверхностной концентрации показали, что вследствие сегрегации легирующей примеси происходит рост поверхностного потенциала по линейному закону.

Библиография

1. Лифшиц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. М.: Наука, 1985. 200 с.

2. Нестеренко Б.А., Снитко О.В. Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников. Киев: Наукова думка, 1983. 264 с.

3. Головкин Н.И., Гражулис В.А., Кулешов В.Ф., Тальянский В.И. Исследование атомной структуры чистой поверхности Ge (111) в интервале температур 10–300 К в сверхвысоком вакууме // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. № 1. С. 76–82.

4. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 399 с.

5. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 256 с.

6. Киселев В.Ф., Козлов С.И. Влияние адсорбционно-десорбционных процессов на поверхностные электронные состояния германия и кремния // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 2. С. 13–24.

7. Миленин В.В., Примаченко В.Е., Снитко О.В., Попов В.Г. Исследование электронных свойств поверхности кремния, легированной металлами с отрицательным электрохимическим потенциалом // ФТП. 1979. Т. 13, № 8. С. 1532–1538.

8. Примаченко В.Е., Антошук В.В., Мацас Е.П., Миленин В.В. Физические свойства реальной поверхности германия и кремния, легированной примесями металлов // Проблемы физики поверхности полупроводников. Киев: Наук. думка, 1981. С. 77–101.

9. Люев В.К., Шебзухов А.А., Кармоков А.М. Поверхностная сегрегация легирующей примеси элемента донорного типа в монокристаллах кремния и германия // Журнал физической химии. – 1998. – Т. 71, № 6. – С. 1111–1115.

10. Люев В.К., Кармоков А.М., Шебзухов А.А. Поверхностная сегрегация фосфора, сурьмы и мышьяка в бинарных твердых растворах на основе кремния // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58, № 4. С. 505–510.

МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАТИКА

УДК 372.851

КОМПЬЮТЕРНЫЕ ПРОГРАММЫ В ОПТИМИЗАЦИИ ПРЕПОДАВАНИЯ ВЫСШЕЙ МАТЕМАТИКИ

Ахполова З.А., Кокоева З.Т.

Горский государственный аграрный университет, г. Владикавказ

zarema.akhpolova@mail.ru

В статье проводится обзор программ, позволяющих получить ответ или развёрнутое решение для задач определённого типа, составить набор неповторяющихся задач определённого типа с готовыми ответами или решениями в необходимом количестве вариантов.

Ключевые слова: высшая математика; генератор задач; решатель задач; типовой расчет; задача; системы компьютерной математики; практикум; программа; линейная алгебра; дифференциальные уравнения; оптимизация.

A COMPUTER PROGRAM TO OPTIMIZE THE TEACHING OF HIGHER MATHEMATICS

Akhpolova Z.A., Kokoeva Z.T.

Gorsky State Agrarian University

This article reviews programs that allow you to get an answer or comprehensive solution for tasks of a certain type; compiling the set of non-repetitive tasks of a certain type with ready answers or solutions in necessary quantity of variants.

Keywords: higher mathematics; alternator problems; a problem solver; a model calculation; problem; system of computer mathematics; practicum; program; linear algebra; differential equations; optimization.

Известно, что решение задач – основное средство обучения высшей математике [1]. В настоящее время в университетах базовой образовательной и контролирующей формой являются типовые расчёты, представляющие собой множество вариантов комплексов однотипных задач, скомпилированных в группы по наполнению разделов или подразделов изучаемого курса выс-

шей математики, по методам решения ключевых видов задач, по подтипам ключевых видов задач, по сложности решения задач определенных подразделов, по уровню понимания материала (базовый, стандартный, продвинутый, творческий) и т.п. [2, 3].

Комплекс задач, который представлен типовым расчётом по определенному разделу курса высшей математики, достаточно полно покрывает не только соответствующее наполнение курса, но и такой существенный аспект обучения математике, как формирование понимания о способах решения задач и навыков решения задач основных типов. Регулярное обновление задач типовых расчётов и использование в них задач различной степени сложности помогают избежать такого формализованного или стандартного подхода к обучению математике, как «натаскивание» на решение задач, не учитывающее понимания существа процесса.

Создание задач типовых расчётов и их систематическое обновление и дополнение приводят к ситуации, когда преподаватели высшей математики вынуждены затрачивать массу времени и усилий в силу того, что необходимо не только изобретать множество вариантов задач, но и представлять их решение, производить проверку полученных ответов, верифицировать «хороший» ответ, полученный в результате решения, проверять наличие репликации с ранее составленными задачами и т.д. Как правило, выполнение указанного типа и объёма работ за отведенное время фактически невозможно из-за нехватки времени. Вследствие этого на первый план выходит использование специальных средств, помогающих оптимизировать такую работу преподавателей, т.е. оптимизировать процесс составления и решения вариантов задач типового расчёта.

Использование компьютеров и специального программного обеспечения, которое можно приобрести в магазинах, продающих программное обеспечение, а также разработанных самостоятельно, помогает оптимизировать составление и решение задач. Представляется целесообразным начинать процесс оптимизации с разработки решателей задач, потому что в отдельных генераторах задач необходимо использовать решатели задач для подбора задач по определенным критериям.

Использование систем компьютерной математики способствует значительному упрощению процесса решения задач, при котором можно практически сразу получить ответ. Тем не менее применение данного весьма эффективного и действенного средства обладает одним важным недостатком, который заключается в том, что большинство средств компьютерной математики не показывает решение задач, а сразу выдаёт окончательный ответ. Данный недостаток можно преодолеть посредством разработки программного обеспечения, в котором применяются функции систем компьютерной математики, позволяющие выводить развёрнутое решение конкретных типов задач. Создание такой универсальной программы похоже на создание искусственного интеллекта. Среди платных систем компьютерной математики такими возможностями обладают программы Mathcad и Mathematica, а среди бесплатных можно использовать Xcas.

В тех ситуациях, когда использование систем компьютерной математики представляется затруднительным, можно обойтись средствами для разработки программ-решателей, не относящихся к системам компьютерной математики. Имеется в виду, что возможно разрабатывать указанные программы в Excel на Visual Basic for applications (VBA) [4].

Авторы этой работы предпринимают успешные попытки разработать такие программы на VBA, а также с использованием современных программируемых калькуляторов, имеющих встроенные системы компьютерной математики. Удалось создать программы для решения ключевых типов задач в области линейной алгебры и аналитической геометрии (по рядам, комплексным числам, обыкновенным дифференциальным уравнениям, теории вероятностей и математической статистике). Определенные варианты программ-решателей в настоящее время могут только выдавать окончательный и промежуточные результаты расчетов, в то время как другие в результате выдают развёрнутое решение.

Несомненно, в некоторых случаях в программе Excel можно и не использовать VBA. Авторы этой работы создали программу-решатель, которая позволяет для матрицы не более чем 10 порядка, введённой в определенное место программы, вычислить определитель, алгебраические дополнения, обратную матрицу, выполнить преобразование строк по Гауссу, по Жордану–Гауссу. В отношении последних двух вариантов предусмотрены такие возможности, как перестановка строк и столбцов местами, отображение элементов результата преобразования в виде десятичной или обыкновенной (неправильной или смешанной) дроби, отображение промежуточных или конечного результата преобразований.

Генераторы задач представляют собой программы, позволяющие сформировать комплекс определенных неповторяющихся задач с указанием готовых ответов или решений. Создание указанных генераторов не представляется сложным для некоторых разделов высшей математики, потому что решение основных типов задач является почти линейным. Имеется в виду, что оно фактически не содержит ветвлений разбора подслучаев, а когда имеется указанное ветвление, то его можно избежать путем разработки специального генератора задач для каждого отдельного подслучая. В качестве примера подобного генератора можно упомянуть генератор систем линейных алгебраических уравнений, выводящий неопределённые системы с решением, в котором имеется только одна свободная неизвестная. В случае с более сложными задачами, относящимися к иным разделам высшей математики, можно поступать таким же образом, а именно, разбивать сложные задачи на подзадачи и создавать решатели для указанных элементарных подзадач. Если же существует необходимость разработать более универсальный решатель для одного подраздела или темы курса, имеется возможность объединения простейших решателей в один решатель, который может идентифицировать имеющийся частный случай по введённым данным и вызвать решатель, который ему соответствует.

В генераторе линейных дифференциальных уравнений второго порядка с постоянными коэффициентами и правой частью специального вида используются генераторы характеристических уравнений трёх видов: первый вид создает квадратные уравнения с целыми и различными корнями; второй – квадратное уравнение с кратным корнем; третий – с комплексными корнями. Данный генератор применялся авторами работы при создании учебного курса «Практикум и индивидуальные задания по дифференциальным уравнениям (типовые расчеты)». При этом данный генератор является одним из генераторов, явно не использующих решатели задач в работе, т.е. для генерации окончательного и промежуточных ответов берутся результаты решения обыкновенного дифференциального уравнения в общем виде с буквенными коэффи-

циентами, которое было предварительно выполнено в системах компьютерной математики.

Несомненно, решатели задач могут использоваться в работе генераторов задач. Например, при решении определенных задач требуется существенное количество времени для полного перебора вариантов, даже если данная работа выполняется с использованием компьютера, и в данном случае для таких задач более целесообразно применять генератор случайных чисел вместо перебора. Это именно тот случай, когда генератор задач в целом срабатывает быстрее генератора с полным перебором вариантов. Одну итерацию в работе генератора задач можно представить следующим образом: 1) условие задачи (коэффициенты) генерируется при помощи случайных чисел; 2) решатель, интегрированный в генератор задач, проверяет правильность введенных данных и производит решение задачи; 3) после этого результат решения верифицируется на предмет соответствия одному или нескольким критериям (например, он должен быть целым); 4) в случае если такие удачно сгенерированные коэффициенты раньше не были получены, они запоминаются; 5) данный процесс повторяется до тех пор, пока не будет сгенерировано нужное число вариантов задачи.

В качестве примера генератора задач, в котором используются случайные числа, можно привести генератор систем трёх линейных однородных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, созданный авторами этой работы в программе Excel на VBA. При помощи данного генератора можно составлять системы следующих трёх видов: 1) в ходе решения получается характеристическое уравнение с целыми и различными корнями; 2) в ходе решения получается характеристическое уравнение с целыми корнями и корнем кратности 2; 3) в ходе решения получается характеристическое уравнение с целым и комплексными корнями с целой действительной и мнимой частью.

До начала работы генератора имеется возможность поменять диапазон величин генерируемых коэффициентов, а также указать значения определенных коэффициентов.

В качестве еще одного примера элементарного генератора задач на случайных числах можно упомянуть генератор определителей, подбирающий целые элементы матрицы 2, 3 или 4 порядка из заданного диапазона таким образом, чтобы получить определитель с указанным значением.

Следующий пример генератора задач на случайных числах – генератор систем линейных алгебраических уравнений, позволяющий восстановить саму систему по введенной матрице с корнями системы. Каждый повторный запуск генерирует новую систему, в которой имеется указанное решение. Таким образом, имеется возможность составлять определённые, неопределённые и несовместные системы линейных алгебраических уравнений с любым (в разумных пределах) набором неизвестных.

Говоря о решателе задач, мы можем привести в качестве примера Excel-программу на VBA, которая может решать систему линейных алгебраических уравнений различной размерности (в разумных пределах) с использованием метода Гаусса или Жордана–Гаусса. При помощи такого решателя можно получить финальный результат или всю цепочку с простейшими преобразованиями, к которым прилагаются комментарии к действиям, которые выполняются над строками.

Известно, что достаточно громоздкие вычисления возникают при решении задач из области теории вероятностей и математической статистики. Для того, чтобы упростить процесс подготовки к занятиям и проверку задач по данному разделу, авторы этой работы создали программу с решателями и генераторами определенных задач. В книге Excel имеются такие листы, как: Комбинаторика; Формула Байеса; Формула Муавра–Лапласа; Дискретная случайная величина-1; Дискретная случайная величина-2; Генератор «Выборка 100»; Расчёт «Выборка 100»; Расчёт статистического ряда; Расчёт «Выборка 10 000»; Перерасчёт «Выборка 10 000»; Выборка 10 000; Генератор корреляционных таблиц 5 на 5; Расчёт корреляционных таблиц 5 на 5; Расчёт корреляционных таблиц 20 на 20. При работе с данной программой нет необходимости использовать калькулятор или статистические таблицы.

Генераторы и решатели задач помогают представить тот объём работы, с которым пришлось бы столкнуться преподавателю, если бы они отсутствовали. Авторы систематически создают новые, а также используют уже существующие генераторы и решатели задач, оказывающие неоценимую помощь при разработке материалов для занятий по высшей математике. Помимо этого, данные генераторы и решатели задач являются важной составляющей при подготовке публикаций типовых расчётов, методических указаний и учебных пособий, а также используются при проверке самостоятельных и контрольных аттестационных работ, при проверке работ студентов-заочников [3, 4, 5].

Библиография

1. Саранцев Г.И. Упражнения в обучении математике. М.: Просвещение, 1995. 240 с.
2. Леоненков А.В. Решение задач оптимизации в среде MS Excel. СПб.: БХВ-Петербург, 2005. 704 с.
3. Практикум и индивидуальные задания по векторной алгебре и аналитической геометрии (типовые расчёты): учебное пособие. СПб.: Лань, 2013. 288 с.
4. Практикум и индивидуальные задания по интегральному исчислению функции одной переменной (типовые расчёты): учебное пособие. СПб.: Лань, 2012. 336 с.
5. Практикум и индивидуальные задания по курсу теории вероятностей (типовые расчёты): учебное пособие. СПб.: Лань, 2010. 288 с.

ОДНА НЕЛОКАЛЬНАЯ КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ СМЕШАННОГО ТИПА ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА С КРАТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Рустамова Л.Р.

Ингушский государственный университет

rustamoval@mail.ru

В данной работе рассматривается нелокальная краевая задача для уравнения смешанного типа третьего порядка. Доказывается существование единственности поставленной задачи.

Ключевые слова: определение функции, граничные условия, относительно коэффициентов уравнения, дифференцирование, преобразования.

ONE NONLOCAL BORDER PROBLEM FOR A MIXED TYPE EQUATION OF THE THIRD ORDER WITH MULTIPLE CHARACTERISTICS

Rustamova L.R.

In this paper we consider a nonlocal border problem for a mixed type of the third order it is proved the existence of uniqueness of the problem.

Keywords: to define the function, border conditions, regarding the coefficients of the equation, true equality, by differentiation, as a result of reforms.

Рассмотрим уравнение

$$0 = \begin{cases} u_{xxx} + a_1(x, y)u_x + a_0(x, y)u - u_y, & y > 0, \\ \left(\alpha \frac{\partial}{\partial x} + \beta \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right), & y < 0 \end{cases} \quad (1)$$

в области Ω , ограниченной отрезками AA_0 , A_0B_0 , B_0B прямых $x = 0$, $y = h$, $x = l$, соответственно, и характеристиками AC : $x + y = 0$, BC : $x - y = l$, уравнения (1) при $y < 0$. Пусть $\Omega_+ = \Omega \cap (y > 0)$, $\Omega_- = \Omega \cap (y < 0)$, $u(x, 0) = \tau(x)$, $u_y(x, 0) = \nu(x)$.

Задача 1. Определить функцию $u(x, y)$, обладающую следующими свойствами:

- 1) $u(x, y) \in C(\overline{\Omega}) \cap C^1(\Omega) \cap C_{x,y}^{3,1}(\Omega_+) \cap C^2(\Omega_-)$; 2) $u(x, y)$ – решение уравнения (1) в $\Omega_+ \cup \Omega_-$;
- 3) $u(x, y)$ удовлетворяет граничным условиям:

$$\begin{aligned} u(0, y) &= \varphi_1(y), \quad u(l, y) = \varphi_2(y), \\ u_x(0, y) - u_x(l, y) &= \varphi_3(y), \quad 0 \leq y \leq h, \end{aligned} \quad (2)$$

$$u|_{AC} = \psi_1(x), \quad \left. \frac{\partial u}{\partial n} \right|_{AC} = \psi_2(x), \quad 0 \leq x \leq l/2, \quad (3)$$

где $\varphi_1(y)$, $\varphi_2(y)$, $\varphi_3(y)$ и $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$ – известные функции, причем $\varphi_1(y) \in C^1[0, h]$, $\varphi_{2,3}(y) \in C[0, h]$, $\psi_1(x) \in C^2[0, l/2]$, $\psi_2(x) \in C^1[0, l/2]$, $\varphi_1(0) = \psi_1(0)$.

Относительно коэффициентов уравнения (1) в дальнейшем предполагается, что $a_0(x, y)$, $a_1(x, y)$, $a_{1x}(x, y) \in C(\overline{\Omega}_1)$, $\alpha, \beta = \text{const}$, $\alpha^2 + \beta^2 \neq 0$.

Вначале рассмотрим случай, когда $\alpha = 1$, $\beta = 0$.

$$\text{Пусть } u(x, y) = \begin{cases} u_1(x, y), & y > 0, \\ u_2(x, y), & y < 0. \end{cases}$$

Тогда любое решение уравнения (2.1.1) в области Ω_- при $y \neq 0$ представимо в виде [1]:

$$u_2(x, y) = v_2(x, y) + \omega_2(y), \quad (4)$$

где $v_2(x, y)$ – регулярное решение уравнения

$$v_{2xx} - v_{2yy} = 0, \quad y < 0; \quad (5)$$

$\omega_2(y)$ – дважды непрерывно дифференцируемая функция, причем без ограничения общности считаем, что $\omega_2(0) = \omega_2'(0) = 0$.

Очевидно, что функция

$$v_2(x, y) = f_1(x + y) + f_2(x - y)$$

является общим решением уравнения (5), а следовательно, из (4) находим:

$$u_2(x, y) = f_1(x + y) + f_2(x - y) + \omega_2(y). \quad (6)$$

Удовлетворяя (6) условиям (3), а также условию $u_{2y}(x, 0) = v(x)$, приходим к следующей системе относительно $f_1(x)$, $f_2(x)$, $\omega_2(x)$:

$$\begin{cases} u_2(x, y)|_{AC} = \psi_1(x), \\ \left. \frac{\partial u_2(x, y)}{\partial n} \right|_{AC} = \psi_2(x), \\ u_{2y}(x, 0) = v(x). \end{cases} \quad (7)$$

Решая систему (7), находим:

$$\begin{aligned} f_1(x) &= \int_0^x \psi_1\left(\frac{t}{2}\right) d\frac{t}{2} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \int_0^x \psi_2\left(\frac{t}{2}\right) dt; \\ f_2(x) &= \psi_1\left(\frac{x}{2}\right) - f_1(0) - \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{x/2} \psi_2(t) dt - f_1'(0)x; \\ \omega_2(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{-x} \psi_2(t) dt - 2f_1'(0)x. \end{aligned}$$

Подставляя найденные значения искомых функций $f_1(x)$, $f_2(x)$ и $\omega_2(x)$ в общее решение (6), находим:

$$u_2(x, y) = \psi_1\left(\frac{x+y}{2}\right) + \psi_1\left(\frac{x-y}{2}\right) - \psi_1(0) - \frac{1}{2\sqrt{2}} \int_0^{x+y} \psi_2\left(\frac{t}{2}\right) dt + \\ + \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{x+y} \psi_2(t) dt + \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{-y} \psi_2(t) dt - \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{\frac{x-y}{2}} \psi_2(t) dt + \int_0^{x+y} v(t) dt. \quad (8)$$

Справедлива следующая

Лемма 1. Если $u_2|_{AC} = 0$, $\frac{\partial u_2}{\partial n}|_{AC} = 0$, то для любого решения задачи 1 в области Ω_- справедливо равенство

$$I = \int_0^l \tau(t) v(t) dt = 0, \quad (9)$$

где $\lim_{y \rightarrow +0} u_1(x, y) = \tau(x)$, $\lim_{y \rightarrow +0} u_{1x}(x, y) = v(x)$.

Далее займемся исследованием вопроса о поведении интеграла $I = \int_0^l \tau(t) v(t) dt$ при предельном переходе из области Ω_+ на линию $y = 0$. Здесь справедлива

Лемма 2. Пусть коэффициенты $a_0(x, y)$ и $a_1(x, y)$ уравнения (1) таковы, что $2a_0(x, 0) \neq a_1'(x, 0)$ и выполняются равенства

$$\lim_{x \rightarrow +0} u_1(x, 0) u_{1xx}(x, 0) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow l-0} u_1(x, 0) u_{1xx}(x, 0) = 0. \quad (10)$$

Тогда равенство (9) может иметь место в том и только том случае, когда $\tau(x) \equiv 0$.

С учетом того, что $\tau(x) \equiv 0$, а также с учетом однородных условий, соответствующих граничным условиям (2), в области Ω_+ приходим к следующей задаче:

$$u_{1xxx} + a_1(x, y) u_{1x} + a_0(x, y) u_1 - u_{1y} = 0; \quad (11)$$

$$u_1(0, y) = 0, \quad u_{1x}(0, y) - u_{1x}(l, y) = 0, \quad u_1(l, y) = 0; \quad (12)$$

$$u_1(x, 0) = 0. \quad (13)$$

Справедлива следующая

Теорема 1. Задача (11)–(13) имеет только тривиальное решение, $u_1(x, y) \equiv 0$ в Ω_+ .

Методом от противного доказываем, что $u(x, y) \equiv 0$ в области $\bar{\Omega}$, откуда вытекает единственность решения исследуемой задачи 1.

Докажем теперь существование решения задачи 1, когда $a_0(x, y) = \text{const} = \lambda$, $a_1(x, y) = 0$. Переходя в уравнении (1) к пределу при $y \rightarrow +0$, получим:

$$\tau'''(x) - v(x) + \lambda \tau(x) = 0. \quad (14)$$

Соотношение между $\tau(x)$ и $v(x)$, перенесенное из гиперболической части Ω_- на линию $y=0$, имеет вид:

$$\tau'(x) - v(x) = \psi_1'\left(\frac{x}{2}\right) - \omega_2'\left(\frac{x}{2}\right). \quad (15)$$

Исключая из равенств (14) и (15) $v(x)$, получим двухточечную нелокальную краевую задачу для обыкновенного дифференциального уравнения третьего порядка со спектральным параметром:

$$\tau'''(x) - \tau'(x) + \lambda\tau(x) = \rho(x), \quad (16)$$

$$\tau(0) = \varphi_1(0), \quad \tau(l) = \varphi_2(0), \quad \tau'(0) - \tau'(l) = \varphi_3(0), \quad (17)$$

где $\rho(x) = -\psi_1'(x/2) + \omega_2'(x/2)$.

Решение задачи (16), (17) существенно зависит от расположения корней характеристического уравнения

$$k^3 - k + \lambda = 0, \quad (18)$$

соответствующего однородному уравнению

$$\tau'''(x) - \tau'(x) + \lambda\tau(x) = 0. \quad (19)$$

Введем обозначение

$$S = \frac{\lambda^2}{4} - \frac{1}{27}. \quad (20)$$

Известно [2], что уравнение (18) имеет один действительный и два комплексных корня, если $S > 0$. Оно имеет три различных действительных корня, если $S < 0$. При $S = 0$ все три корня действительны, причем два из них равны.

Теорема 2. Пусть выполняются условия

$$\Delta_0 = -2ch2kl + kl(1 - 3kl) + (1 + 3kl)e^{-kl} \neq 0, \text{ если } S = 0; \quad (21)$$

$$\Delta_1 = (k_1 - k_2)(e^{lk_3} + e^{l(k_1+k_2)}) + (k_2 - k_1)(e^{lk_3} + e^{l(k_2+k_3)}) + \\ + (k_3 - k_1)(e^{lk_2} + e^{l(k_1+k_3)}) \neq 0 \text{ если } S < 0; \quad (22)$$

$$\Delta_2 = 2shal(b \cos bl - 3a \sin bl) - be^{-2al} \neq 0, \text{ если } S > 0, \quad (23)$$

где

$$k = \frac{3}{2}\lambda, \quad k_1 = 1,2b, \quad k_2 = -2,4b - 1,04\sqrt{1-b^2}, \quad k_3 = 2,4b + 1,04\sqrt{1-b^2}, \quad a = \bar{u} + \bar{v}, \quad b = \sqrt{3}(\bar{u} + \bar{v})/2,$$

$$\bar{u} = \sqrt[3]{-\frac{\lambda}{2} + \sqrt{S}}, \quad \bar{v} = \sqrt[3]{-\frac{\lambda}{2} - \sqrt{S}}, \text{ при } S = 0, \quad S < 0 \text{ и } a = (1/\sqrt{3})\sin 2\varphi, \quad b = \operatorname{ctg} \varphi \text{ при } S > 0. \text{ Тогда}$$

задача (16), (17) разрешима, притом единственным образом.

Рассмотрим теперь случай, когда $a_0(x, y) \neq \text{const}$, $a_1(x, y) \neq 0$, $\alpha = 0$, $\beta = 1$.

Положим, что

$$u_1(x, 0) = \tau_1(x), \quad u_{1y}(x, 0) = v_1(x); \quad (24)$$

$$u_2(x, 0) = \tau_2(x), \quad u_{2y}(x, 0) = v_2(x). \quad (25)$$

Тогда условия согласования принимают вид: $\tau_1(0) = \varphi_1(0)$, $\tau_1(l) = \varphi_2(0)$,

$$\tau'_1(0) - \tau'_1(l) = \varphi_3(0), \quad \tau'_2(0) + \nu_2(0) = \sqrt{2}\varphi_1(0).$$

Воспользуемся тем, что любое регулярное решение уравнения (1) в области Ω_2 представимо в виде: $u_2(x, y) = v(x, y) + \omega(y)$, где $v(x, y)$ – регулярное решение уравнения $Lv = v_{xx} - v_{yy} = 0$, а $\omega(y)$ – дважды непрерывно дифференцируемая функция, которую можно подчинить условию $\omega(0) = \omega'(0) = 0$.

Пользуясь общим представлением:

$$u_2(x, y) = F_1(x + y) + F_2(x - y) + \omega(y)$$

решения уравнения (1) в области Ω_- , находим, что решение уравнения (1), удовлетворяющее условиям (3), имеет вид:

$$u_2(x, y) = F_1(x + y) + \psi_1\left(\frac{x - y}{2}\right) + 1/\sqrt{2} \int_0^{x-y} \psi_2(t/2)dt - \\ - 1/\sqrt{2} \int_0^{-2y} \psi_2(t/2)dt - (x + y)F'_1(0) - F_1(0).$$

Отсюда получаем функциональное соотношение между $\tau_2(x)$ и $\nu_2(x)$ в виде:

$$\tau'_2(x) - \nu_2(x) = \xi(x), \quad (26)$$

где $\xi(x) = \psi'_1(x/2) + \sqrt{2}\psi_2(x/2) - \sqrt{2}\psi_2(0)$.

Переходя к пределу в уравнении (1) при $y \rightarrow +0$, получим соотношение между $\tau_1(x)$ и $\nu_1(x)$:

$$\tau''_1(x) - \nu_1(x) + a_1(x, 0)\tau'(x) + a_0(x, 0)\tau_1(x) = 0. \quad (27)$$

По условию задачи, $\tau'_2(x) = \tau'_1(x) = \tau'(x)$, $\nu_1(x) = \nu_2(x) = \nu(x)$.

Тогда, учитывая граничные условия (2), приходим к нелокальной двухточечной краевой задаче для обыкновенного дифференциального уравнения третьего порядка:

$$\tau'''(x) + (a_1(x, 0) - 1)\tau'(x) + a_0(x, 0)\tau(x) = \xi(x); \quad (28)$$

$$\tau(0) = \varphi_1(0), \quad \tau(l) = \varphi_2(0), \quad \tau'(0) - \tau'(l) = \varphi_3(0). \quad (29)$$

Справедливы следующие леммы.

Лемма 3. Если $u(x, -x) = 0$, $\frac{\partial u}{\partial n}(x, -x) = 0$, то для любого решения уравнения (1) имеет место неравенство:

$$J = \int_0^x \tau_2(t)\nu_2(t)dt \geq 0 \text{ при любом } x \in [0, l].$$

Лемма 4. Если $a'_1(x, 0) - 2a_0(x, 0) \geq 0$ и

$$\lim_{x \rightarrow +0} u(x, 0)u_{xx}(x, 0) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow l-0} u(x, 0)u_{xx}(x, 0) = 0, \quad \varphi_1(0) = \varphi_2(0) = \varphi_3(0) = 0, \text{ то для любого реше-}$$

ния уравнения (1) справедливо неравенство:

$$J = \int_0^x \tau_1(t) \nu_1(t) dt \leq 0, \forall x \in [0, l].$$

Доказывается [1, 3] следующая

Теорема 3. Пусть $u(x, y)$ – решение в области Ω_+ однородной задачи 1. Тогда $u(x, y) \equiv 0$ в Ω .

На основе всех этих доказательств, следует

Теорема 4. Если $\varphi_1(y) \in C^1[0, h]$, $\varphi_2(y), \varphi_3(y) \in C[0, h]$, $\psi_1(x) \in C^2[0, l/2]$, $\psi_2(x) \in C^1[0, l/2]$, $a_0(x, y), a_1(x, y), a_{1x}(x, y) \in C(\overline{\Omega}_+)$, $\varphi_1(0) = \psi_1(0)$, $\alpha, \beta = \text{const}$, $\alpha^2 + \beta^2 \neq 0$, $\beta_2(y) \neq 0$, то существует единственное решение задачи.

Библиография

1. Джурев Т.Д. Краевые задачи для уравнений смешанного и смешанно-составного типов. Ташкент: ФАН, 1979. 238 с.
2. Сабитов К.Б. К теории уравнений смешанного парабола-гиперболического типа со спектральным параметром // Дифференц. уравнения. 1989. Т. 25, № 1. С. 117–126.
3. Джурев Т.Д., Сопуев А., Мамажанов М. Краевые задачи для уравнений парабола-гиперболического типа. Ташкент: ФАН, 1986. 220 с.

ХИМИЯ

УДК 553.611.6

АДСОРБЦИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЕВЫМ И НАТРИЕВЫМ МОНТМОРИЛЛОНИТАМИ

*Герасин В.А.¹, Менделеев Д.И.¹, Куренков В.В.¹, Антипов Е.М.²

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

*gerasin@ips.ac.ru

Методом оптической спектрофотометрии исследована кинетика адсорбции алкиламмониевых ПАВ натриевым (Na-MMT) и кальциевым (Ca-MMT) монтмориллонитами. Обнаружено, что начальная скорость адсорбции на Na-MMT более чем на порядок выше, чем на Ca-MMT, и кинетические параметры процесса зависят от природы молекул ПАВ.

Ключевые слова: монтмориллонит, кинетика, адсорбция, спектрофотометрия, ПАВ.

ADSORPTION OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS ON CALCIUM AND SODIUM MONTMORILLONITES

Gerasin V.A.¹, Mendelev D.I.¹, Kurenkov V.V.¹, Antipov E.M.²

¹*Institute of Petrochemical Synthesis named A.V. Topchieva RAS*

²*Moscow State University M.V. Lomonosov*

Kinetics of adsorption of alkylammonium surfactants on sodium (Na-MMT) and calcium (Ca-MMT) were studied by means of UV-vis spectrophotometry. It is shown that the initial rate of adsorption on Na-MMT is more than an order of magnitude higher than on Ca-MMT, and the kinetic parameters of the process depend on the structure of surfactant molecules.

Keywords: montmorillonite, kinetics, adsorption, spectrophotometry, surfactants.

Введение

Модификация поверхности монтмориллонита (ММТ) путем ионообменной адсорбции катионных ПАВ – эффективный путь получения глин с поверхностными свойствами, необходимыми для создания глиносодержащих полимерных нанокомпозитов. Такой модификацией обеспечивается высокое сродство наполнителя к полимеру, что позволяет эффективно диспер-

гировать нанонаполнитель в объеме полимера, например, при смешении в расплаве. Структура адсорбционных слоев ПАВ существенно влияет на способность полимеров к интеркаляции в межплоскостное пространство глины и на механические свойства получаемых нанокомпозитов [1]. Наиболее эффективна адсорбция ПАВ из разбавленного раствора водной суспензией (зо-лем) глины. Структура ММТ подробно изучена в [2, 3].

Сухая глина характеризуется развитой структурной иерархией и состоит из крупных агрегатов со сравнительно малой удельной поверхностью. При их дезагрегации и расшелушивании тактоидов удельная поверхность монтмориллонита значительно увеличивается. Так как смектиты являются, по определению, набухающими глинами, то при формировании водной суспензии происходит дезагрегация крупных структурных элементов глины с формированием стабильной коллоидной дисперсии. Размер и структура частиц в такой дисперсии зависят от состава глины, параметров среды и условий получения дисперсии. В водной среде для определенных глин, в частности Na-ММТ, предельным случаем в сильно разбавленных суспензиях является эксфо-лиация глины [2].

Скорость и глубина модификации (количество адсорбированного ПАВ на единицу массы глины), в отличие от гомогенных реакций, при которых реагирующие вещества взаимодействуют в любой точке объема, зависит от скорости диффузии ПАВ из раствора на границу фаз, которая в значительной степени определяется доступностью поверхности глины и во многих случаях является лимитирующей стадией процесса; избежать этого можно в случае разделения тактоидов на отдельные пластины (эксфолиации).

По результатам анализа литературы можно выделить три фактора, существенно влияющих на характер протекания органомодификации монтмориллонитов в растворе.

1. Состав противоионов (ионов межплоскостного пространства ММТ) оказывает определяющее влияние на структуру водных суспензий ММТ. Наиболее распространенными обменными катионами ММТ являются катионы Ca^{2+} и Na^+ , природные ММТ чаще всего бывают смешанными ($\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) с преобладанием Ca^{2+} .

Разбавленные водные суспензии Na-ММТ представляют собой золи, в которых тактоиды в значительной степени распались на отдельные пластины глины; в суспензиях Ca-ММТ тактоиды глины не распадаются, так как в них действуют (в дополнение к учитываемым обычно электростатическим, ван-дер-ваальсовым и другим взаимодействиям) силы притяжения между пластинами, обусловленные ион-корреляционными эффектами. Например, по данным [4], среднее расстояние между пластинами, рассчитанное по данным о давлении набухания, составляет в суспензиях Na-ММТ $> 100 \text{ \AA}$, в суспензиях Ca-ММТ – $70\text{--}80 \text{ \AA}$. Проявление эффекта для Ca-ММТ (но не в Na-ММТ) объясняется сильной зависимостью ион-корреляционных сил от заряда противоионов [5, 6].

Из изложенного следует, что кинетика модификации Na-ММТ и Ca-ММТ будет определяться различными факторами. При модификации глины, формирующей золь с частично или полностью эксфолированными пластинами (например Na-ММТ), кинетика модификации будет определяться скоростью катионного обмена и скоростью формирования тактоидов из частично органомодифицированных пластин ММТ. Если же суспензия включает тактоиды (на-

пример Са-ММТ), то на кинетику процесса будет оказывать существенное влияние медленная стадия диффузии модификатора в межплоскостное пространство к обменным позициям алюмосиликата [7].

2. Существенное влияние на ионный обмен оказывает состав глины, которым определяются заряд поверхности глины и емкость катионного обмена (ЕКО). Однако выделить влияние ЕКО на набухание глины довольно трудно, так как обычно изучают образцы глины, существенно различающиеся как составом обменных катионов, так и ЕКО. Так, у широко применяемых при исследованиях в качестве стандартных Na-ММТ и Са-ММТ образцов SWy-1 и SAz-1 из коллекции Source Clays общества Clay Mineral Society заряд поверхности и содержание ионов в межслоевом пространстве различаются в 1.5 раза. Например, в работе [8] приведено сравнение особенностей набухания двух (Са и Sr) форм разных (80 и 120 мэкв/100 г) ММТ; для этих минералов увеличение заряда пластины существенно увеличивает степень упорядоченности молекул воды в гидратных оболочках катиона. Согласно данным работы [9], именно структурная компонента, связанная с упорядочением слоя воды около поверхности пластин, вносит наибольший вклад в давление набухания (особенно при межплоскостных расстояниях до 3–5 нм) и, в конечном счете, их раздвижение и равновесное положение в суспензии.

Таким образом, при проведении сравнительных исследований ионного обмена на глинах с разными обменными катионами необходимо использовать глины, минимально различающиеся составом алюмосиликатного слоя и зарядом пластины.

3. Адсорбция катионного ПАВ на глине не всегда протекает исключительно по механизму катионного обмена. Так, по результатам некоторых работ, равновесное количество ПАВ, сорбированного по ионообменному механизму, не достигает 1 ЕКО, но составляет примерно 0.5 ЕКО [10] или 0.6–0.7 ЕКО [11], что согласуется с данными работы [12]. При этом общее количество адсорбированного ПАВ может быть больше сорбированного по ионообменному механизму. Так, по данным [10, 11, 13], на некоторых стадиях модификации ММТ эквивалентное количество сорбированного на глине ЦТАБ значительно больше количества ионов металлов, выделившихся в водную среду из межплоскостного пространства. Это свидетельствует о значительной доле сверхэквивалентной адсорбции (физической адсорбции за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул ПАВ).

В работе [1] показано, что ЦТАБ полностью адсорбируется на глине до достижения величины адсорбции, соответствующей 1 ЕКО, а ДОДАБ – сверхэквивалентно, вплоть до величины адсорбции, соответствующей 2 ЕКО глины. Различия в результатах разных работ, по-видимому, обусловлены различиями в условиях проведения адсорбционного процесса.

Таким образом, характеристики органоимодификации смектитов (в том числе кинетические параметры процесса) зависят от большого числа взаимосвязанных факторов, что затрудняет сопоставление и обобщение экспериментальных данных. При этом понимание закономерностей, описывающих как равновесные, так и кинетические характеристики процессов адсорбции, необходимо для корректного планирования и эффективного проведения процессов получения органоимодифицированных глин, что требуется при решении разнообразных научных и практических задач. Особенности кинетики модификации смектитов различного состава особенно важно учитывать при

масштабировании результатов лабораторных исследований для создания промышленных установок производства модифицированных глин, при этом литературных данных по кинетике адсорбции ЧАС на глинах на сегодняшний день недостаточно. Кроме того, условия проведения модификации глины, состав алюмосиликатного слоя и состав обменных катионов могут значительно влиять на структуру формирующихся органоглин (в частности, на структуру ПАВ в межслоевом пространстве), что, в свою очередь, существенно сказывается на физико-химических и физико-механических характеристиках полимерных нанокомпозитов, содержащих эти органоглины.

Цель настоящей работы – изучение влияния химической структуры сорбируемого ПАВ (четвертичной аммониевой соли) и обменного катиона смектита на кинетику адсорбции ПАВ глиной и на структуру формирующихся слоев ПАВ в межслоевом пространстве. При этом были выбраны условия (температура, концентрация и pH растворов), обеспечивающие преимущественное протекание катионного обмена в соответствии с результатами работ [1, 3, 14], использованы вещества квалификации «х.ч.» и глины (Na-MMT и Ca-MMT), идентичные по ЕКО и составу алюмосиликатного слоя (Ca-MMT был получен замещением ионами Ca^{2+} обменных катионов исходной глины Cloisite Na^+).

Материалы и методы исследования

В работе использовали природный натриевый монтмориллонит марки Cloisite® Na^+ (Southern Clay Products, США) с ЕКО, равной 95 мг-экв/100 г глины, средний диаметр частиц сухого порошка глины 10 мкм. Состав глины характеризуется формулой $(\text{Na}_{0.42}\text{Ca}_{0.04})(\text{Al}_{1.55}\text{Fe}_{0.23}\text{Mg}_{0.22}\text{Ti}_{0.01})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По строению алюмосиликатного слоя она аналогична SWy-1.

Все суспензии и растворы готовили в дистиллированной воде.

Для получения Ca-MMT, аналогичного по ЕКО и структуре слоя используемому для исследования Na-MMT, исходную глину Cloisite Na^+ переводили в кальциевую форму добавлением к суспензии глины расчетного количества 1Н раствора CaCl_2 , перемешиванием в течение 4 ч с последующими декантированием, центрифугированием и промывкой. Полученный Ca^{2+} -MMT сушили в лиофильной сушилке, проверку полноты катионного обмена проводили по данным РСА (рис. 1).

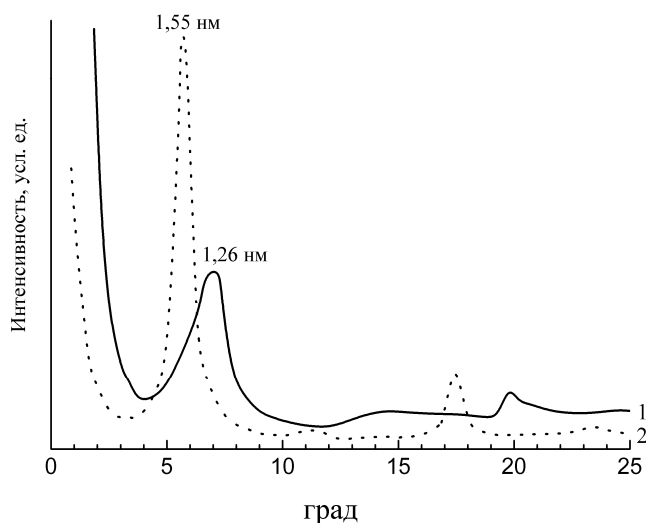


Рис. 1. Дифрактограммы немодифицированных глин:

1 – исходной натриевой, 2 – после перевода в кальциевую форму

В качестве модификаторов глины использованы четвертичные аммониевые соли различной структуры: бромид диоктадецилдиметиламмония (ДОДАБ) общей формулы $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2Br$ (молекулярная масса 630.96 г/моль) и бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) – $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ (молекулярная масса 364.46 г/моль).

Модификацию глины проводили следующим образом. Готовили навески глины в виде водных суспензий. Готовили растворы ЦТАБ и ДОДАБ (их концентрации после совмещения с суспензиями глины составили соответственно $15 \cdot 10^{-4}$ и $12.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л); количество ПАВ соответствовало 1 ЕКО ММТ. Затем совмещали суспензию глины и раствор ПАВ (соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1.6 г/л при модификации ЦТАБ и 1.32 г/л при модификации ДОДАБ). Модификацию вели при постоянном перемешивании без нагревания. Через определенные промежутки времени отбирали пробы суспензии (20 мл), которые пропускали через фильтровальную бумагу для отделения глины от маточного раствора.

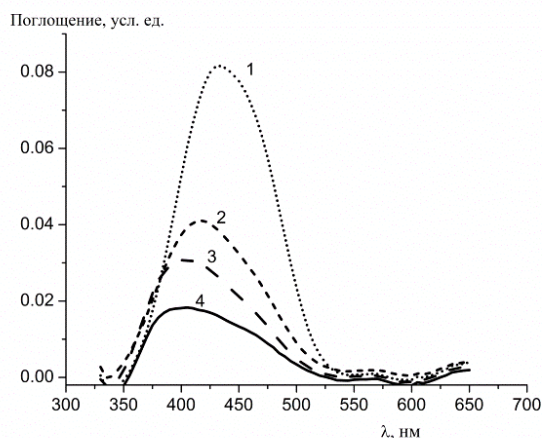
Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) ЦТАБ и ДОДАБ в воде составляют соответственно $9.5 \cdot 10^{-4}$ и $4.6 \cdot 10^{-5}$ моль/л [15]. Таким образом, на начальном этапе адсорбции растворы ПАВ были мицеллярными. При этом концентрация раствора ЦТАБ незначительно выше ККМ, поэтому после адсорбции части ПАВ раствор переходит в домицеллярное состояние; ДОДАБ на протяжении почти всего процесса адсорбируется из мицеллярного раствора (концентрация исходного раствора превосходит ККМ более чем на порядок).

Для определения содержания ПАВ в растворе методом оптической спектрофотометрии использовали краситель метилоранж (**МО**) квалификации «х.ч.» – 4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфонат натрия. Концентрация метилоранжа в системе – 6.25×10^{-6} моль/л для растворов ЦТАБ и 1.25×10^{-5} моль/л для растворов ДОДАБ (вне зависимости от концентрации ПАВ).

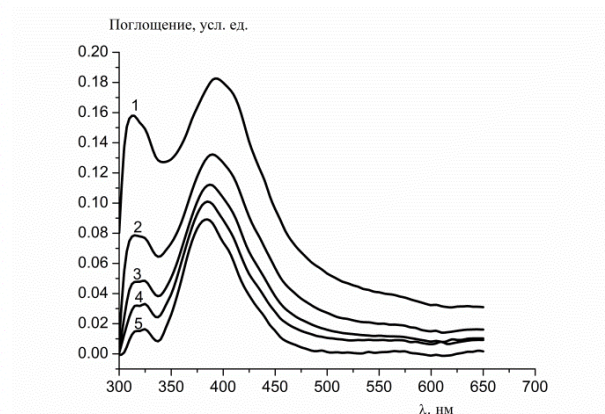
Спектры поглощения в диапазоне видимого света записывали на компьютеризированном спектрофотометре Specord M-400 (ГДР) с использованием кварцевых кювет, толщина поглощающего слоя 0.498 см.

Использованный метод определения концентрации ПАВ в водном растворе подробно описан в работах [13, 14]: концентрации катионных ПАВ (в определенном диапазоне) можно определять по калибровочному графику зависимости интенсивности поглощения комплексов ПАВ – краситель от концентрации ПАВ при постоянном содержании красителя в системе.

Калибровочные зависимости построены по спектрам поглощения стандартных растворов ЦТАБ и ДОДАБ по методике [13] (рис. 2, 3).

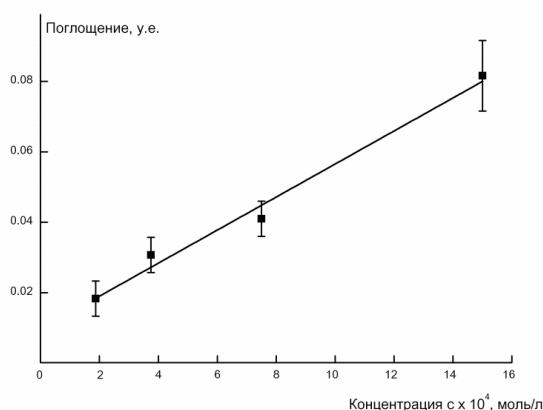


а

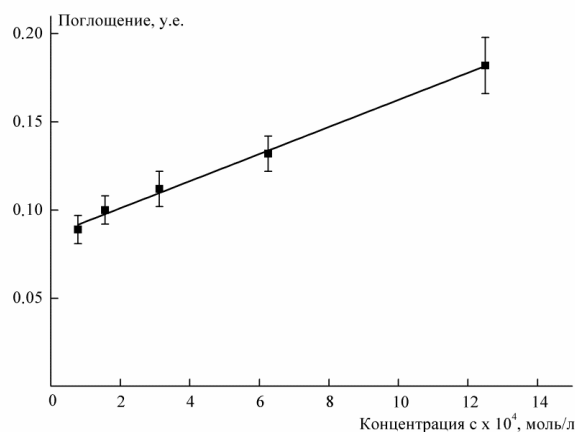


б

Рис. 2. Спектры поглощения комплексов ПАВ с МО: **а** – комплексы МО–ЦТАБ, концентрация, моль/л: 1 – $15 \cdot 10^{-4}$; 2 – $7.5 \cdot 10^{-4}$; 3 – $3.75 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1.875 \cdot 10^{-4}$; **б** – комплексы МО–ДОДАБ, концентрация: 1 – $12.5 \cdot 10^{-4}$; 2 – $6.25 \cdot 10^{-4}$; 3 – $3.125 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1.563 \cdot 10^{-4}$; 5 – $0.78 \cdot 10^{-4}$



а



б

Рис. 3. Калибровочные зависимости поглощения (в максимуме) комплексов МО–ЦТАБ (**а**) и МО–ДОДАБ (**б**) от концентрации ПАВ в водном растворе

Зависимость интенсивности полосы поглощения 390 нм комплексов ПАВ-МО от концентрации модификаторов в системе линейна в широком диапазоне концентраций ПАВ. Соответствующие формулы для ЦТАБ – $A = 0.01 + 46.9C$ ($R^2 = 0.969$), для ДОДАБ – $A = 0.086 + 76.8C$ (от $C = 8 \times 10^{-5}$ и выше, $R^2 = 0.989$). Растворы ДОДАБ во всем исследуемом диапазоне концентраций являются мицеллярными; раствор ЦТАБ на исследуемом диапазоне концентраций проходит через ККМ, однако это не сказывается на виде калибровочной зависимости, которая остается линейной.

Для проведения рентгеноструктурных исследований применяли компьютеризированный дифрактометр ДРОН-2 (СССР) в режиме съемки «на отражение» с модернизированной коллимацией. В установке используется медное излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ нм), монохроматизиро-

ванное графитовым монокристаллом. Образцы модифицированного ММТ для РСА готовили в виде ориентированных препаратов, которые получали нанесением из водного раствора суспензии глины на покрывное стекло с последующим осаждением и высушиванием.

Результаты и их обсуждение

На сегодняшний день особенности кинетики модификации монтмориллонита подробно не изучены. Так, в обзоре [16] упомянуты всего две работы по этой тематике.

Согласно данным работ [17, 18], если катионный обмен является преобладающим механизмом при адсорбции немодифицированной глиной, то кинетика процесса удовлетворительно описывается уравнением псевдвторого порядка:

$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e^2 t},$$

где q_e – предельная адсорбция, г/г; k – коэффициент уравнения псевдвторого порядка, г/(г·ч); $kq_e^2 = r_1$ – начальная скорость реакции, г/(г·ч). Для удобства сравнения различных ПАВ величину r_1 удобно выражать в мольных, а не массовых единицах: $r_1' = (r_1/M) \cdot 1000$, ммоль/(г·ч), где M – молекулярная масса ПАВ, г/моль.

При проведении модификации были определены концентрации свободного ПАВ в маточных растворах на различных этапах протекания процесса (по прошествии различного времени от начала модификации), что позволило построить кинетические кривые адсорбции ЧАС на Na-ММТ и Ca-ММТ глинах (рис. 4).

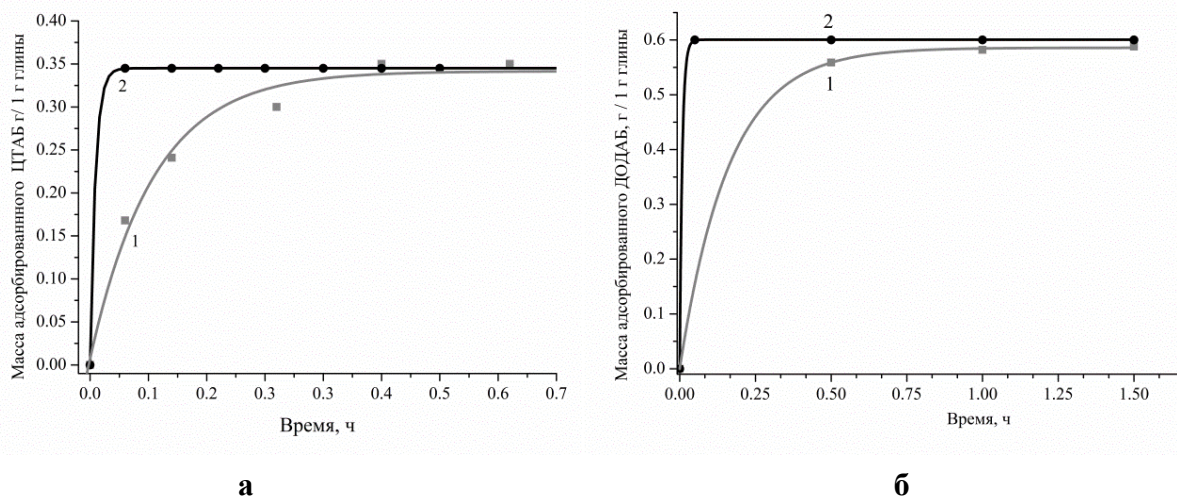


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции ЦТАБ (а) и ДОДАБ (б) на Ca-ММТ (1) и Na-ММТ (2)

По экспериментальным данным были построены кинетические кривые в соответствии с уравнением псевдвторого порядка. Реакция ионного обмена в Na-ММТ протекает с очень высокой скоростью (за 3 мин вся добавленная ЧАС полностью поглощается глиной), поэтому можно дать лишь нижнюю оценку величин r_1 и k (табл. 1).

Таблица 1

Кинетические параметры катионного обмена ПАВ на глинах

Система глина + ПАВ	q_e , г/г	k , г/(г·ч)	r_1 , г/(г·ч)	r_1' , ммоль/(г·ч)	R^2
Na-ММТ + ЦТАБ	0.345	>1500	>180	>490	–
Na-ММТ + ДОДАБ	0.6	>1500	>540	>850	–
Ca-ММТ + ЦТАБ	0.395	39	5.5	15.1	0.981
Ca-ММТ + ДОДАБ	0.61	35	13.1	20.8	0.999

Адсорбция ПАВ протекает полностью до величины, равной 1 ЕКО, для ЦТАБ и ДОДАБ (глиной поглощается все добавленное ПАВ), что соответствует полученным ранее результатам для данных условий проведения модификации [1].

Из данных табл. 1 очевидно, что константа скорости процесса k для Na-ММТ более чем на порядок выше, чем для Ca-ММТ. Это, по-видимому, связано с различием в структуре суспензий натриевой и кальциевой глин.

В суспензии Na-ММТ, в которой тактоиды разделены на отдельные пластины, скорость модификации лимитируется процессом формирования тактоидов из органоимодифицированных пластин глины. В результате адсорбции ПАВ происходит гидрофобизация поверхности алюмосиликатных пластин и образуются тактоиды с частично заполненными обменными позициями. Для дальнейшей адсорбции молекулам ПАВ необходимо диффундировать в межплоскостное пространство формирующихся тактоидов, однако существенную роль скорость диффузии начнет играть только при больших степенях модификации глины. В случае с Ca-ММТ с самого начала происходит медленная диффузия ПАВ в межплоскостное пространство тактоидов.

Условия адсорбции значительно влияют на кинетику и количество адсорбированного ПАВ. Например, приведенные в работе [10] зависимости адсорбции ЦТАБ не соответствуют псевдovторому порядку; это может быть связано со значительно большими концентрациями растворов и суспензий. Можно предположить, что при проведении модификации в условиях [10] проходят несколько параллельных процессов – катионный обмен в основном происходит в первые минуты и заменяется явлениями, связанными со сверхэквивалентной физической сорбцией. Тем не менее, равновесные значения сорбции в экспериментах [10] соответствуют примерно 0.5 ЕКО во всех случаях – для концентраций ПАВ как выше ККМ, так и ниже.

Структура слоев модификатора в межпакетном пространстве глины, формирующихся на различных этапах процесса модификации, была изучена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5, 6).

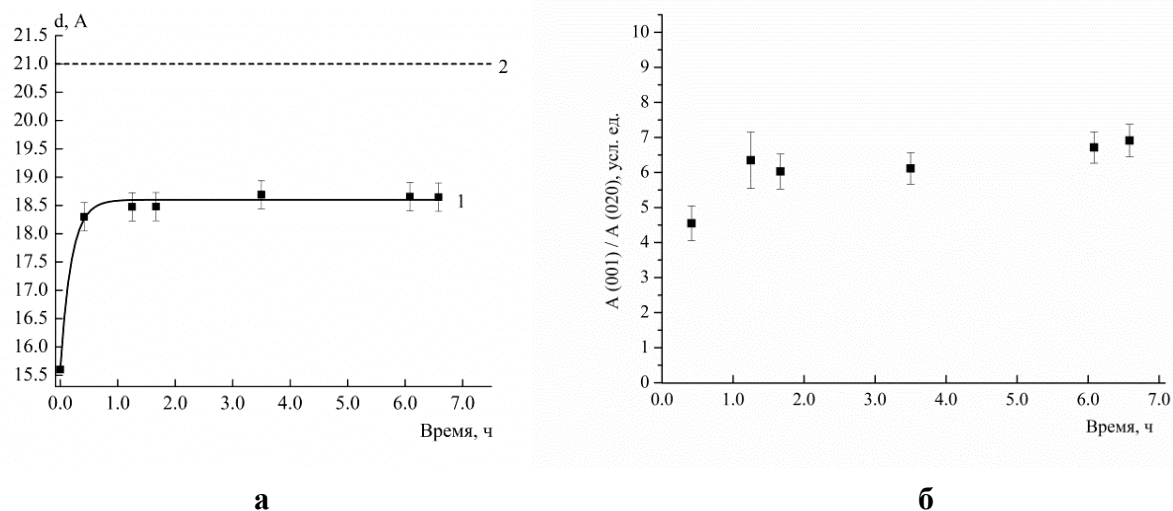


Рис. 5. Зависимости характеристик модифицированных глин от времени адсорбции ЦТАБ:
 (а) – межплоскостного расстояния Ca-ММТ (1) и Na-ММТ (2);
 (б) – относительной интенсивности базального рефлекса Ca-ММТ

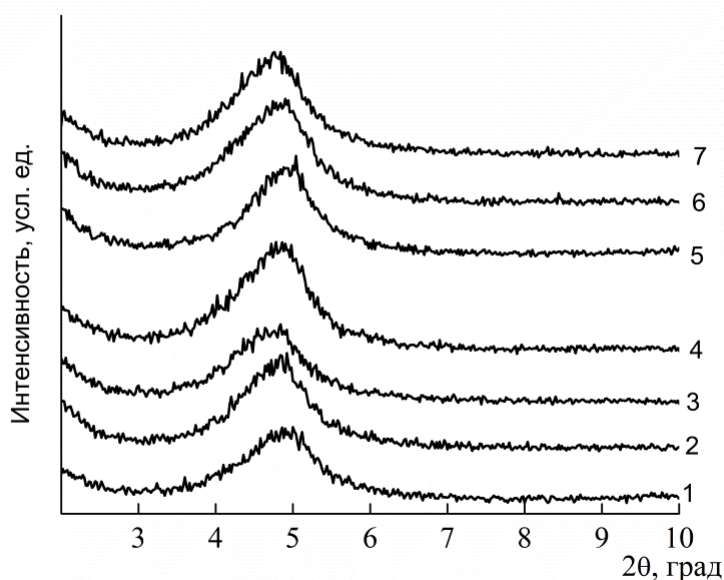


Рис. 6. Дифрактограммы модифицированного ЦТАБ Na-ММТ.
 Время модификации: 1 – 0.5; 2 – 1.25; 3 – 1.75; 4 – 3.5; 5 – 5; 6 – 6; 7 – 6.5 ч

В результате адсорбции ЦТАБ на Na-ММТ межплоскостное расстояние сразу (менее чем через 3 мин) достигает 2.15 нм и в дальнейшем не изменяется (см. рис. 5а). Раздвижение алюмосиликатных пластин Ca-ММТ происходит медленнее, при этом раздвижение значительно меньше (межплоскостное расстояние 1.85 нм), чем для Na-ММТ. Однако относительная интегральная интенсивность базального рефлекса (001), отнесенная к интенсивности рефлекса (020), для Ca-ММТ незначительно возрастает со временем даже после завершения процесса адсорбции (см. рис. 5б), что может свидетельствовать о продолжающейся в течение длитель-

ного времени реорганизации адсорбционных слоев ПАВ в модифицированной глине в более упорядоченную структуру (в результате взаимодействия алифатических цепей ПАВ).

Структура Na-MMT и Ca-MMT, модифицированных ДОДАБ, отличается большей сложностью: на дифрактограммах присутствуют три базальных рефлекса, не являющихся порядками отражения, что соответствует результатам работы [13]. Это свидетельствует о наличии межслоевых прослоек трех типов. При этом положение и интенсивность базальных рефлексов существенно зависят от типа модифицируемой глины. Положение этих рефлексов через 1 сутки адсорбции: для Ca^{2+} -MMT – 2.67, 4.09 и 5.8°, для Na^{+} -MMT – 2.33, 3.78 и 6.5°.

На экспериментально полученных дифрактограммах было проведено разделение пиков (рис. 7), что позволило установить как изменение во времени межплоскостных расстояний при адсорбции ДОДАБ, так и изменение относительной интенсивности наблюдаемых рефлексов. Результаты разделения представлены в табл. 2.

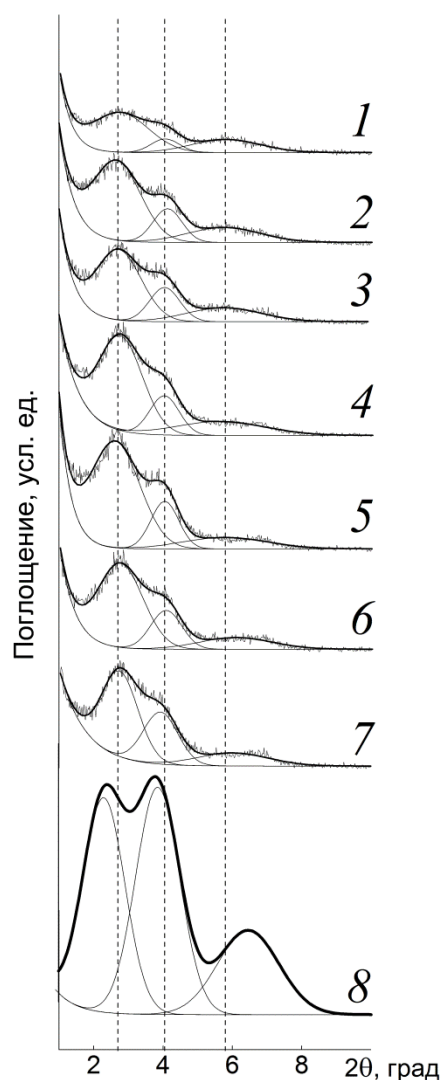


Рис. 7. Дифрактограммы воздушно-сухих глин, модифицированных ДОДАБ (штриховые линии соответствуют межплоскостным расстояниям 3.3, 2.2 и 1.5 нм).
Ca-MMT, время модификации: 1 – 0.5; 2 – 0.85; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 4; 7 – 25; 8 – Na-MMT

Таблица 2

Параметры разделения рефлексов на дифрактограммах модифицированных ДОДАБ глин

Время, ч	Пик 1		Пик 2		Пик 3	
	нм	S, %	нм	S, %	нм	S, %
Ca-MMT						
0.5	1.52	26	2.17	11	3.21	63
0.85	1.53	19	2.14	16	3.33	65
1	1.53	20	2.18	19	3.26	61
2	1.57	19	2.19	18	3.19	63
3	1.52	13	2.18	17	3.38	70
4	1.44	15	2.16	20	3.20	65
25	1.47	16	2.24	31	3.21	53
Na-MMT						
–	1.37	21	2.30	41	3.86	38

Межплоскостные расстояния в Na-MMT и Ca-MMT после адсорбции ДОДАБ отличаются. Можно выделить слои трех типов (см. рис. 7), причем для слоев двух типов степени раздвижения практически совпадают (межплоскостные расстояния соответственно около 1.4 и 2.3 нм); для слоев третьего типа, с наибольшей степенью раздвижения, межплоскостное расстояние в модифицированном Na-MMT (3.9 нм) значительно больше, чем в модифицированном Ca-MMT (около 3.2 нм). Количество сорбированного ДОДАБ в обоих случаях одинаковое и соответствует 1 ЕКО; при этом, если адсорбция протекает преимущественно по ионообменному механизму, то в глине практически не остается обменных катионов натрия и кальция. В таком случае (при фактически одинаковых составах глин после адсорбции) различие межплоскостных расстояний, по-видимому, можно объяснить различием упаковки молекул ПАВ [1, 13] в межслоевом пространстве глин с различными исходными обменными катионами, что может быть обусловлено, как было показано выше, различной структурой Na-MMT и Ca-MMT в водной дисперсии. Можно предположить, что при модификации Na-MMT формирование тактоидов ОМММТ происходит преимущественно агрегацией отдельных органо-модифицированных алюмосиликатных пластин, образующихся при адсорбции – при этом могут формироваться слои со сравнительно малым переплетением концов алифатических цепей ПАВ и, соответственно, с большим межслоевым расстоянием. Ca-MMT в процессе модификации, вероятно, существует в виде тактоидов, и ПАВ диффундирует в межслоевое пространство, раздвигая при этом пластины. В этом случае достигаемое раздвижение пластин меньше.

Интересно, что значительно различаются относительные интенсивности (площади) трех базальных рефлексов модифицированных Na-MMT и Ca-MMT (см. табл. 2), что соответствует различным долям слоев того или иного типа в общем количестве органо-модифицированной глины. Доля слоев третьего типа в модифицированном Ca-MMT значительно выше, чем в модифицированном Na⁺-MMT (относительная интенсивность соответствующего рефлекса 65 %

против 40 % в Na-ММТ). При этом доля слоев третьего типа практически не изменяется со временем в обеих глинах, тогда как в модифицированном Са-ММТ с течением времени происходит перераспределение долей слоев первого и второго типов (увеличивается доля слоев с бóльшим межплоскостным расстоянием). Это, вероятно, объясняется тем, что исходная кальциевая глина в суспензии существует в виде упорядоченных частиц – тактоидов. Соответственно, при модификации происходит изменение этой структуры, постепенно приближающейся со временем к «новому равновесному состоянию».

Заключение

Для исследования адсорбции катионных ПАВ получены Na^+ - и Ca^{2+} -монтмориллониты, полностью идентичные по катионной емкости и размерам силикатных пластин. Изучена кинетика адсорбции четвертичных алкиламмониевых солей с одной (ЦТАБ) и двумя (ДОДАБ) длинными алифатическими цепями на кальциевом и натриевом монтмориллонитах. Показано, что адсорбция исследованных ПАВ на натриевом монтмориллоните проходит менее чем за 3 мин. Адсорбция на кальциевом монтмориллоните проходит медленнее: ЦТАБ полностью адсорбируется в течение 25 мин, ДОДАБ – 90 мин. Исследована структура органомодифицированной глины в зависимости от типа глины (Na^+ - и Ca^{2+} -монтмориллонит), вида ПАВ и времени адсорбции. При модификации натриевых глин формируются тактоиды с бóльшими межплоскостными расстояниями, чем при модификации кальциевых глин, что может существенно повлиять на структуру и механические свойства полимерных нанокомозитов, содержащих эти органоглины.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 14.607.21.0002).

Библиография

1. Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н. и др. Структура нанокомпози́тов полимер / Na^+ -монтмориллонит, полученных смешением в расплаве // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 1–2. С. 90.
2. Meunier A. Clays. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005. 472 p.
3. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Handbook of clay science. Elsevier, 2006. 1224 p.
4. Warkentin B.P., Bolt G.H., Miller R.D. Swelling Pressure of Montmorillonite // Soil Sci. Soc. Proc. 1957. V. 21. P. 495.
5. Jonsson B., Wennerstrom H. Ion-Ion Correlations in Liquid Dispersions // J. Adhes. 2004. V. 80. P. 339.
6. Kjellander R., Marcelja S., Pashley R.M., Quirk J.P. Double-Layer Ion Correlation Forces Restrict Calcium-Clay Swelling // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6489–6492.
7. Yang K., Zhu L., Xing B. Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite // Environ. Pollut. 2007. V. 145. N 2. P. 571–576.

8. Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A., Geoffroy N., Jacquot E., Drits V.A. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. N 10. P. 1731–1743.
9. Derjaguin B.V., Churaev N.V. Structural Component of Disjoining Pressure // *J. Colloid Interface Sci.* 1974. V. 49. N 2. P. 249–255.
10. Lee S.Y., Cho W.J., Kim K.J., Ahn J.H., Lee M. Interaction between cationic surfactants and montmorillonites under nonequilibrium condition // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 284. P. 667–673.
11. Морару В.Н., Маркова С.А., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция катионных поверхностно-активных веществ на монтмориллоните из водных растворов // *Укр. хим. журн.* 1981. Т. 47, № 10. С. 1058–1064.
12. Xu S., Boyd S.A. Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1994. V. 58. N 5. P. 1382–1391.
13. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д. и др. Структура формирующихся на Na⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // *Высокомолек. соедин. А.* 2005. Т. 47, № 9. С. 1635–1651.
14. Бахов Ф.Н. Формирование органофильных слоев на Na⁺-монтмориллоните и влияние их структуры на совместимость полиолефинов с наполнителем в нанокompозитах: дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 180 с.
15. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства. М.: Мир, 1966. 319 с.
16. Qiu J., Liu D.B., Chen P., Lu X.J. Advances in Research on Adsorption Characteristics of Alkylammonium in Montmorillonite Inter-Layer Space // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 454. P. 3–6.
17. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* 1999. V. 34. N 5. P. 451–465.
18. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon // *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2008. V. 47. N 8. P. 1269–1280.

ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМ ТИПА $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_4$ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ И РАЗРАБОТКА НА ИХ ОСНОВЕ ОБОБЩЕННОГО ОПТИМИЗИРОВАННОГО ТВЕРДОФАЗНОГО СПОСОБА СИНТЕЗА МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ d-СЕМЕЙСТВА (Me–d-ЭЛЕМЕНТ)

Шурдумов Г.К., *Карданова Ю.Л.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

***kardanova_yulia@mail.ru**

В работе представлен теоретико-экспериментальный материал по разработке нового обобщенного оптимизированного способа синтеза молибдатов и вольфраматов d – элементов в твердой фазе на основе систем $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_4$ (Me–d-элемент).

Ключевые слова: система, физико-химический анализ, термодинамика, кинетика, молибдаты (вольфраматы) d-элементов, синтез, идентификация.

CHEMICAL EVOLUTION $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_4$ TYPE SYSTEMS DURING HEAT TREATMENT AND THE DEVELOPMENT OF OPTIMIZED SOLID PHASE SYNTHESIS METHOD MOLYBDATES AND TUNGSTATES d- ELEMENTS FAMILY (Me – d-ELEMENT)

Shurdumov G.K., Kardanova Y.L.

Kabardino-Balkarian State University

Theoretical and experimental methods of the new optimized process for the synthesis of d – elements in the solid phase on the basis of $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo (W) O}_4$ systems (Me–d-element) had been developed.

Keywords: system, physical – chemical analysis, thermodynamics, kinetics, molybdates (tungstates) d-elements, synthesis, identification.

Введение

Молибдаты и вольфраматы элементов d-семейства обладают широким комплексом важных физико-химических свойств и являются перспективными материалами современной науки и техники.

Так, например, молибдат хрома (III) обладает особыми магнитными, электрическими и каталитическими свойствами [1]. Катализатором окислительного дегидрирования изобутана является молибдат марганца [2]. Вольфрамат марганца – фотокатализатор (разложение метилоран-

жа) [3]. Молибдат железа (III) обладает интересными магнитными свойствами [4] и является эффективным катализатором окисления метанола и метана [5].

Широкое применение находит и вольфрамат кобальта. Он применяется в качестве пигмента для фарфора, стекла, эмалей, катализаторов гидрогенизации, окисления и десульфирования в органическом синтезе, в производстве двойных вольфраматов щелочных металлов, полупроводников [6]. Используется он также для получения порошковых материалов, в том числе гомогенных и твердых сплавов, интерметаллидов, карбидов и металлокарбидных композиций [7]. Аналогичными свойствами обладает и вольфрамат никеля, который применяется в качестве компонента комплексного катализатора получения моноолефиновых углеводородов из ацетиленовых или диеновых углеводородов, в производстве полупроводников, жаропрочных композиций и интерметаллидов [7, 8].

Один из значимых представителей молибдатов элементов d-семейства – молибдат кобальта – катализатор широкого спектра действия, способствующий получению акрилонитрила [9], разложению уксусной кислоты [10] окислительного дегидрирования изобутана [11]. Молибдат кобальта находит применение также в электронике и биотехнологии, является магнетиком, обладает антибактериальными свойствами [12]. Аналогичные молибдату кобальта каталитические свойства проявляет и молибдат никеля. Другое важное соединение среди молибдатов элементов d-семейства – молибдат меди (II), который находит применение для приготовления реактива Швейцера, в качестве пигмента в красках, ингибитора коррозии, катализатора реакции разложения пероксида водорода. Имеет смысл подчеркнуть, что каталитическими свойствами обладают также промежуточные соединения восстановления молибдата меди (II) типа $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_4$, $\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ [13]. Значительный интерес представляет и вольфрамат меди (II) – низкоразмерный антиферромагнетик, полупроводник, материал для получения оксидных вольфрамовых бронз меди, катализатор в неорганической и органической химии [14]. Важным представителем вольфраматов d-переходных элементов является вольфрамат цинка – фотопроводник [20], люминофор [15, 16], сцинтиллятор [17], фотокатализатор [18]. Подробный обзор его применения приведен в [19]. Не меньший интерес представляет молибдат цинка [33] и, в частности, $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$ – один из самых перспективных материалов для сцинтилляционных детекторов двойного безнитринного β -распада, поскольку цинк не имеет радиоактивных изотопов и, следовательно, не создает помех при регистрации сигнала [20].

Заметное место среди молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства занимают молибдат и вольфрамат кадмия, которые обладают люминесцентными свойствами и привлекают внимание физиков и химиков как перспективные материалы в физике высоких энергий [21, 22].

Как следует из приведенного краткого обзора областей применения молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства, они образуют большой класс востребованных современной наукой и техникой материалов, методы получения которых, однако, имеют ряд недостатков, связанных с высокой температурой и длительностью твердофазных реакций, а также с величинами pH растворов реагентов и гидролитическими процессами в них [6, 8, 14, 19].

В этой связи проблема оптимизации технологии синтеза молибдатов и вольфраматов d-элементов приобретает заметное научное и практическое значение, и ее скорейшее решение – одна из главных задач химии этих соединений.

В рамках поиска путей достижения этой цели авторы настоящей работы, исходя из современных представлений о разупорядоченности ионных кристаллов роли дефектов в химии твердого тела и методах активации твердофазных реагентов [23], пришли к выводу, что одним из возможных вариантов решения проблемы может являться подбор, в отличие от до сих пор использовавшихся, такой физико-химической системы, в которой возможно формирование термически нестабильной промежуточной фазы – генератора высокодефектного оксида d-элемента, вступающего в момент его формирования в химическое взаимодействие с термически активированными Mo(W)O_3 с образованием $\text{Me}[\text{Mo(W)O}_4]$.

При этом, исходя из свойств реагентов и продуктов их взаимодействия и, в частности, термической нестабильности карбонатов d-элементов (их средняя температура разложения 360 °C), реальными объектами, обладающими указанными свойствами модельного композита веществ, могут являться системы типа $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_3$, что и подтверждает эксперимент.

В соответствии с изложенным цель настоящей работы – исследование химической эволюции систем типа $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_3$ при их термической обработке в рамках представлений физико-химического анализа, термодинамики, кинетики химических реакций и разработка на их основе обобщенного оптимизированного твердофазного способа синтеза молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства.

Физико-химический анализ и термодинамика и кинетика реакций в системах $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_3$

Существенное значение здесь имеет отмеченная выше термическая нестабильность карбонатов MeCO_3 (Me – d-элемент), которая при термической обработке систем $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_3$ приводит к преобразованию последних в комплекс – переходное состояние из тройных взаимных систем обмена $\text{Na, Me//CO}_3, \text{SO}_4$ и вытеснение $\text{Na(Me)CO}_3(\text{SO}_4)\text{--Mo(W)O}_3$, геометрический «образ» которого удобно представить в виде правильной четырехгранной пирамиды (основание – $\text{Na, Me//CO}_3, \text{SO}_4$, ребра – одни из диагоналей взаимных систем вытеснения $\text{Na(Me)CO}_3(\text{SO}_4)\text{--Mo(W)O}_3$). При этом важно подчеркнуть, что из четырех теоретически возможных типов тройных взаимных систем вытеснения, являющихся компонентами переходного состояния, для оптимизации технологии синтеза MeMo(W)O_4 имеют значение системы вида $\text{MeCO}_3\text{ – Mo(W)O}_3\text{ – генераторы высокодефектных оксидов d-элементов, взаимодействующих в момент их формирования с термически активированными Mo(W)O}_3$ с образованием молибдатов и вольфраматов d-элементов.

В то же время в системах типа $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_3$ в том же переходном состоянии возможен целый ряд других процессов, ведущих к образованию в них как MeMo(W)O_4 , так и ряда других веществ. При этом нетрудно заметить, что возможные преобразования переходного состояния при продолжении его изотермического нагревания будет определяться термодинамикой и кинетикой реакций в образующих его системах. Проблему обсудим на примере системы $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$, имея в виду, что выявленные при этом закономерности имеют силу и для всех

остальных систем рассматриваемого типа. В табл. 1 приводятся данные по расчету изобарных потенциалов $\Delta_r G^\circ_T$ и константы равновесия K_p реакций в системе $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$ [24].

Таблица 1

Изобарные потенциалы $\Delta_r G^\circ_T$ и константы равновесия
 K_p реакций в системе $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$

Реакции	Уравнения $\Delta_r G^\circ_T = \varphi(T)$	$\Delta_r G^\circ_T$, кДж/моль и K_p при температурах, К			
		773	873	973	1073
1. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -82,15 + 0,01042T - M_0 \Delta_r C_p^\circ T$	-74,10 $1,02 \cdot 10^5$	-73,05 $2,34 \cdot 10^3$	-72,01 $7,33 \cdot 10^3$	-70,97 $2,85 \cdot 10^3$
2. $\text{CuCO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 40,71 - 0,16843T + M_0 \Delta_r C_p^\circ T$	-89,48 $1,11 \cdot 10^6$	-106,33 $2,30 \cdot 10^6$	-123,17 $4,08 \cdot 10^6$	-140,02 $6,54 \cdot 10^6$
3. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -41,44 - 0,15801T + M_0 \Delta_r C_p^\circ T$	-163,58 $1,13 \cdot 10^{11}$	-179,38 $5,39 \cdot 10^{10}$	-195,18 $3,00 \cdot 10^{10}$	-210,99 $1,86 \cdot 10^{10}$
4. $\text{CuO} + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -20,40 - 0,01113T - M_0 \Delta_r C_p^\circ T$	-29,00 91,09	-30,12 63,39	-31,22 47,41	-32,33 37,47
5. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -61,83 - 0,16914T + M_0 \Delta_r C_p^\circ T$	-192,58 $1,03 \cdot 10^{13}$	-209,50 $3,42 \cdot 10^{12}$	-226,40 $1,42 \cdot 10^{12}$	-243,32 $6,98 \cdot 10^{11}$
6. $\text{CuCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 20,31 - 0,17956T$	-118,48 $1,01 \cdot 10^8$	-136,45 $1,46 \cdot 10^8$	-154,39 $1,94 \cdot 10^8$	-172,35 $2,45 \cdot 10^8$
7. $\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{SO}_3$	$\Delta_r G^\circ_T = 192,74 - 0,20125T + M_0 \Delta_r C_p^\circ T$	37,17 $3,08 \cdot 10^{-3}$	17,05 $9,55 \cdot 10^{-3}$	-3,08 1,46	-23,20 13,47
8. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SO}_3$	$\Delta_r G^\circ_T = 288,79 - 0,19223T + M_0 \Delta_r C_p^\circ T$	140,20 $3,37 \cdot 10^{-10}$	120,97 $5,7 \cdot 10^{-8}$	101,75 $3,45 \cdot 10^{-6}$	82,53 $9,61 \cdot 10^{-5}$
9. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 35,12 - 0,15912T + M_0 \Delta_r C_p^\circ T$	-87,88 $8,67 \cdot 10^5$	-103,79 $1,62 \cdot 10^6$	-119,70 $2,66 \cdot 10^6$	-135,62 $3,99 \cdot 10^6$

Как видно, реакции (7) и (8) в условиях синтеза и стабильности CuWO_4 термодинамически маловероятны и запрещены. Термодинамическая вероятность реакции (9) велика (табл. 1). В то же время, как следует из данных по степени превращения реагентов (табл. 2) [25], ее скорость весьма низкая, что очевидно, связано с кинетическими затруднениями в системе (высокие зна-

чения энергии кристаллических решеток и температура плавления для Na_2CO_3 и WO_3 2337,08 и 24151,12 кДж/моль и 858 и 1500 °С соответственно), которые обусловлены явлением контраполяризации для карбоната натрия и вида сочленения в решетке оксида вольфрама (VI) октаэдров (третье правило Полинга [26]).

Таблица 2

Степень превращения (α ,%) реагентов системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$

500 °С				550 °С				650 °С			
τ , мин	α , %	τ , мин	α , %	τ , мин	α , %	τ , мин	α , %	τ , мин	α , %	τ , мин	α , %
2	3,20	40	4,35	2	3,48	40	5,19	2	10,24	40	11,43
5	3,88	50	4,36	5	4,62	50	5,25	5	11,25	50	11,43
10	4,26	60	4,36	10	4,82	60	5,33	10	11,39	60	11,43
20	4,29	70	–	20	4,86	70	5,34	20	11,41	70	–
30	4,33	–	–	30	4,96	–	–	30	11,42	–	–

Напротив, реакции (1) – (6), связанные с процессами обмена и вытеснения в системах $\text{Na,Cu||CO}_3\text{,SO}_4$, $\text{CuCO}_3 - \text{WO}_3$, характеризуются значительной отрицательной энергией Гиббса ΔrG°_T реакций. Другими словами из термодинамических критериев реакционной способности химических систем переходного состояния, ведущая роль принадлежит реакциям (1), (5) и связанными с ними реакциями (2)–(4) и (6). При этом за счет реакции (1) в переходном состоянии накапливается термически нестабильный CuCO_3 -генератор высокодефектного CuO , который в момент формирования вступает в химическое взаимодействие с термически активированным WO_3 с образованием CuWO_4 . В результате переходное состояние преобразовывается в конечное стабильное состояние – смесь из плохорастворимого CuWO_4 ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-3}$), и высокорстворимого Na_2SO_4 ($S = 27,90^{25}$), т.е. возможно их количественное разделение.

Изложенное здесь обоснование о путях образования MeMo(W)O_4 , в том числе и CuWO_4 , базирующееся на представлениях о термической нестабильности карбонатов d-элементов, на наш взгляд, находит объяснение и развитие также и в поляризационных представлениях Некрасова [27] и теории кислот и оснований Льюиса [28]. Действительно, ионы Э^{2+} элементов d-блока, обладающие (с максимумом на Cu^{2+}) значительным поляризующим потенциалом, подвергают мощному контраполяризующему действию плоский карбонат-ион, что в конечном итоге приводит к полному разрыву связей между углеродом CO_3^{2-} -иона и одним из его O^{2-} -ионов с акцептированием последнего сильной кислотой Э^{2+} , а в конкретном случае катионом меди (II) с образованием высокодефектного CuO , мгновенно реагирующего с термически активированным WO_3 с образованием CuWO_4 .

Очевидно, этим можно объяснить резкое уменьшение изобарного потенциала реакции (1) в системе $\text{Na,Cu||CO}_3\text{,SO}_4$ при введении в нее оксида вольфрама (VI). Существенное значение имеет также и анионный фактор, поскольку CO_3^{2-} -ион – сильнейшее основание в процессе контраполяризации иона O^{2-} в карбонат-ионе катионом Э^{2+} (Cu^{2+}), переходит в антиоснование – кислоту CO_2 , которое удаляется из системы в виде газа.

С этими результатами согласовываются также приводимые ниже в табл. 3 данные изучения скоростей реакций (3), (6), (7).

Таблица 3

Основные кинетические параметры реакции взаимодействия реагентов
в системах $\text{CuSO}_4\text{--WO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$, $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$, $\text{CuSO}_4\text{--WO}_3$
и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$ в зависимости от температуры

Система	t, °C	K	t, °C	K	t, °C	K	Энергия активации E, кДж/моль 500÷700 °C
$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ (3)	500	0,067	600	0,145	700	0,296	23,25
$\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ (6)	500	0,067	600	0,160	700	0,310	15,14
$\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{SO}_3$ (7)	500	0,067	600	0,024	700	0,042	55,92

Как видно, они показывают существенные различия: она максимальна для (6), а далее убывает в последовательности процессов (3), (7), хорошо коррелируя с закономерностями изменения ΔrG°_T указанных реакций.

Важно подчеркнуть при этом, что изложенное здесь имеет силу для всех систем типа $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_3$ (Me—Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Ag).

Таким образом, в настоящей работе предложен новый обобщенный метод оптимизации технологии получения молибдатов и вольфраматов d-элементов, основанный на новых принципах активации твердофазных реагентов типа $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_3$ дающий возможность разработки рациональных способов синтеза MeMo(W)O_4 , отличающихся высокой производительностью и высоким выходом основного вещества, в высокодисперсном состоянии (размеры частиц в пределах 10÷120 нм) марки «х.ч.». Качество получающихся продуктов по оптимизированной нами технологии получения молибдатов и вольфраматов d-элементов на основе систем $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_3$ иллюстрируются приводимыми ниже данными по CuWO_4 .

Таблица 4

Состав исходных смесей реагентов, выход и результаты химического анализа,
РФЛА вольфрамата меди, синтезированного в системе $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$

Состав исходной смеси реа- гентов, г	Выход CuWO_4 , %	Поте- ри при прока- ливани- и, г	Содержание, %				Содержание основного веще- ства в синтези- рованном пре- парате (ср), %		Мольное отношение $n(\text{CuO}) :$ $n(\text{WO}_3)$		Макс. содерж. основных примесей, %
			Cu, теор/эксп		WO_3 , теор/эксп		ХА	РФЛА	ХА	РФЛА	РФЛА
			ХА	РФЛА	ХА	РФЛА					
33,99г Na_2CO_3 + 74,35г WO_3 + 51,31г CuSO_4	99,00	0,035	20,52 / 20,43	----	58,95 / 58,82	58,95 / 58,63	99,68	99,46	1:1,0 02	1:1,0 02	$\omega(\text{K})=\text{не}$ найден $\omega(\text{S})=$ 0,000072 $\omega(\text{Cl})=$ 0,00885

К изложенному добавим, что разработанная в настоящей работе технология получения молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства, которая, в отличие от известных многочасовых, а в ряде случаев и многодневных исследований, проводимых в усложненных экспериментальных условиях, дает возможность получения искоемых веществ в любых количествах на предельно упрощенной установке от десятков минут до 2 часов при температуре не выше 650–700 °С. Единственный побочный продукт процесса – сульфат натрия, широко используемый во многих отраслях производства, например, стекла.

Библиография

1. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B. Synthesis of $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ from mechanically activated precursors // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 229–232.
2. Агафонов Ю.А., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А., Лapidус А.Л. Кинетика и механизм окислительного дегидрирования изобутана на молибдатах Co, Ni, Mn // Кинет. и катал. 2007. Т. 48, № 2. С. 271–280.
3. He H.Y., Huang J.F., Cao L.Y., Wu J.P. Фоторазложение метилоранжа на порошкообразном вольфрамате марганца в качестве катализатора при использовании различных источников света при разных значениях pH // Desalination. 2010. Т. 252, № 1–3. С. 66–70.
4. Lei Zhang, Xiao-Feng Gao, Jing-Li Ma, Xue-Tu Chen and Zi-Ling Xue. Pancake-like $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties // New J. Chem. 2010. V. 34. P. 2027–2033.

5. Шурдумов Г.К., Абазова З.А., Карданова Ю.Л., Шурдумов Б.К. Разработка рационального способа синтеза нанокристаллического молибдата Fe (3+) на основе системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--MoO}_3$ // 21 век: фундаментальная наука и технологии: материалы международной научно-практической конференции. 10–11 ноября 2014 г. North Charleston USA. С. 172–176.
6. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х., Шурдумов Б.К. Синтез вольфрамата кобальта в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{--KCl})_{\text{эвт}}\text{--CoSO}_4$ // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1568–1572.
7. Лабухова Н.В., Верхотуров А.Д., Аблесимов И.Е., Карпович И.Ф. Моделирование кинетики процессов восстановления углеродом вольфрамов никеля и кобальта // Исследовано в России: электронный журнал. 2004. С. 2283–2292.
8. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х. Синтез в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{--KCl})_{\text{эвт}}\text{--NiSO}_4$ ($\text{K}, \text{Ni} // \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{WO}_4$) вольфраматы никеля в высокодисперсном состоянии // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, № 11. С. 11–15.
9. Дюмаева И.В., Мамедьяева К.Б. Первые катализаторы для получения нитрилов // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: материалы 3 Международной научной конференции. Уфа. 2002. Т. 1. Уфа: Реактив. 2002. С. 33–42.
10. Halawy Samich A. Непромотированный и промотированный с помощью K_2O кобальта как катализаторы для разложения уксусной кислоты // Monatsh Chem. 2003. Т. 134, №3. С. 371–380.
11. Агафонов Ю.А., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А., Ботавина М.А., Давыдов П.Е., Лapidус А.Л. Физико-химическое исследование катализаторов окислительного дегидрирования изобутана – молибдатов кобальта, никеля и марганца // Кинет. и катал. 2009. Т. 50, № 4. С. 599–604.
12. Ana P. de Moura, Larissa H. de Oliveira, Paula F.S. Pereira, Ieda L.V. Rosa, Máximo S.Li, Elson Longo, José A. Varela. Photoluminescent properties of CoMoO_4 . Nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven // Advances in Chemical engineering and Science. 2012. № 2. P. 465–473.
13. Лебухова Н.В., Карпович И.Ф. Углетермическое восстановление оксидов и молибдатов меди, никеля и кобальта // Неорганич. матер. 2008. Т. 44, № 8. С. 1003–1006.
14. Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л., Буздов К.А., Шурдумов Б.К. Твердофазный синтез вольфрамата меди на основе системы $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$ // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. № 3. С. 291–298.
15. Овечкин А.Е., Шолкин А.Р., Минков Б.И. Фотопроводимость и люминесценция кристаллов вольфрамата кадмия и вольфрамата цинка. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения: матер. 6 Всес. симп. Львов. 26–28 авг. 1988. Львов. 1989. С. 151.
16. Lou Zhidong, Hao Jianhua, Cocivera Michael. Luminescence of ZnWO_4 and CdWO_4 thin perared by spay pyrolysis // J. Luminescence. 2002. V.99. N 4. P. 349–354.
17. Galahov E.N., Denisov T.M., Ivanov I.M., Makarov E. P., Mamontov V.N., Shliegel V.N., Stenin Yu.G., Vasiliev Ya.V., Zhdankov V.N. Growing of $^{106}\text{CdWO}_4$, ZnWO_4 , ZnMoO_4 scintillation crystals for rare events search by low thermal gradient Crochralski techigue // Funct. Mater. 2010. V. 17, N 4. P. 504–508.

18. Guangli Huang, Chuan Zhang, Yangfa Zhu. ZnWO_4 Photocatalyst with High Activity for Degradation Organic Contaminants // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 432, N 1–2. P. 269–276.
19. Шурдумов Г.К., Унежева З.Х., Карданова Ю.Л. Разработка рационального способа синтеза вольфрамата цинка в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{--KCl})_{\text{ЭВТ}}\text{--ZnSO}_4$ [K, Zn/Cl, SO_4 , WO_4] // Расплавы. 2015. № 2. С. 101–112.
20. Poda D.V. Scintillating bolometers based on ZnMoO_4 and $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$ crystals to search for $0 \nu 2\beta$ decay of ^{100}Mo (LUMINEU project): first tests at the Modane Underground Laboratory // 37-th International Conferentional Conference of high Energyphysics. 2–7 July, 2014. Valencia. P. 1–14.
21. Реут Е.П. Спектральная зависимость собственной люминесценции молибдата кадмия // Оптика и спектроскопия. 1996. № 3. С. 426–429.
22. Колобанов В.Н., Махов В.Н., Михайлин В.В., Спасский Д.А., Шпиньков И.Н., Циммер Г.Д. Оптические и люминесцентные свойства сцинтилляторов на основе вольфрамов кадмия и цинка // Неорган. матер. 2001. Т. 37, № 1. С. 30–34.
23. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
24. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия, 1970. 592 с.
25. Шурдумов Г.К., Черкесов З.А., Кереев З.О. Синтез вольфрамата натрия на основе системы $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--NaNO}_3\text{--WO}_3$ // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 739–742.
26. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
27. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1973. 688 с.
28. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: МГУ, 1991. 221 с.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

- фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;
- место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;
- контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Сыз 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);
- подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *.jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подписочных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс. ... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс. ... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **Шогенова Марина Чашифовна**.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 350 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 250 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)

Банк получателя:

ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE
KABARDINO-BALKARIAN
STATE UNIVERSITY**

ТОМ VI, № 2, 2016

Редактор *Т.П. Ханиева*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 14.06.2016. Формат 60х84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная. 10.69 усл.п.л. 8.7 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ №
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Полиграфическое подразделение КБГУ.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.