

обобщить уравнения классической статистики на квантовый случай, являются недостаточно обоснованными.

## References

1. *Kac M.* A stochastic model related to the telegrapher's equation // *Rocky Mountain Journal of Mathematics.* — Vol. 4. — 1974. — P. 497–509.
2. *Feynman R.P.* Space-time approach to non-relativistic quantum mechanics // *Rev. Mod. Physics.* — 1948. — Vol. 20. — P. 367–387.
3. *Ord G.N.* Quantum mechanics in a two-dimensional spacetime: What is wavefunction? // *Annals of Physics.* — 2009. — Vol. 324. — P. 1211–1218.

УДК 66.066.66.048

## Математическое описание высокоинтенсивного процесса испарения с поверхности растворов солей металлов

### Mathematical description of high-intensity process of evaporation from the surface of salt metals solutions

Базанов А.В., Падохин В.А.

*Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия (E-mail: bazanov@hotbox.ru)*

Мақалада буландырғыш құрылғы ішіндегі сұйық күйіндегі заттың әр түрлі жылу өткізгіш арналары арқылы булану үдерісі математика әдістері көмегімен талданған. Әр түрлі фазалардағы заттардың шекара беттері арқылы жылу тасымалдау құбылысының бу-газ ортасында ерітілген заттардың табиғаттарына, құрамдарына және қасиеттеріне тәуелділігі зерттелген. Турбуленттік құбылыстың жалпы қасиеттеріне сүйене отырып,  $N(\epsilon)$  функциясы шамасы жуықтап анықталған. Дисциллытта ерітілген заттың булану және жиналу жылдамдықтарын сипаттайтын теңдеу, сондай-ақ  $St$  және  $Nu$  шамаларын анықтайтын теңдеу құрастырылған.

In this research the questions of the mathematical description of evaporation in the evaporating plant liquids under the influence of the various factors heat addition are considered. The analysis of the complex interplay heat and mass transfer the processes at the interface in vapor-gas medium with the nature of the solute structure and the properties of the solvent-metal salt is conducted. On the basis of general ideas about the structure of turbulence as a system of turbulent eddies discussed the relation to the estimated dependence  $Nu(\epsilon)$ . Equations for the velocity of evaporation and accumulation of dissolved substances in the distillate and for a number of typical cases of the evaporation solutions in a limited amount of evaporation plant are installed. A closed system of criteria equations for  $St$  and  $Nu$  describing the relationship with the parameters  $\epsilon$  and evaporation is obtained.

В данном исследовании нами были рассмотрены вопросы испарения в выпарной установке жидких веществ под влиянием различных факторов теплоподвода и турбулизации паровой среды. Постановка указанной задачи актуальна в связи с проблемами выявления определяющих факторов, влияющих на качество дистиллята, получаемого при температурах испарения  $\leq 98$  °С.

Одной из характерных особенностей испарения растворов в выпарной установке является сложная взаимосвязь процессов тепломассопереноса на поверхности раздела фаз, в парогазовой среде с природой растворенного вещества, структурой и свойствами системы растворитель–соль металла. Турбулизация потока пара позволяет интенсифицировать испарение с поверхности выпариваемого раствора и унос парогазовой среды. При этом между процессами пароотвода и испарения возникает обратная связь, обуславливающая в ряде случаев возможность выбора оптимального режима работы выпарной установки.

Учесть влияние турбулентности в объеме выпарной установки значительно труднее, чем в открытой системе. Это связано с тем, что система пароотвода и внутренняя геометрия выпарной уста-

новки, как правило, сложны и многообразны, и поэтому формируемые под их воздействием потоки пара не соответствуют какой-либо стандартной схеме движения по типу атмосферного пограничного слоя, свободной конвекции или течения в канале, для которых тепло- и массообмен описываются на основе известных критериальных уравнений для чисел Стентона ( $St$ ) или Нуссельта ( $Nu$ ) в турбулентном потоке. По этой причине одним из возможных достаточно общих (хотя и существенно менее детализированным) способов описания подобных структур является задание среднего уровня турбулентных пульсаций, характеризуемого скоростью диссипации турбулентной энергии в единице объема  $\varepsilon$ , кг/(м·с<sup>3</sup>).

Критериальные уравнения для  $St$  и  $Nu$ , описывающие их связь с  $\varepsilon$  и параметрами испарения, в настоящее время отсутствуют. Имеющиеся результаты исследования для паровых объемов выпарных установок ограничены упомянутым выше кругом стандартных задач тепло- и массообмена: исследование тепловой конвекции при заданном тепловом напоре  $\Delta T$  или конвективного переноса в турбулентном потоке, движущемся со скоростью  $u$  над поверхностью испарения. В большинстве рассмотренных работ при оценке скорости испарения не учитывают многообразия механизмов нагрева испаряющей жидкости, ограничиваясь единственным фактором теплоподвода через поверхность нагрева.

Предлагаемое исследование состояло из двух частей: в первой на основе общих представлений о структуре турбулентности как системе турбулентных вихрей обсуждаются соотношения для оценочной зависимости  $Nu$  ( $\varepsilon$ ), во второй — выводятся уравнения для скорости испарения и накопления растворенного вещества в дистилляте и для ряда характерных случаев испарения растворов в ограниченном объеме выпарной установки.

**Оценка коэффициентов тепло- и массопереноса в выпарной установке.** Паровая среда в выпарной установке, даже при небольших случайных или систематических движениях пара вследствие его значительных характерных размеров, усредненную оценку которых представим как  $h \approx V^{1/3}$ , где  $V$  — объем выпарной установки, практически всегда находится в турбулентном состоянии. Ввиду отсутствия выделенного направления паровых потоков и нечетко определенной внутренней геометрической структуры выпарной установки турбулентные пульсации можно считать равномерными по всем направлениям, т.е. турбулентность в выпарной установке приближается к изотропной, единственной характеристикой интенсивности которой является параметр  $\varepsilon$  [3].

При заданном  $\varepsilon$  нетрудно получить оценку интенсивности турбулентного тепло- и массопереноса. Минимальный масштаб турбулентных пульсаций  $\delta_v$ , согласно каскадной модели дробления вихря равен  $(\rho v^3/\varepsilon)^{1/4}$ , где  $\rho$  — плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;  $\nu$  — молекулярная кинематическая вязкость м<sup>2</sup>/с. Общую размерную оценку для числа Нуссельта через толщину турбулентного диффузионного подслоя, в котором сосредоточено основное сопротивление процессу переноса, можно записать в следующем виде:

$$Nu = J_D h / (\rho C_p D \Delta T) \approx h / \delta_D, \quad (1)$$

где  $J_D$  — тепловой поток на стенку;  $C_p$  — теплоемкость, кДж/(кг·К);  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\Delta T$  — разность температур в потоке и на стенке.

Параметр  $\delta_D$  связан с  $\delta_v$  зависимостью  $\delta_D \approx \delta_v Pr^{-\alpha}$  [4], где  $Pr = \nu/D$  — число Прандтля,  $\alpha$  — некоторая константа, значение которой в нашем случае несущественно, поскольку для газов  $\nu \approx D$ .

Соотношение (1) определяет функцию  $Nu$  ( $\varepsilon$ ) с точностью до произвольного численного множителя, величину которого необходимо знать при проведении расчетов. Для его оценки, учитывая универсальный характер указанного соотношения, используем известные критериальные уравнения для  $Nu$ , описывающие тепло- и массообмен в трубах (формула Шервуда-Джиларда) [5]:

$$Nu_T = 0,023 Re^{0,83} Pr^{0,5} \quad (2)$$

и теплообмен при свободной конвекции (формула Саундерса) [6]:

$$Nu_K = 0,17 Ra^{1/3} Pr^{0,5}, \quad (3)$$

где  $Re = uh/\nu$  — число Рейнольдса;  $h$  — диаметр трубы;  $Ra = (g\beta\Delta T h^3/\nu\alpha)$  — число Релея;  $g$  — ускорение свободного падения;  $\beta$  — коэффициент теплового расширения (для идеального газа, в приближении которого рассматривается паровая среда выпарной установки,  $\beta = 1/T$ );  $\alpha$  — коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с.

При одной и той же интенсивности турбулентности характеристики турбулентного переноса не должны зависеть от типа турбулентного течения. Проверим этот принцип на примере формул (2) и (3), заменив на  $\varepsilon$  любой из независимых параметров, входящих в эти формулы. Удобнее заменить наиболее часто варьируемые в экспериментах параметры:  $u$  в первой формуле и  $\Delta T$  — во второй.

Отметим, что, поскольку  $\varepsilon$  есть величина размерная, для оценки интенсивности турбулентности следует использовать не просто  $\varepsilon$ , а её некоторую безразмерную комбинацию с другими параметрами течения, например, отношение  $h/\delta_V$ , логарифм которого пропорционален полному числу каскадных дроблений (бифуркации) вихря от максимального масштаба  $h$  до минимального масштаба вязкой диссипации турбулентной энергии. И только в том случае, если во всех рассматриваемых экспериментах  $h$  и  $\nu$  одни и те же, в качестве меры интенсивности турбулентных пульсаций можно применять абсолютное значение  $\varepsilon$ .

Зависимость  $\varepsilon(u)$  для течения в трубе получим, приравняв работу сил давления в единицу времени на участке длиной  $l$  к величине  $\varepsilon$ , умноженной на объем этого участка, откуда находим

$$\varepsilon = (1/2)C_f u^3 / h, \quad (4)$$

где  $C_f = 8(\nu^*/u)^2$  — коэффициент трения;  $\nu^*$  — динамическая скорость.

Для расчета  $C_f$  можно использовать универсальный закон сопротивления Прандтля или, что проще для оценок, формулу Блазиуса [7]:

$$C_f = 0,316 \text{Re}^{-1/4}. \quad (5)$$

Из выражений (4) и (5) находим число  $\text{Re}$  как функцию  $\varepsilon$ :

$$\text{Re} = 1,946(\varepsilon h^4 / \nu^3)^{0,364}, \quad (6)$$

подставив в которое уравнение (2), получим одну из искомых зависимостей:

$$\text{Nu}_T = 0,04(\varepsilon h^4 / \nu^3)^{0,302} \text{Pr}^{1/2}. \quad (7)$$

Взаимосвязь  $\varepsilon$  и  $\Delta T$  для свободной конвекции не столь очевидна хотя бы потому, что если, например, не превзойден порог неустойчивости, то теплообмен будет происходить путем молекулярной диффузии тепла, без какого-либо движения жидкости, т.е. при  $\varepsilon=0$ . Рассмотрим некоторые соображения, основанные на идее контакта малых вихревых элементов (масштаба вязкой диссипации  $\delta_V$ ) с поверхностью нагрева. Полагаем, что контакт имеет место в течение времени  $\tau_V$  — времени жизни вихря, или, иначе, времени пребывания его у границы нагрева. За это время вихрь объемом  $\sim \delta_V^3$  получит количество теплоты  $\sim J_D \delta_V^2 \tau_V$ , где  $\delta_V^2$  — площадь контакта, и вследствие чего нагревается от температуры среды  $T$  до температуры стенки  $T_S$ . Составив уравнение теплового баланса, находим:

$$\Delta T = J_D \tau_V / (\rho C_p \delta_V). \quad (8)$$

Указанный нагретый элемент жидкости (или турбулентный вихрь) турбулентными пульсациями переносится к верхней охлажденной границе. Механизм его перемещения, слияния с другими вихрями и т.д. неизвестен. Но в соответствии с общими представлениями о турбулентном переносе можно однозначно утверждать, что процесс этот должен происходить без участия молекулярных сил, или, точнее, хотя они всегда присутствуют, их влиянием по сравнению с крупномасштабным турбулентным переносом можно пренебречь. Поэтому потенциальная энергия нагретого вихря, связанная с его тепловым расширением,  $E_{\text{пот}} = g\beta \Delta T \delta_V^3 h$  может перейти только в энергию турбулентных пульсаций и затем уже диссипировать в тепло. В единицу времени происходит  $1/\tau_V$  контактов, создающих запас энергии  $E_{\text{пот}}/\tau_V$ , величину которой приравняем скорости её диссипации в объеме столбца высотой  $h$  и площадью  $\delta_V^2$ :

$$g\beta \Delta T \delta_V^3 h / \tau_V = \varepsilon \delta_V^2 h.$$

Подставив в это выражение  $\Delta T$  из соотношения (8), получим:

$$\varepsilon = g\beta J_D / (\rho C_p). \quad (9)$$

В этой формуле  $J_D$  выполняет ту же функцию, что и касательное напряжение (в безразмерной форме  $C_f$ ) в соотношении (4). Поэтому определяющая величину  $J_D$  эмпирическая корреляция (3) имеет двойной физический смысл. С одной стороны, она, как и соотношение (2), описывает турбулентный перенос инертной примеси (тепла), а с другой — подобно выражению (5) может рассматриваться как гидродинамический закон, характеризующий интенсивность турбулентных пульсаций. Выразив с учетом соотношений (1), (3) и (9)  $\Delta T$  как функцию  $\varepsilon$ , параметр  $Ra$  и формулу (3) перепишем в виде

$$Ra = 3,78[\varepsilon h^4 / (a^2 \nu)]^{3/4},$$

$$\text{Nu}_K = 0,265(\varepsilon h^4 / \nu^3)^{1/4} \text{Pr}^{1/2}. \quad (10)$$

Формулы (7) и (10) по-прежнему описывают теплоперенос соответственно в трубах и между пластинами при свободной конвекции, но теперь параметры  $u$  и  $\Delta T$  выражены через единую характеристику турбулентности  $\varepsilon$ , и поэтому числа Нуссельта для обоих случаев можно сравнить между собой.

Результаты расчета  $Nu$  и некоторых других характеристик рассматриваемых течений для ряда значений  $\varepsilon$  и фиксированных величин остальных параметров ( $h=6$  м,  $\nu=a=1,5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с,  $Pr=1$ ,  $T=20$  °С) представлены в таблице.

Т а б л и ц а

**Параметры турбулентного теплопереноса в трубах и при свободной конвекции**

$\varepsilon/\rho, \text{ м}^2/\text{с}^3$	Течение в трубе			Свободная конвекция		
	$Re, 10^4$	$u, \text{ м/с}$	$Nu$	$Ra, 10^{10}$	$\Delta T, \text{ }^\circ\text{C}$	$Nu$
$10^{-5}$	7,4	0,185	253	1,04	0,33	360
$10^{-4}$	17,4	0,43	507	5,9	1,86	640
$10^{-3}$	40,2	0,99	1015	3,3	10,45	1138
$10^{-2}$	93	2,29	2040	1,85	58,7	2030

Из приведенной таблицы видно, что для всех  $\varepsilon$  числа Рейнольдса и Релея выше критических и, следовательно, находятся в области турбулентного режима, для которого справедливы корреляции (2) и (3). Все рассчитанные значения  $Nu$  довольно близки друг другу. Наибольшее расхождение, не превышающее 30 %, имеет место при  $\varepsilon=10^{-5}$ .

Таким образом, несмотря на исключительное различие механизмов формирования турбулентности, для течений в трубе и свободной конвекции при использовании универсального параметра  $\varepsilon$  ( $u$  и  $\Delta T$ ) для интервала значений  $\varepsilon$ , соответствующих практическим параметрам турбулентности в установках, результаты расчета  $Nu$  в обоих случаях будут примерно одни и те же.

Отсюда можно предположить, что формулы (7) или (10) применимы для описания тепло- и массопереноса в турбулентных системах любого типа. Поэтому в тех случаях, когда структура турбулентности не подходит ни под один из хорошо изученных стандартов турбулентных движений, но параметр  $\varepsilon$  известен, для расчета  $Nu$  можно использовать любую из этих формул, различие в оценках по которым не превышает 30 %.

**Уравнение теплового баланса.** Поскольку в отличие от открытой системы пространство выпарной установки имеет ограниченный объем, уравнения баланса тепла и массы должны быть составлены для двух сред, содержащих растворенное вещество — жидкого слоя раствора и паровоздушной фазы над его поверхностью.

**Теплоперенос в слое жидкого раствора.** Физические основы процесса испарения слоя жидкости, за исключением солнечной радиации, те же, что и рассмотренные в работе [1] для случая испарения в атмосферу. Перечислим основные факторы теплоподвода к слою раствора и описывающие их соотношения.

Тепло паровой фазы  $Q_r$  (индексом  $r$  будем отмечать некоторые параметры паровой среды выпарной установки) и конденсирующихся водяных паров  $Q_v$  переносится турбулентными пульсациями в объеме установки. Эти потоки, полагая, что уровень турбулентности в установке известен, оценим на основе общей критериальной зависимости (1), используя для расчета  $Nu$  любую из формул — (7) или (10).

Теплота, принятая слоем жидкого раствора, расходуется на его испарение. Уравнение теплового баланса жидкой фазы запишем в виде

$$Q_r + Q_v = Q_p,$$

где  $Q_p$  — теплота фазового перехода раствора из жидкого состояния в парообразное.

Разделив  $Q_p$  на удельную теплоту испарения раствора  $r_p$ , получим массовую скорость испарения раствора  $E_p$ , кг/(м<sup>2</sup>/с), связанную с кинетическими параметрами воздушной среды соотношением, аналогичным формулам для  $Q_r$  и  $Q_v$ .

При больших скоростях испарения, близких к кипению, в выражениях для  $Q_r$ ,  $Q_v$  и  $E_p$  к движущей силе процесса переноса необходимо ввести поправочный множитель, учитывающий влияние стефановского потока, как это было сделано в работе [1] для задачи испарения в открытых системах. В правой части формулы для  $E_p$  добавляется множитель:

$$K = [\rho_s / (Y_s - Y)] \ln[(\rho_s - Y) / (\rho_s - Y_s)],$$

где  $Y$  — массовая концентрация растворенного вещества в объеме пара (индекс  $P$  опущен для краткости записи формул);  $s$  — индекс поверхности испарения, а в формулах для  $Q_r$  и  $Q_v$  — произведение  $(1 - Y/\rho_s) K$ .

Поправка на стефановский поток позволяет осуществить плавный переход от кинетического режима испарения, находящегося под воздействием турбулентного переноса в паре, к режиму чистого кипения с  $Y_S \approx \rho_S$  и  $P_S \approx P_{амм}$ , для которого влияние числа Нуссельта компенсируется логарифмической особенностью в множителе  $K$ .

**Уравнение баланса тепла и массы для паровой среды.** Приток растворенного вещества в объеме парового пространства осуществляется только от поверхности испарения, в то время как его сток происходит либо со вторичными парами через сепаратор, либо через неплотности выпарной установки при нагнетании давления. Уравнение баланса массы паров растворенного вещества с учетом нестационарности процесса его накопления в течение времени испарения жидкого слоя раствора и аналогичное уравнение для пара запишем в виде

$$\begin{aligned} VdY / dt &= G_{EVP} - G_{POUT}, \\ VdY_{II} / dt &= G_{IN} - G_{BOUT}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $G_{EVP} = S_{EVP}E_P$  — массовый поток растворенного вещества с поверхности испарения, кг/с;  $n$  — индекс воздуха;  $G_{IN}$  — приток свежего раствора;  $G_{iOUT}$  — уходящий из выпарной установки поток  $i$ -го компонента паровой смеси ( $i=P, n$ ), связанный с суммарным стоком паровой среды  $G_{OUT}$  соотношением

$$G_{iOUT} = (Y_i / \rho_r) G_{OUT}.$$

Второе уравнение системы (11) не является обязательным для расчета  $Y_{II}$ , так как концентрацию воздуха в паровой смеси можно выразить с помощью уравнения идеального газа через концентрацию растворенного вещества

$$xY + Y_B = \rho_B, \quad (12)$$

где  $x = \mu_B / \mu_P$ ,  $\mu$  — молекулярный вес;  $\rho_B$  — плотность чистого воздуха при  $T = T_r$ , но оно необходимо при выводе уравнения для  $T_r$  и выражения для  $G_{OUT}$ . Отметим, что из-за различия температур потоков и молекулярных весов компонентов смеси суммарный выходящий поток  $G_{OUT}$  не равен сумме входных потоков  $G_{EVP}$  и  $G_{IN}$ .

Тепловой баланс паровой среды отличается большим разнообразием влияющих на него факторов теплообмена, к числу которых относятся упоминавшийся выше конвективный поток тепла из пара к поверхности испарения  $Q_r$  (здесь умноженный на  $S_{EVP}$ ), а также схожий с ним по механизму переноса тепловой поток через стенку выпарной установки  $Q_h$ , представимый в том же виде, что и  $Q_r$ , с заменой движущей силы  $(T_s - T_r)$  на  $(T_\infty - T_r)$ , где  $\infty$  — индекс пара, и площади испарения  $S_{EVP}$  на  $S_h$  — суммарную площадь стенок выпарной установки. Другие формы теплообмена связаны с переносом материальных частиц воздуха и растворенного вещества. Учет всех перечисленных факторов тепло- и массообмена приводит к следующему уравнению:

$$V \rho_r C_{Pr} dT_r / dt = G_{EVP} C_{PP} (T_s - T_r) + G_{IN} C_{Pb} (T_\infty - T_r) + Q_h - Q_r.$$

Продифференцировав уравнение (12) по времени и заменив производные по  $t$  от величин  $Y$ ,  $Y_B$  и  $T_r$  правыми частями соответствующих уравнений, для  $G_{OUT}$  получим выражение

$$G_{OUT} = G_{EVP} \left[ \frac{C_{PP}}{C_{Pr}} \left( \frac{T_s}{T_r} - 1 \right) + \frac{\rho_r x}{\rho_B} \right] + G_{IN} \left[ \frac{C_{Pb}}{C_{Pr}} \left( \frac{T_\infty}{T_r} - 1 \right) + \frac{\rho_r}{\rho_B} \right] + \frac{Q_h - Q_r}{C_{Pr} T_r}. \quad (13)$$

Из этой формулы видно, что равенство  $G_{OUT} = G_{EVP} + G_{IN}$  выполняется лишь для весьма частного случая испарения — при  $T_s \approx T_r \approx T_\infty$ ,  $x = 1$  и  $Q_h \approx Q_r$ . При большой же массе раствора отклонение от этого равенства может быть значительным.

Необходимую при расчетах оценку величины  $\varepsilon$  получим исходя из предположения, что механическая энергия вводимой струи раствора полностью переходит в энергию турбулентных пульсаций парожидкостной среды установки. Отсюда находим

$$\varepsilon = (1/2) \rho_\infty W^3 / (S_0^2 V),$$

где  $W$  — объемный расход раствора, м<sup>3</sup>/с;  $S_0$  — площадь входного сечения трубы.

В результате проведенного анализа нами была получена замкнутая система уравнений, описывающая процесс испарения жидкого слоя раствора в выпарной установке при заданных масштабах и различных условиях его протекания, характеризующих состояние паровой среды установки.

## References

1. Vorotilin V.P., Gorbulin V.D. Mathematical model of liquid evaporation in atmosphere // *Chimicheskaya promyshlennost.* — 1992. — № 6. — P. 354.
2. Danilov G.N., Bogdanov S.M., Ivanov O.P. *etc.* Heat transfer devices of refrigerating machineries. — Leningrad: Mashynostroyeniye, 1986.
3. Landau L.D., Livshits E.M. *Mechanics of continuous environments.* — M.: Nauka, 1984.
4. Franc-Kamenetsky D.A. *Heat transfer in chemical kinetics.* — M.: Chemistry, 1967.
5. Shervod T., Picford P., Uilki I. *Masstransfer.* — M.: Chemistry, 1983.
6. Gerhard B., Jaluria I., Mahadjan P., Sammakija B. *Free current convection, heat — and mass.* — M.: Mir, 1991. — T. 2.
7. Slihting G. *Theory of interface.* — M.: Nauka, 1969.

УДК 539.216:621.371

### Некоторые особенности оптоэлектронных свойств пористого кремния, полученного в модифицированном электролите

### Some features of optoelectronic properties of the porous silicon, received in the modified electrolyte

Диханбаев К.К.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы (E-mail: dkadyrjan@mail.ru)*

Сутекті фтор концентрациясының модификацияланған электролите электрохимиялық анодтау тәсілімен алынған кеуек кремний қабықшасының оптоэлектрондық қасиеттеріне әсері зерттелді. Этоксизтанол ерітіндісінде HF концентрациясы азайтылған сайын фотолюминесценция спектрінің шыңы, қысқа толқын ұзындығына ығысатындығын және люминесценция қарқындылығының кванттық өлшем эффектісі бойынша өсетінін тәжірибе жүзінде көрсеттік. Сонымен қатар кеуек кремний қабықшасының Раман спектрінің кіші жиілік аумағына ұлғаюын аңғардық, ал нанокристаллиттер өлшемінің ең кіші диаметрі 3,6 нм құрды.

The influence of the concentration of hydrofluoric acid on the optoelectronic properties of porous silicon received by electrochemical anodizing in the modified electrolyte is investigated. It is shown experimentally that a decreasing HF concentration in the solution with ethoxyethanol, the peak photoluminescence spectrum shifts to a shorter wavelengths with increasing intensity of luminescence due to quantum confinement effect. It was also observed low-frequency shift of the Raman spectrum of porous silicon samples with increasing concentration of HF, with a minimum size of 3.6 nm nanocrystals.

#### 1. Введение

Для демонстрации нанокристаллической природы образцов пористого кремния используется фотолюминесценция (ФЛ) и микро-рамановский спектр, ставшие в данном случае стандартными характеристическими методами. Обычно принимается, что механизм квантового ограничения в нанокристаллитах увеличивает ширину запрещенной зоны и снимает требования, предъявляемые к переходам правилами отбора, тем самым порождая ФЛ в видимом диапазоне для нанокристаллитов размерами меньше 4,5 нм [1]. Тем не менее механизм квантового ограничения сам по себе не может объяснить влияния поверхностной обработки, состава электролита и окружающей среды. Считается, что локализованные поверхностные состояния или дефекты в оксидах влияют на ход кривой и максимум энергии ФЛ. Эти локализованные состояния, как результат атомной неупорядоченности, существуют на поверхности нанокристаллитов внутри запрещенной зоны.

Расчеты показали [2], что поверхностные состояния существуют в виде взаимосвязанных экситонов, которые присутствуют стабильно в меньших кристаллитах вследствие расширения ширины запрещенной зоны. Интересно, что присутствие даже одного единственного атома водорода полностью нарушает маленькие кремниевые кластеры. Кроме того, оказывается димеры, образующиеся на границе  $Si-SiO_2$ , дают более сильную локализацию по сравнению с водородной поверхностью ПК [3].