

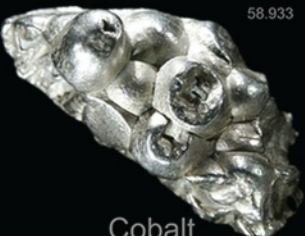





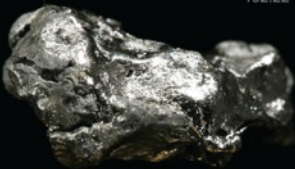
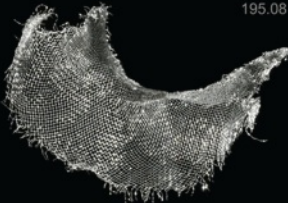

Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том 24, № 4
Vol. 24, No. 4
2022

<p>Co 27 58.933</p>  <p>Cobalt</p>	<p>Ni 28 58.693</p>  <p>Nickel</p>	<p>Cu 29 63.546</p>  <p>Copper</p>
<p>Rh 45 102.91</p>  <p>Rhodium</p>	<p>Pd 46 106.42</p>  <p>Palladium</p>	<p>Ag 47 107.87</p>  <p>Silver</p>
<p>Ir 77 192.22</p>  <p>Iridium</p>	<p>Pt 78 195.08</p>  <p>Platinum</p>	<p>Au 79 196.97</p>  <p>Gold</p>

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 24, № 4, 2022

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf>

«Конденсированные среды и межфазные границы» публикует научные статьи на русском и английском языках по актуальным проблемам конденсированного состояния и физико-химическим процессам на границах раздела фаз и в их объеме.

Миссия журнала – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и наноиндустрии, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная термохимия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел; физико-химия тонких пленок и гетероструктур; кинетика и механизм формирования тонкопленочных структур; электрохимические процессы на межфазных границах; химия поверхностных явлений на сорбентах; приборы и новые методы исследований.

Журнал принимает к публикации: обзоры, оригинальные статьи, краткие сообщения от ведущих ученых России, зарубежных исследователей, преподавателей, аспирантов, студентов.

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям: 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки); 1.4.4. – Физическая химия (химические науки); 1.4.6. – Электрохимия (химические науки); 1.4.15. – Химия твердого тела (химические науки); 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Индексируется и архивируется в: РИНЦ, RSCI, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Адрес Редакции и Издателя: 394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (452) 2208445

<https://journals.vsu.ru/kcmf>

E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 26.12.2022

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 13,9

Тираж 50 экз. Заказ 661

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии Издательского дома ВГУ

394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

Подписной индекс в каталоге «Почта России» ПН134

При перепечатке ссылка на «Конденсированные среды и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная



© Воронежский государственный университет, 2022

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Семенов Виктор Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

Эвелина Павловна Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Полина Волович, д-р наук, профессор, Научно-исследовательский институт химии (Париж, Франция)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Николай Николаевич Афонин, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный педагогический университет, (Воронеж, Российская Федерация)

Вера Ивановна Васильева, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Александр Викторович Введенский, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Владимирович Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

Владимир Ефимович Гутерман, д-р хим. наук, профессор, Южный Федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Борис Михайлович Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Павлович Зломанов, д-р хим. наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Валентин Михайлович Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Александр Дмитриевич Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

Олег Александрович Козадеров, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Игоревич Маршаков, д-р хим. наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (Москва, Российская Федерация)

Ирина Яковлевна Миттова, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Васильевич Никоненко, д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация)

Олег Владимирович Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Сергей Николаевич Салтыков, д-р хим. наук, доцент, Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк, Российская Федерация)

Владимир Федорович Селеменев, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Андреевич Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Евгений Анатольевич Тутов, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Павел Павлович Федоров, д-р хим. наук, профессор, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация)

Виталий Александрович Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Алексеевич Шапошник, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Борисович Ярославцев, д-р хим. наук, академик РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Бабанлы Магомед Баба, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан)

Тициато Беллеце, д-р наук, Политехнический университет (Анкона, Италия)

Рахул Марути Мане, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхапур, Индия)

Нгуен Ань Тьен, канд. хим. наук, доцент, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам)

Владимир Васильевич Паньков, д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

Фриц Шольц, д-р наук, профессор, Институт биохимии университета Грейсвальд (Грейсвальд, Германия)

Матиас Виккледер, д-р наук, профессор, Кёльнский университет, Институт неорганической химии (Кёльн, Германия)

Владимир Сиваков, д-р наук, Институт фотонных технологий им. Лейбница, (Йена, Германия)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

Вера Алексеевна Логачева, канд. хим. наук, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

Кукушкин С. А., Осипов А. В.

Термодинамика, кинетика и технология синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и его уникальные свойства. Обзор

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Бордонский Г. С.

Влияние геометрии пор на состояние объемной поровой воды в фазовом пространстве давление–температура

Зеленая А. Э., Луцык В. И., Балданов В. Д.

Компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы Cu–Ni–Mn: верификация интервалов кристаллизации и смены типа трехфазной реакции

Кульков В. Г.

Миграция несоразмерной межкристаллитной границы и граничная самодиффузия

Лебедев К. А., Заболоцкий В. И., Васильева В. И., Акберова Э. М.

Математическое моделирование вихревых структур в канале электродиализной ячейки с ионообменными мембранами разной морфологии поверхности

Лебедев Л. А., Теневич М. И., Попков В. И.

Влияние режима растворного горения на структуру, морфологию и размерно-чувствительные фотокаталитические свойства нанопорошков $MgFe_2O_4$

Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Крупская В. В., Тимкова А. В.

Влияние кислотной активации бентонита в составе биполярной мембраны на характеристики электродиализной конверсии сульфата натрия

Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., Асланов С. В., Гуреев А. П., Попов В. Н., Цыбенко А. Ф., Хуссейн А. М. Х.
Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками сульфида серебра

Ольшанникова С. С., Редько Ю. А., Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Юдин Н. Е., Артюхов В. Г.

Исследование протеолитической активности ассоциатов фицина с наночастицами хитозана

Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Середин П. В., Голощапов Д. Л., Буйлов Н. С.

Осаждение пленок сульфида цинка из тиомочевинных комплексов и исследование их оптических свойств

Федоров П. П., Чернова Е. В.

Условия твердофазного синтеза твердых растворов в системах из диоксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов

Цибулькинова А. В., Ханкаев А. А., Артамонов Д. А., Самусев И. Г., Слежкин В. А., Лятуш И. И., Брюханов В. В.

Моделирование оптических поляризационных процессов на лазерно-модифицированном титане с пленкой поливинилового спирта

Шеин А. Б., Кичигин В. И.

Кинетика роста анодных оксидных слоев на силицидах кобальта в растворах серной кислоты

Яковлева Н. М., Шульга А. М., Лукиянчук И. В., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Чубиева Е. С.

Анодно-оксидные покрытия с иерархической микронаноструктурой на спеченных порошках титана

Кафедре физической химии Воронежского государственного университета – 90 лет

Аннотации на английском языке

407

511

459

523

466

529

475

537

483

545

496

559

504

572

584

586



Обзор

Обзорная статья

УДК 537.9; 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10549>**Термодинамика, кинетика и технология синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и его уникальные свойства. Обзор**С. А. Кукушкин[✉], А. В. Осипов*Институт проблем машиноведения РАН,**Большой проспект В.О., 61, Санкт-Петербург 199178, Российская Федерация***Аннотация**

В обзоре с единых позиций дается анализ нового метода роста эпитаксиальных пленок SiC на Si, основанного на согласованном замещении части атомов кремния в кристаллической решетке Si на атомы углерода. Изложена основная идея и теория нового метода синтеза эпитаксиальных пленок SiC на Si. Данный метод существенно отличается от классических схем выращивания тонких пленок. Разработанный метод заключается в замене части атомов Si на C прямо внутри матрицы кремния, а не при помощи нанесения атомов на поверхность подложки. Метод позволяет решить одну из основных проблем гетероэпитаксии, а именно осуществить синтез низкодефектных и ненапряженных эпитаксиальных пленок при большом различии между параметрами решетки пленки и подложки. По сути дела, впервые в мировой практике реализован метод согласованной замены атомов одного сорта другими прямо внутри исходного кристалла без разрушения его кристаллической структуры. Метод напоминает «генетический синтез» белковых структур в биологии. Качество структуры слоев, полученных данным методом, значительно превосходит качество пленок карбида кремния, выращенных на кремниевых подложках ведущими мировыми компаниями. Метод дешев и технологичен. Приведено сравнение нового метода роста с классическими методами роста тонких пленок. Изложен термодинамический и кинетический анализ процесса замещения атомов в твердой фазе. На примере образования SiC описаны механизмы протекания широкого класса гетерогенных химических реакций между газовой фазой и твердым телом. В обзоре приведено описание нового метода синтеза эпитаксиальных слоев SiC на монокристаллических подложках сапфира, в основе которого лежит метод согласованного замещения атомов. Показано, что на границе раздела SiC/Si при данном методе роста возникает интерфейсный слой с нестандартными оптическими и электрофизическими свойствами. Необычные свойства вызваны схлопыванием (усадкой) материала, при котором карбид кремния, как новая фаза, отделяется от кремниевой матрицы. Кремний подвергается аномально сильному сжатию. В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи деформируются. Последнее приводит к изменению структуры поверхностных зон SiC, прилегающего к Si, и его превращению в «магнитный полуметалл». Эпитаксия пленок SiC на Si за счет согласованного замещения половины атомов Si на атомы C при отсутствии дислокаций несоответствия решеток обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленок SiC. Приводится описание наблюдаемых в структурах SiC/Si при комнатной температуре, в слабых магнитных полях двух квантовых эффектов – эффекта Мейснера–Оксенфельда и эффекта возникновения осцилляций Ааронова–Бома в полевых зависимостях статической магнитной восприимчивости. Приводится описание обнаруженного явления фазового перехода носителей заряда в когерентное состояние с одновременным возникновением гигантского значения диамагнетизма порядка $(1/4\pi)$ в слабых магнитных полях, что связывается с возникновением сверхпроводящего состояния.

Ключевые слова: карбид кремния на кремнии, твердофазные реакции, гетероструктуры, эпитаксиальные пленки, GaN, AlN, ZnO, спинтроника, широкозонные полупроводники, термозащитные покрытия, сверхпроводимость, эффект Мейснера–Оксенфельда, эффект Ааронова–Бома, светодиоды

✉ Сергей Арсеньевич Кукушкин, e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

© Кукушкин С. А., Осипов А. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания ИПМаш РАН (FFNF-2021-0001).

Благодарности: исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки «Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок» ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург). Авторы выражают глубокую признательность Т. В. Лавровой за помощь в оформлении рукописи данной статьи и Р. С. Телятнику за помощь по её редактированию. Особую благодарность авторы выражают редакционной коллегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» за приглашение написать и опубликовать настоящий обзор в этом журнале.

Для цитирования: Кукушкин С. А., Осипов А. В. Термодинамика, кинетика и технология синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и его уникальные свойства. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 407–458. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10549>

For citation: Kukushkin S. A., Osipov A. V. Thermodynamics, kinetics, and technology of synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon by coordinated substitution of atoms, and its unique properties. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 407–458. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10549>

Оглавление

1.	Введение	409
2.	Метод согласованного замещения атомов: процессы, притекающие в твёрдой фазе Si при росте эпитаксиальных пленок SiC на Si. Новый механизм релаксации упругих напряжений при зарождении SiC на Si.....	412
2.1.	Рост эпитаксиального слоя SiC на поверхности Si (111).....	412
2.1.1.	Стадия образования дилатационных диполей — необходимое условие для бездислокационного роста SiC	412
2.1.2.	Стадия превращения дилатационных диполей в эпитаксиальный SiC	414
2.2.	Метод согласованного замещения атомов — фазовый переход первого рода через промежуточное состояние.....	420
2.3.	Рост эпитаксиального слоя SiC на поверхности Si (100).....	421
3.	Квантовомеханическая теория эпитаксиального превращения кремния в карбид кремния	424
3.1.	Энергетический профиль, промежуточные и переходные состояния реакции гетерогенного синтеза SiC.....	425
3.2.	Переход «предкарбидного» кремния в карбид кремния на поверхности (100)	426
4.	Механизм диффузии молекул CO и SiO в Si с одновременным протеканием химической реакции превращения Si в SiC.....	428
5.	Вакансионный рост монокристаллического карбида кремния – новый этап в развитии метода согласованного замещения атомов.....	429
6.	Метод покрытия гладких и профилированных поверхностей Si сплошными сверхтонкими карбид-кремниевыми слоями	433
7.	Формирование эпитаксиальных слоев SiC на поверхности других материалов методом согласованного замещения атомов.....	434
7.1.	Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния на подложках сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).....	434
7.1.1.	Современное состояние и проблемы выращивания эпитаксиальных пленок SiC на сапфире	434
7.1.2.	Рост эпитаксиальных пленок Si на сапфире с ориентацией слоя Si (100) и (111).....	435
7.1.3.	Конверсия эпитаксиальных пленок Si, выращенных на сапфире, в эпитаксиальные пленки SiC при помощи метода согласованного замещения атомов	437
7.1.4.	Структурные и морфологические особенности формирования пленок SiC на сапфире.....	438
7.2.	Новый метод формирования защитных композитных покрытий SiC-C на графите	440
8.	Кристаллическая структура, политипизм, оптические, электрофизические, механические и другие свойства SiC на Si, синтезированного методом согласованного замещения атомов ...	443
9.	Особенности и аномалии оптических, магнитных и иных свойств пленок SiC на Si, выращенных методом согласованного замещения атомов.....	445
9.1.	Физическая природа возникновения особенностей и аномалий свойств пленок SiC на Si, выращенных методом согласованного замещения атомов.....	445
9.2.	Особенности строения поверхности эпитаксиальных пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов, выявленные методом фотоэлектронной спектроскопии.....	447

9.3.	Аномалии магнитных свойств эпитаксиальных пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов.....	451
9.4.	Электронные фазовые переходы в эпитаксиальных слоях SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов.....	451
10.	Заключение	453

1. Введение

Цель настоящего обзора — обобщить последние данные по механизмам роста, свойствам и применению плёнок карбида кремния на кремнии, синтезируемых новым методом топохимического согласованного замещения атомов. Читатель совершенно справедливо может задать следующий вопрос. Зачем нужен еще один обзор, посвященный описанию данного метода? По данной теме авторами настоящей статьи только за последние полтора года было опубликовано два обзора [1, 2] и глава в книге [3], а несколькими годами ранее были опубликованы еще три обзорных статьи [4–6]. Тема эта, однако, оказалась столь глубока и многогранна, а карбид кремния, синтезированный методом согласованного замещения атомов, проявил столь необычные свойства и они буквально ежедневно обновляются, и поэтому мы надеемся, что вопрос читателей о необходимости написания еще одной обзорной статьи по мере её прочтения отпадет сам собой.

Прежде чем приступить к описанию роста карбида кремния на кремнии, попытаемся ответить на следующие вопросы. Зачем вообще нужен карбид кремния, да еще на кремниевой подложке? Чем он превосходит другие материалы? Какими полезными свойствами он обладает? По каким параметрам он превосходит кремний?

Одним из ключевых материалов, на основе которого работает большинство современных электронных приборов, компьютеров, средств связи, датчиков, передающей и воспроизводящей аппаратуры, является кремний. Этот материал обладает как рядом преимуществ, так и некоторыми существенными недостатками. Одним из важных достоинств кремния является его доступность: производство пластин из кремния для чипов и микросхем, их полировка, очистка и резка во всем мире хорошо освоены. Поэтому электронные приборы, изготовленные на основе пластин кремния, относительно дешевы. Несмотря на это, параметры ряда электронных приборов, работающих на основе кремния, обладают рядом ограничений. Так, с повышением окружа-

ющей температуры полупроводниковые свойства кремния сильно ухудшаются, появляется нестабильность в работе приборов, сбои. Кремний не может устойчиво работать в условиях повышенной радиации, например, в космосе и вблизи ядерных реакторов. Есть у него и ряд других неустраняемых недостатков. В связи с этим в настоящее время стало ясно, что для некоторых применений необходимо использовать другие материалы, способные пусть не в полной мере, но хотя бы частично заменить кремний. К таким полупроводниковыми материалами относятся широкозонные полупроводники [7]: карбид кремния (SiC), нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN), оксид галлия (Ga_2O_3), их твердые растворы и ряд других материалов. Эти полупроводники обладают прекрасными электрическими характеристиками и могут обеспечить работу электронных и оптоэлектронных приборов в условиях повышенных температур и в условиях повышенной радиации. Данные полупроводниковые материалы обладают высокой твердостью и высокими значениями модулей упругости. Карбид кремния, например, приближается по твердости к алмазу. Такие полупроводниковые материалы как SiC, AlN, GaN и Ga_2O_3 обладают широкой запрещенной энергетической зоной. Ширина зоны этих материалов изменяется от 2.4 эВ для кубического SiC до 6.1 эВ у AlN. Поэтому эти материалы называются широкозонными полупроводниками. Основным препятствием реализации высоких потенциальных возможностей широкозонных полупроводников является отсутствие технологий, позволяющих производить доступные по цене и качеству эпитаксиальные слои этих полупроводников. Важно обеспечить и возможность интеграции широкозонных полупроводников с традиционной кремниевой электроникой. Это необходимо для того, чтобы приборы с широкозонными структурами было бы возможно изготавливать на кремниевых подложках, технология производства которых и технология обработки в настоящее время доведены до совершенства. В настоящее время решением этой проблемы занимаются все про-

мышленно развитые страны и крупнейшие электронные компании мира.

Карбид кремния (SiC) является единственным бинарным соединением кремния и углерода, существующим в твердой фазе при нормальных условиях. Карбид кремния — широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны, лежащей между 2.32 эВ и 3.24 эВ в зависимости от поли типа карбида кремния. Монокристаллический SiC обладает высокой напряженностью пробивного электрического поля, высокой скоростью дрейфа электронов и высокой теплопроводностью. Благодаря на порядок большему значению поля пробоя SiC по сравнению с кремнием при одном и том же значении напряжения пробоя уровень легирования SiC-диода может быть на два порядка выше, чем у кремниевого. Карбид кремния — радиационно стойкий материал. Высокая теплопроводность SiC (на уровне теплопроводности меди) значительно упрощает проблему теплоотвода от приборов. Это свойство в сочетании с высокими допустимыми рабочими температурами и большими скоростями насыщения носителей заряда (большие токи насыщения полевых транзисторов) делает SiC-приборы весьма перспективными для использования в силовой электронике. Кроме того, высокая температура Дебая, определяющая температуру, при которой возникают фононы, позволяет говорить о высокой термической стабильности SiC. Таким образом, практически по всем важным критериям карбид кремния превосходит классические полупроводниковые материалы Si и GaAs. По иронии судьбы активное использование карбида кремния в микроэлектронике началось лишь в последнее время, несмотря на то, что карбид кремния является одним из первых материалов твердотельной электроники. Еще в 1907 году Х. Раунд наблюдал свечение при прохождении электрического тока через кристалл SiC. Более подробно электролюминесценцию карбида кремния в 1923–1940 годах исследовал Олег Лосев. Лосев также установил существование связи между выпрямлением и электролюминесценцией в SiC. Таким образом, два важнейших для полупроводниковой электроники явления — электролюминесценция и выпрямительные свойства *p-n* структур впервые были обнаружены на кристаллах SiC.

Современный рынок требует создания нового типа светодиодов, полупроводниковых лазеров, транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда (HEMT), сенсоров и датчи-

ков контроля газов, СВЧ приборов, оптических переключателей. В последнее время возникла острая необходимость как в светодиодах, излучающих жесткое ультрафиолетовое излучение, так и в датчиках ультрафиолетового излучения. Создать подобного рода светодиоды и датчики возможно с использованием таких широкозонных полупроводников, как AlN, GaN. В настоящее время, однако, отсутствуют дешевые и высококачественные собственные подложки этих материалов. Как правило, данные материалы выращивают на подложках сапфира и карбида кремния. Таким образом, карбид кремния является незаменимым материалом и как подложка для создания гетероструктур на основе таких широкозонных полупроводников как нитриды галлия и алюминия. Именно на гетероструктурах, созданных на основе соединений нитрида галлия, выращенных на подложках SiC, возможно создание транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда, мощных светодиодов и голубых лазеров.

Многие годы использование монокристаллического SiC в электронике сдерживалось высокой стоимостью SiC и сложностью его получения. В настоящее время эта проблема постепенно решается. Однако исследователи ищут иные пути получения SiC. Одним из таких путей является синтез эпитаксиальных слоев SiC на кремниевой подложке. Есть все основания считать, что в будущем подобные структуры займут свою нишу в микро- и оптоэлектронике, поскольку они сочетают свойства одного из основных материалов электроники кремния, со свойствами такого широкозонного материала как карбид кремния. Эти материалы значительно дешевле монокристаллов SiC. Более того, имеется возможность выращивать слои SiC на подложках Si большого диаметра.

Сложность получения пленок SiC эпитаксиального качества во многом обуславливается тем, что SiC кристаллизуется в более чем 250 различных кристаллических структурах (политипах), причем только один из этих политипов — кубический (3C-SiC). Остальные политипы обладают гексагональной или ромбической симметрией. Кубический политип — самый узкозонный из всех политипов карбида кремния и по максимальной рабочей температуре незначительно превосходит такой полупроводник, как фосфид галлия (GaP). Ширина запрещенной зоны политипа 3C-SiC составляет 2.32 эВ. Несмотря на то, что ширина запрещенной зоны поли-

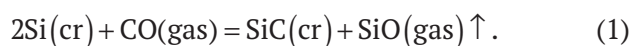
типа 3C-SiC меньше ширины запрещённых зон гексагональных политипов, и пробивное электрическое напряжение у этого политипа меньше, чем у гексагональных полипов SiC, его электрические свойства значительно более изотропны, чем свойства гексагональных и ромбических политипов SiC. Кроме того, подвижность носителей заряда в нем очень высока. И, наконец, самое важное: для роста на кубическом кремнии политип 3C-SiC является самым подходящим политипом, поскольку кристалл кремния, используемый в качестве подложки, обладает кубической симметрией. На сегодняшний день коммерческие монокристаллы политипа 3C-SiC отсутствуют. Поэтому единственная возможность получить кубический политип SiC – выращивать слой 3C-SiC на кремниевой подложке.

Первые попытки получения пленок SiC на кремниевых подложках были выполнены С. Нишино [8]. Он предложил для формирования пленок SiC использовать стандартную методику химического осаждения из газовой фазы (CVD), широко используемую для синтеза полупроводниковых структур. В качестве источника углерода и кремния служили метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 и смеси SiH_4 и C_2H_8 [8]. На основе выращенных пленок были созданы несколько типов полевых транзисторов. Однако параметры этих приборов, как и качество самих пленок, было низким. Связано это с тем, что параметры решеток Si и SiC отличаются примерно на 19 %. Это первая (и основная) проблема, препятствующая получению эпитаксиальных пленок SiC на Si. Вследствие различия параметров решеток Si и SiC на границе между пленкой и подложкой образуется большое количество дислокаций несоответствия и других дефектов роста, толстые пленки SiC на Si, толщиной более 1 мкм, содержат трещины. Вторая, не менее сложная проблема – большое различие в тепловых коэффициентах расширения между Si и 3C-SiC. Согласно данным, приведённым в [9], линейный коэффициент термического расширения 3C-SiC равен $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в то время как линейный коэффициент расширения Si принимает значение равное $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В результате при охлаждении пластины Si со слоем SiC от температуры роста до комнатной температуры возникает сильный изгиб пластины и трещины. В обзоре [10] приведена картинка прогиба пластины Si с эпитаксиальной пленкой SiC. И, наконец, третья проблема связана с низкой температурой плавления Si (Si плавится при температуре 1412 °C). Невозможно

выращивать пленки SiC, синтезированные на Si, при температурах равных и выше 1500 °C. При температурах выше 1500 °C диффузионная подвижность компонентов и скорость химической реакции между компонентами, из которых выращивают SiC, достаточно высокие. Это позволяет реализовать ориентированное зарождение двумерных зародышей SiC. Потому для того, чтобы росли пленки SiC при температурах ниже 1412 °C, исследователям приходится применять различные методы предварительной модификации поверхности Si. В обзоре [11] был проведен анализ большого массива экспериментальных данных по росту пленок SiC на Si, посвященных этому вопросу. Оказалось [10,11], что для получения пленок приемлемого качества, подложка Si перед ростом должна быть карбонизирована. Буферный слой SiC, выращенный в результате карбонизации, служит затравкой для дальнейшей эпитаксии слоев 3C-SiC и оказывает значительное влияние на их деформацию. Однако карбонизация не смогла решить кардинально проблему получения слоев 3C-SiC с низким, пригодным для создания коммерческих полупроводниковых приборов, содержанием дефектов.

Ниже будет описана основная причина, не позволившая исследователям, используя метод карбонизации, получать низкодефектные слои 3C-SiC и, тем самым, формировать высоко ориентированный затравочный слой для дальнейшего роста SiC.

В 2008 году в работе [12] был теоретически предсказан, экспериментально подтвержден и запатентован [13] новый метод синтеза эпитаксиальных пленок карбида кремния (SiC) на кремнии (Si). Метод [12] основан на химическом превращении (конверсии) поверхностных слоёв кремния (Si) в эпитаксиальные слои карбида кремния за счет химического взаимодействия газообразного монооксида углерода (CO) с поверхностью кремниевой подложки по реакции (1).



Этот метод в более поздних работах был назван методом согласованного замещения атомов (Method of Coordinated Substitution of Atoms (MCSA)), который ниже мы будем называть методом MCSA [14]. Термин «согласованный» означает, что новые химические связи образуются одновременно и согласованно с уничтожением старых связей, что приводит к сохранению структуры химических связей. В дальнейшем в

[4–12] была развита последовательная теория, описывающая весь спектр связанных между собой физико-химических процессов, протекающих при топохимическом превращении Si в SiC.

Подробное описание процессов роста SiC методом MCSA, проведенных за период с момента начала работ в 2004 году и по 2014 г., можно найти в обзорах [10–12]. В этих публикациях приведено описание как теоретических, так и экспериментальных исследований; там же можно найти и подробное описание установки, на которой осуществляется рост SiC. В этих работах описан и ряд чисто технологических приемов, необходимых для получения слоев SiC высокой степени кристаллического совершенства.

В данном обзоре мы не будем на этом останавливаться. Здесь лишь кратко опишем основную технологическую канву процесса превращения SiC на Si, а затем перейдем к описанию новых, полученных начиная с 2014 года, теоретических и экспериментальных данных по росту и структуре плёнок SiC.

2. Метод согласованного замещения атомов: процессы, притекающие в твёрдой фазе Si при росте эпитаксиальных пленок SiC на Si. Новый механизм релаксации упругих напряжений при зарождении SiC на Si

2.1. Рост эпитаксиального слоя SiC на поверхности Si (111)

2.1.1. Стадия образование дилатационных диполей — необходимое условие для бездислокационного роста SiC

В этом параграфе мы кратко изложим основные теоретические положения метода MCSA. Ранее они уже неоднократно излагались в ряде наших обзорных статей [1–6] в том или ином виде. Для удобства читателя мы кратко повторим эти результаты, а затем перейдём к описанию новых данных.

В основе метода MCSA лежит «сборка» новой матрицы карбида кремния на основе старой матрицы кремния путем частичной замены кремниевых атомов, находящихся в кристаллической матрице подложки, на атомы углерода. «Сборка» матрицы SiC осуществляется за счет химической реакции (1). Реакция (1) протекает в две стадии [4–6, 15–20]. На первой стадии образуется промежуточное состояние в кремнии (аналог активированного комплекса): «кремниевая вакансия – атом углерода – матрица кремния» ($C-V_{Si}$). Атомы углерода на этой стадии располагаются

в межузельных позициях кремниевой матрицы. Можно сказать, что образуется метастабильная сверхрешетка вблизи кремниевой поверхности. На втором этапе реакции она переходит в карбид кремния, а освободившиеся вакансии сливаются в поры, образующиеся под слоем карбида кремния. В кристалле кубической симметрии эти два центра дилатации (атом углерода и кремниевая вакансия) упруго взаимодействуют друг с другом. Если дилатационные диполи расположены перпендикулярно плоскости (111) кремния, то они притягиваются друг к другу [15–20]. При этом практически вся дилатационная упругая энергия, возникшая из-за внедрения атома углерода и образования вакансии, релаксирует [15–20]. Поскольку на одной из стадий превращения Si в SiC происходит образование дефектов ($C-V_{Si}$), и между ними возникает механическое упругое взаимодействие, то нам пришлось столкнуться с необходимостью вывода формулы энергии их взаимодействия. В результате была развита теория упругого взаимодействия двух точечных дефектов в кристаллах кубической и гексагональной симметрий [15, 16, 21], и была выведена формула энергии взаимодействия двух точечных дефектов в этих кристаллах. Для кристаллов кубической симметрии энергия взаимодействия $E_{int}(\cos \varphi(x, y, z))$ двух точечных дефектов имеет вид [15, 16, 21]:

$$E_{int}(\cos \varphi(x, y, z)) = \frac{E_0 \left(\cos^4 \varphi_x + \cos^4 \varphi_y + \cos^4 \varphi_z - \frac{3}{5} \right)}{r^3}, \tag{2}$$

где $E_0 = 15K(3c_{11} - 4c_{44})\Omega^I\Omega^{II}\eta / 8\pi(c_{12} + 2c_{44})$; $K = (c_{11} + 2c_{12}) / 3$ – модуль всестороннего сжатия (γ Si $K^{Si} = 0.98 \cdot 10^{11}$) Н·м⁻²; c_{11} , c_{12} , и c_{44} модули упругости кубического кристалла; γ Si $c_{11} = 1.66 \cdot 10^{11}$ Н·м⁻², $c_{12} = 0.633 \cdot 10^{11}$ Н·м⁻², $c_{44} = 0.796 \cdot 10^{11}$ Н·м⁻²; $\eta = (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) / c_{44}$ – параметр анизотропии кристалла, равный для Si $\eta = -0.689$; Ω^I и Ω^{II} связаны с разностью объемов включения и вакансионной полости; r – расстояние между дефектами; $\cos \varphi_i = x_i / r$ – направляющие косинусы между осями x, y, z и направлением прямой, соединяющей центры взаимодействующих дефектов. Величина $\cos^4 \varphi_x + \cos^4 \varphi_y + \cos^4 \varphi_z - 3/5$ имеет максимум в направлении (100), равный 0.4, минимум в направлении <111>, равный -0.27 и седловую точку -0.1 в направлении <110>. Поэтому наибольшее притяжение между точечными дефектами происходит в случае, если эти дефекты

лежат в междоузлиях, расположенных вдоль направлений <110> кремния, т. е. если атом углерода располагается в междузельной позиции под плоскостями (111) вдоль плоскости ($\bar{1}10$), а вакансия по отношению к этому атому должна быть расположена вдоль направления <111>. В этом случае притяжение между кремниевой вакансией и атомом углерода будет максимальным. Энергия взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между дефектами. Такая система представляет собой устойчивый комплекс, который по аналогии с электрическим диполем был назван дилатационным диполем [15,16]. Формула (2) в данном виде впервые была получена в работе [21]. Отметим, что взаимодействие двух точечных диполей в кристаллах кубической симметрии впервые исследовал Эшелби [22]. В последствии выяснилось, что знак энергии взаимодействия, полученный им, должен быть заменен на противоположный. Неверным оказался и знак взаимодействия точечных дефектов при выводе формулы энергии взаимодействия из анизотропной тензорной функции Грина, полученной Лифшицем и Розенцвельгом [23]. Подробное изложение вопроса о взаимодействии точечных дефектов в анизотропных средах можно найти в [15, 16, 21–24].

Полная упругая энергия кристалла при образовании в его объеме взаимодействующих дефектов имеет вид [16]:

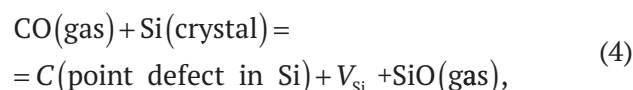
$$W(\cos \varphi(x, y, z)) = E_C + E_v + E_{int}(\cos \varphi(x, y, z)). \quad (3)$$

В уравнении (3) E_v – упругая механическая энергия, возникающая в кристалле Si из-за деформации, вызванной удалением атома Si и образованием вакансии кремния; E_C – упругая механическая энергия, возникающая в кристалле Si из-за деформации, вызванной внедрением углерода в междоузельное пространство решетки Si; величины этих энергий E_v и E_C определяются из выражения $E_{C,v} = \frac{2\mu^{Si} K^d}{3K^d + 4\mu^{Si}} \frac{(V^d - V^{Si,m})^2}{3V^{Si}}$;

V^d – объем, занимаемый дефектом (вакансией Si или C в междоузелье) в кремнии; $V^{Si,m}$ – объем междузельной позиции в кремнии; μ^{Si} – модуль сдвига Si, $\mu^{Si} = 5.2 \cdot 10^{10}$ Нм⁻²; K^d – модуль всестороннего сжатия точечного дефекта (вакансии Si или C в междоузелье). Поскольку атом углерода и вакансия моделируются точечными несжимаемыми центрами дилатации, то модули их объемного сжатия можно положить равным $K^d = \infty$; V^{Si} объем, приходящийся на один атом

в кремнии, $V^{Si} \approx 2.0 \cdot 10^{-29}$ м³. Расчёты величин упругой энергии по формулам (2) и (3) можно найти в работах [15, 16]. Расчеты показали, что дилатационная упругая энергия может релаксировать полностью за счет одних только диполей. Время жизни дилатационных диполей при температурах 1100–1250 °С составляет примерно $\sim 10^{-1} \div 1$ с, поэтому упругие диполи играют еще и роль упорядочивающих центров эпитаксии. Если точечные дефекты будут расположены вдоль направления <100>, то, напротив, они будут отталкиваться, диполи не будут образовываться, а возникшая при этом большая упругая энергия, делает невыгодным расположение дефектов вдоль направления <100>, что ведет к разориентации слоев.

Таким образом, на первой стадии реакции молекула СО взаимодействует с поверхностью кремниевой подложки и распадается на атом углерода и атом кислорода. Атом кислорода вступает в химическую реакцию с атомом Si, в результате которой образуется газ SiO. Газ SiO удаляется из системы, а на месте атома кремния подложки, превратившегося в газ SiO, образуется вакансия. Освободившийся в результате химической реакции из молекулы СО активный (энергетически возбужденный) углерод смещается в междоузельную позицию в решетке кремния [5, 14, 20]. Эту стадии можно записать следующим образом:



где V_{Si} – кремниевая вакансия. Именно на этой стадии образуется промежуточная фаза так называемого «предкарбидного» кремния. Эта фаза представляет собой кремний, насыщенный парами дефектов $C + V_{\text{Si}}$. Как следует из (4), пары точечных дилатационных дефектов C и V_{Si} образуются и исчезают всегда парами. «Предкарбидный» кремний фактически представляет собой кремний, где каждый второй атом Si замещен реакцией (4) на атом C. Одна ячейка Si содержит, таким образом, 4 пары дилатационных дефектов $C + V_{\text{Si}}$, т. е. в «предкарбидном» кремнии уже все готово для превращения кремния в карбид кремния. Этот процесс происходит на следующей стадии реакции, которая описывается уравнением (5):



На этой стадии атомы углерода согласованным образом смещаются по направлению к кремниевым вакансиям, образуя карбид кремния. Итоговая топохимическая реакция (1) получается суммированием стадий (4) и (5). Именно упругое взаимодействие между парами точечных дилатационных дефектов C и V_{Si} и определяет кинетику реакции (1). Важно подчеркнуть, что фазовый переход первого рода (5) протекает согласованным образом, т. е. разрыв старых связей между атомами и образование новых связей протекают одновременно и согласованно, что фактически и обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленки карбида кремния. Такое превращение всегда сопровождается образованием пустот, так как объем ячейки Si в два раза больше объема ячейки SiC. Длина всех связей уменьшается на 20 %, а именно с 2.35 до 1.88 нм. Фазовый переход первого рода (5) протекает послойно, т. е. одновременно превращаются в SiC несколько слоев предкарбидного кремния со сдвигом пленки перпендикулярно поверхности подложки. Константа химической реакции (5) примерно на два порядка выше константы химической реакции (4), поэтому стадия (5) протекает заметно позже стадии (4) и намного быстрее ее. Этим можно объяснить тот факт, что пленка SiC образуется достаточно однородной по толщине и без заметных пустот. Все пустоты оказываются в кремнии под пленкой SiC [1–6, 18–20].

Удивительной особенностью реакции (1) является то, что эта реакция завершается образованием карбида кремния, а не идет далее до образования углерода или даже алмаза. Связано это как со стадией (4), так и со стадией (5). Для протекания реакции (4) необходимо наличие «свободного пространства» в ячейке кремния для размещения в нем атома углерода. Только один атом углерода может разместиться внутри этой ячейки. Именно поэтому могут быть замещены только четыре атома в решетке кремния, а не все его восемь атомов. В противном случае мы получили бы очень сильно упруго растянутую решетку алмаза. Для этого потребовалась бы преодолеть очень большую энергию активации. Такая реакция при данных условиях протекать не может. Не может протекать даже более простая реакция размещения углеродного атома в каждой кристаллической ячейке кремния. Атомы углерода могут находиться внутри ячейки только в том, и том случае, если из ячейки кремния удален один атом кремния, т. е. ячей-

ка содержит кремниевую вакансию. Причем точечные дефекты (углерод и вакансия) должны быть строго расположены вдоль определенного кристаллографического направления в Si [111]. Только в этом случае из-за упругого механического притяжения дилатационных дефектов их общая упругая энергия равна нулю. В противном случае и вдоль других кристаллографических направлений в Si реакция (4) не происходит. Таким образом, реакция (4) не только «отбирает» нужные ей четыре атома Si, но и «выделяет» в пространстве кристалла одно единственное направление, вдоль которого формируется будущая кристаллическая решетка SiC. Но реакция (4) недостаточно для перехода Si в SiC. Завершает процесс синтеза SiC реакция (5). При протекании реакции (5) важно то, что пять образующихся в результате этой реакции кристаллических ячеек SiC, практически точно совпадают с четырьмя ячейками Si [4, 10]. В результате реакция смещения атомов (5) происходит с минимальными затратами энергии. Именно реакция (5) завершает процесс «окончательной стыковки» кристаллических решеток.

2.1.2. Стадия превращения дилатационных диполей в эпитаксиальный SiC

Разрушение диполя ведет к росту упругой энергии кристалла кремния и, соответственно, к росту его общей свободной энергии. При разрушении диполя атом углерода должен встать на место вакансии. Это ведет с одной стороны к росту упругой энергии, а с другой стороны к снижению общей внутренней энергии системы, поскольку при этом химические связи становятся насыщенными. Если происходит только разрыв механического притяжения между дефектами, то оценка времени существования активационного комплекса при температуре 1250 °C дает примерно следующее значение $\tau_{iif} \sim 1$ с. Однако переход промежуточного вещества в карбид кремния через разрыв связи в диполе и рост упругой энергии системы не приемлемы для выращивания монокристаллического слоя карбида кремния. При таком переходе будет возможен рост только неупорядоченного дефектного слоя карбида, содержащего дислокации, трещины и т. п., поскольку упругая энергия в начале такого перехода будет высокой. Возможен иной и единственно возможный путь перехода промежуточного вещества в карбид кремния без увеличения упругой энергии в системе [5]. Обратимся к рис. 1. Если атомы углерода из межзельных

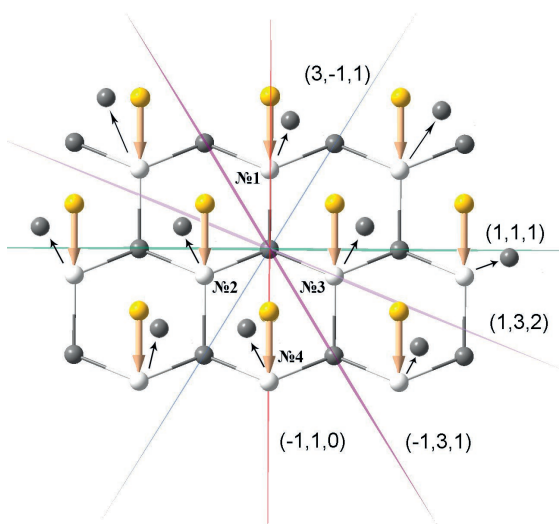


Рис. 1. Последовательность укладки плоскостей (111) решетки кремния в проекции на плоскость $(11\bar{2})$. ● – атомы кремния; ● – атомы углерода в межузельных позициях; ○ – вакансии кремния; (111) – плоскость (111); $(01\bar{1})$ – плоскость $(\bar{1}10)$; ↓ – стрелки указывают взаимодействие между дефектами с образованием дилатационного диполя; № 1–4 – номера атомов, которые необходимо удалить для образования упругих диполей

позиций сместятся в положения, занимаемые вакансиями (номера № 1–4), то в верхней части кремния образуется слой карбида кремния. В карбиде кремния параметры решетки значительно меньше, чем в кремнии. Это означает, что часть первоначального объема, занятого решеткой кремния, должна освободиться. При этом и произойдет релаксация упругой энергии. На рис. 2, как и на рис. 1, изображена последовательность укладки плоскостей (111) решетки кремния в проекции на плоскость $(11\bar{2})$. Пусть верхний слой кремния, который уже перешел в промежуточное состояние (рис. 2а), превращается в слой карбида кремния рис. 2б. Межатомное расстояние между атомами Si вдоль плоскости (111) в проекции на плоскость $(11\bar{2})$ равно 3.84 Å. Будем считать, что в промежуточном веществе межатомное расстояние не изменилось и соответствует расстоянию между атомами кремния. Расстояние между атомами С, лежащими вдоль плоскости (111) в проекции на плоскость $(11\bar{2})$ в SiC, равно 3.08 Å. Расстояние между плоскостями пяти ячеек в SiC ≈ 15.4 Å, что, с точностью до первого знака после запятой, совпадает с расстоянием между плоскостями четырех ячеек Si

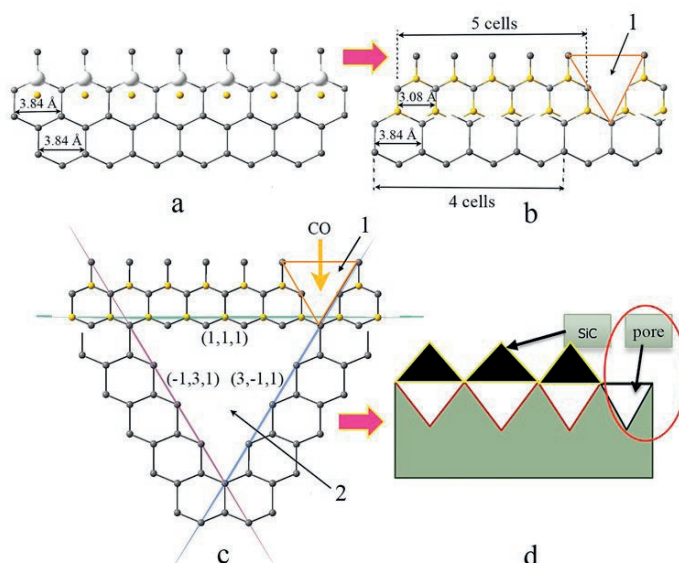


Рис. 2. Последовательные стадии превращения промежуточного комплекса (вещества) «углеродный атом – кремниевая вакансия» в карбид кремния. (а) – стадия промежуточного комплекса; (б) – стадия фазового перехода типа «смещение» с образованием карбида кремния и усадочной поры; (с) – карбид кремния, ямка травления и усадочная пора сквозь которую проникает газ CO вглубь кремния; (d) слой SiC на Si. 1 – усадочная пора; 2 – ямка травления. В проекции на плоскость $(11\bar{2})$ [5, 6]

≈ 15.4 Å. Это означает, что при превращении промежуточного вещества в карбид кремния разрываются не все связи, а только связи, несовпадающие со связями в Si (рис. 2б). При этом под тем местом, где произошел разрыв связей, а именно под слоем Si, образуется пустое пространство. Если мы рассмотрим не два слоя ячеек как на рис. 2а, а большее их число, то из чисто геометрических соображений следует, что ямки травления будут иметь пирамидальную форму. В разрезе на плоскость $(11\bar{2})$ они будут выглядеть как треугольник, ограниченный плоскостями (111), $(\bar{1}31)$ и $(3\bar{1}1)$ (рис. 2с). Форма этой фигуры будет подобна форме ямки травления, образующейся при травлении кремния [25]. Поэтому пустоты под слоем карбида кремния мы будем называть ямками травления. Одновременно с ямками травления, как видно из рис. 2б, из-за уменьшения объема материала образуются напряжения, приводящие к зарождению усадочных пор, расположенных вдоль поверхности подложки. Усадочные поры образуются в местах, кратных пяти размерам ячеек карбида кремния. Минимальная усадочная пора имеет размер, сопоставимый с размером кремниевой ячейки (рис. 2б).

Итак, слой SiC, образующийся по данному механизму, состоит из слоя пленки SiC, покрывающей треугольные поры, находящиеся под ее поверхностью, и усадочных пор, расположенных вдоль поверхности подложки (рис. 2d). Для того чтобы вырос эпитаксиальный слой карбида кремния, необходимо, чтобы часть объема, занимаемого промежуточным веществом, которая высвобождается при превращении его в пленку SiC, перераспределилась бы только между пленкой и ямками травления. Образование усадочных пор является нежелательным процессом, поскольку при этом часть пленки разрывается. Переход промежуточного комплекса в карбид кремния происходит при смещении атомов углерода из межузельных позиций в кремнии в положения, занимаемые вакансиями (номера № 1–4 (рис. 1)). При таком переходе атом С соединяется с атомом Si и, поскольку атом С меньше, чем вакансия Si, то одновременно с этим образуется и вакансия в Si. Из формулы (2) следует, что при этом притяжение дефектов сменится на отталкивание, так как при этом меняется знак дефектов. В результате данного процесса общая упругая энергия системы возрастает. Чтобы этого не произошло, в системе происходит фазовый переход с образованием зародыша SiC и поры [5]. Этот процесс минимизирует общую свободную энергию данной системы. При фазовом превращении первоначальный объем промежуточного комплекса резко изменяется. Из первоначально занимаемого им объема образуется слой карбида кремния и поры. Объем образовавшегося карбида кремния значительно меньше объема, занимаемого кремнием. Это означает, что переход промежуточного вещества в карбид кремния с образованием ямок травления является типичным фазовым переходом первого рода. В работе [5] была вычислена минимальная работа образования (свободная энергия) зародыша SiC и ямки травления. Переход промежуточного вещества в карбид кремния является структурным фазовым переходом первого рода типа смещения (атомы углерода смещаются из первоначальных позиций в область кремниевых вакансий). Поскольку атом углерода смещается в положение № 1, и если верхний атом кремния не испарился, зародыш карбида кремния будет иметь форму пирамиды, а ямки травления принимают форму треугольного углубления. Для упрощения расчетов в [5] мы считали, что зародыши карбида кремния и ямки травле-

ния имеют форму плоского диска, а их радиусы и высоты одинаковы и равны соответственно r и $H/2$, что в общем случае не справедливо. На рис. 3 изображена схема превращения промежуточного комплекса в зародыш SiC и ямку травления. Как можно видеть, слой карбида кремния образуется вблизи поверхности кремниевой подложки, выходя на ее поверхность. Этот слой лишь частично когерентно, без механических деформаций, связан с нижележащими атомами кремния. Под остальной поверхностью зародыша находится пора. Если бы зародыш SiC полностью по всему периметру кон-

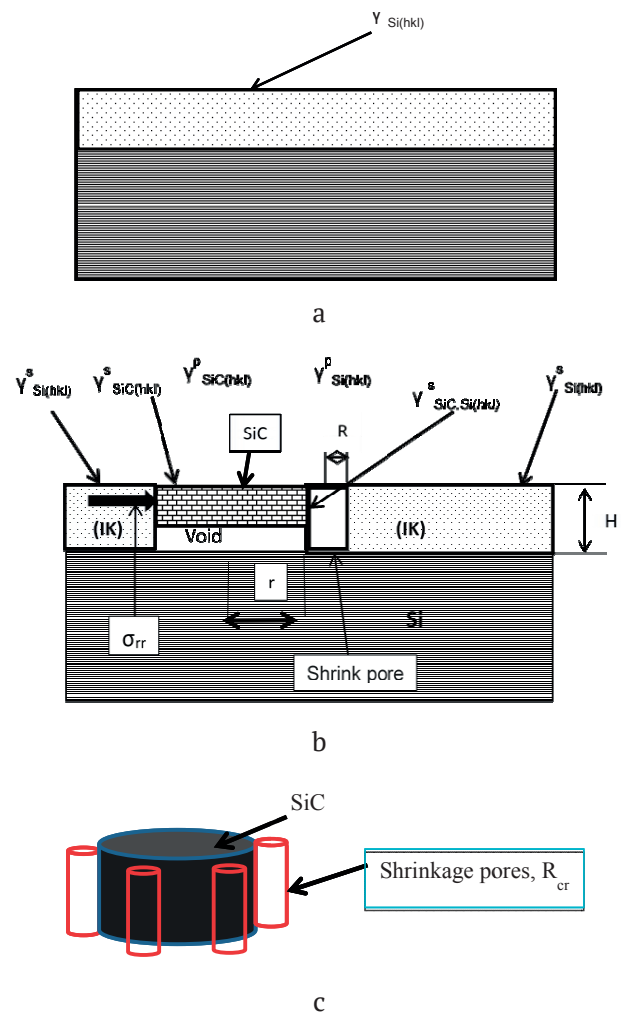


Рис. 3. Последовательные стадии превращение промежуточного комплекса (вещества) «углеродный атом – кремниевая вакансия» в карбид кремния. (а) – стадия промежуточного вещества; (б) – стадия фазового перехода типа «смещение» с образованием карбида кремния и усадочной поры; (с) – карбид кремния, ямка травления и усадочная пора, сквозь которую проникает газ CO вглубь кремния. В проекции на плоскость $(11\bar{2})$ [5]

такта был бы когерентно связан с подложкой, то выражение для минимальной работы его образования должно было бы содержать член, описывающий упругую энергию взаимодействия зародыша с подложкой. В данном случае, однако, это не так, поскольку одновременно с зародышем под его поверхностью зарождается и ямка травления (рис. 3с). Это означает, что часть материала подложки «превращается в пустоту», обращая в ноль и энергию упругого взаимодействия пленки с подложкой. И при этом, в отличие от обычного роста пленок, зародыш SiC, родившийся подобным образом, уже эпитаксиально ориентирован. Его ориентация определяется не поверхностью подложки, а внутренней ее структурой, в которой существовало промежуточное вещество — кремний с упругими диполями. Такой процесс может иметь место только при одновременном зарождении зародыша и ямки травления, что обеспечивается сдвигом атомов углерода, приводящим к одновременному рождению вакансий и молекул SiC. Если бы зародыш родился раньше ямки травления, то свободная энергия системы увеличилась бы на величину, равную упругой энергии когерентного взаимодействия зародыша и подложки. Таким образом, образуется единый зародыш ямка травления – зародыш карбида кремния.

Формула термодинамической работы образования единого зародыша ямка травления – зародыш SiC была выведена в работе [5]. Отметим, что понятие термодинамической работы шире понятия свободной энергии или изобарно–изотермического потенциала Гиббса образования зародыша новой фазы. Если объем системы в процессе фазового превращения сохраняется, то работа образования новой фазы равна изменению свободной энергии, а, как известно, при фазовом превращении первого рода объем новой фазы отличен от объема старой фазы. Поэтому использовать свободную энергию при термодинамических расчетах фазовых превращений нужно с некоторой долей осторожности. Если в процессе фазового превращения постоянным поддерживается давление в системе, то работа образования зародыша совпадает с изобарно–изотермическим потенциалом Гиббса. Поэтому в [5] было получено общее выражение именно для работы образования новой фазы, а не для конкретных случаев. Это выражение имеет вид:

$$R_{\min}^{\text{cr}}(\cos \varphi(x, y, z)) = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2 (4\pi \Gamma_2 - \Gamma_3 \varepsilon)}{[\zeta - \Lambda(\cos \varphi_{x,y,z})]^2} + \frac{\pi \Gamma_2 \Gamma_3^2}{\mu^{\text{Si}} \varepsilon [\zeta - \Lambda(\cos \varphi_{x,y,z})]} \quad (6)$$

В этой формуле: $\Gamma_1 = (\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^{\text{s}} + \gamma_{\text{SiC}(hkl)}^{\text{p}} - \gamma_{\text{Si}(hkl)}^{\text{s}} + \gamma_{\text{Si}(hkl)}^{\text{p}})$ – суммарная поверхностная энергия образования зародыша SiC и ямки травления; $\Gamma_2 \equiv (\gamma_{\text{SiC,Si}} + \gamma_{\text{Si}(hkl)}^{\text{p}})$ – суммарная поверхностная энергия зародыша и ямки травления, граничащих с усадочной порой; $\Gamma_3 = (1/2)(\gamma_{\text{SiC}(hkl)p}^{\text{p}} + \gamma_{\text{Si}(hkl)}^{\text{p}} - 2\gamma_{\text{SiC,Si}} / \pi)$ – величина, описывающая прирост поверхностной энергии в системе при образовании усадочной поры; $\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^{\text{s}}$ – поверхностная энергия зародыша SiC, с гранью зародыша с индексами (hkl), выходящей на поверхность; $\gamma_{\text{Si}(hkl)}^{\text{s}}$ – поверхностная энергия подложки кремния до ее замещения слоем карбида кремния с ориентацией грани (hkl); $\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^{\text{p}}$ – поверхностная энергия зародыша карбида кремния для грани, обращенной к ямке травления; $\gamma_{\text{Si}(hkl)}^{\text{p}}$ – поверхностная энергия грани с индексами (hkl) кремния – газовая среда (вакуум) со стороны поры; в общем случае $\gamma_{\text{Si}(hkl)}^{\text{p}}$ может быть заменена на $\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^{\text{p}}$ если внутренняя поверхность поры покрыта слоем карбида кремния; $\gamma_{\text{SiC,Si}}$ – поверхностная энергия межфазной границы раздела между новой фазой SiC и старой фазой – кремнием (SiC–Si); $\cos \varphi(x, y, z)$ – направляющие косинусы между кристаллографической системой координат (осями x, y, z в кристалле) и направлением прямой, соединяющей центры взаимодействующих дефектов; $\Lambda(\cos \varphi_{x,y,z}) = W(\cos \varphi_{x,y,z}) N_d + Y_{\text{SiC}}$; $Y_{\text{SiC}} \approx \mu^{\text{Si}} \varepsilon^2 / 2$; N_d – плотность дилатационных диполей в поверхностном слое подложки; μ^{Si} – модуль сдвига Si; ε – деформация в слое поверхности подложки, возникающая из-за различия в расстоянии между атомами в Si и в SiC вдоль плоскостей (111), равна $\varepsilon \approx 0.2$; $\zeta = \chi(1/V^{\text{Si}} + 1/V^{\text{SiC}})$; $\chi = k_B T \cdot \ln(P_{\text{CO}} K^{\text{eq}} / P_{\text{SiO}})$ – химическое сродство; P_{CO} – давление паров газа CO; P_{SiO} – давление паров газа SiO; $K^{\text{eq}} = P_{\text{SiO}}^e / P_{\text{CO}}^e$ – равновесная константа реакции (1), P_{CO}^e и P_{SiO}^e равновесные давления газов CO и SiO. Зависимость константы K^{eq} от температуры приведена в работе [12]

Отличительной особенностью формулы (6) является следующее. В отличие от стандартных выражений для работы образования новой фазы [26], формула (6) состоит из двух членов. Первый из которых, при $\varepsilon = 0$ полностью совпадает со стандартным выражением образования ци-

линдрического зародыша новой фазы [26], а второй – описывает воздействие усадочной поры на образование зародыша при $\epsilon \neq 0$. Таким образом, зарождение карбида кремния стимулирует рождение усадочной поры, которое, в свою очередь стимулирует рождение зародыша SiC. Первый или основной фазовый переход мы назвали в [5] ведущим, а переход, при котором зарождаются усадочные поры, вызванные образованием первой фазы – ведомым, поскольку он стимулируется только образованием новой фазы. В процессе зарождения новой фазы, несмотря на имеющуюся связь, каждый из ее компонентов «флуктуирует» независимо. Хорошо известно, что при повышенной концентрации одного из компонентов химической реакции возможно выпадение чистой фазы данного компонента [26, 27]. В нашем случае ситуация принципиально иная. Зарождаться может лишь одна фаза SiC, поры усадки зарождаются только как следствие зарождения зародышей SiC. Фаза SiC является «ведущей» фазой, а фаза усадочных пор «ведомой». Образование фазы SiC напоминает локомотив, который тянет в гору состав. Сам состав может только уменьшить скорость перехода возвышенности, но ускорить этот процесс он не может. Ускорить процесс зарождения фазы может только химическое средство, которое и определяет скорость зарождения SiC, тянущего за собой зарождение пор усадки. В данном случае упругое поле создаваемое зародышами SiC в кремневой подложке приводит к новому фазовому переходу – зарождению пор усадки. Этот процесс напоминает процесс сокристаллизации, имеющий место в некоторых растворах и расплавах. Таким образом, в некоторых системах одно фазовое превращение может вызвать другое превращение, стимулированное посредством возбуждения некоторого поля. В нашем случае этим полем является упругое поле.

Скорость зарождения SiC с ямками травления и усадочными порами $I(n_{cr}, \beta_{cr})$, согласно [5] имеет вид:

$$I(n_{cr}, \beta_{cr}) = \frac{2D_{cr}}{\sqrt{\pi}} (N_d + N^{Si}) \exp\left(-\frac{R_{min}^{cr}}{k_B T}\right), \quad (7)$$

где плотность диполей $N_d \approx 1.2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, а N^{Si} – плотность атомов кремния $N^{Si} \approx 5 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$, D_{cr} – коэффициент диффузии в «пространстве размеров» – кинетический коэффициент, определяющий скорость присоединения атомов и вакансий к зародышу SiC и порам. При температуре $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Gamma_{(111)} = 0.86 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ и

$\ln K / K^{eq} \sim 0.2$ коэффициент диффузии в пространстве размеров приблизительно равен $D_{cr} \approx 10^7 \text{ с}^{-1}$ [5]. Плотность диполей и плотность атомов в кремнии приблизительно равны следующим значениям: $N_d \approx 1.2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и $N^{Si} \approx 5 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$. Отсюда следует, что их отношение принимает следующее значение $N^{Si} / N_d \approx 40$. В этом случае из формулы (7) следует, что их скорости зарождения будут отличаться друг от друга примерно в это же число раз, т. е. $I(\beta_{cr}) / I(n_{cr}) \sim 40$. При большем значении пересыщения, при котором критический радиус зародыша SiC имеет размер порядка нескольких нанометров, критический радиус поры усадки будет порядка атомных размеров. Это означает, что зародыш SiC будет окружен вакансионными кластерами, которые могут сливаться в тонкие трещинки, окружающие зерно зародыша (рис. 3с). Они будут расположены вдоль кристаллографических направлений. Для «залечивания» пор усадки и трещин мы предложили добавлять силан (SiH_4) в зону реакции [1, 2, 5, 6, 28]. Поступая на поверхность подложки, SiH_4 увеличивает общий объем кремния и, тем самым, уменьшает в ней механические напряжения. Это ведет к снижению скорости нуклеации усадочных пор. Дополнительное введение SiH_4 в систему уменьшает вероятность образования кремниевых вакансий в приповерхностных слоях кремния, тем самым уменьшает движущую силу образования усадочных пор. Силан выполняет еще одну важную роль, а именно он понижает поверхностное натяжение образующегося карбида кремния и позволяет получать не только поверхности с выходом углеродных атомов, но и поверхности карбида кремния, снаружи которых лежат атомы кремния. Связано это с тем, что поверхность карбида кремния, в данном случае, будет находиться во взаимодействии не с вакуумом (или газом CO), а с карбидом кремния и адсорбированными атомами кремния и водорода. Характерное время инкубации совместного образования SiC и усадочных пор порядка $\tau_{inc} \sim 10^{-4} \text{ с}$ [5]. Критическая толщина промежуточного вещества и, соответственно, толщина слоя пленки $H_{film} = H_{cr} / 2$ зависит от величины Γ_1 . Меняя Γ_1 , можно изменить толщину слоя пленки SiC. Величина Γ_1 зависит от значений поверхностных энергий карбида кремния и кремния. В [5] приведены оценки величин поверхностных энергий и критических толщин пленок, образующихся при различных температурах синтеза и давлениях смеси газов CO и SH_4 .

Таким образом, на первом этапе протекания химической реакции образуется метастабильное соединение, отличающееся по составу и структуре и от Si, и от SiC (рис. 4а). Оно состоит из слоев кремния и углерода, который в данном соедине-

нии двухвалентен, разделенных слоем вакансий. Диполи стабилизируют данную структуру, заменяя оборванные химические связи упругим взаимодействием (рис. 4а). Происходит частичная подмена химической связи механическим вза-

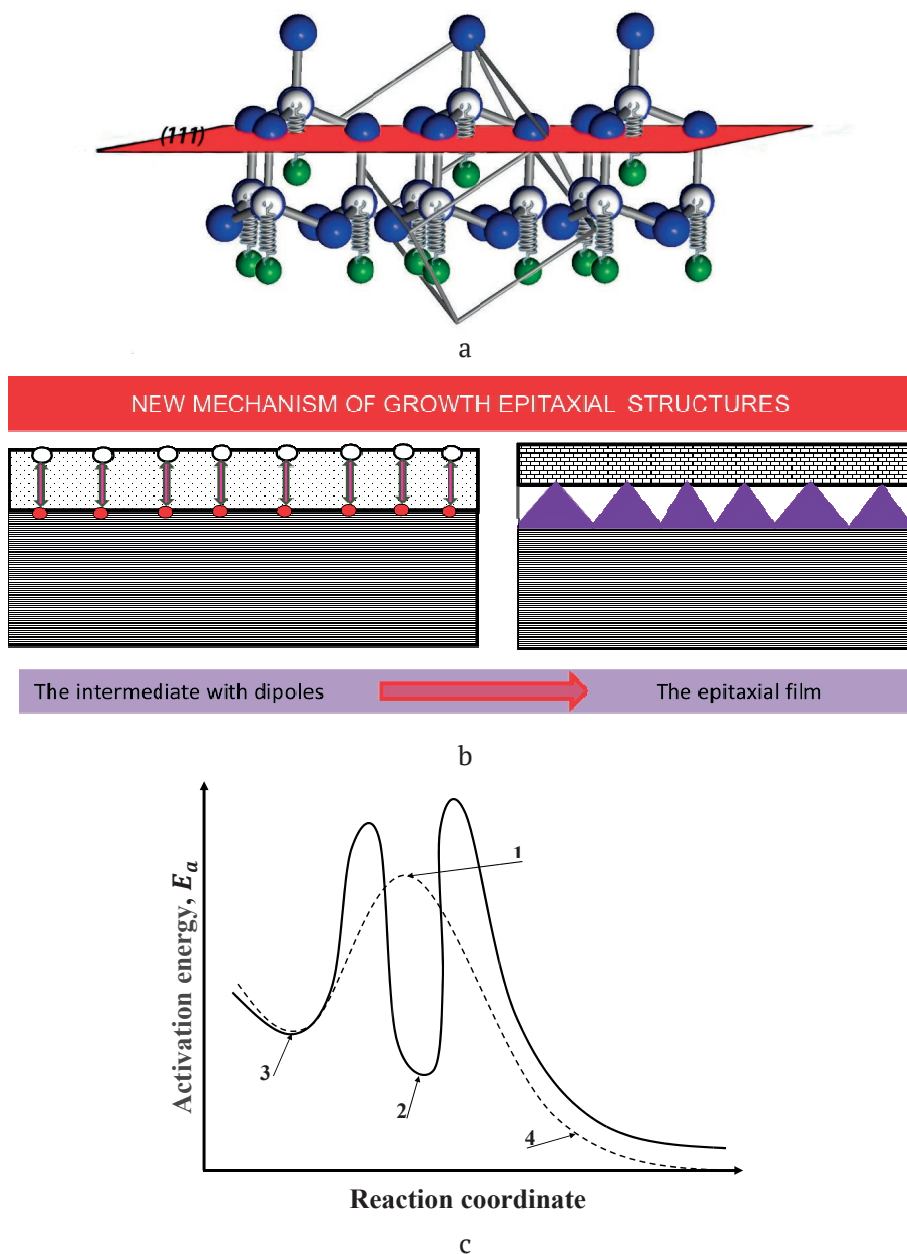


Рис. 4. Схематическое изображение последовательных стадий образования SiC на Si по реакции (1); (а) - схематическое изображение активированного комплекса, состоящего из ансамбля упругих диполей в решетке кремния. Плоскость (111) перпендикулярна направлению диполей. Пружины указывают на упругое взаимодействие между одноименными дилатационными центрами; (б) – схематическое изображение нового метода роста тонких эпитаксиальных пленок за счет создания ансамбля дилатационных диполей; (с) – схематическое изображение пути химического превращения Si при обработке CO в SiC, пунктирной кривой изображен обычный путь реакции без образования дилатационных диполей, сплошная кривая – путь реакции при образовании упругих диполей; 1 – активированный комплекс стандартной химической реакции; 2 – промежуточное вещество «Si с дилатационными диполями»; 3 – исходные реагенты ($\text{CO}_{\text{gas}} + \text{Si}_{\text{solid}}$); 4 – продукты реакции ($\text{SiC}_{\text{solid}} + \text{SiO}_{\text{gas}}$) [5, 6]

имодействием. Это позволяет с наименьшими затратами энергии перейти реагентам в конечное состояние продуктов реакции. Такой переход часто является фазовым переходом первого рода, высота барьера которого близка к $k_B T$. В данном случае упругие диполи, располагающиеся вдоль направления $\langle 111 \rangle$, приводят к анизотропии химической реакции, удлиняют химические связи в кремнии и способствуют образованию карбида кремния с наименьшими затратами энергии (рис. 5b). Разрушение диполей за счет тепловых флуктуаций приводит к образованию бездислокационного SiC, а подвижные кремниевые вакансии, высвобождающиеся при этом, либо уходят на поверхность, либо собираются вместе под пленкой SiC, образуя поры в Si [13]. Неподвижные атомы углерода, возникающие при разрушении диполей, в подавляющем большинстве превращаются в SiC, но те из них, что не превратились в SiC, остаются в SiC и могут присутствовать в виде примеси. Фазовый переход из промежуточного комплекса в конечное состояние часто сопровождается другим фазовым переходом первого рода в исходной матрице. Этот второй переход невозможен без образования конечной фазы, т. е. без первого перехода, поэтому можно говорить о ведущем и ведомом

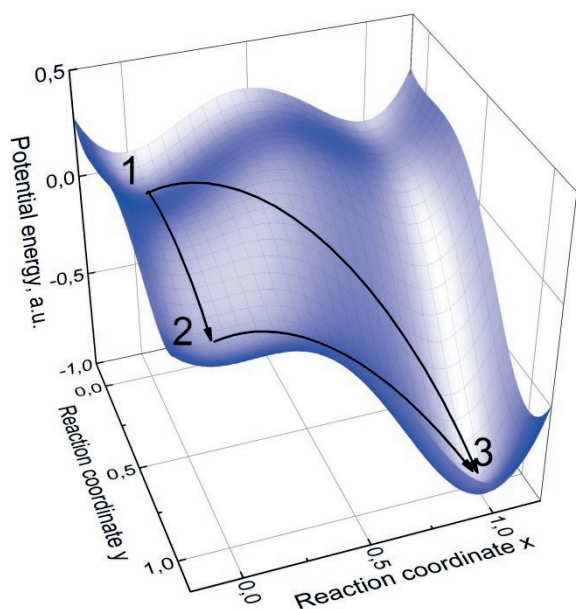


Рис. 5. Поверхность потенциальной энергии в пространстве координат реакции. 1 — исходное состояние, 2 — промежуточное состояние, 3 — конечное состояние. Стрелками показаны прямой фазовый переход $1 \rightarrow 3$ и переход через промежуточное состояние $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ [29]

фазовых переходах. В результате координата химической реакции (1) в кристаллическом кремнии вдоль направления $\langle 111 \rangle$ выглядит так, как это изображено на рис. 4с. Если бы упругие диполи не образовывались бы, то реакция происходила вдоль кривой, изображенной штриховой линией. Поскольку диполи образуются, то реакция происходит вдоль кривой, которая изображена сплошной линией. На этой линии есть минимум, связанный с образованием диполей. Именно этот минимум и отличает образующееся в данном случае промежуточное вещество от широко используемого в химии понятия, называемого активированным переходным комплексом [43]. Активированный комплекс образуется в точке 1 рис. 4с в точке, в которой штриховая линия достигает максимума, а промежуточное вещество находится в точке 2 рис. 4с, в которой сплошная линия проходит через минимум.

Для перехода в равновесное состояние система преодолевает еще один максимум. Природа этого максимума связана с необходимостью системе преодолеть энергию образования новых поверхностей (карбида кремния и пор) и упругую энергию в момент соединения атома углерода с кремниевой вакансией. Например, при фазовых превращениях в твердых телах ведущий переход может привести к возникновению упругих напряжений между исходной и новой фазами. Возникающие при этом упругие напряжения приведут, в свою очередь, к другому, ведомому, фазовому переходу в исходной фазе. В данном случае ведущий фазовый переход из Si в SiC приводит к образованию усадочных пор в Si на границе раздела между SiC и Si. Зарождение усадочных пор и есть ведомый фазовый переход.

Отметим, что возможно получение SiC и при взаимодействии Si с CO_2 . При этом также будет образовываться SiC. Однако в результате этой реакции будет синтезироваться не газ SiO, а твердый аморфный SiO_2 . При этом вырастет пленка SiC, содержащая большое количество двойников SiC и других дефектов роста.

2.2. Метод согласованного замещения атомов — фазовый переход первого рода через промежуточное состояние

Выше мы показали, что прежде, чем превратиться в SiC, взаимодействующий с CO кремний вначале переходит в промежуточное состояние. Это промежуточное состояние учитывается в формуле (6) входящей в ее знаменатель величиной $\Lambda(\cos \varphi_{x,y,z}) = [W(\cos \varphi_{x,y,z})N_d + Y_{\text{SiC}}]$. Если

бы не образовывались диполи в кремнии, т. е. не образовалось бы собственно промежуточное вещество, то величина $W(\cos \varphi_{x,y,z})N_d$ была бы равна нулю. В этом случае, в $\Lambda(\cos \varphi_{x,y,z})$ содержался бы только член $Y_{SiC} = \mu^{Si} \varepsilon^2 / 2$. Этот член учитывает возникновение упругой энергии в подложке при появлении зародыша SiC. Член Y_{SiC} , входящий со знаком минус в знаменатель работы образования новой фазы (6), мог бы настолько уменьшить движущую силу фазового превращения, что новая фаза не смогла бы образоваться. Это связано с тем, что он вычитается из величины ζ , пропорциональной химическому сродству χ . Однако природа ведет себя иначе. Система минимизирует свободную энергию перехода от твердого Si и газообразного CO к твердому SiC и газообразному SiO, образуя промежуточное метастабильное состояние «упругие диполи — кремний». Именно образование данного переходного комплекса позволяет системе обойти по «перевалу» высокий барьер зарождения новой фазы. Следует отметить, что работа образования критических зародышей конечной фазы из переходного состояния гораздо меньше, чем из исходной фазы.

В работе [29] данный подход получил существенное развитие. В ней было показано, что работа образования новой фазы при наличии переходного состояния может даже стремиться к нулю, обеспечивая безбарьерный переход через один единственный зародыш. В частности, при мартенситных превращениях переход идет через предмартенситное промежуточное состояние, плавление кристаллов — через состояние предплавления. В исследуемом нами случае переход из Si в SiC осуществляется через промежуточное «предкарбидное» состояние, включающее в себя Si, насыщенный дилатационными диполями, ориентированными вдоль направления [111] кремния. В работе [29] было доказано, что из промежуточного состояния система попадает в конечное через наивысшую точку наименьшего энергетического барьера в пространстве координат реакции или фазового перехода [29], т. е. седловую точку. Седловые точки могут существовать лишь в системах с несколькими независимыми координатами реакции. В работе [29] было установлено, что роль параметров порядка в таких системах играют координаты химических реакций. В случае роста SiC из Si координатами реакции является две координаты реакции, одна из них отвечает за образование SiC, а другая — SiO. Реакция с образованием газа

является более быстрой и заканчивается раньше, так как реакция с образованием кристалла SiC требует перестройки всей кристаллической структуры и образования усадочных пор из-за того, что объем одной ячейки уменьшается в два раза. Схема перехода приведена на рис. 5. В работе [29] были получены аналитические формулы, описывающие фазовый переход через промежуточное состояние, и было показано, что новая фаза при переходе из промежуточного состояния образуется, вообще говоря, мгновенно из одного островка, т. е. промежуточное состояние превращается в новую фазу одновременно по всему объему. При этом вся матрица исходной фазы задает кристаллическую ориентацию новой фазы, что является большим преимуществом данного механизма роста тонких пленок. Этот подход открывает абсолютно новые перспективы для синтеза эпитаксиальных пленок высокого совершенства и других материалов. Появляется возможность выращивать пленочные структуры сразу целиком из одного зародыша. Исчезает необходимость бороться с дефектами границ зерен, возникающих при слиянии зародышей друг с другом.

2.3. Рост эпитаксиального слоя SiC на поверхности Si (100)

Итак, отличительной особенностью метода MCSA является то, что независимо от первоначальной исходной кристаллографической плоскости Si, на которой синтезировался SiC, обязательно в качестве одной из плоскостей образуется плоскость [111]. Этот эффект связан с тем, что углеродно-вакансионные структуры (на начальной стадии это дилатационные диполи), всегда расположены вдоль направления $\langle 111 \rangle$ и лежат в плоскости $[-110]$, перпендикулярной плоскости (111). Далее после образования упругих диполей происходит образование SiC по реакции (5). При этом происходит усадка с отрывом зародыша SiC от матрицы Si с одновременным образованием усадочных полостей (пор). В [5,30] была построена теория образования усадочных полостей, основанная на модели зарождения пор из ансамбля вакансий, возникающих под действием растягивающей нагрузки [31]. Отслоение одного материала от другого возможно и в результате образования частичных дислокаций в плоскостях скольжения, зарождения вакансионных дислокационных петель [32]. Как известно [33], плоскостями скольжения в кристаллах с алмазной решеткой при температурах, превышающих

0.5 температуры плавления кристалла (в нашем случае при синтезе SiC для Si это условие заведомо выполняется), является семейство плоскостей (111), а само скольжение осуществляется вдоль направлений $\langle 110 \rangle$. Поэтому на гладкой поверхности (100) кремния не может зародиться SiC ориентации (100). Однако природа поступает иначе. Грань (100) Si при конверсии превращается в грань SiC, состоящую из множества фасеток, напоминающих пилообразные структуры, боковые грани которых покрыты плоскостями (111) и (110) и (210) так, как это показано на рис. 6 [30]. Угол между направлением грани (100) и гранями (111) составляет $54^{\circ}44'$, Любое, сколь угодно малое отклонение грани (100) от этого направления, делает ее вицинальной, что приводит к мгновенному образованию очень тонкой (несколько атомных слоев) пленки.

Иная картина будет наблюдаться, если выращивать SiC методом согласованного замещения атомов на поверхности (100), разориентирован-

ной на $2-7^{\circ}$ в направлении $\langle 011 \rangle$. Если нагреть эту поверхность до температуры, превышающей 600°C , то плоскость (100) кремния покроется ступенями. Террасы данной структуры будут являться плоскостями (100), а ступени будут ограничены плоскостями (011). Вдоль направлений $\langle 011 \rangle$ в решетке кремния существуют «каналы», что связано с особенностями кристаллографического строения решетки Si. Поэтому вдоль этого направления молекулы CO устремляются перпендикулярно ступеням вглубь Si. Поверхность Si насыщается CO, и, как это было описано выше, происходит реакция взаимодействия Si с CO, в результате образуется промежуточное состояние, которое превращается в SiC. При таком превращении часть Si от ступени (011) испаряется, и образуется ступень (111) SiC [30]. Этот процесс схематически изображен на рис. 7. Данное превращение снимает «вырождение», присутствующее не отклоненной грани (100), и приводит к образованию фасеток, состоящих из граней

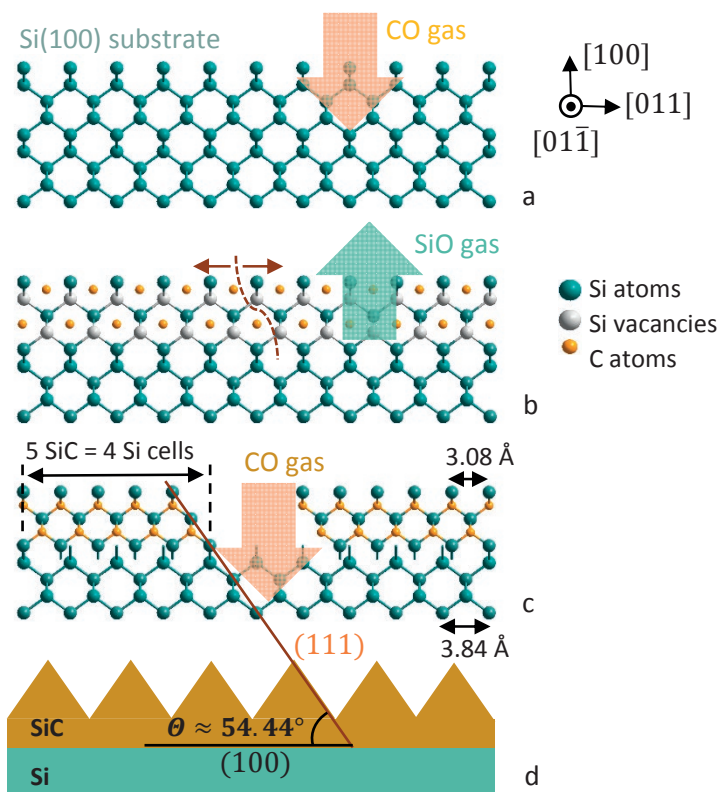


Рис. 6. Схематическое изображение последовательных стадий превращения сингулярной поверхности (100) Si в покрытую фасетками SiC в процессе обработки поверхности Si газом CO по реакции (1); (a) – приведение в контакт поверхности Si (100) с газом CO; (b) – первая стадия реакции – удаление Si при помощи газа SiO и образование дилатационных диполей ($C-V_{Si}$); (c)– фазовый переход из промежуточного состояния кремния в слой SiC; (d) – образование «пилообразной» поверхности пленки SiC покрытой фасеткам (111); $\theta = 54^{\circ}44'$ – угол между фасеткой (111) SiC и поверхностью (100) Si [30]

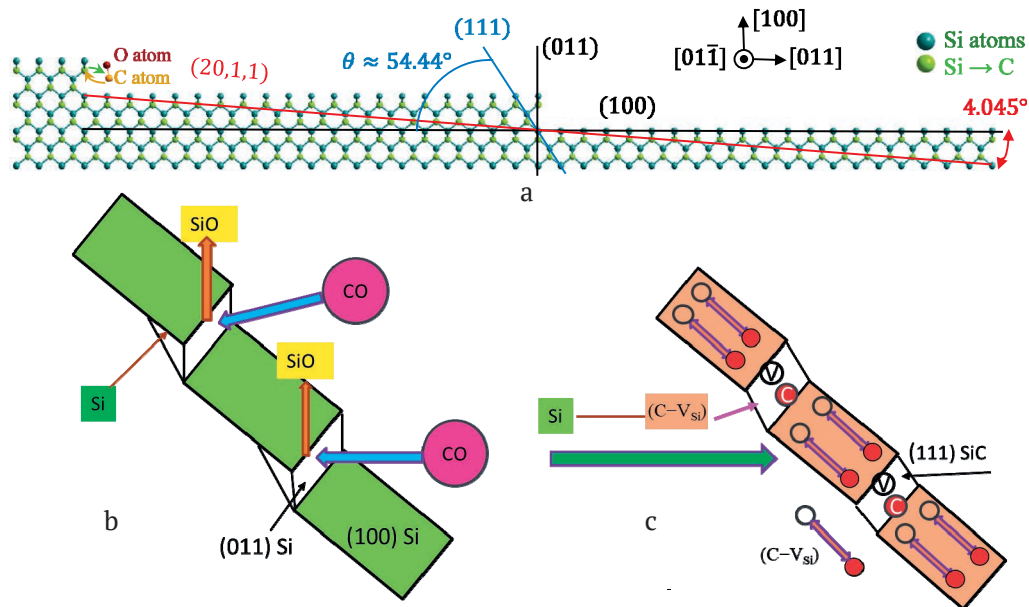


Рис. 7. Схематическое изображение механизма последовательных стадии протекания реакции (1) на вицинальной поверхности (100) Si покрытой ступенями (011); (a) – вицинальная поверхность Si(100) отклоненная на 4° в направлении $[011]$ со ступенями (011) в направлении плоскости $(01\bar{1})$; (b) – исходная поверхность (100) Si покрытая ступенями (011); (c) – промежуточное состояние, образовавшееся в процессе превращения промежуточного состояния в плоскость (111) SiC, лежащую под углом $\theta = 54^\circ 44'$ к грани (100) [30]

(111) SiC, но располагающихся уже на бывших ступенях (011), а не случайно расположенных как на грани (100). Естественно, что эти грани также составляют с гранью (100) угол $\sim 55^\circ$, а с гранью (011) угол $\sim 35^\circ$. Поскольку притяжение между кремниевой вакансией и атомом углерода в матрице кремния максимально вдоль направления $\langle 111 \rangle$, то часть ступени (011) Si может превратиться в излом (112) SiC. Как известно, угол между плоскостями (112) и (100) в кубическом кристалле с алмазной решеткой составляет $\sim 35^\circ$. В результате происходит формирование продольного клинообразного выступа из карбида кремния, имеющего вершину, выступающую над площадкой ступени, и наклонную грань, доходящую до площадки нижележащей ступени, с образованием откоса. Эти фасетки SiC напоминают «рыбью чешую» или «рыцарскую кольчугу», пластины которой плотно подогнаны друг к другу [30]. На рис. 8 приведено экспериментально полученное АСМ изображение слоя SiC, покрытого фасетками (111), выращенного на вицинальной поверхности (100) Si, отклоненной от направления $\langle 100 \rangle$ на 4° в сторону $\langle 011 \rangle$. Таким образом, поверхность Si(100) покрывается массивом клинообразных параллельных ступеней, представляющих собой треугольные призмы (боковые грани пирамидок).

Поскольку симметрия подобных призм характерна как для кубической симметрии, так и гексагональных кристаллов, т. е. симметрия не вырождена. Это означает, что на данных поверх-

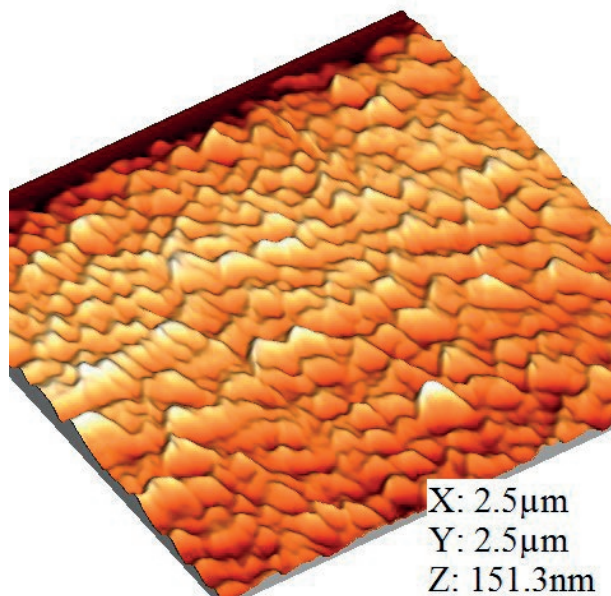


Рис. 8. AFM изображение слоя SiC, покрытого фасетками (111), выращенного на вицинальной поверхности (100) Si, p – типа проводимости, отклоненной от направления $\langle 100 \rangle$ на 4° в сторону $\langle 011 \rangle$ [30]

ностях могут расти как кристаллы с кубической симметрией, так и с гексагональной. И зависит это будет не от ориентации подложки, что весьма важно, а только от термодинамических условий, т. е. от температуры и плотностей падающих потоков компонентов, из которых растет слой. Если при данных условиях будет устойчива гексагональная модификация, то будет расти гексагональная модификация, если устойчива кубическая структура, то будет расти кубическая. Это открывает совершенно новые перспективы для выращивания гексагональных полуполярных кристаллов.

В работе [30] был также обнаружен принципиально новый механизм протекания процесса замещения атомов на вицинальных гранях Si *n* и *p*-типа проводимости, отклоненных от сингулярной грани (100). Обнаружено следующее. 1) На вицинальной поверхности Si *p*-типа проводимости, отклоненной на 4° и более градусов от сингулярной грани (100), в процессе синтеза SiC образуется упорядоченная фаза SiC, поверхностная морфология которой имеет вид фасеток (чешуек), состоящих из слоев как кубической, так и гексагональной фаз. 2) На вицинальной поверхности Si *n*-типа проводимости, отклоненной на 4° и более градусов от сингулярной грани (100), в процессе синтеза SiC образуется только упорядоченная кубическая фаза 3C-SiC. Причины этого различия заключаются в различном механизме и различной скорости формирования дилатационных диполей и углерод-вакансионных структур на грани (100) в Si, легированном донорными и акцепторными примесями [30].

3. Квантовомеханическая теория эпитаксиального превращения кремния в карбид кремния

Итак, мы выяснили, что в течение первой стадии (4) синтеза SiC образуются пары дефектов C и V_{Si} и насыщают кристалл кремния. Атом C притягивается к кремниевой вакансии, поэтому фактически атом C замещает атом Si в кристалле Si. Когда каждый второй атом в кристалле Si будет замещен атомом C, произойдет насыщение кристалла парами дефектов $C + V_{Si}$, и стадия (4) завершается. Такой кристалл Si можно назвать «предкарбидным» кремнием, поскольку в нем все готово для перехода в SiC. На второй стадии (5) большие области предкарбидного кремния «схлопываются», образуя SiC. Поскольку объем на стадии (5) уменьшается (объем одной ячейки SiC в два раза меньше объема одной ячейки Si), то это фазовый переход первого рода. В работах [14, 34] было продолжено исследование основных элементарных процессов, протекающих при превращении кристалла кремния в кристалл карбида кремния за счет химической реакции замещения с газом CO. В результате была построена квантово-механическая теория согласованного превращения Si в SiC. При этом использовалась теория функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA). Методом упругих лент (NEB) в приближении функционала PBE с использованием псевдопотенциалов и базиса плоских волн был рассчитан энергетический профиль этой реакции для поверхности Si(100) с реконструкцией $p(2 \times 2)$ (рис. 9). Установлено, что данная реакция (4) осуществима только потому, что она идет через

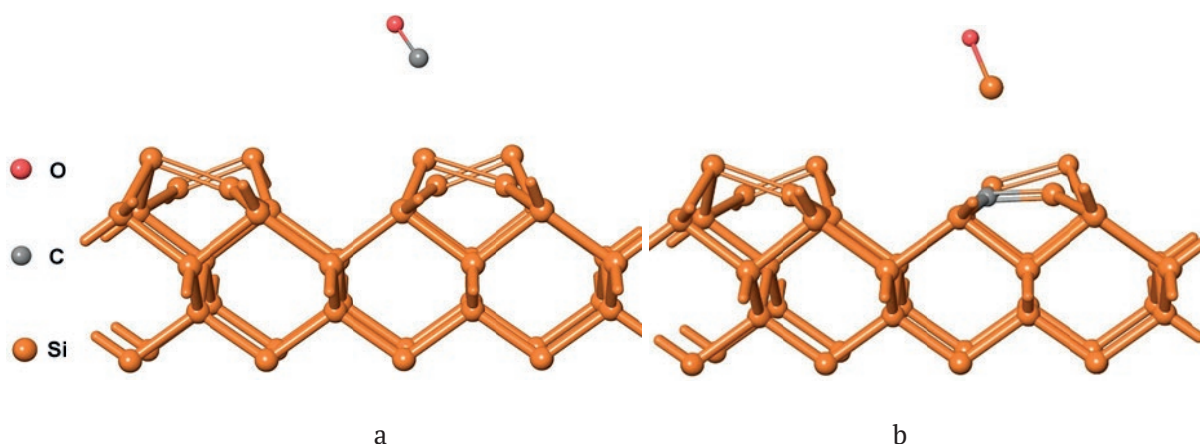


Рис. 9. Исходные вещества (а) и продукты реакции (б) стадии (4) с участием реконструкции $p(2 \times 2)$ поверхности Si(100). Внизу оборванные связи кремния насыщены водородом, который для простоты не показан. По всем трем осям имеются периодические граничные условия. [14, 34]

промежуточное состояние IS (рис. 10b), в котором все атомы химически связаны друг с другом. Фактически данное промежуточное состояние разбивает реакцию на две независимые стадии. На первой стадии вся молекула CO поглощается поверхностью Si, а затем после небольшой перестройки (рис. 10e) молекула SiO выталкивается поверхностью. За счет этого системе удастся понизить активационный барьер данной реакции до 2.6 эВ. В работах [14, 34] была рассчитана геометрия всех промежуточных и переходных состояний (рис. 10 a-e), найден спектр частот переходных состояний TS1 и TS2. Единственные мнимые частоты этих состояний равны $|\omega_{TS1}| = 160$ и $|\omega_{TS2}| = 430 \text{ см}^{-1}$. Собственные вектора, отвечающие данным собственным числам, показывают минимальный путь реакции (МЕР) в этих точках (рис. 10d и 10e). Показано, что основное переходное состояние TS1 является реактантоподобным, а вспомогательное промежуточное состояние TS2 является продуктоподобным. На поверхности (100) рассчитаны геометрия предкарбидного кремния, отвечающего локальному минимуму энергии, и геометрия карбида кремния, отвечающего глобальному минимуму. Показано, что связи C–Si в предкарбидном кремнии на (100) в среднем растянуты на 11 %. Рассчита-

на энергия фазового перехода первого рода из предкарбидного кремния в карбид кремния для участка размером $L \times L$ (4). Показано, что такой переход возможен, только если размер области перехода L больше определенного минимального размера $L_{\min} = 30 \text{ нм}$. Такой необычный характер одновременного превращения кремния в карбид кремния с сохранением всей структуры химических связей объясняет отсутствие дислокаций несоответствия решеток в данных пленках SiC/Si. Это принципиально отличает данный метод роста SiC/Si от стандартного (например, CVD), где островки растут атом за атомом, что неизбежно приводит к появлению дислокаций несоответствия. Оценки, сделанные в работах [16,21] с помощью методов классической механики, качественно совпадают с результатами настоящей работы.

3.1. Энергетический профиль, промежуточные и переходные состояния реакции гетерогенного синтеза SiC

Отметим, что помимо предсказуемых промежуточных состояний A1 и A2, отвечающим молекулам CO и SiO, адсорбированным на поверхности кристалла (такие состояния всегда присутствуют при наличии поверхности), в системе

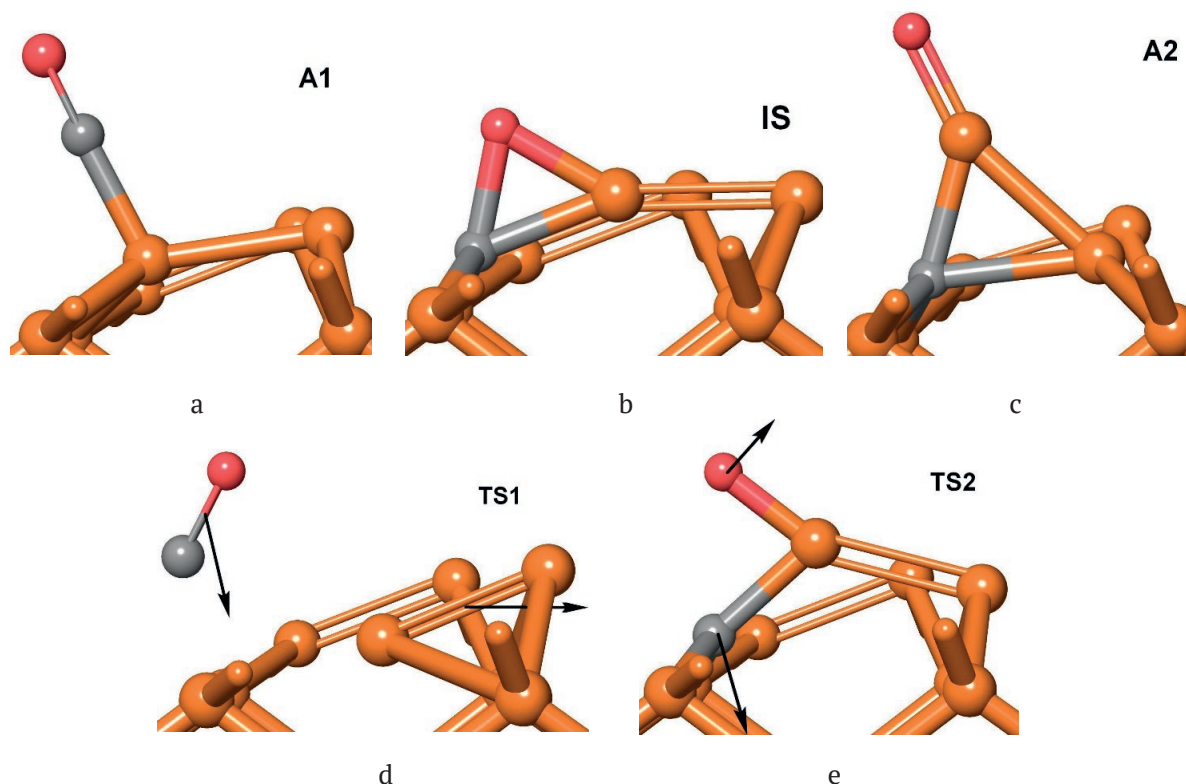


Рис. 10. Геометрия трех промежуточных состояний (a), (b), (c) и двух переходных состояний (d), (e) реакции (4) [14, 34]

имеется ключевое промежуточное состояние IS (рис. 10b), в котором все атомы находятся в химически связанном состоянии. Решающая роль этого промежуточного состояния в протекании реакции (4) заключается в том, что оно изменяет путь реакции, снижая высоту активационного барьера. Если бы его не было, то промежуточное состояние было бы другим, а высота активационного барьера была бы равна примерно 4.0 эВ. Это означает, что при температурах 1200–1300 °C скорость реакций (1) и (4) была бы практически нулевой. Промежуточное состояние IS (рис. 10b) разбивает реакцию из состояния A1 в состояние A2 на две элементарные реакции и снижает высоту активационного барьера до 2.6 эВ (рис. 11). Это означает, что состояние A1 с адсорбированной молекулой CO живет примерно 10^{-5} с при $T = 1250$ °C. Найденный барьер обеспечивает экспериментально наблюдаемую скорость реакций (1) и (4) [35].

Молекула CO совершает движение как единое целое по вертикали, обеспечивая попадание атома C в нужное место (рис. 10b). Одновременно с этим димер Si–Si освобождает место для этого (рис. 11b), также, как единое целое, двигаясь в горизонтальном направлении. В седловой точке атом C находится примерно на одинаковом

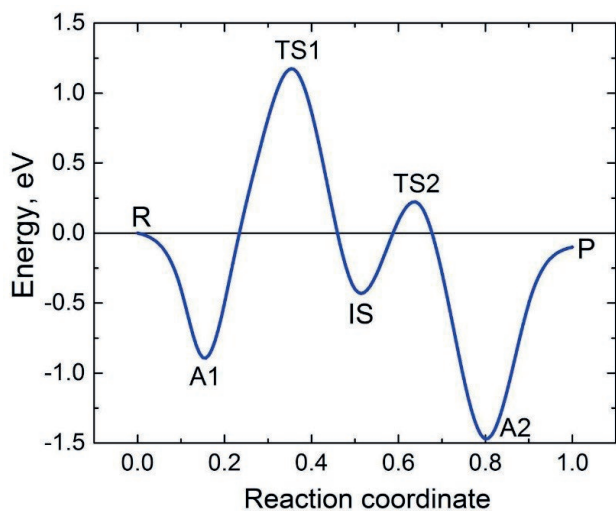


Рис. 11. Сечение поверхности потенциальной энергии реакции (4) вдоль пути реакции. Геометрия исходного и конечного продуктов приведена на рис. 9, остальных пяти состояний — на рис. 10. Геометрия системы атомов, отвечающим трем промежуточным состояниям A1, IS, A2 и 2 переходным состояниям TS1, TS2, изображены на рис. 10; R – исходные вещества; P – продукты реакции [14, 34]

расстоянии ~ 2.65 от трех ближайших атомов Si, не образуя с ними химической связи. Именно этим объясняется столь низкое значение модуля частоты ω_{TS1} . Положительные частоты спектра TS1 находятся ближе к частотам спектра A1, чем к частотам спектра IS, поэтому переходное состояние TS1 можно охарактеризовать, как реактантоподобное.

В переходном состоянии TS2 (рис. 10e) двигаются атомы, а не молекулы. Атом углерода движется почти вертикально вниз, вставая в свое окончательное положение (рис. 11c). Атом кислорода движется почти параллельно связи Si–C. Поскольку и атом O, и атом C химически связаны с атомами Si, то частота $|\omega_{TS2}|$ заметно выше частоты $|\omega_{TS1}|$. Положительные частоты спектра TS2 находятся ближе к частотам спектра A2, чем к частотам спектра IS, поэтому переходное состояние TS2 можно охарактеризовать, как продуктоподобное.

3.2. Переход «предкарбидного» кремния в карбид кремния на поверхности (100)

Итак, стадия (4) обеспечивает замену каждого второго атома Si на атом C по механизму, описанному выше. При этом очень важно подчеркнуть, что обрыв связей Si–Si в кремнии и образование новых связей C–Si происходит согласованно через промежуточное состояние IS и почти одновременно (состояние IS живет примерно 10^{-10} с). Если замена Si→C происходит в объеме кристалла Si, то атом C встает точно на место атома Si. Данный факт связан с тем, что атом C и кремниевая вакансия V_{Si} притягиваются друг к другу, образуя связанное состояние, называемое дилатационным диполем по аналогии с электрическим диполем, о чем уже говорилось выше. В рамках классической механики твердого тела для расчета упругой энергии дилатационного диполя [16, 21, 36, 37] приходилось делать ряд сильных предположений, в частности, считать точечные дефекты, не имеющими размеров. Используя аппарат квантовой механики, можно не просто оценить, а весьма точно рассчитать энергию взаимодействия C и V_{Si} , что и было сделано методами квантовой механики в работах [14, 34].

Рассмотрим теперь поверхность подложки кремния (100), у которой каждый второй атом Si верхнего монослоя атомов толщиной 3.84 Å был замещен на атом C по механизму, описанному выше, после чего была выполнена оптимизация геометрии системы из данного исход-

ного положения (рис. 12, левая часть). Для того, чтобы не вовлекать реконструкцию поверхности в рассматриваемые процессы, все оборванные связи насыщаются водородом (атомы водорода с целью упрощения не показаны на рис. 12). Оптимизация геометрии приводит к тому, что атомы пленки немного прижимаются к подложке, уменьшая длину связей. Средняя длина связей C–Si после оптимизации на поверхности (100) равна 2.09 Å. Данный кремний после замещения каждого второго атома Si на атом C и оптимизации геометрии по терминологии работ [1, 2, 4–6] является «предкарбидным» кремнием, т. е. кремнием, в котором все готово для превращения в карбид кремния. Именно такой кремний получается после завершения стадии (2). Поскольку оптимальная длина связи C–Si в карбиде кремния равна 1.88 Å, то связи в предкарбидном кремнии на поверхности (100) растянуты в среднем на 11 %, что приводит к дополнительной упругой энергии. Именно это и является движущей силой превращения предкарбидного кремния в карбид кремния (5).

В переход из предкарбидного кремния в карбид кремния (3) вовлекается слишком большое число атомов (минимальное необходимое число атомов $\sim 10^5$), поэтому построить точную квантовомеханическую теорию данного перехода не представляется возможным. Тем не менее, с помощью относительно простых квантово-механических расчетов можно определить все основные характеристики фазового перехода (5) и дать его качественное описание. В работе [14] это было сделано для поверхности (100).

Состояние предкарбидного кремния, отвечающее локальному минимуму энергии в простой двумерной модели на поверхности Si(100), изображено на рис. 12 (см. левую часть рис. 12). Двумерность модели означает, что толщина рассматриваемого слоя перпендикулярно плоско-

сти рисунка равна размеру примитивной ячейки Si, т. е. 3.84 Å. В данном измерении (т. е. перпендикулярно плоскости рисунка) атомы двигаться не могут, и действуют периодические граничные условия. Релаксация атомов может происходить только в двух других измерениях, т. е. в плоскости рисунка. Растяннутость связей на 11 % приводит к тому, что у энергии системы существует глобальный минимум, который расположен ниже локального минимума. Расчеты по методу функционала плотности показывают, что в рамках указанных выше приближений DFT и данной двумерной модели глобальный минимум соответствует «схлопыванию» предкарбидного кремния в карбид кремния с оптимальной длиной связи C–Si. При этом 5 примитивных ячеек SiC согласованы с 4 примитивными ячейками Si (их общая длина равна 15.36 Å) (см. рис. 12 его правую часть). При этом оказывается, что один из верхних атомов Si (т. е. каждый четвертый) фактически входит в материал пленки SiC, играя важную упорядочивающую роль, поскольку он образует связь с двумя атомами Si из пленки SiC. Длина этой связи равна 2.59 Å, т. е. она растянута на 10 %.

Квантово-механические расчеты в рамках указанных приближений показывают, что состояние SiC более выгодно по сравнению с состоянием предкарбидного кремния на величину $\Delta E_1 = 0.25$ эВ на одну примитивную ячейку SiC. Однако, чтобы образовать такое состояние из предкарбидного кремния (рис. 12), необходимо оборвать две связи C–Si в предкарбидном кремнии с суммарной энергией $\Delta E_2 = 10.0$ эВ. Эти связи растянуты на 11 %, поэтому они сильно ослаблены и, поэтому энергия ΔE_2 столь незначительна.

Итак, для того, чтобы на поверхности (100) квадрат монослоя предкарбидного кремния размером $L \times L$, содержащий $(L/a)^2$ примитивных ячеек ($a = 3.84$ Å — размер примитивной ячей-

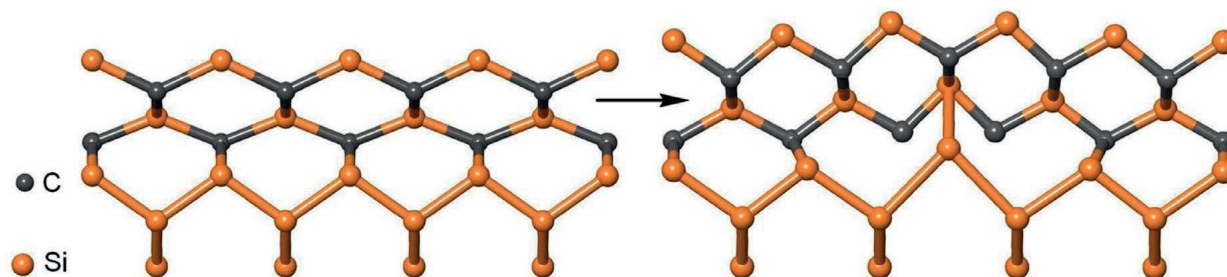


Рис. 12. Переход из предкарбидного кремния в карбид кремния на Si(100) (реакция (5)). Водород, насыщающий оборванные связи, для простоты не показан [14]

ки Si), «схлопнулся» в карбид кремния, необходимо затратить энергию:

$$\Delta E = -\Delta E_1 \left(\frac{L}{a}\right)^2 + 2\frac{L}{a} \Delta E_2, \quad (8)$$

так как связи обрываются по половине периметра. Из условия $\Delta E = 0$ можно определить минимальный размер кластера из предкарбидного кремния, которому выгодно превратиться в карбид кремния:

$$L_{\min} = 2 \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} a. \quad (9)$$

Как следует из (8), чем больше размер кластера, тем выгоднее фазовый переход. Однако при больших L приходится преодолевать больший активационный барьер, который пропорционален L . На величину барьера оказывают влияние много факторов. Во-первых, крайние атомы проделывают при схлопывании путь, равный $0.2\sqrt{2}L$. В идеальной ситуации, когда потенциал подложки в точности равен синусу, энергия перемещения кластера по подложке равна 0, так как такое перемещение описывается солитонным решением уравнения sin-Gordon. Однако на практике потенциал подложки кремния отличается от синуса, поэтому энергию на перемещение приходится тратить. Кроме того, при движении кластера изменяется длина связей C–Si, т. е. он не двигается как единое целое, что также требует затрат энергии. Во-вторых, при «схлопывании» открывается часть поверхности подложки Si, и некоторые атомы Si могут переместиться вверх, понижая общую энергию. Кроме того, эти атомы могут вступить в реакцию с CO и обеспечить появление SiC в промежутке между кластерами SiC. На практике именно с целью «залечить» пустоты между кластерами SiC в газ CO добавляют некоторое количество силана SiH₄ [5]. Этот процесс облегчает схлопывание кластеров предкарбидного кремния и уменьшает соответствующий активационный барьер.

Оценка размера кластера SiC, сделанная в работе [14], показала, что средний размер кластера предкарбидного кремния, испытывающего фазовый переход первого рода, имеет следующий порядок величины:

$$L \sim 2L_{\min} = 4 \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} a = 160a \approx 60 \text{ нм}. \quad (10)$$

4. Механизм диффузии молекул CO и SiO в Si с одновременным протеканием химической реакции превращения Si в SiC

В работе [38] был теоретически предложен и экспериментально подтвержден новый механизм роста пленки при топохимической реакции превращения Si под воздействием CO в SiC. Основная идея работы [38] следующая. Дрейф молекул CO при химической реакции с Si осуществляется вначале по каналам кристалла Si, насыщенного дилатационными диполями $C + V_{\text{Si}}$, а затем по каналам SiC за счет разности давлений CO снаружи и внутри кристалла. Рост пленки в данной модели прекращается тогда, когда продукт реакции SiO «засоряет» каналы кристалла, уменьшая их гидравлический диаметр. В этом заключается принципиальное отличие данной модели от диффузионной, где увеличение толщины пленки продолжается бесконечно как \sqrt{t} . В данной работе впервые выполнены эксперименты по измерению зависимости максимальной толщины пленки на Si (111) и Si (100) от давления и показано, что существует давление, отвечающее максимальной толщине пленки. При дальнейшем увеличении давления толщина пленки уменьшается, тогда как при обычном диффузионном росте все должно быть наоборот, так как диффузия только усиливается. В работе [38] выведена общая формула, описывающая зависимость толщины пленки SiC, образующейся в процессе топохимического роста. При малых временах t эта зависимость является чисто диффузионной:

$$L(t) = \sqrt{Dt}, \quad (11)$$

а при больших временах она имеет вид:

$$L(t) = L_m \left[1 - \exp\left(-\frac{Dt}{2L_m^2}\right) \right], \quad (12)$$

$$L_m(P_{\text{CO}}) = L_* \frac{4P_{\text{CO}} / p_*}{\left[1 + (P_{\text{CO}} / p_*)^n \right]^2}, \quad (13)$$

где p_* и L_* — параметры, имеющие размерность давления и длин соответственно; n — обратный показатель политропы, $n = \frac{C - C_V}{C - C_p} = \frac{C - 2.5R}{C - 3.5R}$;

$$p_* = \left(\frac{P_0}{\nu\alpha}\right)^{\frac{1}{n}}; \quad L_* = \frac{\pi(d_0/2)^2 p_*}{8\eta_e j_e}; \quad j_e - \text{объемный}$$

равновесный расход газа CO на единицу площади канала; d — гидравлический диаметр канала; η — динамическая вязкость. На рис. 13а приве-

дена зависимость толщины слоя SiC, растущего на грани Si (111), от давления CO, а на рис. 13b — зависимость толщины слоя SiC, растущего на грани Si (111), от времени. Аналогичные кривые для роста SiC на грани Si (100) можно найти в работе [38]. Из этих данных видно, что начиная с достижения давлением CO определенной величины, рост толщины слоя замедляется, в отличие от толщины слоя, растущего за счет диффузии. Прекращается рост толщины слоя и со временем (при фиксированном давлении). После достижения слоем определенной толщины, он больше не растет [38, 39].

В работах [40, 41] было продолжено исследование процессов диффузии газов CO и SiO, начатое в работе [38]. В [40, 41] методами квантовой химии было показано, что вакансии V_{Si} и V_C играют ключевую роль в кинетике реакции (1). Транспорт газа-реагента CO в зону реакции и газа продукта реакции SiO из зоны реакции осуществляется только в направлении $\langle 110 \rangle$ и эквивалентных ему, т. е. в направлении каналов SiC. Миграция молекул CO и SiO эквивалентна миграции атома O и вакансий V_{Si} и V_C , поскольку атомам Si и C мигрировать необязательно, так как атом O легко образует химическую связь с любым атомом кристалла SiC. Энергетический барьер миграции вакансий более чем в 2 раза ниже, чем барьер миграции атомов, и равен в идеальном кристалле 3.6 эВ для V_{Si} и 3.9 эВ для V_C . Поэтому при низких температурах синтез SiC лимитируется миграцией V_C . В кристалле SiC-3C, содержащем границы двойников, барьеры миграции

могут быть на 10–20 % ниже. Начиная с температуры 1100–1200 °C значительная часть кремниевых вакансий перейдет в углеродные вакансии плюс неподвижные углеродные структуры (энергия активации этого процесса равна 3.1 эВ). Поэтому из-за недостатка кремниевых вакансий они могут лимитировать синтез SiC. В этом случае в SiC, синтезированном методом MCSA, будут находиться как углеродные кластеры, так и следы микровзрывов, вызванных скапливанием большого количества SiO внутри слоя SiC.

Процессы диффузии и эволюции пористого слоя исследовались и в работе [42]. В этом исследовании экспериментально и теоретически была изучена временная эволюция средней толщины пористого слоя при выдержке образца в атмосфере CO и показано, что толщина на начальных этапах пропорциональна кубическому корню из времени. Предложена модель, описывающая процесс формирования пористого слоя как на начальных этапах, когда слой представляет собой обособленные поры, так и на поздних, когда поры срастаются и движутся вглубь единым плоским фронтом. Теоретически показано, что в последнем случае толщина пористого слоя пропорциональна квадратному корню из времени.

5. Вакансионный рост монокристаллического карбида кремния – новый этап в развитии метода согласованного замещения атомов

Удивительной особенностью метода замещения атомов является то, что зависимость тол-

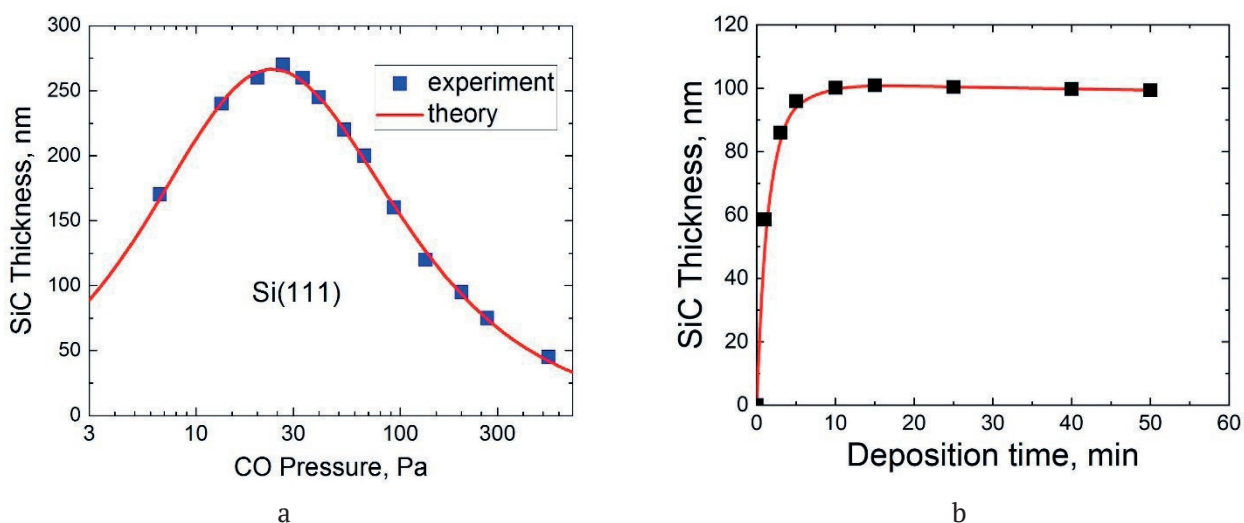


Рис. 13. Экспериментальные и теоретические зависимости конечной толщины пленки SiC на Si (111) от давления CO (квадратики – экспериментальные точки) (а) и времени роста (б) (квадратики– экспериментальные точки). Сплошные линии — теоретические зависимости, рассчитанные по формулам (11) и (12) [38]

щины слоя выращенного SiC от давления монооксида углерода CO имеет куполообразный вид [38], т. е. вначале она нарастает до некоторого максимального значения, затем падает практически до нуля (рис. 13).

Развитая в [38] дрейфовая модель эпитаксии позволила объяснить подобное поведение толщины слоя от давления CO. Оказалось, что газообразный продукт реакции SiO мешает течению газообразного реагента CO по каналам кристаллической решетки, уменьшая их гидравлический диаметр. Естественно, толщина пленок SiC при этом получается не большой. В частности, при температуре роста 1300 °C наиболее качественные пленки на Si(111) имеют толщину 20–100 нм и получают при давлениях CO $p_{CO} \approx 200 - 500$ Па. Процесс формирования покрытия SiC при использовании метода MCSA проходит через ряд промежуточных стадий. На первой стадии реакции молекула CO взаимодействует с Si, распадается на атом углерода и атом кислорода. Атом кислорода вступает в химическую реакцию с атомом Si, в результате которой образуется газ SiO. Газ SiO диффундирует через кристаллическую решетку к поверхности, и удаляется из системы вакуумным насосом. На месте удаленного атома кремния образуется вакансия. Вакансии такого типа, образующиеся в результате взаимодействия CO с кремнием, мы в дальнейшем будем называть вакансиями химической природы или «химическими» вакансиями. Освободившийся в результате химической реакции из молекулы CO активный (энергетически возбужденный) атом углерода не сразу занимает место, освободившееся после удаления

SiO атома кремния, а встает в промежуточную междуузельную позицию, формируя так называемый дилатационный диполь, т. е. комплекс: «междузвездие C – «химическая» вакансия Si». На заключительной стадии междуузельные атомы углерода вследствие релаксации упругой энергии «схлопываются» с «химическими» кремниевыми вакансиями, образуя покрытие SiC.

Основным недостатком этого способа является физически ограниченная толщина получаемого покрытия SiC. Данным способом невозможно вырастить покрытие SiC толщиной более чем 200–250 нм. Это связано с особенностями протекания химической реакции: газ CO – кристаллический кремний. По мере преобразования структуры поверхностных слоев кремния в карбид кремния доступ газа реагента к фронту реакции в объеме кремния затрудняется, и при достижении критической толщины реакция останавливается. Это объясняется тем, что в процессе превращения Si в SiC расстояние между атомами в кристаллической ячейке образовавшегося SiC меньше, чем в исходном Si. Соответственно в SiC меньше и диаметр межатомных расстояний, по которым проникает газ CO и выводится газ SiO. Поэтому по мере образования SiC скорость движения газов замедляется. В результате, газ CO не может проникнуть на большую глубину, а газ SiO перестает выводиться из системы, и наступает химическое равновесие – реакция прекращается. Если требуемая толщина слоя SiC превышает 250 нм, необходимо повторять процедуру нанесения слоев-прекурсоров (толщиной до 250 нм) на уже сформированные двухслойные покрытия SiC и последующую их

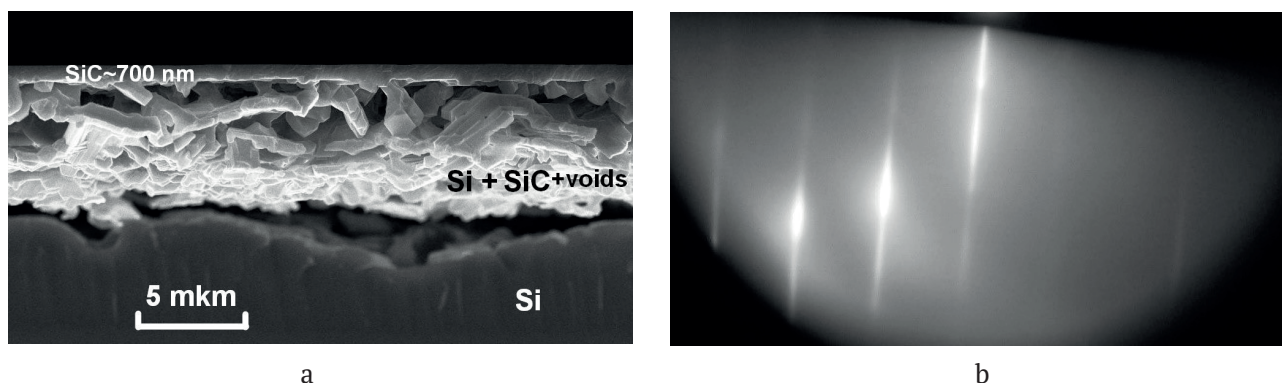


Рис. 14. Микроскопическое изображение среза образца SiC-3C(111)/Si(111) (а) и электронограмма, полученная при энергии электронов 50 кэВ от его поверхности (б). Образец был выращен вакансионным методом замещения атомов при температуре $T = 1350$ °C и давлении CO $p_{CO} = 80$ Па в течении 10 мин с предварительным насыщением Si вакансиями. Под слоем высококачественного SiC-3C толщиной ~700 нм имеется слой менее качественного SiC с пустотами и непрореагировавшим кремнием. Дифракционная картина отвечает эпитаксиальной структуре, поликристаллическая фаза отсутствует [43]

модификацию в вакуумной печи в присутствии СО до достижения необходимой толщины слоистого покрытия. Это существенно усложняет технологию. Кроме того, многократное нанесение тонких слоев кремния (слоя-прекурсора) на уже сформированную поверхность SiC с целью увеличения толщины, приводит к ухудшению кристаллического совершенства итогового слоя, т. к. при гетерогенном зарождении Si на SiC из-за различий в параметрах решетки формируются дефекты и дислокации, а также возникают существенные упругие напряжения.

Однако для некоторых приложений необходимо получать качественные монокристаллические пленки SiC заметно большей толщины, например, 200 – 1000 нм. В работе [43] была предложена и реализована методика, позволяющая увеличить толщину слоя карбида кремния примерно на порядок. Методика основана на теоретических выводах работы [5] и заключается в том, что перед ростовым процессом поверхность подложки кремния насыщается вакансиями путем отжига в вакууме при $T = 1350$ °С в течение ~ 1 – 30 мин (время отжига определяется необходимостью получения пленок заданной толщины). Таким образом, в начале синтеза в кремниевой подложке перед ростом SiC специально создаются кремниевые вакансии. Это позволяет создать в подложке новые пути для диффузии СО и отвода SiO. Кремниевые вакансии проникают из кремния в карбид кремния и обеспечивают высокую скорость отвода продукта реакции SiO из зоны реакции наружу. Поэтому SiO мешает росту SiC гораздо меньше, к тому же СО с помощью вакансий также проникает вглубь SiC более эффективно, что в конечном счете приводит к существенно более толстым слоям SiC. Это приводит к тому, что при замещении атомов кремния на атомы углерода меняется механизм переноса массы с междоузельного на вакансионный. В результате не только увеличивается толщина слоя карбида кремния, но и происходит отслоение карбида кремния от подложки кремния, если толщина слоя SiC больше 400 нм. На рис. 14а приведена СЭМ микрофотография толстого слоя SiC, выращенного по методу [43].

При вакансионном росте подложку из кремния размещают в вакуумной печи и подвергают предварительному отжигу при температуре 1250–1400 °С в течение 1–60 мин в условиях вакуума (при давлении порядка 20 Па и менее). Благодаря предварительному отжигу в условиях поддержания вакуума приповерхностная об-

ласть кремния насыщается точечными дефектами решетки кремния – «термическими» вакансиями (в отличие от «химических» вакансий, возникающих в процессе реакции СО и Si, упомянутых ранее при описании метода-прототипа). Как известно, в кристаллах кремния образуется два типа «термических» вакансий. Одни «термические» вакансии – это вакансии по Шоттки, а другие – «термические» вакансии по Френкелю. Вакансии по Шоттки образуются вблизи поверхности кристалла кремния в результате выхода атома кремния на поверхность Si. Вакансии по Френкелю образуются в результате выхода атома из узла кристаллической решетки в междоузельное пространство. Чем выше температура, тем выше концентрация как «термических» вакансий по Френкелю, так и «термических» вакансий по Шоттки.

После отжига в вакууме осуществляют формирование карбидокремниевой двухслойной структуры, подавая в вакуумную печь газ СО при давлении 20–600 Па, и выдерживают положку в атмосфере СО при температуре 1250–1390 °С. Во время этого этапа в приповерхностной области подложки протекает химическая реакция (1). Однако в отличие от вышеизложенного способа, при котором вакансии формируются одновременно с протеканием химической реакции (1), в данном случае на этапе образования «химических» вакансий при взаимодействии СО и Si система уже содержит большое количество «термических» (неравновесных) вакансий. Это делает ее открытой, неравновесной системой. В области диффузионной зоны, т. е. в зоне, где повышена концентрация «термических» (неравновесных) вакансий, сильно ослаблены химические связи внутри кремния. Решетка кремния находится в неустойчивом состоянии. Газы легко проникают вглубь кремния. Процесс напоминает впитывание влаги, первоначально сжатой пористой губки. Благодаря созданию высокого вакуума в начале процесса, кремний все время испаряется с поверхности подложки кремния, а не оседает на ней и не «закрывает» образующиеся вакансионные каналы. Внутри кремния образуются пустотелые вертикально ориентированные цепочки, состоящие из вакансий. При испарении кремния, да еще в состоянии вакуума, наличие вакансии приводит к упругому сжатию поверхностного слоя кремния, поскольку часть атомов кремния испарилась. Следует отметить, что поскольку вакансии изменяют объем кристалла, то им «выгоднее» образовываться согласованным

образом, образуя вдоль поверхности кристалла линии или цепочки, состоящие из вакансий. Без постоянной откачки насосом паров кремния подобный процесс невозможен.

На втором этапе, как только газ СО подается в систему, он быстро насыщает упруго напряженный слой, точно так как выжатая губка впитывает влагу. Упругие напряжения релаксируют, но подготовленная таким отжигом структура кремния уже содержит проникший в нее газ и начинается химическая реакция. В отличие от способа, изложенного в параграфе 2, в данном случае химическая реакция начинается на большой глубине и начинается она равномерно, по всему первоначально сжатому слою кремния. Именно слой Si толщины (0.5–5 мкм) и превращается в слой карбида кремния с формированием на границе раздела разуплотненного контакта за счет формирования уплотненных лакун, размер которых превышает размер пор в 2–3 раза. Толщина слоя SiC будет зависеть от скорости испарения кремния, которая определяется температурой, степенью глубины вакуума, создаваемого насосом, и времени реакции. При температурах ниже 1250 °С поток испаряющегося кремния будет не велик, следовательно, не велика будет и толщина слоя SiC. Если не откачивать насосом испаряющийся кремний, то он с поверхности будет быстро диффундировать обратно, и вакансии будут «залечиваться». Система при этом придет в равновесное состояние, т. е. процесс пойдет по пути, изложенному в параграфе 2. В данном случае реакция (1) происходит значительно легче и соответственно быстрее. Диффузионный слой превращается в двухслойную карбидокремниевую структуру, верхний слой которой сформирован из карбида кремния и имеет монокристаллическую структуру, а лежащий под ним переходный слой имеет нанопористую структуру и сформирован из карбида кремния и остатков не прореагировавшего кремния. Кроме того, повышенная концентрация «термических» (неравновесных) вакансий позволяет значительно ускорить и процесс вывода продуктов реакции (SiO), что ускоряет процесс химического превращения Si в SiC.

Таким образом, двухслойная структура, верхний слой которой – сплошной слой SiC, а нижний разуплотненный, образуется за счет следующих процессов. Вблизи поверхности подложки из вакансий по Шоттки согласованно формируются линии или цепочки. Если происходит откачка насосом испаряющихся с поверхности кристал-

ла атомов, то вглубь кристалла с поверхности все время будут диффундировать «термические» вакансии по Шоттки. При этом они будут диффундировать согласованным образом. Образовавшиеся на поверхности цепочки вакансий будут «двигаться» вглубь подложки. Это приведет к образованию пустотелых вертикально ориентированных каналов (цепочек вакансий). Именно по этим каналам и проникает газ СО в подложку. Чем выше температура предварительно отжига кремния и чем дольше время отжига, тем толще слой кремния, насыщенный вакансиями и тем выше плотность вакансий в этом слое кремния. Наличие вакансий приводит к уменьшению объема верхнего диффузионного слоя Si. В результате этот слой становится сжатым. Отметим, что если атомы с поверхности не будут удаляться насосом, то наоборот, кристалл будет разбухать, и его объем будет увеличиваться. В этом кроется принципиальное различие между неравновесным и равновесным процессом образования вакансий по Шоттки. Диффузия вакансий по Шоттки будет происходить до глубины слоя кремния, на которой начинает преобладать образование дефектов по Френкелю. Вакансии по Френкелю образуются в результате выхода атома из решетки в межузельное пространство, поэтому они практически не приводят к изменению объема кристалла. На границе этих областей будет происходить следующее. Поскольку любая система стремится к равновесию, то межузельный атом френкелевского дефекта переместится в верхнюю зону в вакансию, образовавшуюся по механизму Шоттки, и будет двигаться к поверхности под действием градиента упругих напряжений, пока не испарится под откачивающим действием насоса. Сжатый слой кремния его будет выталкивать наружу, а вакансия будет вновь двигаться в противоположном направлении и вновь захватит следующий нижний атом. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока скорость испарения атомов, которая определяется степенью откачки газов насосом, не сравняется со скоростью миграции атомов в поле градиента упругих напряжений. При определенной толщине упругого слоя они уравниваются, и процесс прекращается. И, как было отмечено выше, этот процесс зависит от степени и скорости откачивания газов и от температуры отжига. Когда диффузионная зона, т. е. ансамбль цепочек достигнет в процессе диффузии, зоны в которой образуются дефекты по Френкелю, межузельные атомы начнут «перепрыгивают» в эти вакансии

онные образования. Очевидно, что и прыжки этих атомов будут совершаться согласованным образом, поскольку при этом общая упругая энергия уменьшается больше чем, если бы атомы перемещались по одиночке. Как только они попадают в вакансии, они начинают двигаться к поверхности. Это движение напоминает движение на лифте. При подаче газа СО он проникает в глубь верхнего слоя по «термическим» вакансиям, превращая окружающий кремний в SiC. Однако при этом, согласно реакции (1), один атом Si удаляется вместе с газом SiO. На месте этого атома образуется «химическая» вакансия. Эти вакансии будут образовываться уже не вдоль цепочек «термических» вакансий в сжатом слое (в этих направлениях атомы кремния отсутствуют, они уже испарились), а в направлениях, задаваемых формирующимся кристаллическим слоем SiC. Однако, как только газ достигает слоя, в котором сформированы «термические» вакансии по Френкелю, газ начинает «вытягивать» межузельные атомы кремния. При этом образуются еще одни вакансионные «каналы», расположенные случайным образом. Упругая деформация в этой части кристалла полностью релаксирует, а в верхней упорядоченной части происходит сильное сжатие (усадка) всего верхнего слоя и его отделение от слоя, где вакансии генерируются по механизму Френкеля. При сжатии образуется верхний кристаллический слой. Большая часть находившихся в нем вакансий исчезает, часть из них вытесняется вглубь кремния, дополнительно образуя систему случайным образом ориентированных вакансионных каналов, которые превращаются под действием газа СО в нанопористый слой, содержащий лакуны. Степень монокристалличности слоя зависит от первоначальной концентрации вакансий в верхнем слое кремния и степени его «разрыхленности». При температуре ниже 1250 °С вакансий не достаточно для его образования, а при температуре чуть ниже 1400 °С (при более высокой температуре кремний плавится) плотность вакансий очень велика, и SiC образуется достаточно «рыхлым», состоящим из множества отслаивающихся кристаллических пластин (чешуек). На рис. 14b приведена типичная электронограмма, снятая с поверхности образца SiC/Si, выращенного методом согласованного вакансионного замещения атомов, однозначно указывающая на высокое кристаллическое совершенство поверхности данного слоя.

6. Метод покрытия гладких и профилированных поверхностей Si сплошными сверхтонкими карбид-кремниевыми слоями

В работе [44] был разработан метод покрытия сверхтонкими слоями SiC поверхностей Si, полностью сохраняющими их исходную морфологию и структуру. Для решения ряда проблем электроники часто бывает необходимо искусственно создать на поверхности профиль определенного вида нанометрового масштаба. Например, в работе [45] был разработан метод, позволяющий искусственно создавать на поверхности Si (100) нужный профиль нанометрового масштаба. Профиль, созданный в [45], представлял собой наномасштабные хребтообразные структуры, названные авторами работы [45] Nano Patterned Silicon (NPSi(100), треугольной формы ориентированные вдоль направления $\langle 011 \rangle$ со средним периодом $\lambda \approx 70$ нм и высотой $h \approx 70 \div 90$ нм. На рис. 15 приведено растровое изображение торцевого среза этой структуры. Подобные структуры создаются с целью формирования электронных эмиттеров. Представляется важным и естественным покрыть поверхность подобных кремниевых «заостренных иглообразных фигур» механически более прочным, химически стойким и в меньшей степени, чем кремний, подверженном испарению в процессе автоэлектронной эмиссии материалом. Таким материалом, в частности, является карбид кремния. Для покрытия структуры NPSi(100) воспользовались разработанным и изложенном выше в параграфах 1–4 методом MCSA. Основной целью работы было определить параметры синтеза SiC, а именно температуру синтеза, давление синтезирующих газов (в методе замещения [8] исполь-

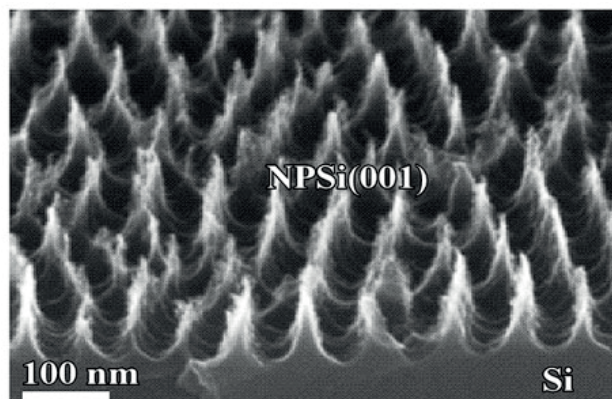


Рис. 15. РЭМ изображение торцевого среза и поверхности структуры NPSi(100) [44]

зуется смесь газов монооксида углерода (CO) и моносилана (SiH_4), при которых профилированная поверхность Si трансформируется в профилированную поверхность SiC без изменений ее геометрии и морфологии. В результате исследований, проведенных в [44], было обнаружено, что оптимальной температурой синтеза для создания подобного рода покрытий является температура, равная 1050 °C. При синтезе пленки SiC при этой температуре образуется сплошное без пор и трещин монокристаллическое покрытие из SiC толщиной порядка 3–5 нм. Эта пленка не растворялась и оставалась в неизменном виде при нахождении в травящем растворе более 120 с. На рис. 16 приведены СЭМ изображения торцевого среза пленки SiC, синтезированной при температуре 1050 °C (рис. 16a) и затем выдержанной в селективном травителе в течение 120 с (рис. 16b). Из рис. 16 следует, что при травлении исходный профиль NPSi(100) остался в неизменном виде. Вытравленным оказался только слой кремния подложки Si. Слой SiC, подобно «крышке», закрывает Si. Это слой есть, ни что иное, как реплика исходной структуры NPSi(100), полностью превращенная в SiC.

При более низких температурах слой, соответствующий химическому составу SiC, не формируется. Можно сказать, что при температуре 1000 °C и более низких температурах происходит «карбонизация» кремния, а не образование такого химического соединения как SiC. При температурах, превышающих 1050 °C, первоначальный профиль, сформированный на кремнии, не сохраняется.

Таким образом, метод замещения атомов может быть использован для превращения (конвер-

сии) предварительно профилированных с нужным геометрическим рисунком поверхностей Si или гладких поверхностей Si в химически устойчивые поверхности SiC той же самой геометрии без сколько либо заметных ее искажений.

7. Формирование эпитаксиальных слоев SiC на поверхности других материалов методом согласованного замещения атомов

7.1. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния на подложках сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

7.1.1. Современное состояние и проблемы выращивания эпитаксиальных пленок SiC на сапфире

Ростом эпитаксиального SiC на сапфире исследователи занимаются давно. Так, еще в работе [46] пленки $\beta\text{-SiC}$ были механически перенесены на сапфировые подложки с целью создания оптического волновода. Для лучшего сопряжения решеток сапфира и карбида кремния в качестве буферного слоя между сапфиром и карбидом кремния, как правило, наносят слой AlN. Авторы работы [47] показали, что предварительное осаждение на сапфировую подложку буферного слоя AlN значительно улучшает качество слоя SiC и приводит к образованию эпитаксиального слоя 6H-SiC на сапфире. В работе [48] на «с» плоскость сапфира методом CVD в ультравысоком вакууме осаждались поликристаллические слои SiC с целью дальнейшего получения на их основе графеновых слоев на изолирующей подложке, которой и является сапфировая подложка. В работе [49] методом CVD при низком давлении (метод LPCVD) на сапфире выращивались поли-

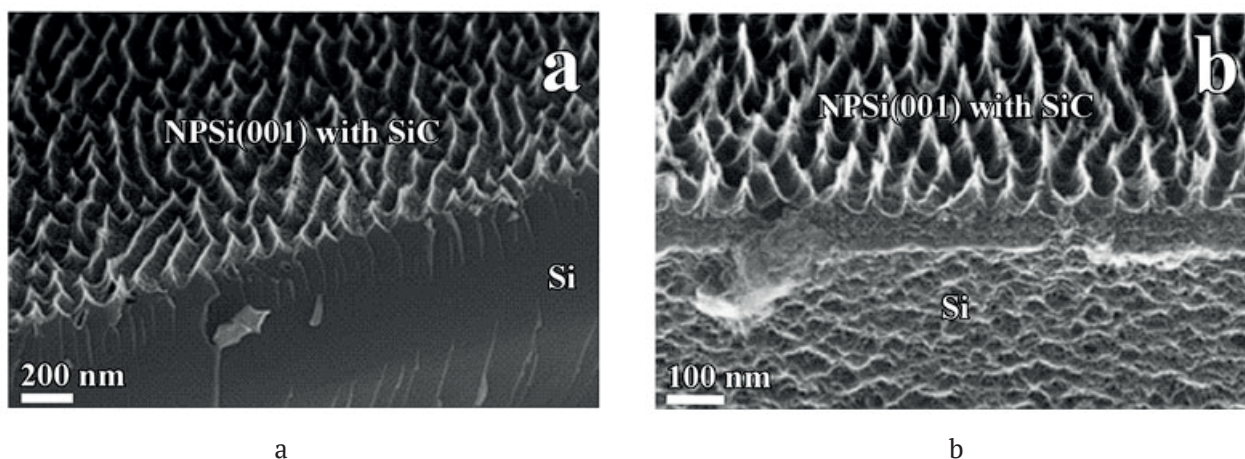


Рис. 16. СЭМ изображения торцевых срезов наноструктуры SiC/Si синтезированной при температуре 1050 °C. (a) Поверхность структуры NPSi(100) со слоем SiC после синтеза при температуре 1050 °C. (b) Поверхность наноструктуры SiC/Si после травления в смеси кислот HF и HNO_3 течение 120 с [44]

кристаллические пленки SiC с целью создания оптических температурных датчиков, работающих на основе интерферометрического метода Fabry–Perot. Авторы исследования [50] методом MBE вырастили эпитаксиальные пленки 4H-SiC политипа на сапфировой подложке с предварительно осажденным слоем AlN с использованием в качестве источника углерода фуллеренов C_{60} . Полуширина кривых качания на половине высоты $\text{FWHM}\omega_\theta \approx 0.24^\circ$, что является весьма неплохим результатом. Однако данный метод использует сложную технологию MBE, а также требует предварительно нанесения на сапфир дополнительного слоя AlN. В дальнейшем в работе [51] авторы, используя слой AlN в качестве буферного слоя и предварительную обработку подложки сапфира или сапфира со слоем AlN в потоке водорода, а затем в потоке пропана (C_3H_8), смогли вырастить методом MCVD 2H-SiC политип. Судя по приведенным в этой статье ТЭМ изображениям, полученным при помощи туннельной микроскопии высокого разрешения (ТЭМ), в некоторых местах пленки качество слоя 2H-SiC весьма высокое, хорошее и сопряжение между слоями 2H-SiC и AlN. Однако, исходя из данных, полученным на основе кривых качания (рис. 1 из работы [51]), лучшие образцы имели значение $\text{FWHM}\omega_\theta \approx 40 \text{ arcmin}$. В среднем лучшие пленки имели $\text{FWHM}\omega_\theta \approx 80 \text{ arcmin}$, т. е. они были более близки к текстуре, чем к эпитаксии. Поэтому на наш взгляд, данные, приведенные в [51], весьма противоречивы. Авторы исследования [52] выращивали слои 3C-SiC на плоскости (0001) сапфира методом MOCVD. Выращенные пленки 3C-SiC имели толщины 5–7 мкм. К сожалению, о качестве выращенных слоев ничего определенно сказать нельзя, поскольку авторы работы не привели результатов исследований по полуширинам кривых качания, т. е. значения $\text{FWHM}\omega_\theta$. Судя по приведенным графикам XRD, пики XRD, соответствующие слою 3C-SiC, достаточно широкие, что говорит о том, что пленки являются скорее всего поликристаллическими. Более того, на СЭМ изображениях торцевых сколов пленок 3C-SiC хорошо видны множественные дислокации (или двойниковые зерна). Это естественно, поскольку между параметром решетки 3C-SiC и параметрам решетки на плоскости (0001) сапфира существует большое различие порядка 12%. Отметим, что имеется патент от 12 мая 2012 г [53] в котором описан способ выращивания эпитаксиального слоя SiC на сапфире методом MCVD в сверхвысоком вакууме (порядка 10^{-6} Torr). Плен-

ки SiC имеют толщину порядка 90 нм. В работе описываются исследования по росту 3C-SiC на сапфире из расплава [54].

Таким образом, в настоящее время интерес к росту эпитаксиальных пленок SiC на сапфире растет. Действительно, высокая твердость, инертность к химически активным средам, отличные изолирующие свойства могут обеспечить хорошее применение подложек сапфира со слоем такого широкозонного полупроводника как SiC в микроэлектронике, а также при изготовлении различного рода датчиков и сенсоров. Кроме того, на основе SiC можно получать графеновые слои на изолирующей сапфировой подложке.

Для выращивания слоя SiC на сапфире методом замещения атомов в работах [55, 56] было передоложено на поверхность сапфировой подложки вначале нанести слой эпитаксиального Si, а затем с использованием реакции (1) его превратить в SiC. Отметим, что предлагаемый подход нанесения карбида кремниевых покрытий на высокотемпературные материалы может найти свое применение не только в полупроводниковой технике, но и для создания нового класса композитных, жаропрочных и других твердых покрытий.

Выращивание эпитаксиального слоя карбида кремния на сапфире (Al_2O_3) методом замещения атомов осуществляется в два этапа. На первом этапе необходимо вырастить эпитаксиальный слой кремния, а на втором – осуществить конверсию эпитаксиального Si в эпитаксиальный слой SiC методом MCSA. Именно эта схема и была реализована в работах [55, 56].

7.1.2. Рост эпитаксиальных пленок Si на сапфире с ориентацией слоя Si (100) и (111)

Структура «кремний на сапфире» (КНС) представляет собой сформированный с помощью гетероэпитаксии тонкий слой монокристаллического кремния на диэлектрической подложке синтетического сапфира (лейкосапфир, $\alpha-Al_2O_3$). Физико-химическое взаимодействие между кремнием и сапфиром на этапе формирования переходного слоя создает прочную связь на межфазной границе слоя и подложки, обеспечивающую достаточную механическую прочность гетероэпитаксиальной структуры. Высокая твердость, инертность к химически активным средам, отличные изолирующие свойства, достаточная теплопроводность и прозрачность в ультрафиолетовом диапазоне сапфировой подложки обеспечивают перспективность исполь-

зования структур КНС в микроэлектронике (радиационно-стойкие интегральные схемы (ИС), логические преобразователи комбинационного типа, высоковольтные быстродействующие выпрямители), при изготовлении датчиков и сенсоров (фотодетекторы и резистивные интегральные схемы), а также при изготовлении микроэлектромеханических систем (МЭМС) и наноэлектромеханических систем (НЭМС) [57–61].

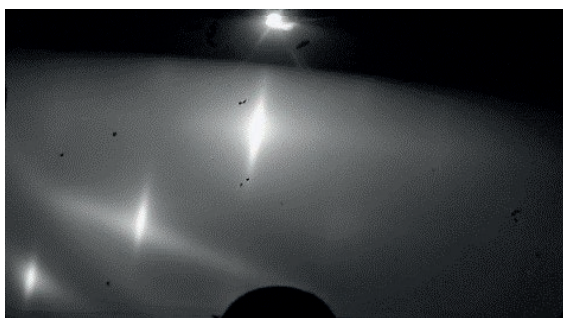
Барьерами на пути к повсеместному использованию структур КНС являются высокая плотность структурных дефектов в слое КНС и сложность оптимизации процесса эпитаксиального роста. Для гетероэпитаксиальных структур КНС рассогласование параметров решетки кремния и сапфира в латеральном направлении может достигать 12.5 % в случае формирования эпитаксиального слоя Si (111) на подложке сапфира c-plane (0001) и около 6 % при росте слоя Si (100) на сапфире r-plane (1 $\bar{1}$ 20). Несоответствие параметров решеток и разница в значениях термических коэффициентов расширения кремния и сапфира приводят к образованию механических напряжений в эпитаксиальных слоях кремния и, как следствие, к образованию дислокаций несоответствия. Вициальная поверхность сапфира может содержать большое количество центров образования структурных нарушений (центров разориентации), из которых прорастают дефекты упаковки и двойниковые ламели (микродвойники) на начальных стадиях роста [57, 60, 61]. Рост Si на сапфире происходит по механизму Странского–Крастанова, т. е. на начальном этапе роста пленки образуются трехмерные островки. Осаждаемый кремний может химически взаимодействовать с поверхностью сапфира, загрязняя ростовые островки, тем самым увеличивая их взаимную разориентацию и дефектность формируемого слоя. Оптимальные условия эпитаксиального процесса

роста определяют структурные характеристики КНС, которые, в свою очередь, являются ключевым параметром для большинства применений.

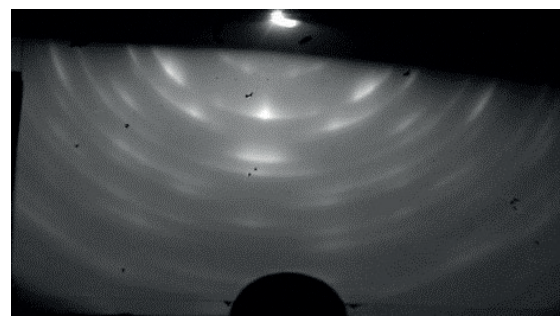
В работе [56] эпитаксиальные слои кремния толщиной 300–600 нм были выращены на подложках сапфира c-plane и r-plane ориентаций. Процесс изготовления структур был произведен с помощью промышленного вертикального эпитаксиального реактора PE2061S фирмы LPE (Италия). В камере реактора поддерживалось рабочее давление около 1 атм, осушенный H_2 с содержанием паров воды < 5 ppb был использован в качестве газа-носителя. В процессе роста слои кремния осаждались на сапфир из парогазовой смеси SiH_4 и H_2 при объемном соотношении $SiH_4:H_2$ около 0.01:1. На r-plane сапфира выростали слои Si ориентации (100). Выращенные слои Si(100)/ Al_2O_3 на r-plane (1 $\bar{1}$ 20) сапфира обладали высоким структурным качеством эпитаксиального Si со значением полной ширины кривой качания на половине высоты FWHM $\leq 0.3^\circ$. Среднеквадратичная шероховатость рабочей поверхности не превышала 1 ± 0.5 нм.

Для роста Si на Al_2O_3 на c-plane (0001) сапфира использовался [56] сапфир того же производителя, но вместо r-plane использовалась подложка c-plane (0001) сапфира. На этой подложке выростал Si ориентации (111). Кристаллическая структура слоев Si(111)/ Al_2O_3 c-plane (0001) сапфира представляла собой текстурированный кристалл с упорядоченным распределением кристаллитов Si ориентации (111). Среднеквадратичная шероховатость данных структур не превышала 5 ± 0.5 нм.

На рис. 17 приведены электронографические изображения на отражение (REED) быстрых электронов от образца Si, выращенного на r-plane (1 $\bar{1}$ 20) сапфира (рис. 17 (a)) и от образца Si, выращенного на c-plane (0001) сапфира (рис. 17 (b)). Из этих данных хорошо видно, что



а



б

Рис. 17. Электронографические изображения дифракции быстрых электронов от образцов Si, выращенных на Al_2O_3 ; (a) – слой Si(100)/ Al_2O_3 на r-plane (1 $\bar{1}$ 20); (b) – слой Si(111)/ Al_2O_3 на c-plane (0001) Al_2O_3 [56]

пленка Si (100), выращенная на образцах r-plane сапфира, является эпитаксиальной, хорошо ориентированной, о чем свидетельствует характер рефлексов, и приближается по качеству к монокристаллу, поскольку на ее электронограмме на отражение (рис. 17(a)) присутствуют Кикучи линии, свидетельствующие о высоком кристаллическом совершенстве данного слоя. Пленка Si, выращенная на c-plane сапфира на Si(111)/Al₂O₃ (рис. 17c), представляет собой текстуру.

На рис. 18 приведены типичные СЭМ микрофотографии бокового среза образца Si (100), выращенного на r-plane (1 $\bar{1}20$) сапфира (рис. 18(a)), и бокового среза образца Si (111), выращенного на c-plane (0001) сапфира (рис. 18 (b)). На рис. 18 хорошо видно, что структура Si (111), выращенного на c-plane Al₂O₃, менее плотная, более рыхлая, чем структура пленки Si (100), выращенной на r-plane Al₂O₃. Граница раздела Si (111)/Al₂O₃ c-plane содержит дислокации и другие дефекты.

В работе [56] были сняты и рентгенограммы (XRD), которые показали, что структура Si (100)/r-plane Al₂O₃ является напряженной, поэтому для слоя кремния Si(100) наблюдается запрещенное отражение Si(200)_r. Дифрактограмма образца структуры Si(111)/c-plane Al₂O₃ измерена в симметричной геометрии $\theta/2\theta$. Дифрактограмма показала, что пленка кремния текстурированная. Основные присутствующие в слоях ориентации кристаллов кремния соответствуют пикам [220] и [111].

Таким образом, пленки Si ориентации (100) удастся вырастить эпитаксиальными, и для это-

го необходимо использовать полочки r-plane (1 $\bar{1}20$) сапфира, а пленки Si (111) не удастся получить эпитаксиальными на подложках c-plane Al₂O₃. Возможно, нужно использовать другие грани сапфира для реализации эпитаксиального роста Si.

7.1.3. Конверсия эпитаксиальных пленок Si, выращенных на сапфире, в эпитаксиальные пленки SiC при помощи метода согласованного замещения атомов

После выращивания пленок Si на сапфире для превращения их в слои SiC образовавшиеся структуры КНС необходимо подвергнуть химическому воздействию газа CO по реакции (1). Прежде чем приступить к этой процедуре, необходимо ясно отдавать себе отчет о том, какого структурного совершенства можно вырастить слои SiC на подложках Si(100)/Al₂O₃ и Si(111)/Al₂O₃. Из всего предыдущего анализа со всей очевидностью следует, что на подложках Si(100)/Al₂O₃ возможно получить эпитаксиального качества слой SiC, но с небольшой примесью двойников SiC ориентации (110). На подложках Si(111)/Al₂O₃ с текстурированным слоем Si возможно получить SiC только в виде текстурированного слоя. В первом случае это связано с тем, что как было показано в пункте 2.3.1, на поверхности Si (100) будут образовываться грани (111) SiC в процессе превращения Si в SiC. Их образование ведет к образованию эпитаксиального SiC с небольшой примесью граней SiC других ориентаций, в частности (110). Во втором случае невоз-

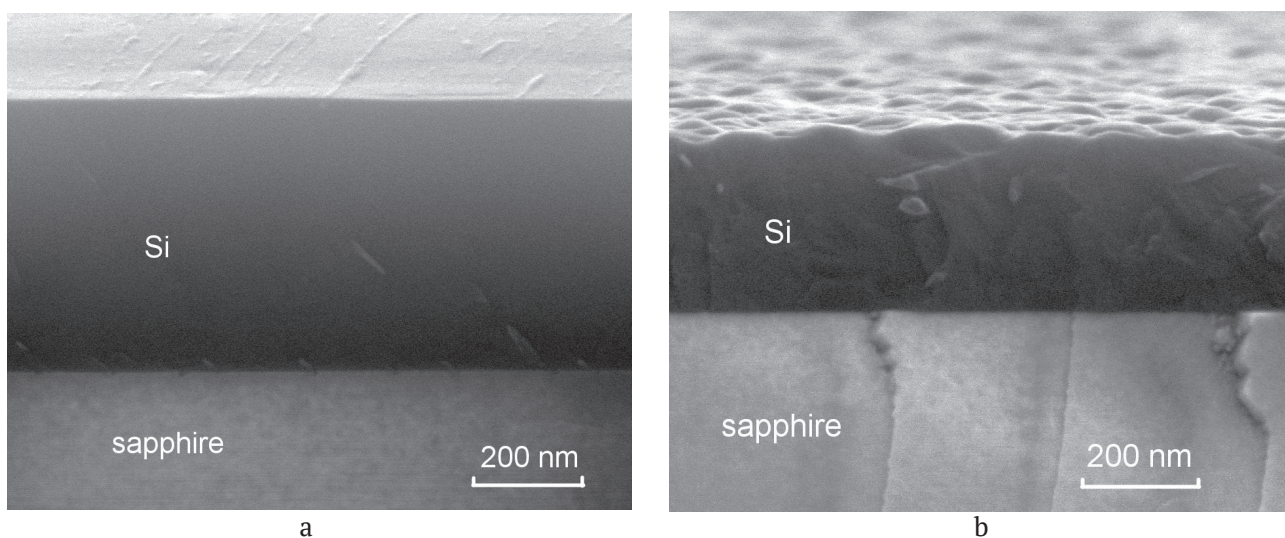


Рис. 18. Типичные СЭМ изображения торцевых срезов и поверхностей образцов Si(100) и Si(111)) на Al₂O₃; (a) торцевой срез и поверхность структуры Si (100)/r-plane (1 $\bar{1}20$) Al₂O₃; (b) торцевой срез и поверхность структуры Si (111)/c-plane Al₂O₃ [56]

можно получить монокристаллический слой SiC ориентации (111) до тех пор, пока не удастся вырастить монокристаллический (эпитаксиальный) слой Si на сапфире. В принципе, обе эти задачи решаемы. В первом случае, как было показано в пункте 2.3.1, для этого необходимо вырастить вицинальную поверхность Si, отклонённую на 4–6 градусов от базовой плоскости (100). Подобная структура может быть весьма привлекательной для роста полуполярных слоев AlN и GaN [62]. Мы предполагаем ее получить в будущем. Для SiC эпитаксиального качества на Si(111)/Al₂O₃ нужно получить эпитаксиального качества кремний ориентации (111) на Al₂O₃. Как только такой кремний будет получен, будет получен и эпитаксиальный SiC.

Перед ростом SiC, как и в случае роста на подложках кремния, необходимо удалить с их поверхности слой оксида кремния, который может образоваться при взаимодействии Si с кислородом воздуха. В противном случае химическая реакция между CO и Si, на поверхности которого находится SiO₂, будет протекать иначе по сравнению с реакцией (1). Дилатационные диполи при этом образовываться не будут, а пленка SiC будет расти поликристаллической. Таким образом, для получения эпитаксиального слоя SiC перед проведением реакции (1) необходимо подготовить поверхность Si к росту SiC, а именно, получить гладкую (ровную) на атомном уровне поверхность и удалить даже нанослой диоксида кремния с поверхности пластины-подложки кремния. Кроме того, необходимо пассивировать водородом поверхность слоя Si от возможного быстрого окисления ее при хранении и транспортировке. Метод подготовки поверхности Si и ее пассивации был разработан для роста SiC в работе [63] и детально описан в статье [64].

В работе [56] рост пленок SiC осуществлялся по методу MCSA, который подробно был изложен выше. Для сравнения результатов роста пленок SiC на Si/Al₂O₃ с ростом пленок SiC на кремниевых монокристаллических подложках в стандартных, подобранных многолетними исследованиями условиях [1-6,12], мы проводили синтез образцов при условиях, при которых пленки SiC на монокристаллическом Si получались монокристаллическими, высокоориентированными структурами. Так, пленки Si(100) на сапфире мы превращали в слои SiC при температуре $T = 1290$ °С. Общее давление газовой смеси (CO+SiH₄) было 133 Па. Поток газа CO составлял 12 см³/мин. Поток газа SiH₄ был равен

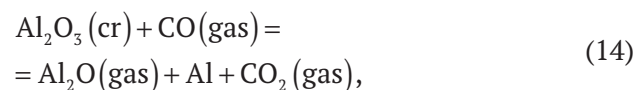
3.5 см³/мин. Синтез длился 15 мин. Рост пленок SiC из Si(111) на сапфире мы осуществляли также в смеси газов CO и SiH₄. Температура роста, время роста и скорость потоков газов были, как и при росте пленок SiC из Si(100). Отличалось лишь общее давление газовой смеси (CO+SiH₄). В данном случае мы выращивали пленки при общем давлении газовой смеси равном 67 Па.

После процесса формирования SiC образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопией, конфокальной рамановской микроскопией, эллипсометрией, методом рентгеноструктурного анализа и методом электронографии на отражение (REED).

7.1.4. Структурные и морфологические особенности формирования пленок SiC на сапфире

На рис. 19 приведены СЭМ изображения торцевых срезов от различных участков образцов SiC/Si(100) и SiC/Si(111) на Al₂O₃. На рис. 19а приведено изображение торцевого среза с участком практически свободным от пор в структуре SiC/Si(100)/r-plane (1 $\bar{1}$ 20) Al₂O₃, на рис. 19b – торцевого среза с участком практически свободным от пор структуры SiC/Si(111)/c-plane Al₂O₃.

Анализ большого числа СЭМ микрофотографий, проведенный в работе [56], снятых с различных участков поверхности этих образцов показал, что и в образце SiC/Si(100)/r-plane (1 $\bar{1}$ 20) Al₂O₃ имеются места с большим количеством пор. Однако в целом плотность пор в образце SiC/Si(100)/r-plane (1 $\bar{1}$ 20) Al₂O₃ значительно ниже плотности пор в образце SiC/Si(111)/c-plane Al₂O₃. Интересно отметить, что чем более «рыхлая» менее кристаллическая и более близкая к текстуре структура исходного кремния на сапфире, тем глубже проникает газ CO вглубь слоя Si. Так на рис. 20 видно, что плоскость c-plane, т. е. плоскость сапфира (0001) начинает подтравливаться в процессе синтеза SiC (на рис. 19b хорошо видна пора в сапфире; в работе [56] приведены и другие микрофотографии, подтверждающие этот процесс). По нашему мнению травление может быть связано с химической реакцией типа:



которая, как показано в работе [56], может происходить при температуре порядка $T \sim 1280$ °С. Выделяющийся в процессе реакции газ CO₂ будет реагировать с Si на межфазной границе Si/Al₂O₃

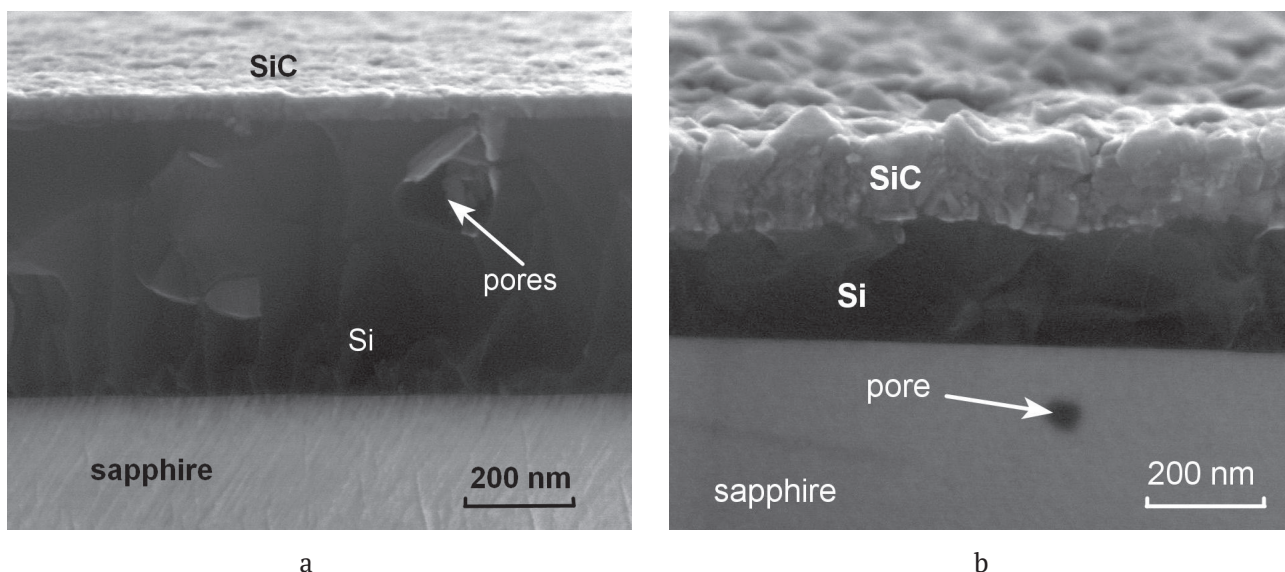
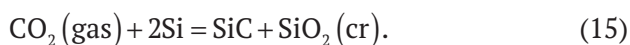


Рис. 19. СЭМ изображения торцевых срезов от различных участков образцов SiC/Si(100) и SiC/Si(111) на Al_2O_3 ; (а) торцевой срез с участком практически свободным от пор в структуре SiC/Si(100)/ r-plane ($1\bar{1}20$) Al_2O_3 ; (б) торцевой срез с участком, практически свободным от пор структуры SiC/Si(111)/c-plane Al_2O_3 [56]

и вновь будет образовывать SiC, но уже с примесью кварца (кристаллического SiO_2) в соответствие с реакцией (5):



Более того, при наличии газов CO и CO_2 возможно протекание и ряда других реакций, которые мы здесь не рассматриваем. Очевидно, что при температуре, при которой идет синтез SiC, оксид кремния может образовываться как в виде кварцевого стекла, так и в виде кристаллического кварца. Вполне возможно, что образуясь внутри упорядоченных фаз (Si, SiC, Al_2O_3), с большей вероятностью будет образовываться SiO_2 в кристаллической форме, что собственно и было нами обнаружено [56] в слоях SiC/ Al_2O_3 при исследовании рентгеновских спектров образцов SiC, выращенных на Si(100)/ Al_2O_3 и Si(111)/ Al_2O_3 и приведенных на рис. 20. На рис. 20 приведены рентгеновские дифрактограммы (XRD), снятые с образцов, выращенных на Si (100)/ Al_2O_3 r-plane и Si (111)/ Al_2O_3 c-plane сапфира. На образце SiC, выращенном на Si (100)/r-plane Al_2O_3 , наблюдаются XRD пики, положения которых соответствуют как модификации SiC 2H-SiC, так и 3C-SiC. Присутствуют пики от фаз 2H-SiC и 3C-SiC на XRD, снятых с образца SiC, выращенного конверсией Si (111) на c-plane сапфира. На всех образцах выделяется пик, положение которого соответствует фазе α -кварца. Отметим, что в данном случае мы не можем с полной уверен-

ностью утверждать, что в процессе конверсии Si/ Al_2O_3 в SiC/ Al_2O_3 на сапфире образуется фаза 2H-SiC. Данный пик XRD «размыт». В этой области XRD сканирования (2θ), как известно, расположены и пики XRD других гексагональных политипов. В обзорах отмечалось [1–6, 12], что при росте SiC методом замещения атомов могут образовываться слои SiC различных политипов. Поэтому не должно вызывать удивление образование слоев 2H-SiC, так как физико-химическая природа метода замещения не запрещает образование данной фазы.

Как следует из данных рис. 20, наряду с SiC образуется и фаза α -кварца. Ее появление мы связываем с протеканием реакций (14) и (15), которые имеют место именно при росте SiC на сапфире. При росте SiC методом замещения атомов на чистом Si образование α -кварца при данных условиях синтеза не наблюдалось.

В работе [56] приведены электронографические изображения (REED) дифракции быстрых электронов, рамановские и эллипсометрические спектры от образцов SiC на отражение, выращенных на Si (100)/ Al_2O_3 r-plane и на Si (111)/ Al_2O_3 c-plane. Мы здесь их не приводим, а отсылаем читателя к оригинальной работе [56]. Здесь же еще раз отметим, что слой SiC, выращенный на монокристаллическом Si, значительно более ориентирован, чем слой, выращенный на сапфире. Однако, как следует из нашего исследования роста SiC на подложках Si(100)/r-plane

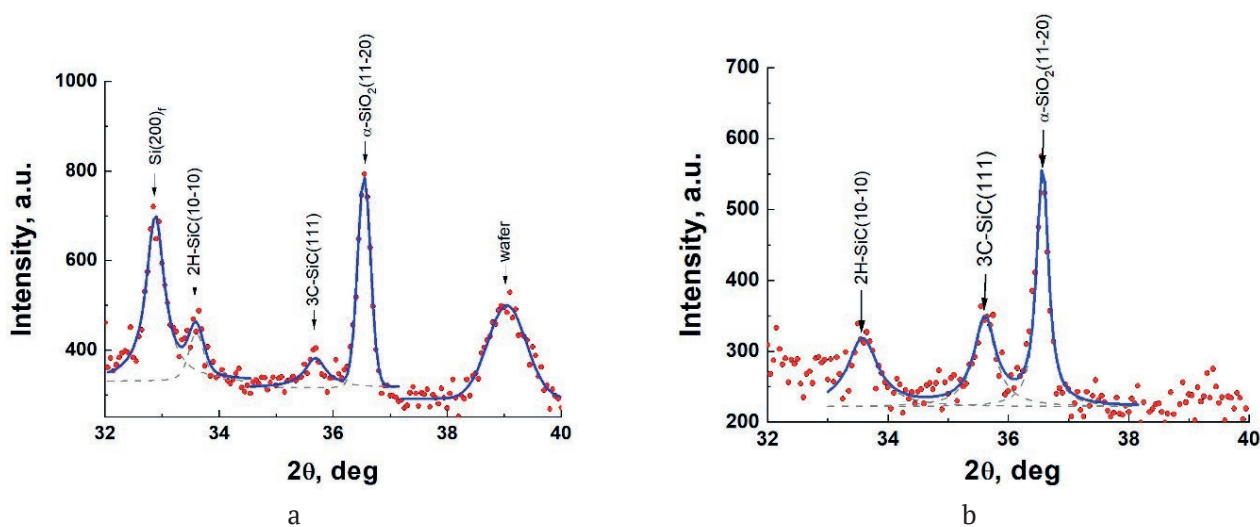


Рис. 20. Рентгеновские дифрактограммы от образцов SiC, выращенных Si(100)/Al₂O₃ r-plane и Si(111)/Al₂O₃ c-plane; (a) – SiC на Si(100) r-plane (1-1-20) Al₂O₃; (b) SiC на Si(111) на c-plane Al₂O₃ [56]

Al₂O₃ и Si (111)/Al₂O₃ c-plane, достаточно осадить высокого качества слой Si на сапфир, в результате и слой SiC при этом будет эпитаксиальным. Причем, чем выше степень монокристалличности слоя Si, тем выше степень монокристалличности и слоя SiC.

7.2. Новый метод формирования защитных композитных покрытий SiC-C на графите

Графитовые изделия широко используются в различных областях технологии и промышленности – от деталей высокотемпературных печей и до атомных реакторов, и при использовании подвергаются различным нагрузкам – механическим, химическим, тепловым. Для защиты графита от подобных воздействий на него часто наносят различные защитные покрытия, начиная от ниобия, оксидов, нитридов и заканчивая различными композитными слоями. В частности, одним из перспективных покрытий является карбид кремния, обладающий химической стойкостью, высокой твердостью и теплопроводностью. В работах [65, 66] был разработан метод нанесения карбид-кремниевых покрытий на графит путем отжига графитового изделия в контакте с расплавом Si в атмосфере монооксида углерода (CO). Метод основан на реакции взаимодействия CO и кремния с образованием SiC и во многом подобен методу MCSA, но отличается от него тем, что основан не на одной реакции (1), а на двух одновременно протекающих внутри графита химических реакций. Одна из реакций – реакция химического взаимодействия расплавленного Si, находящегося на поверхности графита, с монооксидом углерода

(CO) при температуре, превышающей температуру плавления кремния (1412 °C), и превращением Si в SiC. Это реакция (1). Вторая реакция, идущая одновременно с первой – реакция продукта первой реакции газообразного монооксида кремния (SiO) с графитом с превращением последнего в SiC. Это реакция выглядит следующим образом:



Таким образом, в процессе синтеза SiC покрытия на графите в начальный момент времени в результате реакции (1) образуется SiC и газообразный SiO. Затем газообразный SiO, который при росте SiC по методу MCSA удаляется из системы, в данном случае он вступает в реакцию с графитом на границе раздела фаз. При этом образуется SiC, но уже со стороны графита. Одновременно с этим выделяется CO, который вступает в реакцию со стороны границы раздела фаз с Si, окончательно превращая остаточный кремний в карбид кремния. Схематическое изображение метода формирования данного покрытия приведено на рис. 21.

Образующиеся в результате данных процессов покрытие обладает высокой механической прочностью и твердостью. В процессе синтеза композита данным методом формируется покрытие толщиной превышающей 1 мм. Образцы композитных покрытий исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, энерго-дисперсионной спектроскопии, рамановской спектроскопии, а также методом наноиндентирования (НИ) [65, 66].

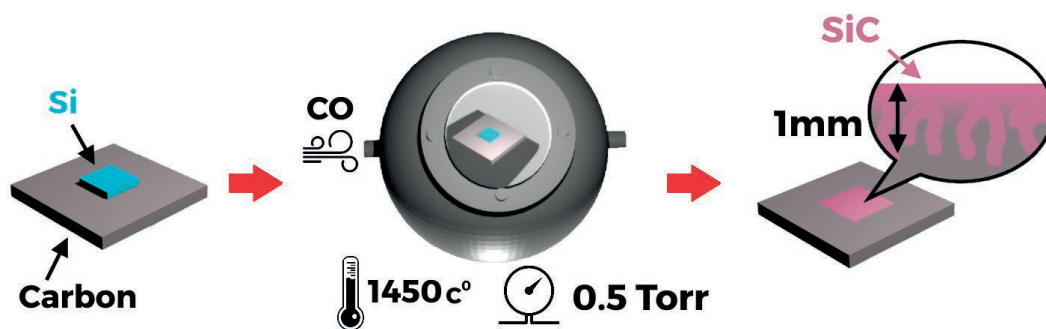


Рис. 21. Схематическое изображение методики формирования композита SiC-графит на поверхности графитового изделия [65]

Исследования показали, что композитный материал, полученный этим методом, состоит из сплошной плёнки карбида кремния на поверхности и имеет разветвленную структуру, состоящую из дендритоподобных кристаллов SiC, уходящих вглубь изделия, с вкраплениями крупных (до 20 мкм) монокристаллических зерен преимущественно кубического политипа с небольшой долей гексагональных политипов. Нанесение покрытия приводит к значительному упрочнению материала: композитное покрытие обладает твердостью 28 ГПа, что в ~254 раза превышает твердость исходной поверхности графита.

Для проведения экспериментов был использован графитовый образец марки МПГ-7, на который сверху была установлена пластина кремния толщиной 300 мкм и площадью порядка

1 см². Конструкция отжигалась в вакуумной печи в атмосфере CO с добавлением силана при температуре 1450 °C и общем давлении 0.5 Торр в течение 20 минут. После процесса синтеза полученные образцы покрытий SiC изучались с использованием сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Mira 3. Механические свойства поверхности были изучены с использованием установки для наноиндентирования Nanotest 600.

СЭМ изображения поверхности и скола образца показаны на рис. 22а и 22б соответственно. На рис. 22б видно, что покрытие представляет собой сплошной кристаллический слой, на котором есть области с различным контрастом. Детальное изучение поверхности после механического отделения пленки SiC позволяет заклю-

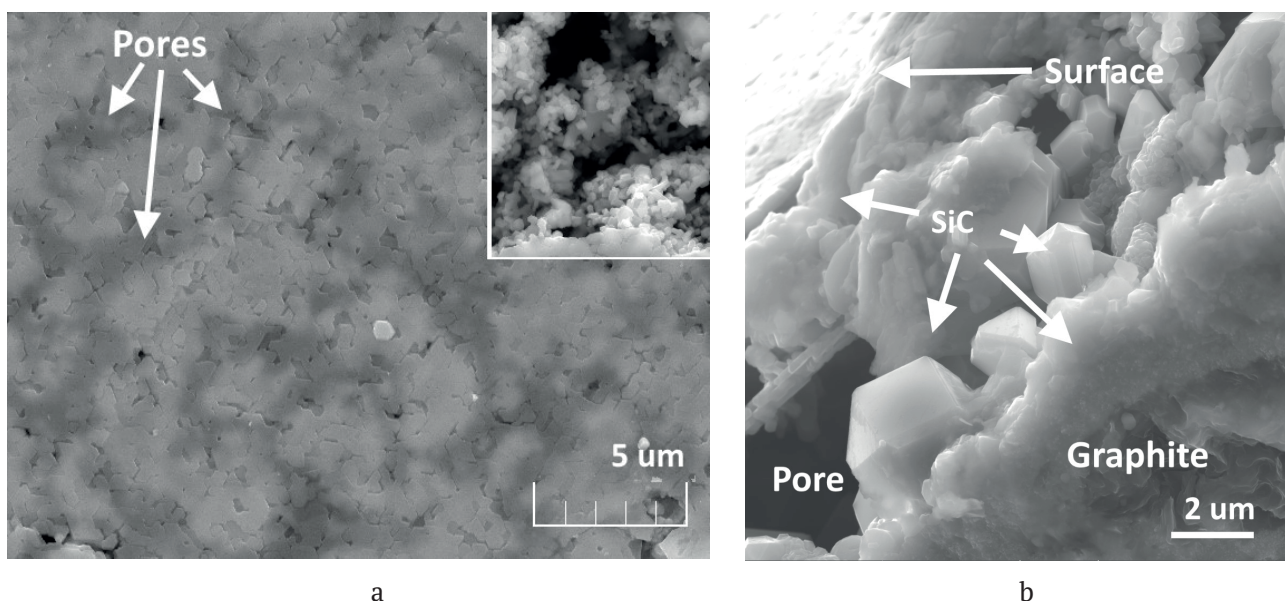
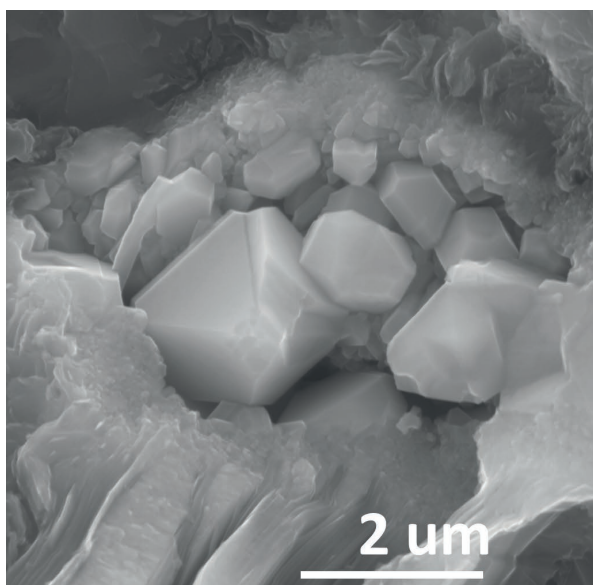


Рис. 22. СЭМ-изображение поверхности (а) и скола (б) образца композитного покрытия SiC на поверхности графита. Темные области на рис. (а) соответствуют порам под поверхностью плёнки SiC. На врезке к рисунку (а) показана внутренняя поверхность поры после снятия пленки SiC [65]

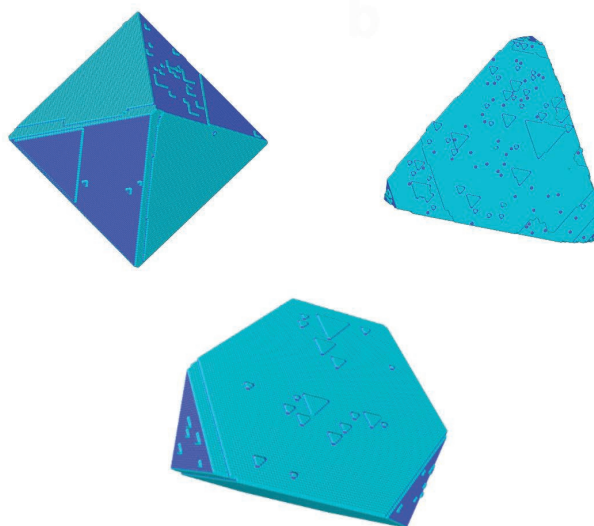
чить, что под темными областями наблюдаются пустоты (см. врезку к рис. 22b). Поры также видны на сколе образца (рис. 22b, правая часть). На рис. 22b видно, что непосредственно поверхностный слой SiC является сплошным и имеет толщину порядка нескольких микрометров. На больших глубинах от поверхности начинается смешанная структура из пор, кристаллов и друз из карбида кремния с включениями графита, и на глубинах порядка нескольких сотен микрометров объемная доля SiC постепенно приближается к нулю. Проникновение карбида кремния на такие глубины обусловлено достаточно большой пористостью исходной матрицы графита и тем фактом, что затекший в поры расплав кремния при взаимодействии с CO превращается в SiC, который имеет в два раза меньший объем кристаллической ячейки, чем сам кремний [1–6, 12]. В результате при формировании SiC появляются новые пустоты, и каналы в графите не «закупориваются», а остаются открытыми для дальнейшего проникновения расплава кремния вглубь. В результате в объеме графита формируются «корни» из SiC, прочно связывающие верхнюю монокристаллическую пленку SiC с графитовой матрицей. На СЭМ изображениях областей в объеме кристалла (см. рис. 23a) на глубине порядка 150 мкм видны различные формы образующихся микрокристаллов SiC, соответствующие кубическому политипу карбида

кремния. Отметим, что проведенное в настоящей работе моделирование процесса формирования кристаллов SiC кубического политипа методом Монте-Карло в пакете Crystal Grower [67] при различных соотношениях компонентов Si и C дает спектр форм кристаллов, действительно наблюдающихся в эксперименте (рис. 23b). Так, кристаллы правильной октаэдрической формы наблюдаются при формировании кристалла из смеси стехиометрического состава, тогда как при избытке углерода в системе наблюдаются кристаллические формы со «скошенными» гранями.

Микротвердость покрытия измерялась с помощью наноиндентора при максимальной силе вдавливания 1 мН. Нагрузку и разгрузку индентора осуществляли со скоростью 0.5 и 1 мН·с⁻¹ соответственно. Отметим, что вследствие наличия пористых областей под поверхностью тонкого монокристаллического слоя SiC (см. рис. 22), в некоторых случаях увеличение силы вдавливания приводило к появлению крупных скачков деформации на кривых НИ до нескольких сотен нанометров (см. пунктирную кривую на рис. 25a). Такие скачки, вызванные наличием пор, при анализе экспериментальных данных существенно искажают результат. Отметим, что скачки деформации регистрировались и при НИ до 1 мН, но это происходило значительно реже. Для определения твердости модифицированного и исходного графита отбирались кривые НИ



a



b

Рис. 23. СЭМ-изображение кристаллов SiC, наблюдаемых в порах в матрице углерода, и ростовые формы кубического SiC, полученные с помощью моделирования методом Монте-Карло в пакете CrystalGrower [67] при различных соотношениях компонентов Si и C в процессе роста [65,66]

исключительно без скачков деформации. Типичные зависимости силы вдавливания от глубины проникновения индентора в исследуемый материал для модифицированной и исходной области графита представлены сплошными кривыми на рис. 24а. Рассчитанные по стандартной методике [68] зависимости микротвёрдости от глубины представлены на рис. 24б. Видно, что покрытие из SiC существенно повышает твердость поверхности до величины 25–28 ГПа, тогда как твердость исходного графита составляет 100–130 МПа.

Таким образом, в работах [65, 66] было показано, что отжиг графита в контакте с расплавом кремния в атмосфере СО позволяет сформировать защитное покрытие из карбида кремния, представляющее собой сплошную пленку на поверхности, и разветвленную систему кристаллов и кристаллических друз, уходящую на большую глубину. Покрытие существенно повышает твердость и механическую стойкость материала, и обладает антиокислительными свойствами, защищая поверхность графитового изделия от различных воздействий.

8. Кристаллическая структура, политипизм, оптические, электрофизические, механические и другие свойства SiC на Si, синтезированного методом согласованного замещения атомов

На основе изложенного выше метода MCSA была разработана полупромышленная технология [28, 69], позволяющая выращивать эпитаксиальные слои SiC диаметром 50.8 мм (2 дюйма),

76.2 мм (3 дюйма), 100 мм (4 дюйма) и 150 мм (6 дюймов). Фотографии пластин SiC/Si различного диаметра приведены на рис. 25. Выращивание слоев SiC проводилось в вакуумной печи модели VHT 8/18(22)-GR 1800 производства компании Nabertherm GmbH. Нагрев графитовой камеры объемом 8 литров осуществлялся графитовыми нагревателями. Предварительная откачка осуществлялась турбомолекулярным насосом до давления 10^{-2} Па. Скорость нагрева и остывания в диапазоне температур 1000–1390 °С составляла 30 и 15 К·мин⁻¹ соответственно. В камеру осуществлялась подача монооксида углерода с расходом 50–100 см³·мин⁻¹. Для стабилизации парциального давления кремния в камеру подавался силан (SiH₄) с расходом 10–20 см³·мин⁻¹. Температура в процессе роста слоев SiC составляла 1000–1390 °С, а рабочее давление 70–700 Па. Время нахождения подложек при максимальной температуре составляло 5–30 мин. Общее время технологического процесса (от загрузки до выгрузки) составляло 5–7 часов. В едином процессе можно одновременно выращивать до 20 слоев SiC на кремниевых пластинах диаметром 100 мм и 6 слоев SiC на кремниевых пластинах диаметром 150 мм. В качестве подложек для эпитаксии карбида кремния использовались пластины кремния различных марок, как правило, ориентаций (111), (110), (100), однако рост SiC осуществлялся и на подложках Si иных ориентаций. Перед выращиванием слоя SiC пластины Si пассивировались водородом по методике [63, 64]. Подробное описание методики синтеза слоев SiC на пластинах данного диаметра можно найти в

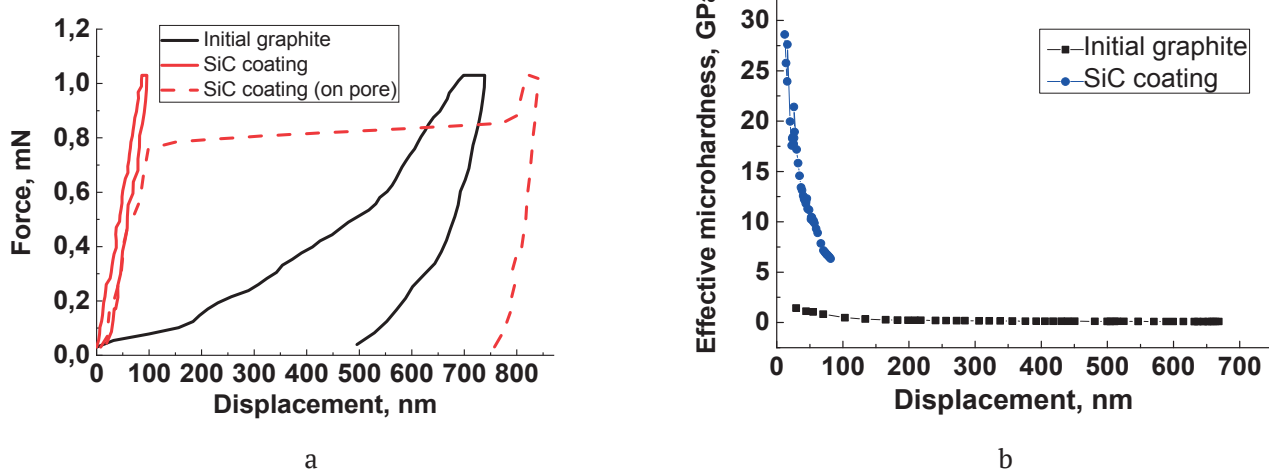


Рис. 24. Кривые нагрузки-разгрузки исходного графита (черная сплошная линия), а также сформированного покрытия в двух областях: лежащего непосредственно на графите (синяя сплошная линия) и «висящего» над порой (синяя пунктирная линия) (а). Зависимость эффективной твердости материалов от глубины (б) [65, 66]

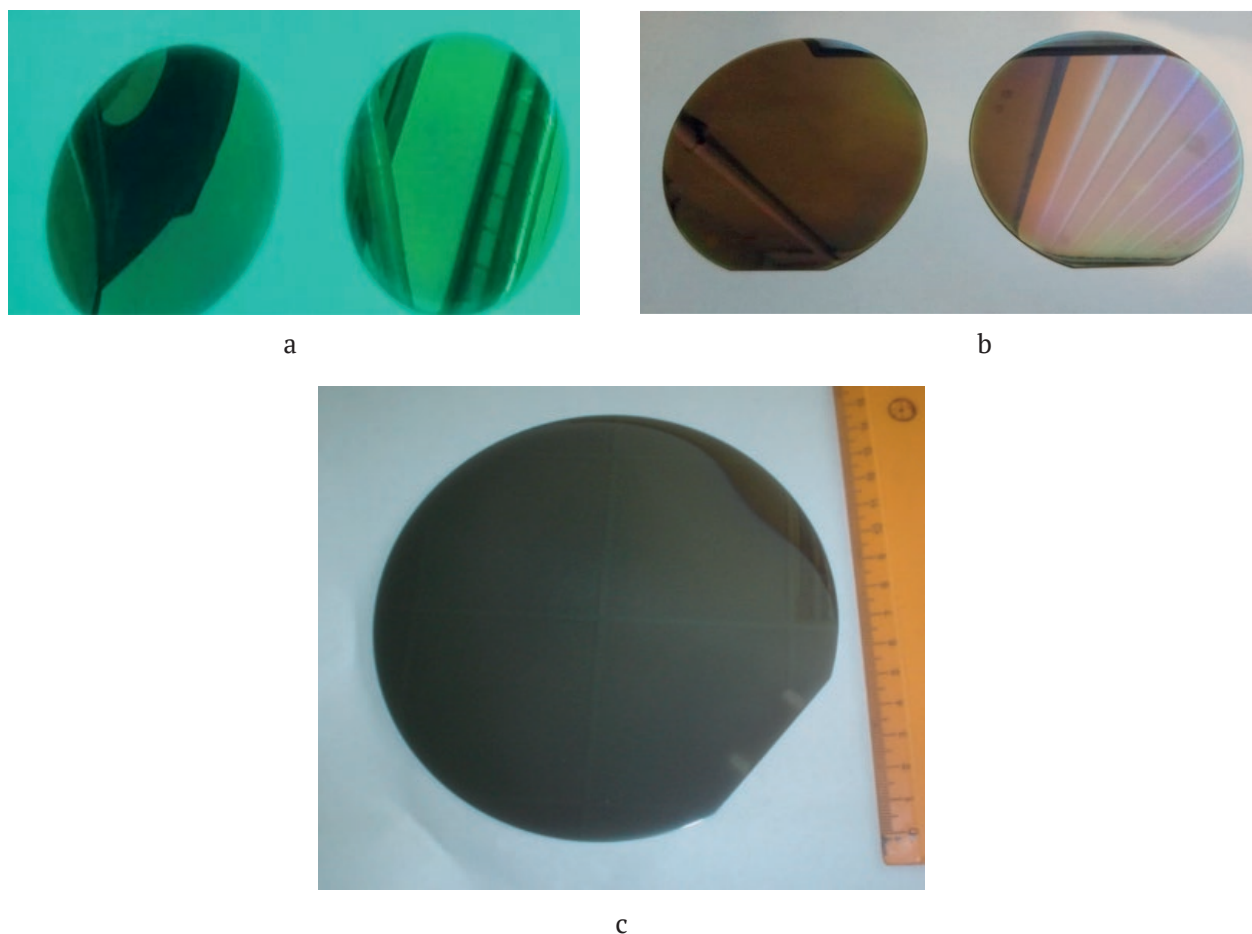


Рис. 25. Фотографии образцов карбида кремния на подложках кремния диаметром 50.8 мм (2 дюйма) (рис. 25a); 76.2 мм (3 дюйма) (рис. 25b) и 150 мм (6 дюймов) (рис. 25c), выращенные методом согласованного замещения атомов в мелкосерийном промышленном масштабе

работе [69]. Выращенные пленки SiC на пластинах Si были исследованы с помощью спектральной эллипсометрии, СЭМ микроскопии, рентгеновской дифракции и метода комбинационного (Рамановского) рассеяния. Исследования показали, что слои SiC являются эпитаксиальными по всей поверхности 150 мм пластины. Пластины не напряжены, ровные, без изгибов. Полуширина рентгеновской кривой качания ($FWHM_{\omega-\theta}$) пластин варьируется в пределах от 0.35 до 0.55° при толщине слоя 80–100 нм. Пластины пригодны для использования в качестве темплейтов для выращивания на их поверхности толстых пленок SiC, AlN, GaN, ZnO и других широкозонных полупроводников стандартными методами CVD, HVPE и MBE. Из рис. 25 хорошо видно, что пластины ровные и без изгибов. Среднеквадратичная шероховатость, измеренная на полях сканирования 5×5 мкм и 20×20 мкм, составляет 1–5 нм и постоянна по всему диаметру пластин. Кристаллическое совершенство слоя SiC

определялось нами по полуширинам рентгеновских кривых качания ($FWHM_{\omega-\theta}$), снятых в различных точках поверхности пластины в режиме $\omega-\theta$, данным эллипсометрии, электронографии (REED), методами рамановской спектроскопии, методом обратного Резерфордского рассеяния и рядом других методов. Пленки исследовались методами: спектральной эллипсометрии на эллипсометре фирмы J. A. Woollam M2000-RCE в диапазоне 0.7–6.5 эВ, Рамановской спектроскопии на конфокальном рамановском микроскопе Witec Alpha 300R, методом дифракции быстрых электронов на отражение (REED) при энергии электронов 50 кэВ, методом рентгеновской дифракции (снимались как дифрактограммы в режиме $\omega-2\theta$, так и кривые качания в режиме $\omega-\theta$). Поверхность пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ-метод) и при помощи профилометра New View 6000 фирмы Zygo. Сама поверхность слоев SiC/Si и поверхность торцевых сколов исследовались

довалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), оборудованной рентгеновским спектрометром (ЭДС), позволяющим определять химический состав слоев. Межфазная граница раздела и дефекты в слоях изучались при помощи туннельной электронной микроскопии высокого разрешения (ТЭМ). Многие образцы были исследованы при помощи метода Резерфордского обратного рассеяния (РОР) с использованием ионных пучков гелия и водорода [70], а так же методом ИК-спектроскопии как с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра фирмы Bruker IFS-113v, так и с использованием ИК-спектрометра NicoletIS-50 (Thermo Scientific, USA) [71–73]. Образцы SiC/Si были исследованы также методом рентгеновской рефлектометрии [72, 73]. Фотоэмиссионные исследования образцов проводились на синхротроне BESSY II, Helmholtz Zentrum в Берлине (Германия) с использованием синхротронного излучения с энергией фотонов в диапазоне 80–450 эВ [74–78].

Таким образом, был проведен комплексный анализ структурных, кристаллографических, физико-химических, электрофизических, оптических и спектроскопических исследований пленок SiC на Si. Эти исследования и результаты, описаны в целом ряде статей и обобщены в обзорах [1–6], поэтому мы не приводим здесь их подробного описания. Отметим лишь следующее. Нами было исследовано более десяти тысяч образцов пленок, в результате чего была получена достоверная информация о структуре и свойствах пленок SiC на Si. Результатом проведенных экспериментальных исследований было следующее. 1) Была доказана основная теоретическая идея о реализации эпитаксиального роста пленок посредством формирования ансамбля дилатационных диполей. 2) Было показано, что в результате превращения промежуточного вещества в карбид кремния формируется пленка SiC, которая оказывается «висящей» над полостями подобно мосту над рекой или дому, построенному на сваях. Внутри полостей будет происходить дальнейшее образование SiC. Кристаллики SiC осаждаются с обратной, внутренней стороны пленки, т. е. со стороны полостей. Подобные осадки напоминают «сталактиты» и «сталагмиты», растущие в пещере. Качество верхнего слоя пленки при этом высокое, поскольку упругие напряжения и дефекты роста на поверхности пленки практически отсутствуют. Обратная же сторона пленки, содержит многочисленные

неупорядоченные «сталактитоподобные» структуры. Структура верхнего слоя SiC, полученного методом MCSA, по качеству является эпитаксиальной с высокой степенью кристалличности.

Основным политипом, образующимся в процессе роста SiC методом MCSA, является кубический политип 3C–SiC. При топохимическом превращении могут образовываться политипы 4H–SiC, 6H–SiC [1–6] и даже довольно редкие политипы 2H–SiC и 8H–SiC. В работе [79] с помощью ультрафиолетового эллипсометра VUV-VASE J.A. Woollam с вращающимся анализатором в диапазоне 1.3–9.3 эВ был определен политипный состав пленок SiC, полученных на Si методом согласованного замещения атомов при $T = 1250$ °C, $p = 2$ Торр и времени роста 15 мин. Показано, что в данных условиях на Si(111) образуется в основном кубический политип 3C, на (110) — в основном гексагональный политип 4H с небольшой примесью 3C, на (100) образуется смесь политипов 3C, 6H и 4H. Оказалось, что при росте SiC методом MCSA при выполнении ряда условий синтеза возможно образование новой, ранее не известной тригональной (ромбоэдрической) фазы SiC [81, 82].

В следующем параграфе мы опишем только наиболее интересные и уникальные, с нашей точки зрения, свойства слоев SiC/Si, которыми обладает эта гетероструктура, именно благодаря тому, что карбид кремния образуется в результате согласованного замещения атомов.

9. Особенности и аномалии оптических, магнитных и иных свойств пленок SiC на Si, выращенных методом согласованного замещения атомов

9.1. Физическая природа возникновения особенностей и аномалий свойств пленок SiC на Si, выращенных методом согласованного замещения атомов

Основной особенностью SiC, выращенного на Si методом MCSA, является наличие в нем углеродно-вакансионных структур, образующихся в процессе усадки или «схлопывания» материала. Как оказывается, «схлопывание» приводит не только к образованию ансамбля точечных дефектов. Отделяясь от кремниевой матрицы, кремний подвергается аномально сильному сжатию со стороны карбида кремния. «Схлопывание» соответствует фазовому переходу из метастабильного состояния с растянутыми связями, в котором 4 ячейки SiC согласуются с 4 ячейками Si, в стабильную фазу SiC, в которой уже

5 ячеек SiC согласуются с 4 ячейками Si, а связи Si-C искажены гораздо меньше (около 0.2 %). Давление, которое оказывают растянутые связи Si-C на ближайший слой кремния, может достигать 100 ГПа. В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи либо рвутся (отсюда возникают вакансии и поры), либо подвергаются сжатию. Последнее, очевидно, приводит к изменению структуры поверхностных зон SiC, прилегающего к Si, и его «металлизации» или превращению в «полуметалл». При легировании карбида кремния атомами бора, последние попадают именно в пустоты углеродно-вакансионных структур (см рис. 26) [1] и сильно изменяют их свойства. На рис. 27 схематически представлено «схлопывание» одного слоя с исходной решеткой в решетку SiC и модель углеродно-вакансионного диполя, образующегося в SiC [82,83]. Исследуя [82,83] методом эллипсометрии на ультрафиолетовом эллипсометре J. A. Woollam VUV-WASE с вращающимся анализатором в диапазоне 0.5–9.3 эВ образцы SiC/Si, выращенные на гранях (111), (110) и (100) Si, мы обнаружили следующее. На границе раздела 3C-SiC(111)/Si(111) образуется интерфейсный слой с совершенно новыми оптическими и электрическими свойствами. Оптические свойства этой границы принципиально не могут быть описаны в рамках приближение эффективной среды (Effective Media Approximation (EMA)) [82, 83]. Для их теоретического описания

приходится использовать модель с осцилляторами, никак не связанными ни SiC, ни с Si. Наилучшее совпадение с экспериментом показала модель Таук-Лорентца (TL), согласно которой граница раздела SiC/Si представляет собой материал, обладающий нулевой шириной запрещенной зоны [82, 83]. Таким образом, в работах [82, 83] удалось установить, что на межфазной границе раздела 3C-SiC(111) и Si(111) образуются тонкие слои с полуметаллическими свойствами, которые кардинально отличаются от свойств как SiC, так и Si, и не могут быть получены в рамках EMA. Это вызвано сложным характером взаимодействия двух поверхностей, когда слой SiC притягивает к себе отдельные атомы Si из подложки, и отсутствием дислокаций несоответствия. В результате образуется структура границы раздела (рис. 27), где 88 % атомов Si на границе раздела образуют химическую связь с атомами подложки, а 12 % атомов Si на границе SiC(111) связей не образуют, так как находятся слишком далеко от атомов Si подложки. Методами квантовой химии такая структура подробно была описана в рамках теории функционала плотности [82, 83] (рис. 27). Показано, что *p*-электроны 12 % атомов Si на границе SiC(111) с оборванными связями обеспечивают резкий пик плотности электронных состояний как раз в области энергии Ферми (рис. 28). Зона проводимости при этом либо касается, либо даже заходит вглубь валентной зоны на величину порядка нескольких сотых долей эВ, что примерно соответствует погрешно-

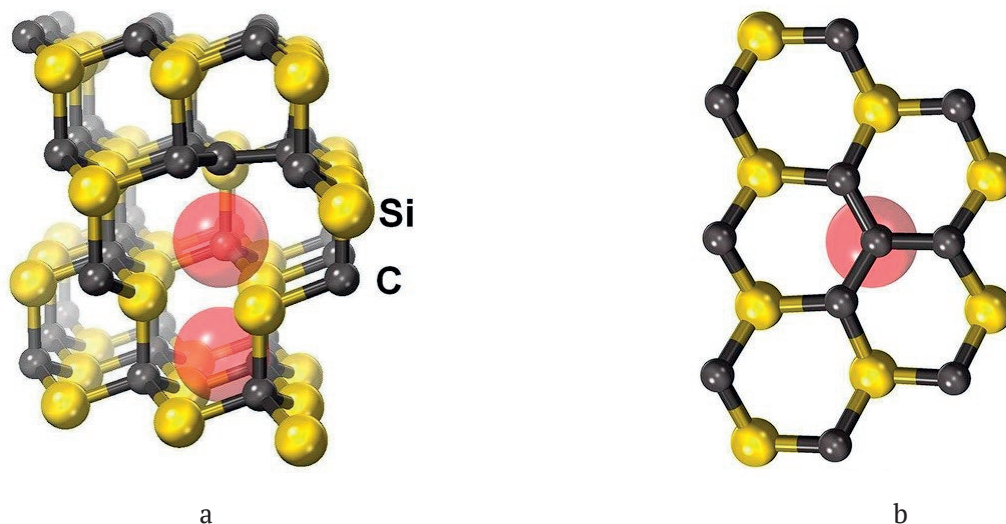


Рис. 26. Углеродно-вакансионная структура в SiC, выращенном методом MCSA. (a) — почти плоский кластер из 4 атомов C, который образовался в результате смещения атома C в направлении $\langle 111 \rangle$ (снизу вверх) к месту кремниевой вакансии и две пустоты (показаны красным цветом) сверху и снизу от исходного положения атома C; вертикальная ось соответствует направлению $\langle 111 \rangle$; (b) — та же структура, но вид сверху [1]

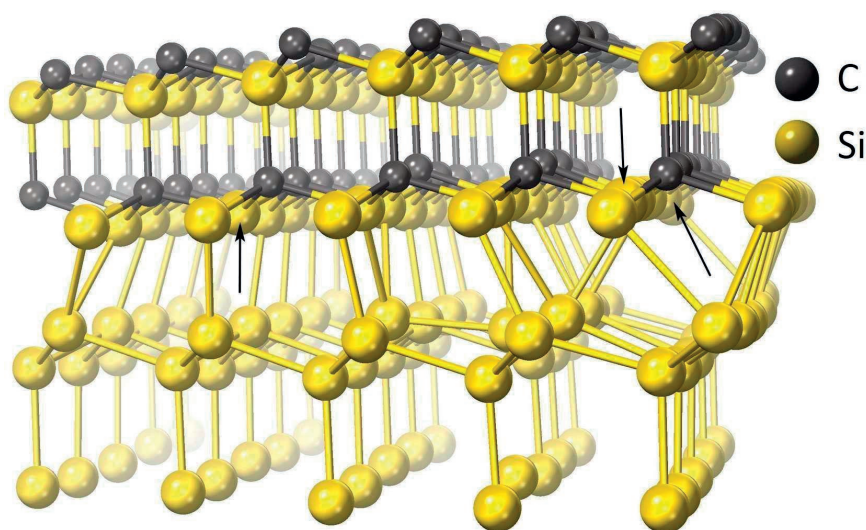


Рис. 27. Конфигурация атомов на бездислокационной границе раздела 3C-SiC (111)/Si (111), соответствующей минимуму энергии. Стрелками указаны 3 атома Si из 25, которые не образуют связей с атомами подложки. Именно их *p*-электроны дают определяющий вклад в узкий пик плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми (рис. 28) [82, 83]

сти счета или меньше ее. Показано, что данное теоретическое представление полностью согласуется с экспериментальными результатами по эллипсометрии, согласно которым оптические свойства слоя на границе раздела 3C-SiC(111)/Si(111) соответствуют параметризации Таук-Лорентца (Tauc-Lorentz, TL) с шириной зоны, близкой к нулю. Измеренные эллипсометрические спектры показывают, что проводимость границы раздела примерно соответствует такому металлу как свинец при частотах электрического поля более 700 ТГц. При более низких частотах проводимость ухудшается.

Эксперимент показал, что в образцах пленок SiC, выращенных на поверхности Si (100), образования подобного слоя, обладающего свойствами «полуметалла», не наблюдается, а его оптические свойства с высокой точностью описываются простейшей эллипсометрической моделью ЕМА.

Образцы пленок SiC, выращенных на поверхности Si (110), обладали промежуточными, по сравнению с границей раздела (111) и (110), свойствами. В данном случае на этой поверхности мы наблюдали образование межфазной границы с очень маленькой (<0.5 эВ) запрещенной зоной, но никак не равной нулю.

Все образцы SiC, выращенные на Si стандартным методом CVD (нами исследовались образцы фирмы «Advanced Epi Co»), независимо от ориентации подложки (111), (110) и (100) с высокой точностью описываются простейшей эллипсометрической моделью ЕМА. В них

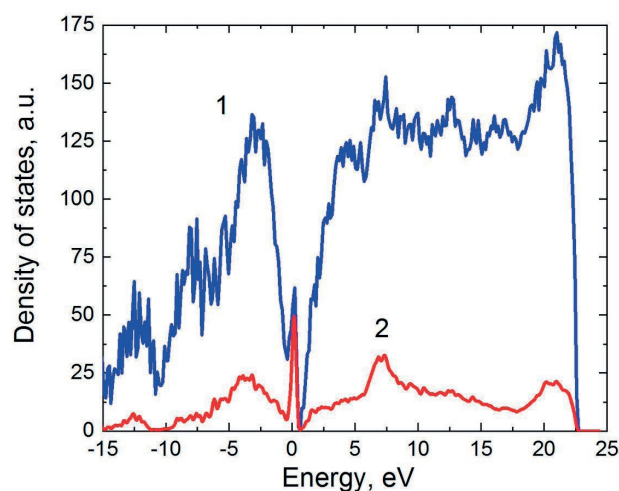


Рис. 28. Зависимость плотности электронных состояний исследуемой системы от энергии (кривая 1). Энергия Ферми соответствует 0. Кривая 2 — вклад *p*-электронов тех атомов Si на границе SiC, которые не образуют связей с атомами Si подложки [82, 83]

не было обнаружено и следов присутствия «полуметалла».

9.2. Особенности строения поверхности эпитаксиальных пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов, выявленные методом фотоэлектронной спектроскопии

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) является мощным инструментом для исследования электронных свойств материалов и наибо-

лее важным экспериментальным методом для получения наиболее полной информации о зонной структуре занятых электронных состояний, которые характеризуются высокой чувствительностью к химическим взаимодействиям. Фотоэмиссионные исследования выполнены нами на синхротроне BESSY II (Берлин, Германия) методом ФЭС при энергиях фотонов в диапазоне 130–450 эВ. Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ Торр при комнатной температуре. Регистрировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45° . Полное энергетическое разрешение составляло 50 мэВ.

В работах [74, 75] было установлено, что при адсорбции щелочноземельных металлов на сингулярную поверхность пленок SiC, синтезированных методом MCSA, происходит химический сдвиг электронной плотности от кремния к углероду. Этот результат принципиально отличается от аналогичных данных, полученных как на гексагональных кристаллах [84] SiC, выращенных стандартным методом, так и кристаллов SiC кубического поли типа ($\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$), выращенных методом CVD [85]. На поверхности этих материалов происходит сдвиг электронной плотности не только у Si, но и углерода, в сторону больших значений энергии. Причем эти сдвиги менее отчетливы, чем сдвиги в образцах SiC, полученных методом MCSA. Это означает, что в сдвиге электронной плотности в кристаллах и пленках SiC, выращенных по стандартным методикам, а так же в гексагональных кристаллах, реконструкция их поверхности приводит к образованию иных, чем в SiC, синтезированном методом MCSA, химических связей между Si и C. В случае SiC, выращенного методом MCSA, на его поверхности просто происходит обрыв части связей. При этом атом углерода «стягивает» электронную плотность с кремния. Адсорбция атомов Ba частично приводит к восстановлению равновесного состояния электронной плотности, возвращая возмущенные состояния к состоянию, близкому к состоянию атомов Si и C в объеме пленки SiC. Интересно отметить, что более-менее близкий спектр имеет поверхность (0001) 6H-SiC поли типа [86]. При реконструкции этой поверхности $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ сдвиг электронной плотности углерода совпадает по направлению со сдвигом электронной плотности в случае SiC, выращенного методом MCSA. Однако при этом электронная плотность в кремнии сдвигается в противоположном направлении.

В работах [76–78] было проведено исследование электронных и фотоэмиссионных свойств эпитаксиальных SiC слоев, выращенных методом MCSA на вицинальных поверхностях кремния Si(111), отклоненных от плоскости (111) на 4° и 8° . Исследования показали, что электронные свойства SiC, выращенных на вицинальных гранях Si, принципиально отличаются от аналогичных свойств этого же самого SiC, но выращенного на сингулярных гранях Si. Основные отличия заключаются в следующем. Во-первых, особенностью SiC, выращенного методом MCSA, является избыточное, по сравнению с атомами Si, содержание атомов углерода и присутствие вакансий кремния, что, как указывалось выше, было повреждено и другими аналитическими методиками. Во-вторых, вблизи поверхности происходит сдвиг спектральных линий и у углерода, и у кремния в сторону больших энергий связи. Это означает, что на вицинальной поверхности происходит химический сдвиг электронной плотности и у атомов Si, и у части атомов C. В-третьих, адсорбция атомов Ba только усиливает этот процесс, приводит к образованию связей между атомами углерода и усилению ионной составляющей между атомами C и атомами Ba.

На рис. 29 представлены спектры основного уровня C1s, полученные для чистой поверхности SiC (кривая 1 (рис. 29a)) и для интерфейса Ba/SiC (рис. 29b) при различных покрытиях Ba (кривые 2, 3). Обнаружено, что спектр C1s для чистой поверхности SiC состоит из двух мод. Основная мода B соответствует атомам C в объеме образца. Мода S1 при большей энергии связи соответствует атомам углерода, которые расположены на террасах в поверхностном слое над атомами Si и при взаимодействии образуют двойной слой C–Si. Достаточно похожие спектры можно наблюдать для поверхности 3C-SiC(111) [87]. Положение моды S1 при больших энергиях связи свидетельствует о том, что для чистой поверхности, обогащенной углеродом, в слое C–Si происходит увеличение степени ионности связи для атомов C. Крайне необычный спектр C1s наблюдается при формировании интерфейса Ba/SiC(111)- 8° (рис. 29(a/b), кривые 2, 3). Найдено, что в спектре появляется две новые моды S2 (сдвиг энергии на 3.8 эВ) и SU (сдвиг энергии 7.0 эВ). Мода S1 сдвигается в сторону больших энергий связи на ~ 0.3 эВ. Спектр C 1s с таким богатым набором интенсивных мод в сочетании с шириной спектра наблюдается впервые при адсорбции атомов металла на SiC. Это указывает на струк-

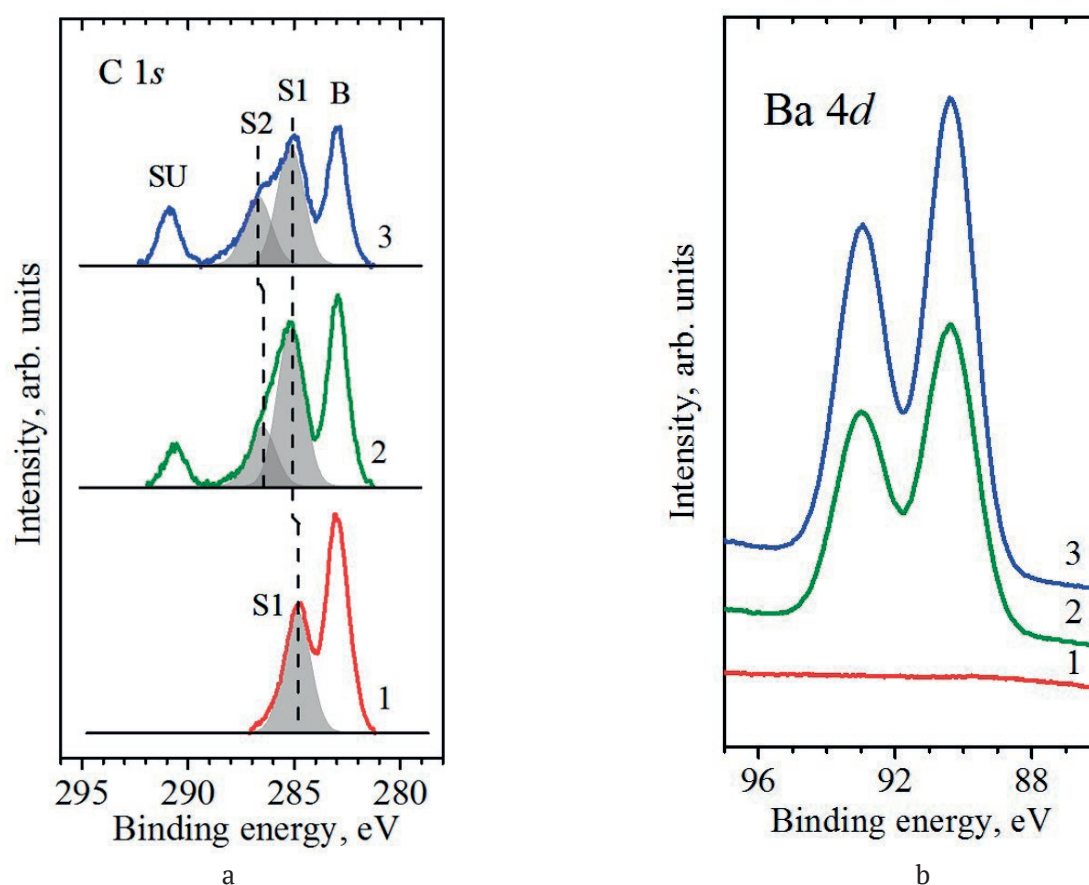


Рис. 29. Фотоэмиссионные спектры основного уровня C 1s (a) и основного уровня Ba 4d (b) для чистой поверхности SiC(111)-8° (1) и для интерфейса Ba/SiC(111)-8° при покрытии Ba 0.5 (2) и 1.2ML (3). Энергия возбуждения $h\nu = 450$ эВ (a) и $h\nu = 130$ эВ (b) [76–78]

турные особенности вицинальной поверхности нанослоя SiC(111)-8° с террасами и ступенями, а также на необычные электронные и морфологические особенности поверхностных атомов C, образующих связи C-Si и гибридные связи sp^2 и sp^3 в обогащенном углеродом слое C-C на поверхности.

Следует заметить также, что пик SU является сателлитом типа «встряски» (shake-up). При этом энергия связи состояния SU совпадает с известным значением энергии связи для сателлита «встряски» в графене на поверхности 4H-SiC(0001) [88]. Сателлит SU shake-up наблюдается также в спектрах C 1s в других органических соединениях. В качестве дополнительной информации о состоянии углеродного слоя на вицинальной поверхности после адсорбции Ba и природы необычного вида спектра C 1s был исследован Рамановский спектр образца SiC/Si(111)-8° в исходном состоянии и Рамановский спектр интерфейса Ba/SiC/Si(111)-8° с адсорбированным монослоем Ba (см. рис. 30). Установлено, что для интерфейса в области спектра

1200–1800 cm^{-1} появляются новые особенности, которые не наблюдаются в этой области того же самого слоя SiC, но без Ba. В присутствии атомов Ba появляются две характерные для ароматических соединений полосы D и G. В общем случае наличие G и D-полос свидетельствует о присутствии sp^2 гексагональных колец углерода с sp^2 -типом гибридизации. Таким образом, Рамановская спектроскопия также подтвердила выводы об образовании нового, ранее неизвестного ароматически-подобного соединения углерода в процессе адсорбции Ba на вицинальных образцах SiC, выращенных методом замещения атомов.

На рис. 31 представлена схема возможной модификации атомной структуры поверхности SiC и образования новых углеродных связей при адсорбции Ba. Эффект образования ароматически-подобных колец на поверхности образцов SiC является новым и стабильно наблюдается только на вицинальных поверхностях SiC-4°, SiC-8° при адсорбции металлов Ba, Cs. Тем не менее, присутствие на рис. 29 пика shake-up sat-

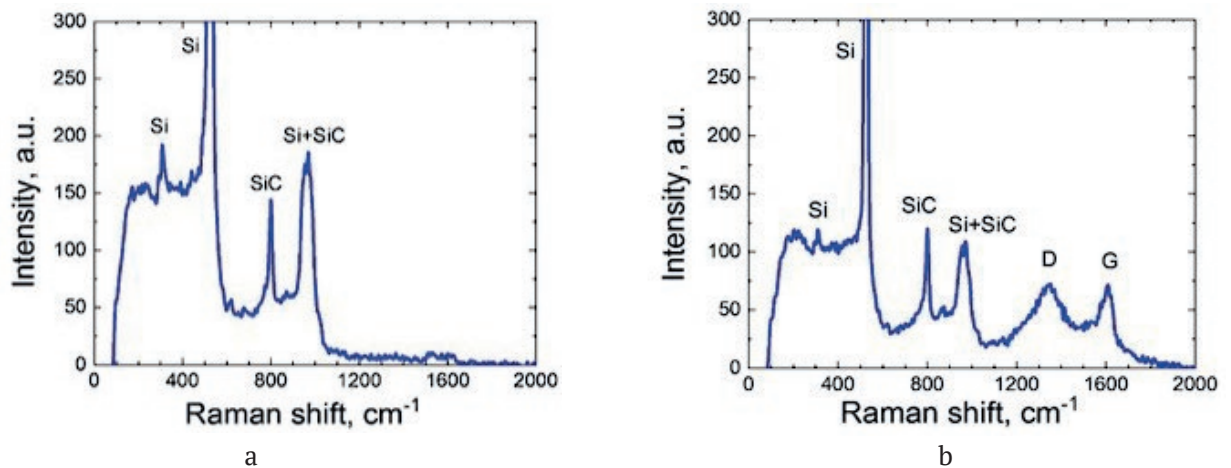


Рис. 30. Рамановские спектры образцов SiC/Si(111)-8°; (a) без монослоя Ba; (b) того же самого образца, но покрытого адсорбированным монослоем Ba [76–78]

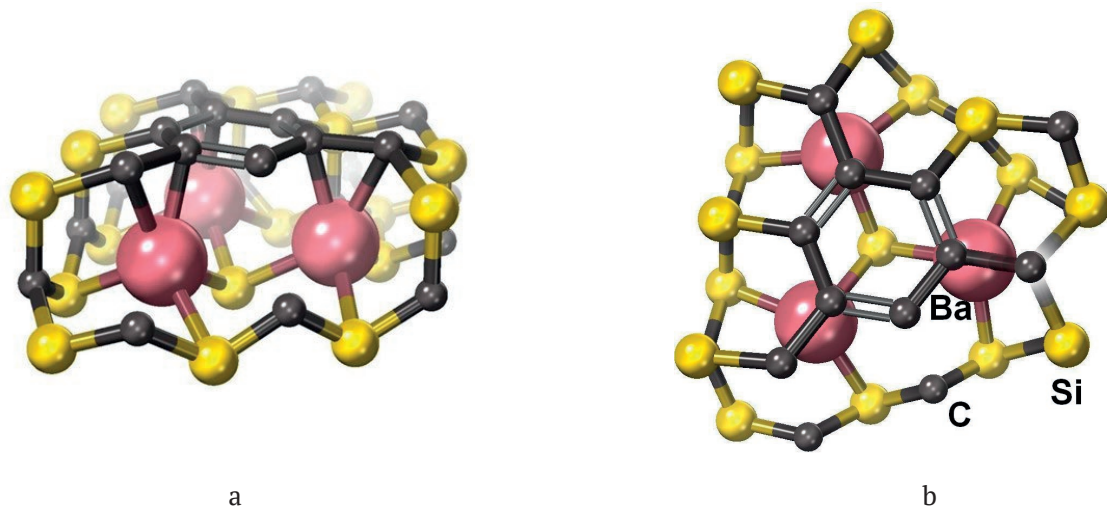


Рис. 31. Схематическое изображение 2D-структуры на основе углерода, стабилизированной атомами Ba на вицинальной поверхности нанослоя SiC. Двумерная кластерная структура состоит из углеродных колец, в которых химическая связь близка по характеру к связи в ароматических соединениях; (a) – вид сбоку; (b) – вид сверху [76–78]

ellite SU с энергией связи в области 292 эВ, согласно данным работ [89–91], однозначно свидетельствует, что потеря энергии фотоэлектронами идет на возбуждение переходов между π связывающими и π^* разрыхляющими ($\pi \rightarrow \pi^*$) молекулярными орбиталями (МО) в ароматических кольцах органических соединений. Сателлиты встряски (Shake-up satellite) образуются из-за релаксации электронной подсистемы основной дырки после ее фотоионизации. После фотоионизации происходит экранировка образовавшейся основной дырки (релаксация электронной системы), в результате чего выделяется энергия релаксации. Эта энергия добавляется к энергии электрона, покидающего атом. Появление потенциала основной дырки может вызвать

перестройку электронной подсистемы вплоть до возбуждения валентных электронов на более высокие свободные уровни энергии. При этом энергия, затрачиваемая на электронные возбуждения, уменьшает энергию вылетающего фотоэлектрона. В результате кинетическая энергия фотоэлектрона, регистрируемая анализатором, уменьшается на величину энергии возбуждения.

Таким образом, на поверхности неорганических наномасштабных образцов SiC, выращенных на вицинальных поверхностях Si, вследствие особой структуры SiC слоев и в присутствии адсорбированных атомов Ba, образовались особые 2D углеродные структуры. Эти 2D структуры (см. рис. 31) состоят из углеродных колец, в которых химическая связь между атомами углеро-

да, по нашему мнению, близка по своей природе к связи, реализующейся в органических ароматических соединениях. Образование спутников встряски (Shake-up satellite) характерно для многих органических веществ и, в частности, различного рода органических спиртах, полиметил метакрилатах (polymethyl methacrylate), как это было недавно показано в работе [91]. Подобные спектры наблюдаются также в сложных, так называемых металлоорганических комплексах, синтезированных на основе металлов d элементов, таких как Au, Cu, Ag [92]. Описанные эффекты не наблюдаются как при образовании графеновых структур, полученных на поверхности кристаллов гексагонального 6H-SiC(0001) [93], так и на поверхности кристаллов 4H-SiC с ориентацией грани $(1\bar{1}02)$.

9.3. Аномалии магнитных свойств эпитаксиальных пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов

В работе [94] был выполнен цикл экспериментальных исследований магнитных свойств, а именно полевых и температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости в образцах тонких пленок толщиной порядка 80–100 нм монокристаллического SiC, выращенных на поверхностях (100), (110) и (111) монокристаллического Si методом согласованного замещения атомов за счет химической реакции кремния с газом монооксида углерода CO. В результате исследований в структурах SiC, выращенных на Si (110) и Si (111), обнаружено в слабых магнитных полях возникновение двух квантовых эффектов при комнатной температуре. Этими эффектами являются: во-первых, образование гистерезиса статической магнитной восприимчивости [94], а во-вторых, возникновение осцилляций Ааронова – Бома в полевых зависимостях статической магнитной восприимчивости [94]. Образование первого эффекта связывается нами с эффектом Мейснера – Оксенфельда, а второго – с присутствием в данных структурах под слоем SiC микродефектов в виде нанотрубок и микропор, формирующихся в процессе синтеза данных структур, и кремния в состоянии «магнитного полуметалла», о чем говорилось выше. В структурах SiC, выращенных на Si (100), эти эффекты обнаружены не были [94], что связано с иным механизмом образования SiC на поверхности (100) Si, который обсуждался выше. Таким образом, в результате экспериментальных исследований впервые были обнаружены следу-

ющие нетривиальные квантовые эффекты при комнатной температуре: возникновение эффекта квантования магнитного момента в структурах SiC, выращенных методом согласованного замещения атомов на Si (110) и Si (111); образование гистерезиса статической магнитной восприимчивости при комнатной температуре в слабых магнитных полях, что было интерпретировано нами, как проявление эффекта Мейснера–Оксенфельда [94].

Одновременное возникновение гистерезиса статической магнитной восприимчивости и эффекта Мейснера–Оксенфельда объясняется в работе [94] подавлением электрон-электронного взаимодействия электрическими полями. Эти электрические поля возникают из-за присутствия в структурах SiC/Si микродефектов, которые состоят из дипольных центров с отрицательной корреляционной энергией. В свою очередь дипольные центры образуются из углеродно-вакансионных структур на границе SiC(111)/Si(111), где кремний находится в состоянии близком к магнитному полуметаллу. В структурах SiC, выращенных на Si (100), в которых углеродно-вакансионные структуры практически отсутствуют, и на границе раздела SiC-Si не образуется кремния в полуметаллическом состоянии, эти эффекты обнаружены не были [94].

9.4. Электронные фазовые переходы в эпитаксиальных слоях SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов

В работе [95] при значениях температур, равных: 56, 76, 122 и 130 °C, были обнаружены необычные особенности в поведении температурных зависимостей продольного сопротивления и теплоемкости эпитаксиальных пленок SiC, выращенных на Si методом MCSA. Наблюдаемые особенности поведения теплоемкости и продольного сопротивления с учётом обнаруженного ранее эффекта Мейснера–Оксенфельда [94] и возникновения гигантского значения диамагнетизма в слабых магнитных полях порядка $(1/4\pi)$ были интерпретированы в работе [95] как электронные фазовые переходы в ансамблях носителей заряда в когерентное (возможно сверхпроводящее, если учитывать диамагнетизм) состояние. На рис. 32 приведены температурные зависимости продольного сопротивления R_{xx} и теплоемкости C_p , полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), эпитаксиальных структур SiC/Si, выращенных методом MCSA [95]. Из этих

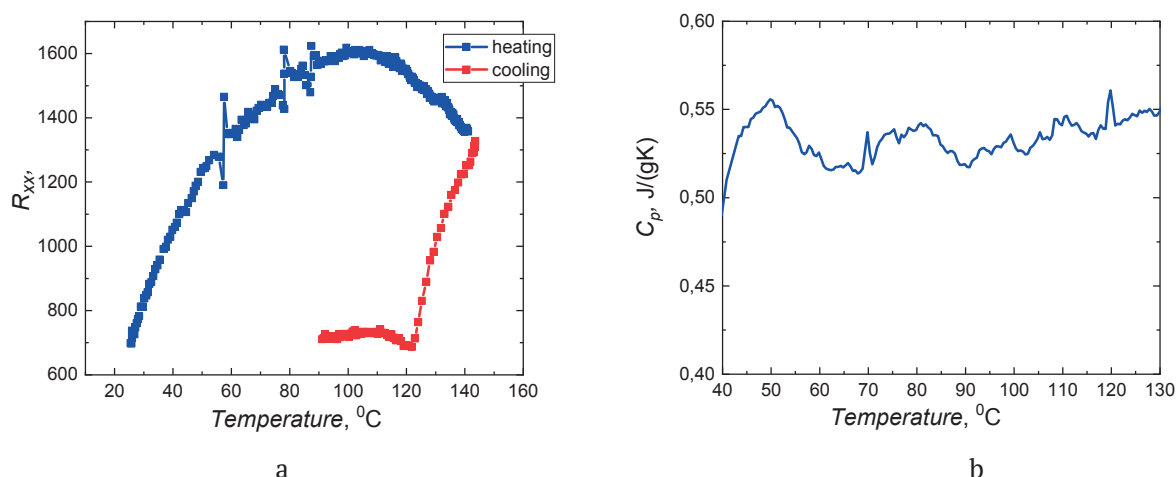


Рис. 32. Температурные зависимости продольного сопротивления R_{xx} и теплоемкости C_p , полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), эпитаксиальных структур SiC/Si, выращенных методом MESA. (а) – зависимость продольного сопротивления; (б) – теплоемкости C_p , полученная при нагревании в интервале от 30 до 200 °C со скоростью 6 °C в минуту на воздухе образца SiC/Si после вычитания из нее теплоемкости C_p исходного кремния, измеренной при тех же условиях [95]

данных следует, что температурные зависимости теплоемкости характеризуются синхронно возникающими особенностями при значениях температуры 56, 76, 122 и 130 °C (которые фиксировались при уменьшении температуры от высоких значений к низким). Отметим, что аналогичное поведение наблюдалось и в температурных зависимостях статической магнитной восприимчивости [94]. На графиках зависимостей и продольного сопротивления, и теплоемкости C_p хорошо видны резкие пики. Прежде всего, это резко выделяющийся пик в области 56 °C. Далее идет система пиков вплоть до 130 °C. В этой области выделяются пики в районе 76–130 °C и пик в районе 122 °C. Особенности выше 130 °C (рис. 32b) в [94] не рассматривались, поскольку, как известно, в этой области могут наблюдаться различные переходы, связанный исключительно с кремнием, не относящиеся к данной проблеме. Наблюдаемые особенности скачков теплоемкости и продольного сопротивления можно интерпретировать как следствие фазовых переходов носителей заряда в когерентное (сверхпроводящее, если учитывать диамагнетизм) состояние. Следует также учесть, что значение критической температуры взаимосвязано с величиной энергетической щели (в рамках теории БКШ), соответственно частотой (длиной волны) терагерцевого излучения, если длину пикселей представить, как характеристику джозефсоновского перехода. Под пикселей в [94] понимается микродефект, ограниченный различным числом центров с отрицательной корреляционной энерги-

ей и содержащий пары носителей заряда. Пиксели могут образовывать цепочки, состоящие из нескольких пикселей. Связь между пикселями зависит от температуры. Если температура выше некоторой критической температуры, то происходит разрушение когерентности в цепочке, состоящей из пикселей, содержащих пары носителей заряда. В работе [94] приведена таблица, содержащая данные по ширинам энергетических щелей, размерам микродефектов и значениям критических температур, т. е. температур, при которых возникают особенности в поведении продольного сопротивления и теплоемкости.

Следует отметить, что данные, приведённые в ряде недавно опубликованных работ [96–98], показывают, что получение рекордно высоких значений критических температур перехода в сверхпроводящее состояние связано с использованием высоких давлений сжатия образцов. Эти давления имеют порядок 100–270 ГПа при сжатии образцов. Так, в работе [96] было обнаружено, что в соединениях гидридов лантана и иттрия при температурах 245–260 К и давлениях порядка 1 млн атмосфер; $\text{LaH}_{10\pm x}$ становится сверхпроводником при охлаждении до 250 К под давлением 188 ГПа. В соединениях YH_6 сверхпроводящий переход наблюдался при температуре 227 К и давлении 237 ГПа. В работах [96, 97] было обнаружено, что при сжатии соединения LaH_{10} до 170 ГПа критическая температура перехода равна $T_c = -13$ °C. В 2020 году в журнале Nature [98] был опубликован новый рекорд для гидрида серы с добавками углерода. При давле-

нии 267 ГПа критическую температуру перехода этого соединения удалось поднять до 15 °С.

В связи с этим еще раз отметим, что пленки SiC, выращенные методом согласованного замещения атомов, по самой природе своего образования [1, 2, 4–6] являются веществами, в которых могут наблюдаться фазовые переходы носителей заряда в когерентное состояние. При стандартных методах роста пленок SiC на Si, при которых слой SiC растет за счет поступления вещества на поверхность Si, сжатия слоя SiC не происходит. Совсем наоборот, он подвергается растягивающим со стороны кремния деформациям. При синтезе SiC на Si методом замещения атомов, в противоположность классическому росту SiC, происходит усадка слоя SiC, при которой кратковременно и возникают огромные давления сжатия на межфазной границе SiC-Si. Отметим, что метод синтеза SiC, основанный на замещении атомов и предложенный в [12], открывает новые возможности для создания высоких давлений в материалах при помощи «химических» превращений в процессе замещения части их атомов.

10. Заключение

В обзоре отражены основные результаты теории, механизмы и технология роста SiC на Si методом согласованного замещения атомов (метод MCSA). Подробно описаны новые уникальные физико-химические свойства структур SiC/Si. Описаны возможности метода MCSA для выращивания эпитаксиальных пленок SiC не только на монокристаллах Si, но и на других материалах, в частности на сапфире. Описан новый метод создания термозащитных и антиокислительных карбид-углеродных покрытий, основанный на новых фундаментальных принципах метода MCSA. В данном обзоре мы совершенно не касались наших работ по практическому применению SiC/Si и наших работ по росту целого класса полупроводниковых соединений на подложках SiC/Si, таких как соединения группы A³B⁵ (AlN, GaN, AlGa₂N и Ga₂O₃), и соединений полупроводников A²B⁶, практически весь ряд которых был выращен нами на подложках SiC/Si. Обзор этих работ можно найти в предыдущих наших обзорных статьях [1–6, 62]. Здесь же отметим, что нами впервые была отработана полупромышленная технология создания чипов для микро-светодиодов (MicroLED) на кремнии и был создан работающий макет белого светодиода на кремнии, фотография которого приведена на рис. 33.

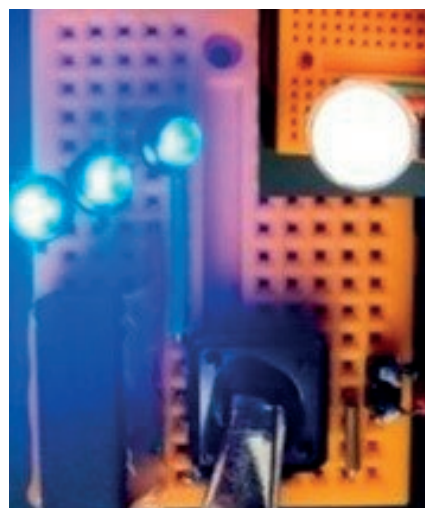


Рис. 33. Внешний вид готового микро-светодиода (Micro-LED): три светодиода без покрытия люминофором и светодиод с полимерной линзой, содержащей в своем составе люминофор (на вставке) [99]

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kukushkin S. A., and Osipov A. V. Nanoscale single-crystal silicon carbide on silicon and unique properties of this material. *Inorganic Materials*. 2021;57(13): 1319–1329. <https://doi.org/10.1134/S0020168521130021>
2. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Эпитаксиальный карбид кремния на кремнии. Метод согласованного замещения атомов (Обзор). *Журнал общей химии*. 2022;92(4):547–577. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22040023>
3. Kukushkin S., Osipov A., Redkov A. SiC/Si as a new platform for growth of wide-bandgap semiconductors. In: *Mechanics and Control of Solids and Structures. Advanced Structured Materials*. V. A. Polyanskiy, A. K. Belyaev (eds.). Vol. 164. Springer; 2022. pp. 335–367. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-93076-9>
4. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. Химическая самосборка монокристаллической пленки SiC на кремниевой подложке: новый метод направленной нуклеации. *Российский химический журнал*. 2013;57(6): 36–47. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24069701>

5. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Topical review. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014;47: 313001–313001–41. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
6. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния (Обзор). *Физика твердого тела*. 2014;56(8): 1457–1485. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22019143>
7. Takahashi K., Yoshikawa A., Sandhu A. (eds.). *Wide bandgap semiconductors*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K; 2007. 470 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-47235-3>
8. Nishino S., Powell J. A., Will H. A. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices. *Applied Physics Letters*. 1983;42(5): 460–462. <https://doi.org/10.1063/1.93970>
9. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Bessolov V. N., Medvedev B. K., Nevolin V. K., Tcarik K. A. Substrates for epitaxy of gallium nitride: new materials and techniques. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2008;17: 1–32. Режим доступа: https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_11708/kukushkin.pdf
10. Severino A., Locke C., Anzalone R., Camarda M., Piluso N., La Magna A., Saddow S., Abbondanza G., D'Arrigo G., La Via F. 3C-SiC film growth on Si substrates. *ECS Transactions*. 2011;35(6): 99–116. <https://doi.org/10.1149/1.3570851>
11. Ferro G. 3C-SiC heteroepitaxial growth on silicon: The quest for holy grail. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2015;40(1): 56–76. <https://doi.org/10.1080/10408436.2014.940440>
12. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент. *Физика твердого тела*. 2008;50(7): 1188–1195. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20320244>
13. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. *Способ изготовления изделия, содержащего кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности*. Патент РФ № 2363067; опубл. 27.07.2009; бюл. № 21.
14. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Quantum mechanical theory of epitaxial transformation of silicon to silicon carbide. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017;50 (46): 464006 (7pp). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AA8F69>
15. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Гетероэпитаксия тонких пленок за счет формирования ансамбля дилатационных диполей. *Доклады академии наук*. 2012;444(3): 266–269. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17727197>
16. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Новый механизм релаксации упругой энергии при гетероэпитаксии монокристаллических пленок: взаимодействие точечных дефектов и дилатационные диполи. *Известия Российской академии наук. Механика твердого тела*. 2013;2: 122–136. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19116747>
17. Kukushkin S. A. and Osipov A. V. A new method for the synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon owing to formation of dilatation dipoles. *Journal of Applied Physics*. 2013;113(2): 4909–1–4909–7. <https://doi.org/10.1063/1.4773343>
18. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Анизотропия твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(12): 1575–1579. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20319623>
19. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние. *Физика твердого тела*. 2014;56(4): 761–768. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21310932>
20. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Механизм образования углеродно-вакансионных структур в карбиде кремния при его росте методом замещения атомов. *Физика твердого тела*. 2018;60(9): 1841–1846. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.09.46408.083>
21. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Телятник Р. С. Упругое взаимодействие точечных дефектов в кубических и гексагональных кристаллах. *Физика твердого тела*. 2016;58(5): 941–949. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27368617>
22. Ешелби Дж. *Континуальная теория дефектов; Континуальная теория дислокаций*. Под ред. Б. Я. Любова М.: Изд-во иностр. лит.; 1963. 11–102.
23. Лифшиц И. М., Розенцвейг Л. Н. О построении тензора Грина для основного уравнения теории упругости в случае неограниченной упруго-анизотропной среды. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1947;17(9): 783–791.
24. Кузьмичев С. В., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Упругое взаимодействие точечных дефектов в кристаллах с кубической симметрией. *Известия Российской академии наук. Механика твердого тела*. 2013;4: 88–97. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20194644>
25. Сангвал К. *Травление кристаллов (теория, эксперимент, применение)*. М.: Мир; 1990. 496.
26. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Процессы конденсации тонких пленок. *Успехи физических наук*. 1998, 168 (10), 1083–1116. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0168.199810b.1083>
27. Кукушкин С. А., Слезов В. В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука; 1996. 304.
28. Жуков С. Г., Кукушкин С. А., Лукьянов А. В., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. *Способ изготовления*

изделий, содержащих кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности. Патент РФ № 2522812. Опубл. 20.07.2014, бюл. № 20.

29. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние. *Физика твердого тела*. 2014;56(4), 761–768. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21310932>

30. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Soshnikov I. P. Growth of epitaxial SiC layer on Si (100) surface of *n*- and *p*-type of conductivity by the atoms substitution method. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2017;52: 29–42. Режим доступа: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_15217/05_15217_kukushkin.pdf

31. Kukushkin S. A. Nucleation of pores in brittle solids under load. *Journal of Applied Physics*. 2005;98: 033503-1-033503-12. <https://doi.org/10.1063/1.1957131>

32. Гегузин Я. Е. *Диффузионная зона*. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы; 1979. 344 с.

33. Kelly A., Groves G. W. *Crystallography and crystal defects*. London: Longman; 1970. 428 p.

34. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Квантово-механическая модель дилатационных диполей при топохимическом синтезе карбида кремния из кремния. *Физика твердого тела*. 2017;59(6): 1214–1217. Режим доступа: <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.06.44495.432>

35. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Фазовое равновесие при образовании карбида кремния за счет топохимического превращения из кремния. *Физика твердого тела*. 2016;58(4): 725–729. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25669006>

36. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Равновесное состояние в трехэлементной системе Si–O–C при росте SiC методом химического замещения атомов. *Письма в журнал технической физики*. 2015;41(6): 1–9. Режим доступа: <https://doi.org/10.1134/S1063785015030244>

37. Грудинкин С. А., Голубев В. Г., Феоктистов Н. А. Осипов А. В., Кукушкин С. А., Инфракрасная спектроскопия слоев карбида кремния, синтезированных методом замещения атомов на поверхности монокристаллического кремния. *Физика твердого тела*. 2015;57(12): 2469–2474. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24195816>

38. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Drift mechanism of mass transfer on heterogeneous reaction in crystalline silicon substrate. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;512(1): 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.02.018>

39. Kidalov V. V., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V., Grashchenko A. S., Soshnikov I. P., Boiko M. E., Sharkov M. D., Dyadenchuk A. F. Properties of SiC films obtained by the method of substitution of

atoms on porous silicon. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2018. 7(4): P158–P160. <https://doi.org/10.1149/2.0061804jss>

40. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Osipova E. V. Mechanism of molecule migration of carbon and silicon monoxides in silicon carbide crystal. *Materials Physics and Mechanics*. 2019;42: 178–182. https://doi.org/10.18720/MPM.4222019_3

41. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Механизм диффузии монооксидов углерода и кремния в кристалле кубического карбида кремния. *Физика твердого тела*. 2019;61(12): 2334–2337. <https://doi.org/10.1134/S1063783419120242>

42. Редьков А. В., Гращенко А. С., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Котляр К. П., Лихачев А. И., Нащекин А. В., Сошников И. П. Эволюция ансамбля микропор в структуре SiC/Si в процессе роста методом замещения атомов. *Физика твердого тела*. 2019;61(3): 433–440. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.03.47232.265>

43. Grashchenko A. S., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V. Vacancy growth of monocrystalline SiC from Si by the method of self-consistent substitution of atoms. *Catalysis Today*. 2022;397–399: 375–378. <https://doi.org/10.1016/j.CATTOD.2021.08.012>

44. Гращенко А. С., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Покрытие наноструктурированной профилированной поверхности Si слоем SiC. *Письма в журнал технической физики*. 2020;46(20): 19–22. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.20.50150.18447>

45. Smirnov V. K., Kibalov D. S., Orlov O. M., Graboshnikov V. V. Technology for nanoporous doping of a metal-oxide-semiconductor field-effect transistor channel using a self-forming wave-ordered structure. *Nanotechnology*. 2003;14: 709–715. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/304>

46. Tang X., Wongchotigul K., Spencer M. G. Optical waveguide formed by cubic silicon carbide on sapphire substrates. *Applied Physics Letters*. 1991;58: 917. <https://doi.org/10.1063/1.104476>

47. Sywe B. S., Yu Z. J., Burckhard S., Edgar J. H., Chaudhuri J. Epitaxial growth of SiC on sapphire substrates with an AlN buffer layer. *Journal of The Electrochemical Society*. 1994;141: 510. <https://doi.org/10.1149/1.2054756>

48. McArdle T. J., Chu J. O., Zhu Y., Liu Z., Krishnan M., Breslin C. M., Dimitrakopoulos C., Wisnieff R., Grill A. Multilayer epitaxial graphene formed by pyrolysis of polycrystalline silicon-carbide grown on c-plane sapphire substrates. *Applied Physics Letters*. 2011;98: 132108. <https://doi.org/10.1063/1.3575202>

49. Cheng L., Steckl A. J., Scofield J. SiC thin-film Fabry-Perot interferometer for fiber-optic temperature sensor. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2003;50: 2159. <https://doi.org/10.1109/TED.2003.816106>

50. Li J. C., Batoni P., Tsu R. Synthesis and characterization of 4H-SiC on C-plane sapphire by C₆₀ and Si

- molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*. 2010;518(6): 1658. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.11.088>
51. Luong T. T., Tran B. T., Ho Y. T., Wei T. W., Wu Y. H., Yen T. Ch., Wei L. L., Maa J. Sh., Chang E. Yi. 2H-silicon carbide epitaxial growth on c-plane sapphire substrate using an AlN buffer layer and effects of surface pre-treatments. *Electronic Materials Letters*. 2015;11: 352–359. <https://doi.org/10.1007/s13391-015-4208-9>
52. Beisenov R., Ebrahim R., Mansurov Z. A., Tokmoldin S. Zh, Mansurov B. Z., Ignatiev A. Growth of 3C-SiC films on Si (111) and sapphire (0001) substrates by MOCVD. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2013;15(1): 25. <https://doi.org/10.18321/ectj136>
53. Chu J. O., Dimitrakopoulos C. D., Grill A., McArdle T. J., Saenger K. L., Wisnieff R. L., Zhu. Yu. *Epitaxial growth of silicon carbide on sapphire*. Patent US: No. US 2012/0112198 A1. Publ. Date: May 10, 2012. Режим доступа: <https://patentimages.storage.googleapis.com/91/9f/23/96f2953b645053/US20120112198A1.pdf>
54. Shibata K., Harada Sh., Ujihara T. 3C-SiC crystal on sapphire by solution growth method. *Materials Science Forum*. 2015;821–823: 185. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.185>
55. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Mechanisms of epitaxial growth of SiC films by the method of atom substitution on the surfaces (100) and (111) of Si single crystals and on surfaces of Si films grown on single crystals Al₂O₃. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;387: 012044-1-5. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012044>
56. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V., Grashchenko A. S., Feoktistov N. A., Fedotov S. D., Statsenko V. N., Sokolov E. M., Timoshenkov S. P. A new method for synthesis of epitaxial films of silicon carbide on sapphire substrates (α -Al₂O₃). *Reviews on Advanced Materials Science*. 2018;57(1): 82–96. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0050>
57. Cristoloveanu S., Li Sh. S. Electrical characterization of silicon-on-insulator materials and devices. In: *Springer Science and Business Media*. 1995;305: 381. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2245-4>
58. Munteanu D., Cristoloveanu S., Rozeau O., Jomaah J., Boussey J., Wetzell M., Houssaye P. de la, Lagnado L. Characterization of silicon-on-sapphire material and devices for radio frequency applications. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(4): 218. <https://doi.org/10.1149/1.1355693>
59. Colinge J. P. SOI CMOS for high-temperature applications. In: *Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices*. Hemment P. L. F., Lysenko V. S., Nazarov A. N. (eds.). NATO Science Series. Vol. 73. Dordrecht: Springer; 2000. pp. 249–256. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4261-8_24
60. Celler G. K., Cristoloveanu S. Frontiers of silicon-on-insulator. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(9): 4955–4978. <https://doi.org/10.1063/1.1558223>
61. Sokolov E. M., Fedotov S. D., Statsenko V. N., Timoshenkov S. P., Emelyanov A. V. Study of the structural properties of silicon-on-sapphire layers in hydride-chloride vapor-phase epitaxy. *Semiconductors*. 2017;51(13): 1692–1697. <https://doi.org/10.1134/S1063782617130127>
62. Bessolov V. N., Konenkova E. V., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Rodin S. N. Semipolar gallium nitride on silicon: technology and properties. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2014;38(1): 75–93. https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13814/08_13814_kukushkin.pdf
63. Калинин И. П., Кукушкин С. А., Осипов А. В. *Способ обработки поверхности монокристаллической пластины кремния*. Патент РФ: № 2323503. Опул. 27.04.2008, бюл. № 12.
64. Калинин И. П., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Влияние химической подготовки поверхности кремния на качество и структуру эпитаксиальных пленок карбида кремния, синтезированных методом замещения атомов. *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(6): 656–663. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.06.45932.8758>
65. Grashchenko A. S., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V. Formation of composite SiC-C coatings on graphite via annealing Si-melt in CO. *Surface & Coatings Technology*. 2021;423(15): 127610. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127610>
66. Гращенко А. С., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Редьков А. В. Механические свойства композитного покрытия SiC на графите, полученного методом замещения атомов. *Письма в журнал технической физики*. 2021;47(20): 7–10. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.20.51605.18918>
67. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996;77(18): 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
68. Fischer-Cripps A. C. *Nanoindentation*. (Third Edition) Springer; 2004. 279 p. <https://doi.org/10.1115/1.1704625>
69. Кукушкин С. А., Лукьянов А. В., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. Эпитаксиальный карбид кремния на 6-дюймовой пластине кремния. *Письма в журнал технической физики*. 2014;40(1): 71–79. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21311057>
70. Егоров В. К., Егоров Е. В., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Структурная гетероэпитаксия при топохимическом превращении кремния в карбид кремния. *Физика твердого тела*. 2017;59(4): 755–761. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.04.44279.261>
71. Грудинкин С. А., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. ИК-спектры углерод-вакансионных кластеров при топохимическом превращении

кремния в карбид кремния. *Физика твердого тела*. 2017;59(12): 2403–2408. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.12.45239.173>

72. Кукушкин С. А., Нусупов К. Х., Осипов А. В., Бейсенханов Н. Б., Бакранова Д. И. Рентгеновская рефлектометрия и моделирование параметров эпитаксиальных пленок SiC на Si (111), выращенных методом замещения атомов. *Физика твердого тела*. 2017;59(5): 986–998. <https://doi.org/10.1134/S1063783417050195>

73. Kukushkin S. A., Nussupov K. Kh., Osipov A. V., Beisenkhanov N. B., Bakranova D. I. Structural properties and parameters of epitaxial silicon carbide films, grown by atomic substitution on the high-resistance (111) oriented silicon. *Superlattices and Microstructures*. 2017;111: 899–911. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.07.050>

74. Benemanskaya G. V., Dementev P. A., Kukushkin S. A., Lapushkin M. N., Osipov A. V., Senkovskiy B., Timoshnev S. N. Photoemission study of nano SiC epitaxial layers synthesized by a new method of the atom substitution in Si crystal lattice. *Materials Physics and Mechanics*. 2015;22(2): 183–190. Режим доступа: https://ipme.ru/e-journals/MPM/no_22215/MPM222_09_kukushkin.pdf

75. Kukushkin S. A., Benemanskaya G. V., Dementev P. A., Senkovskiy B., Timoshnev S. N. Synchrotron-radiation photoemission study of the ultrathin Ba/3C–SiC (111) interface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016;90: 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.10.018>

76. Benemanskaya G. V., Dementev P. A., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Timoshnev S. N. Carbon-based aromatic-like nanostructures on the vicinal SiC surfaces induced by Ba adsorption. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2019;8(6): M53–M59. <https://doi.org/10.1149/2.0031906jss>

77. Бенеманская Г. В., Деметьев П. А., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Тимошнев С. Н. Новый тип углеродной наноструктуры на вичинальной поверхности SiC(111)-8°. *Письма в журнал технической физики*. 2019;45(5): 17–20. <https://doi.org/10.1134/S1063785019030039>

78. Benemanskaya G. V., Kukushkin S. A., Dementev P. A. Aromatic-like carbon nanostructures created on the vicinal SiC surfaces. *Physics of the Solid State*. 2019;61(12): 2455–2458. <https://doi.org/10.1134/S1063783419120059>

79. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Механизм диффузии монооксидов углерода и кремния в кристалле кубического карбида кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(12): 1575–1579. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319623>

80. Китаев Ю. Э., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Эволюция симметрии промежуточных фаз и их

фононных спектров в процессе топохимического превращения кремния в карбид кремния. *Физика твердого тела*. 2017;59(1): 30–35. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28969425>

81. Китаев Ю. Э., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Редьков А. В. Новая тригональная (ромбоэдрическая) фаза SiC: ab initio расчеты, симметричный анализ и рамановские спектры. *ФТТ*. 2018;60(1): 2022–2027. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46534.107>

82. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Оптические свойства, зонная структура и проводимость межфазной границы раздела гетероструктуры 3C–SiC(111)/Si(111), выращенной методом замещения атомов. *Письма в журнал технической физики*. 2020;46(22): 3–5. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.22.50298.18439>

83. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Anomalous properties of the dislocation-free interface between Si (111) substrate and 3C–SiC (111) epitaxial layer. *Materials*. 2021;14(78): 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma14010078>

84. Virojanadara C., Hetzel M., Johansson L. I., Choyke W. J., Starke U. Electronic and atomic structure of the 4H–SiC (1 $\bar{1}02$) – c(2 × 2) surface. *Surface Science*. 2008;602 (15): 525–533. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.11.012>

85. Santoni A., lancok J., Dhanak V. R., Ioreti S., Miller G., Minarini C. A valence-band and core-level photoemission study of a-Si_xC_{1-x} thin films grown by low-temperature low-pressure chemical vapour deposition. *Applied Physics A*. 2005;81: 991–996. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2976-4>

86. Sieber N., Seyller Th., Ley L., James D., Riley J. D., Leckey R. C. G. Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study of hydrogen-terminated 6H–SiC{0001} surfaces. *Physical Review B*. 2003;67(20): 205304-1-13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.205304>

87. King S. W., Nemanich R. J., Davis R. F. Photoemission investigation of the Schottky barrier at the Sc/3C–SiC (111) interface. *Physica Status Solidi (b)*. 2015;252(2): 391–396. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451340>

88. Watcharinyanon S., Johansson L. I., Xia C., Virojanadara C. Changes in structural and electronic properties of graphene grown on 6H–SiC(0001) induced by Na deposition. *Journal of Applied Physics*. 2012;111: 083711-1-6. <https://doi.org/10.1063/1.4704396>

89. Maiti J., Kakati N., Lee S. H., Yoon Y. S. Fluorination of multiwall carbon nano-tubes by a mild fluorinating reagent HPF₆. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2012;135: 362–366. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.10.004>

90. Flesch R., Serdaroglu E., Blobner F., Feulner P., Brykalova X. O., Pavlychev A. A., Kosugid N., Rühl

E. Gas-to-solid shift of C 1s-excited benzene. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012;14(26): 9397–9402. <https://doi.org/10.1039/C2CP23451C>

91. Kong M. J., Teplyakov A. V., Lyubovitsky J. G., Bent S. F. NEXAFS studies of adsorption of benzene on Si(100)-2×1. *Surface Science*. 1998;411(3): 286–293. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00336-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00336-7)

92. Makarova A. A., Grachova E. V., Krupenya D. V., Vilkov O., Fedorov A., Usachov D., Generalov A., Koshevoy I. O., Tunik S. P., Rühl E., Laubschat C., Vyalikh D. V. Insight into the electronic structure of the supramolecular «rods-in-belt» Au^I-Cu^I and Au^I-Ag^I self-assembled complexes from X-ray photoelectron and absorption spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2015;192: 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.01.004>

93. Kang C., Tang J., Li L., Pan H., Pengshou X., Wei S., Chen X., Xu X. In situ study on the electronic structure of graphene grown on 6H-SiC (000 $\bar{1}$) with synchrotron radiation photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*. 2012; 258(6): 2187–2191. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.068>

94. Баграев Н. Т., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Романов В. В., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Хромов В. С. Магнитные свойства тонких эпитаксиальных слоев SiC, выращенных методом самосогласованного замещения атомов на поверхностях монокристаллического кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2021;55(2): 103–111. DOI: <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.02.50493.9538>

95. Баграев Н. Т., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Уголков В. Л. Фазовые переходы в эпитаксиальных слоях карбида кремния, выращенных на кремниевой подложке методом согласованного замещения атомов. *Физика и техника полупроводников*. 2022;56(7): 715–718. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.07.52766.24>

96. Somayazulu M., Ahart M., Mishra A. K., Geballe Z. M., Baldini M., Meng Y., Struzhkin V. V., Hemley R. J. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures. *Physical Review Letters*. 2019;122(2): 027001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.027001>

97. Thapa D. K., Islam S., Saha S. K., Mahapatra P. S., Bhattacharyya B., Sai T. P., Mahadevu R., Patil S., Ghosh A., Pandey A. Coexistence of diamagnetism and vanishingly small electrical resistance at ambient temperature and pressure in nanostructures. *Superconductivity (cond-mat.supr-con.)*. 2019; arXiv:1807.08572. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1807.08572>

98. Snider E., Dasenbrock-Gammon N., McBride R., Debessai M., Vindana H., Vencatasamy K., Lawler K. V., Salamat A., Dias R. P. Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride. *Nature*. 2020;586: 373–377. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2801-z>

99. Марков Л. К., Кукушкин С. А., Смирнова И. П., Павлюченко А. С., Гращенко А. С., Осипов А. В., Святец Г. В., Николаев А. Е., Сахаров А. В., Лундин В. В., Цацульников А. Ф. Светодиод на основе AlInGaN-гетероструктур, выращенных на подложках SiC/Si и технология его изготовления анализ. *Письма в журнал технической физики*. 2021;47(18): 3–6. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.18.51462.18877>

Информация об авторах

Сергей Арсеньевич Кукушкин, д. физ.-мат. наук, г. н. с., профессор, заведующий лабораторией структурных и фазовых превращений в конденсированных средах института проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2973-8645>
sergey.a.kukushkin@gmail.com

Андрей Викторович Осипов, д. физ.-мат., г. н. с. лаборатории структурных и фазовых превращений в конденсированных средах института проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2911-7806>
andrey.v.osipov@gmail.com

Поступила в редакцию 07.10.2022; одобрена после рецензирования 12.10.2022; принята к публикации 17.10.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10550>**Влияние геометрии пор на состояние объемной поровой воды в фазовом пространстве давление–температура**

Г. С. Бордонский✉

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
ул. Недорезова, 16а, Чита 672002, Российская Федерация***Аннотация**

В последние годы было доказано существование второй критической точки воды перехода жидкость–жидкость. В фазовом пространстве давление–температура эта точка находится в интервале температур $-50...-100$ °С и давлении ~ 100 МПа. Точное положение этой точки пока не известно из-за экспериментальных трудностей достижения глубокого переохлаждения объемной воды. Со второй критической точкой связана линия Видома – locus повышенных флуктуаций энтропии и плотности. При приближении к линии Видома установлено резкое возрастание ряда физических величин: теплоемкости при постоянном давлении, изотермической сжимаемости, коэффициента объемного расширения. Однако не ясна практическая значимость этих особенностей, так как для давлений, близких к атмосферному, температура на ней равна -45 °С. При этом считается, что при температурах ниже -41 °С (температуры гомогенной нуклеации) химически чистая переохлажденная объемная вода нестабильна из-за весьма быстрого образования зародышей кристаллов льда. Тем не менее, известно переохлаждение объемной воды до -70 °С в порах нанометровых размеров.

В настоящей работе исследуется возможность достижения состояния на линии Видома при отрицательных давлениях, для которых теоретически температура такого состояния становится выше -45 °С и может достигать ее положительных значений при давлении ~ 100 МПа. Такое состояние, в настоящей работе, предполагается в цилиндрических гидрофильных порах диаметром в несколько нанометров. Для выяснения этой возможности и достижимых значений отрицательного давления (и высоких температур на линии Видома) выполнены измерения низкочастотного импеданса охлаждаемой емкостной ячейки, заполненной увлажненным нанопористым материалом МСМ-41. Кроме того, выполнены измерения тепловых характеристик в виде температурного отклика среды от импульсного точечного нагревателя на некотором расстоянии от него. Положение линии Видома, связанной со второй критической точкой воды, определяли по аномалиям измеряемых физических величин в температурном интервале: -50 °С... $+10$ °С. Для МСМ-41 со средним диаметром пор 3.5 нм обнаружены экстремумы диэлектрических и тепловых величин вблизи -18 °С, что соответствует давлению около ~ 65 МПа.

Таким образом, выполненные эксперименты показали возможность достижения состояния на линии Видома при температурах, характерных для обычных условий. Следовательно, возможно существенное изменение физико-химических характеристик дисперсных увлажненных сред в разнообразных природных и искусственных объектах. Представляет интерес исследование других сорбентов с цилиндрическими порами для достижения положительных температур на линии Видома.

Ключевые слова: переохлажденная вода, вторая критическая точка, линия Видома, отрицательное давление, нанопористые среды

Для цитирования: Бордонский Г. С. Влияние геометрии пор на состояние объемной поровой воды в фазовом пространстве давление–температура. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 459–465. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10550>

For citation: Bordonskiy G. S. Influence of pore geometry on the state of bulk pore water in the pressure–temperature phase space. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 459–465. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10550>

✉ Бордонский Георгий Степанович, e-mail: lgc255@mail.ru

© Бордонский Г. С., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Особенности физико-химических характеристик глубоко переохлажденной объемной метастабильной воды привлекают внимание исследователей в последние десятилетия. Их изучение позволило продвинуться в понимании структуры воды. Например, была открыта вторая критическая точка воды перехода жидкость-жидкость, которая, согласно различным моделям, находится в интервале температур (T) -50 °С... -100 °С и при давлении (P) ~ 100 МПа [1, 2]. С ней связано существование линии Видома, которая является локусом повышенных флуктуаций энтропии и плотности жидкости. При приближении к линии Видома резко возрастают некоторые термодинамические величины воды, например, теплоемкость при постоянном давлении (C_p), изотермическая сжимаемость и коэффициент объемного расширения [1]. При $P \sim 0.1$ МПа T на линии Видома равна -45 °С.

В недавних работах исследовали поведение ряда физических величин в области отрицательных давлений вблизи линии Видома [3, 4]. Выяснилось, что простая экстраполяция результатов, например, для скорости звука, полученных при положительных P , приводит к сильным их отличиям от экспериментальных результатов. При этом ощущается недостаток работ для уточнения тех или иных моделей объемной воды.

На рис. 1 приведена её фазовая диаграмма в области положительных и отрицательных P по результатам работ [1, 5, 6]. Из диаграммы следует интересный для исследований вывод о том, что линия Видома может достигать положительных T вблизи -100 МПа. Следовательно, аномалии физических характеристик увлажненных пористых сред могут наблюдаться при обычных условиях для сред с особой геометрией пор и высокой степени их гидрофильности. При этом важной особенностью для практических применений может быть, например, предполагаемое ускорение физико-химических превращений с участием воды на линии Видома из-за возрастания флуктуаций энергии [7].

Цель настоящей работы – поиск признаков состояния воды, соответствующих линии Видома, находящейся в пористых средах при температурах -25 °С... $+10$ °С. Проявление этого эффекта предполагается в гидрофильных средах с цилиндрическими нитевидными порами нанометрового диаметра. В таких порах при образовании с обоих концов капилляров вогнутых ме-

нискос происходит растяжение жидкости, то есть возникает отрицательное давление.

Оценим величину отрицательного давления в воде цилиндрической поры. Для пор малого диаметра вогнутый мениск имеет радиус (r), близкий к радиусу сечения поры. Примем r , имеющим значение 1.75 нм. Давление в воде находится по формуле Лапласа: $P = 2\sigma/r$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения. При 0 °С $\sigma = 0.075$ н/м и расчет дает $P \approx -110$ МПа. Таким образом, значительное отрицательное давление вблизи 0 °С для положительных T на линии Видома, в соответствии с графиком на рис. 1, теоретически может быть достигнуто в порах существующих силикатных сорбентов (например, SBA-15; MCM-41) с цилиндрическими порами. Однако возникает вопрос о прочности воды на разрыв в капиллярах, так как известно резкое ее падение в области температур от 5 до 0 °С при достижении давления -10 МПа [8]. При этом теоретический предел начала кавитационных явлений оценен значением около -140 МПа [9]. С другой стороны, при образовании в цилиндрической поре мелких фрагментов жидкости давление в них должно оставаться отрицательным, так как вогнутость менисков в них остается и после дробления.

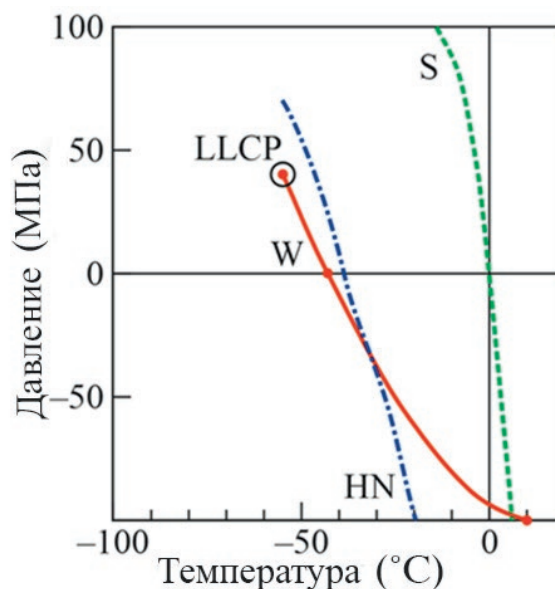


Рис. 1. Фазовая диаграмма воды в области линии Видома при положительных и отрицательных давлениях. Адаптировано из работ [1, 5, 6]. LLCP (liquid-liquid critical point) – вторая критическая точка, HN – линия гомогенной нуклеации, W – линия Видома, S – граница между стабильной и метастабильной водой

Очевидно, что достигаемое отрицательное давление будет зависеть от ряда характеристик пор: степени их гидрофильности, геометрии пор, характеристик кластеров воды и т. п. Решение этой задачи представляется достаточно сложным [10]. Поэтому для выяснения вопроса о реально достижимых значениях отрицательных давлений представляется целесообразным выполнить экспериментальные исследования характеристик увлажненных сорбентов, которые должны принимать особые значения вблизи линии Видома. При этом необходимо подбирать сорбенты, вода в порах которых близка по своим характеристикам к объемной воде.

С этой целью были выполнены температурные измерения диэлектрических и тепловых характеристик увлажненного силикатного сорбента МСМ-41 с цилиндрическими порами нанометрового диаметра.

2. Экспериментальная часть

2.1. Диэлектрические измерения

Измерения выполняли на частотах от 25 Гц до 1 МГц. Предполагалось, что состояние на линии Видома можно зарегистрировать по изменению электрического отклика на переменное электрическое поле, например, по изменению действительной (z') и мнимой (z'') частей импеданса ячейки с исследуемым материалом. Известно, что частота релаксации молекул воды находится в гигагерцовом диапазоне. Для силикатных материалов она соответствует оптической области частот. Однако в пористых увлажненных материалах дополнительно возникает низкочастотная релаксация (Максвелла-Вагнера), которая носит дебаевский характер и имеет частоты релаксации намного порядков ниже, чем для отдельных материалов. Важным является то, что эффективная диэлектрическая проницаемость на низких частотах пропорциональна той же величине для материала включений [11]. Данная особенность позволяет исследовать характер зависимости диэлектрической проницаемости включений, то есть воды в порах, от температуры на низких частотах.

В используемой методике находили низкочастотный импеданс емкостной ячейки, заполненной увлажненным МСМ-41 с весовой влажностью 4...98 % в интервале температур от 25 °С до -55 °С. Используемый материал имел цилиндрические поры диаметром 3.5 нм. Для такого материала понижение температуры таяния льда в порах (ΔT_m) при их полном заполне-

нии находится по модифицированной формуле Гиббса-Томсона: $\Delta T_m = c/(r - t)$, где $c \approx 52$ (К нм), $t \approx 0.38$ нм [12], и составляет приблизительно значение -38 °С. При этом только первые два слоя на поверхности контакта двух сред отличаются по характеристикам от объемной воды [12, 13]. В случае неполного заполнения пор, а также в режиме охлаждения образца, сдвиг температуры фазового перехода может дополнительно возрастать на значение порядка десятков градусов. Этот эффект позволяет достичь значений температуры фазового перехода (жидкая вода)-лед: -50 °С...-70 °С, что требуется для выполнения эксперимента в области глубокого переохлаждения воды.

Измерения z' и z'' выполнены с использованием RCL-измерителя. Измерительную ячейку охлаждали холодными парами азота. Результаты определения z', z'' для образца с весовой влажностью 70 % приведены на рис. 2 а, б для некоторых частот. На графиках зависимостей действительной и мнимой частей импедансов выявляются характерные минимумы в интервале температур -25 °С...+20 °С. Другой особенностью графиков рис. 2 является отсутствие зависимости от частоты для z' при температуре -18 °С, при которой наблюдали совпадение z' на частотах от 25 Гц до 200 кГц. Эти результаты были также представле-

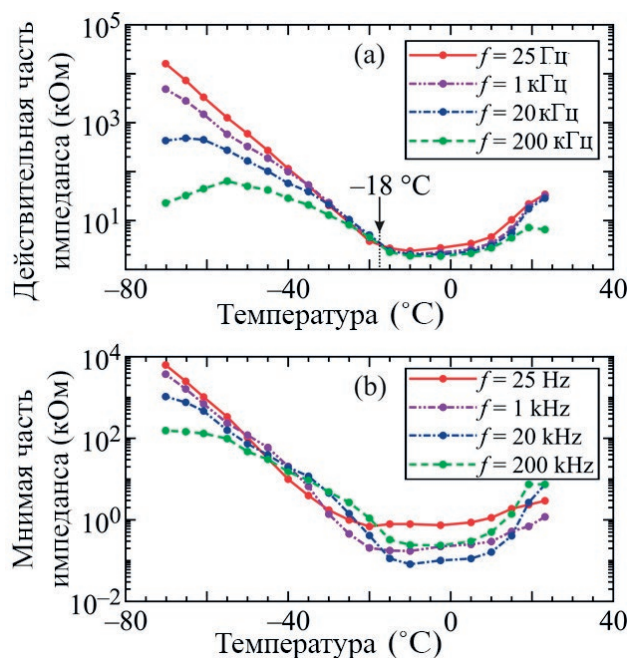


Рис. 2. Зависимости z' (а) и z'' (б) от температуры на четырех частотах при охлаждении образца. Стрелкой отмечена особая температурная точка (для $z' = \text{const}$)

ны в виде диаграмм Арганда (связи между z' и z'' при фиксированной температуре в зависимости от частоты), которые состояли из двух ветвей – рис. 3. Для удобства сравнения графики представлены в двойном логарифмическом масштабе. Одна из ветвей (LW) соответствовала жидкой воде, что было определено из температурных изменений (эта ветвь исчезала после заморозания воды в порах ниже $-40\text{ }^\circ\text{C}$). Анализ результатов показал, что эквивалентную схему ячейки невозможно представить в виде простой цепи из RC-цепочек (где R – резистор, C – конденсатор). Известно, что диаграммы Арганда для z' и z'' для группы последовательно соединенных цепочек из параллельно включенных R и C для их фиксированных значений имеют иной вид и представляют собой сцепленные фрагменты окружностей [14]. Однако в экспериментах наблюдали необычное изменение характера диаграмм: ветвь, связанная с водой, занимала вертикальное положение для температуры среды $-18\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. z' не зависела от частоты.

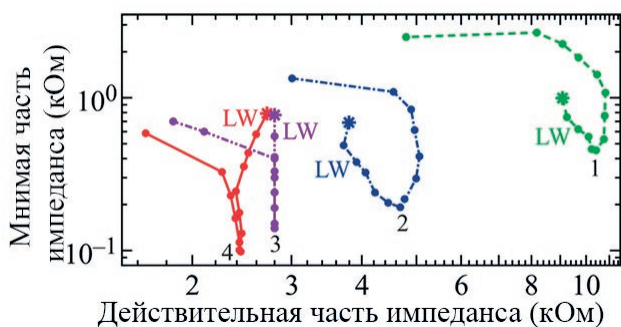


Рис. 3. Диаграммы Арганда увлажненного МСМ-41 для температур 1: $-25\text{ }^\circ\text{C}$, 2: $-20\text{ }^\circ\text{C}$, 3: $-18\text{ }^\circ\text{C}$, 4: $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Звездочкой выделены точки для частоты 25 Гц, другие крайние точки диаграмм соответствуют частотам измерений 500 кГц и 1 МГц. LW – ветвь диаграммы, соответствующая жидкой воде (она исчезает при приближении к $-40\text{ }^\circ\text{C}$)

2.2. Тепловые измерения

Известно, что теплоемкость C_p существенно возрастает для воды на линии Видома, что имеет место при $-45\text{ }^\circ\text{C}$ вблизи атмосферного давления (0.1 МПа). Аномальное поведение по теоретическим оценкам должно наблюдаться и для теплоемкости при постоянном объеме. В случае значительного изменения давления возможно некоторое приращение объема жидкости, поэтому тепловой отклик воды в порах будет функцией двух теплоемкостей. Однако в любом случае измерения тепловых величин вблизи температуры на линии Видома, по-видимому, бу-

дут выявлять немонотонные температурные зависимости.

Для определения этой особой температуры был использован способ измерения характеристик распространяющегося в среде единичного импульса тепловой энергии [15]. В этом способе в малом объеме образца создавали кратковременный разогрев среды с последующей регистрацией температуры на некотором расстоянии от источника теплового возмущения. Известно, что для плоского фронта потока теплоты в однородной среде коэффициент температуропроводности $D = k/\rho C_p$, где k – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность материала, C_p – удельная эффективная теплоемкость. Вблизи линии Видома кроме аномалии теплоемкости можно ожидать также изменения коэффициента теплопроводности. При этом в случае точечного источника энергии и сферического фронта распространяющегося теплового импульса в точках среды будет наблюдаться размытый импульс температуры во времени. В общем случае максимальное приращение температуры (ΔT) будет возрастать при росте коэффициента D и уменьшаться при росте C_p . Также ΔT будет сложным образом зависеть от свойств среды, геометрии образца и характеристик источника импульсов. Однако задача измерений заключалась в определении области температур, при которых будет наблюдаться аномалия отклика среды (это могут быть температуры фазовых переходов, критической точки и связанной с ней областью на линии Видома). При такой постановке задачи достаточно было определить только температуру среды для максимального значения отклонений T , вызванного распространением теплового импульса в образце. Схема установки для измерения теплового отклика на импульсное воздействие представлена на рис. 4.

При измерениях увлажненный сорбент МСМ-41 помещали в цилиндрическую металлическую емкость (1), диаметром 16 мм и глубиной 10 мм, где располагали проволочный нагреватель (3) и термопару (4). Провод нагревателя размещали в объеме 0.4 мм^3 , его электрическое сопротивление составляло 3 Ома, расстояние от нагревателя до термопары $\sim 7\text{ мм}$. Тепловые волны создавали последовательностью коротких импульсов тока $0.2 - 0.4\text{ А}$ с циклическим изменением температуры климатической камеры (2) в интервале от $25\text{ }^\circ\text{C}$ до $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Экспериментально подбирали длительность импульса тока, время между импульсами и времена охлаждения и

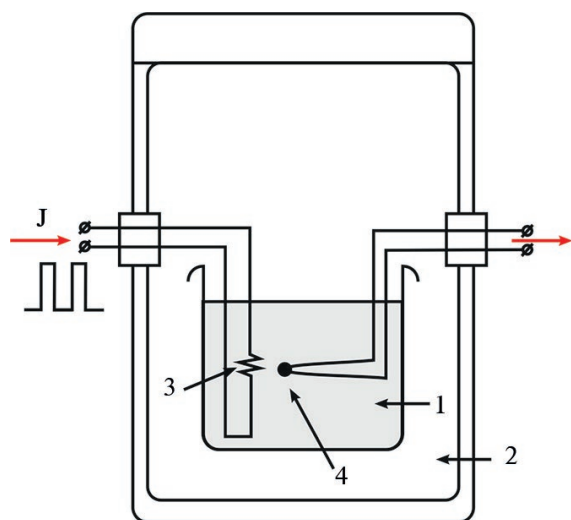


Рис. 4. Схема установки для измерения приращения температуры в среде, вызванного распространением теплового импульса, J – форма тока через нагреватель, (обозначения в тексте)

нагревания образцов для получения заметного отклика температуры при прохождении теплового импульса с последующей его релаксацией.

Результаты одного из измерений при значении весовой влажности 8 % представлены на рис. 5. На графике обнаруживается экстремум измеренной величины при температурах $-14\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -18\text{ }^{\circ}\text{C}$, указывающий на особое состояние среды в некотором интервале температур и центром с данными значениями. Аналогичное поведение с несколько различающимися экстремумами было обнаружено и при измерениях с более высокой влажностью МСМ-41. Причем для влажности 98 % экстремум ΔT в области переохлаждения воды не наблюдали.

Кроме того, была выполнена термометрия образцов при их равномерном нагревании от температуры $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ с относительной точностью $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Например, для среды с 70 % влажностью установлено отклонение производной температуры по времени от линейной зависимости в интервале температур $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \dots 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ с нерезким экстремумом отклонения (уменьшением на 10 % величины) при $-15\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Уменьшение значения производной можно отнести к возрастанию теплоемкости воды, которое имеет место вблизи линии Видома [1].

3. Обсуждение результатов

Выполненные эксперименты показали совпадение аномального поведения диэлектрических и тепловых характеристик переохлажден-

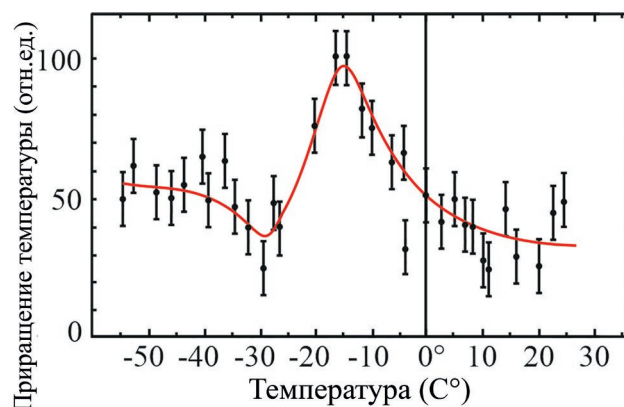


Рис. 5. Максимальное значение приращения температуры среды в тепловой волне в зависимости от температуры увлажненного МСМ-41 при нагревании образца от $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в относительных единицах)

ной воды, находящейся в цилиндрических порах силикатного сорбента МСМ-41, при температуре значительно превышающей $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обнаруженное в новых экспериментах поведение электрических и тепловых характеристик позволяет предположить особый механизм восприимчивости к внешним физическим воздействиям при определенных температурах. Он связан с достижением состояний поровой воды на линии Видома при отрицательных давлениях. Аномальное поведение наблюдали в области с центром вблизи температуры $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ для экспериментов с МСМ-41 (рис. 2а), для которой из графика линии Видома в фазовом пространстве давление-температура (рис. 1) следует, что давление в порах приблизительно равно -65 МПа .

Эффект был обнаружен для МСМ-41 с весовой влажностью ниже 70 % (что соответствовало для его параметров порового пространства заполнению объема пор менее 90 %). Для среды с весовой влажностью 98 %, согласно нашим измерениям, эффект отсутствовал. Это может объясняться тем, что для большей влажности часть воды находится в пространстве между гранулами, что устраняет мениски и приводит к исчезновению отрицательного давления в порах.

В случае гидрофобных пор давление в воде должно возрастать из-за выпуклости менисков и линия Видома, в соответствии с графиком рис. 1, будет проявляться при температурах ниже $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналогично - для сферических гидрофильных пор при полном их заполнении. Во всех случаях эффект будет зависеть также от

особенностей заполнения водой порового пространства, его геометрии и дефектов структуры пор, значений увлажнения и возможного растворения вещества матрицы.

Как отмечалось в [1–4, 7], вблизи линии Видома изменяются тепловые и акустические величины и возможно ускорение термически активированных физико-химических превращений с участием жидкой воды. Данные особенности могут проявиться в природных условиях в разнообразных мелкодисперсных средах сложного состава: в атмосферных аэрозолях, растительных покровах, почвах, грунтах, в инженерных сооружениях и искусственных средах в случае значительных удельных объемов нитевидных пор нанометрового диаметра.

4. Заключение

Экспериментальное исследование воды в силикатном сорбенте, имеющем нитевидные поры, выявили аномальные температурные зависимости низкочастотного импеданса емкостной ячейки с образцом и теплового отклика на импульсное нагревание среды. Обнаружены экстремумы этих характеристик вблизи $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ для увлажненного материала МСМ-41 с диаметром пор 3.5 нм , которые можно объяснить существованием в порах значительного отрицательного давления, равного -65 МПа . Эти параметры в фазовом пространстве давление-температура соответствуют точке на линии Видома, где имеет место возрастание флуктуаций энтропии и плотности объемной воды, порождающее аномалии физических характеристик флюида и вмещающей его среды. Представляет интерес исследование других аналогичных сорбентов для изучения возможности достижения в поровой воде давлений $\sim -100\text{ МПа}$, что будет соответствовать положительным температурам на линии Видома.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Анисимов М. А. Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012;7(2): 19–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17800031>

2. Shi R., Tanaka H. The anomalies and criticality of liquid water. *Proceeding of National Academy of Science (USA)*. 2020;117: 26591–26599. <https://doi.org/10.1073/pnas.2008426117>

3. Pallares G., Gonzalez M., Abascal I. L. F., Valeriani C., Caupin F. Equation of state for water and its line of density maxima down to -120 МПа . *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18: 5896–5900. <https://doi.org/10.1039/C5CP07580G>

4. Biddle J. W., Singh R. S., Sparano E. M., Ricci F., Gonzalez M. A., Valeriani C., Abascal I. L. F., Debenedetti P. G., Anisimov M. A., Caupin F. Two-structure thermodynamics for the TIP4P/2005 model of water covering supercooled and deeply stretched regions. *Journal of Chemical Physics*. 2017;146(3): 034502. <https://doi.org/10.1063/1.4973546>

5. Abascal I. L. F., Vega C. Widom line and the liquid-liquid critical point for the TIP4P/2005 water model. *Journal of Chemical Physics*. 2010;133: 234502–234510. <https://doi.org/10.1063/1.3506860>

6. Caupin F. Escaping the no man's land: recent experiments on metastable liquid water. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015;407: 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.037>

7. Бордонский Г. С., Гурулев А. А. О физико-химических превращениях с участием воды вблизи температуры $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Конденсированные среды и межфазные границы. 2019;21(4): 478–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2359>

8. Briggs L. G. Limiting negative pressure of water. *Journal of Applied Physics*. 1950;21: 721–722. <https://doi.org/10.1063/1.1699741>

9. Alvarenga A. D., Grimsditch M., Bondar R. J. Elastic properties of water under negative pressure. *Journal of Chemical Physics*. 1993;98(11): 8392–8396. <https://doi.org/10.1063/1.464497>

10. Shi K., Shen Y., Santiso E. E., Gibbins K. E. Microscopic pressure tensor in cylindrical geometry: pressure of water in a carbon nanotube. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2020;16: 5548–5561. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00607>

11. Артеменко Л. В., Кожевников Н. О. Моделирование эффекта Максвелла-Вагнера в мерзлых породах с порфиновой структурой. Криосфера Земли. 1999;3(1): 60–68. Режим доступа: http://earthcryosphere.ru/archive/1999_1/60-68.pdf

12. Cervený S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L. Confined water as model of supercooled water. *Chemical Reviews*. 2016;116(13): 7608–7625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00609>

13. Меньшиков Л. И., Меньшиков П. Л., Федичев П. О. Феноменологическая модель гидрофобных и гидрофильных взаимодействий. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017;152(6): 1374–1392. <https://doi.org/10.7868/S0044451017120215>

14. Barsukov E., Macdonald J. R. (eds). *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*. New Jersey: Wiley; 2005. 595 p.

15. Карбалло-Санчес А. Ф., Гуревич Ю. Г., Логвинов Г. Н., Дрогобицкий Ю. В., Титов О. Ю. Распространение теплового импульса в ограниченной проводящей среде: термоэлектрическое детектирование. *Физика твердого тела*. 1999;41(4): 606–611. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20500846>

Информация об авторе

Бордонский Георгий Степанович, д. ф.-м. н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0009-0822>
lgc255@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022; одобрена после рецензирования 04.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.344.3+546.831.4

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10551>

Компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы Cu–Ni–Mn: верификация интервалов кристаллизации и смены типа трехфазной реакции

А. Э. Зеленая✉, В. И. Луцык, В. Д. Балданов

Институт физического материаловедения Сибирского отделения РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Россия

Аннотация

Цель статьи – показать возможности пространственных компьютерных моделей фазовых диаграмм в решении задач цифровизации материаловедения. Проведено исследование высокотемпературной части изобарной фазовой диаграммы системы Cu–Ni–Mn с учетом двух полиморфных модификаций марганца (δMn и γMn). Для лучшего понимания строения фазовой диаграммы на первом этапе разработан ее прототип с увеличенными температурными и концентрационными интервалами между бинарными точками с сохранением топологического строения, который затем модифицирован в модель фазовой диаграммы, соответствующей реальной системе. Фазовая диаграмма Cu–Mn–Ni выше 800 °C сформирована тремя парами поверхностей ликвидуса, солидуса и трансуса (верхняя «ликвидусная» и нижняя «солидусная» поверхности) и тремя линейчатыми поверхностями с горизонтальным расположением образующего сегмента.

Выявлен эффект смены перитектического ($L + \delta\text{Mn} \rightarrow \gamma\text{Mn}$) равновесия на метатектическое ($\delta\text{Mn} \rightarrow L + \gamma\text{Mn}$). Рассмотрены особенности кристаллизации при смене типа трехфазного превращения, построена поверхность смены знака приращения массы расплава и вертикальные материальные балансы для трехфазной области $L + \delta\text{Mn} + \gamma\text{Mn}$. Поверхность двухфазной реакции, на которой происходит смена типа трехфазного превращения, является линейчатой и определяется при помощи алгоритма расчета смены знака приращения массы жидкой фазы. При проецировании на треугольник составов трехфазная область с учетом поверхности смены типа трехфазной реакции разбивается на шесть концентрационных полей, четыре из которых различаются этапами кристаллизации и формируемым набором микроструктуры. Рассчитаны изотермические разрезы в диапазоне температур между двумя точками минимума, расположенными в системах Cu–Mn и Mn–Ni при нулевом интервале кристаллизации между долинами ликвидусной и солидусной поверхностей и с учетом интервала кристаллизации.

Пространственная модель фазовой диаграммы значительно расширяет возможности компьютерного дизайна материалов. В частности, получено решение задачи о смене типа трехфазной реакции, которое невозможно реализовать ни термодинамическими расчетами, ни расчетами из первых принципов.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, компьютерное моделирование, система Cu–Ni–Mn, смена типа трехфазного превращения, интервал кристаллизации, микроструктура

Источник финансирования: исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН, проект № 0270-2021-0002.

Для цитирования: Зеленая А. Э., Луцык В. И., Балданов В. Д. Компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы Cu–Ni–Mn: верификация интервалов кристаллизации и смены типа трехфазной реакции. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 466–474. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10551>

For citation: Zelenaya A. E., Lutsyk V. I., Baldanov V. D. Computer model of Cu–Ni–Mn isobaric phase diagram: verification of crystallisation intervals and change of three-phase reaction type. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 466–474. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10551>

✉ Зеленая Анна Эдуардовна, e-mail: zel_ann@mail.ru

© Зеленая А. Э., Луцык В. И., Балданов В. Д., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Информация о фазовых равновесиях в системе Cu–Mn–Ni имеет большое значение для создания высококачественных материалов и сплавов, обладающих высокими физико-механическими свойствами и коррозионной стойкостью. В работах [1–2] исследуется влияние добавления меди, никеля и марганца для создания сплавов с памятью формы, а также улучшения физических свойств таких сплавов при добавлении марганца. В работе [3] изучаются термоэлектрические свойства сплавов, основанных на системе Cu–Ni–Mn.

Высокотемпературная часть фазовых диаграмм бинарных систем Cu–Mn, Mn–Ni и Cu–Ni является достаточно хорошо изученной. Согласно обобщенным экспериментальным данным [4–5] в системе Cu–Mn образуется минимум на линиях ликвидуса и солидуса при 871 °C и 33.7 вес. % Mn. Также система характеризуется протеканием метатектической реакции с участием двух высокотемпературных полиморфных модификаций марганца δMn и γMn при 1099 °C: $\delta\text{Mn} \rightarrow \text{L} + \gamma\text{Mn}$. В работах [6–7] подробно проведено исследование в высокотемпературной части диаграммы, богатой марганцем, направленное на установление границ фазовых областей с δMn и γMn . Фазовые диаграммы, полученные при помощи методов термодинамического расчета [8–14], хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Система Mn–Ni имеет схожее строение в высокотемпературной части и также содержит точку минимума на линиях ликвидуса и солидуса при 1020 °C и 58.4 вес. % Mn, но в отличие от системы Cu–Mn переход от полиморфной формы δMn к γMn происходит по перитектической схеме при 1170 °C: $\text{L} + \delta\text{Mn} \rightarrow \gamma\text{Mn}$ [6, 15–16]. Данные экспериментального исследования подтверждаются результатами термодинамического расчета [8, 17–18]. Система Cu–Ni имеет самое простое топологическое строение и характеризуется образованием непрерывных рядов твердых растворов без экстремумов на линиях ликвидуса и солидуса [4–5, 8, 19–21].

Для тройной системы Cu–Mn–Ni в наиболее ранних работах [22–25] получены изотермы для поверхностей ликвидуса и солидуса в диапазоне температур 1440–800 °C и шесть изоэвтектик. Показан упрощенный вариант диаграммы с образованием непрерывных рядов твердых растворов между всеми компонентами и с отсутствием моновариантной линии, разделяющей поля начала

непрерывной кристаллизации твердых растворов на основе различных полиморфных модификаций марганца. При этом утверждается, что если провести линию, соединяющую точки минимума в бинарных системах Cu–Mn и Mn–Ni, то поверхности ликвидуса и солидуса будут соприкасаться вдоль этой линии [24].

Это предположение также было проанализировано графически на основе гипотетических фазовых диаграмм с неограниченной растворимостью компонентов и тройными точками минимума и максимума и соответствующими экстремумами во всех бинарных системах [26]. Показано, что в системах есть линии соприкосновения поверхностей ликвидуса и солидуса в направлении от бинарных экстремумов к тройному. Показаны изотермические разрезы с касанием изотерм ликвидуса и солидуса вдоль этих линий. При этом в точке касания изотерм ликвидуса и солидуса граничат как два фрагмента двухфазной области L + S, так и две однофазные области (L и S). Подобные разрезы характерны при сечении седловых поверхностей [27–28]. В [28] при обсуждении аналогичной диаграммы с максимумами автор говорит о соприкосновении поверхностей только в бинарных точках максимума и в тройной точке максимума. И на разрезе соприкосновения изотерм ликвидуса и солидуса соответствуют только бинарные точки максимума.

В работе [29] на примере системы Cu–Mn–Ni соприкосновение поверхностей ликвидуса и солидуса вдоль линии, соединяющей точки бинарных минимумов, было доказано при помощи правила фаз Гиббса. На примере изотермического сечения двухфазной области без учета касания поверхностей показано, что при допущении двух степеней свободы в равновесии находится две пары фаз, что противоречит правилу фаз Гиббса. В случае если изотермы ликвидуса и солидуса имеют точку касания с нулевым интервалом кристаллизации, то по утверждению авторов, нарушение правила фаз не происходит. Согласно расчетам [30] показано, что данная линия соприкосновения ликвидуса и солидуса между двумя точками минимума не является прямой. Экспериментальное подтверждение линии, соответствующей сплавам с нулевым интервалом кристаллизации в диапазоне концентраций (35–44 % Mn, 0–15 % Ni), проведено в работе [31]. Тогда как в более поздних исследованиях [32–33] доказана ошибочность утверждения о существовании линии соприкосновения поверхностей ликвидуса и солидуса на диаграмме Cu–Mn–Ni.

На основе данных ДТА с использованием метода регрессионного анализа рассчитаны уравнения поверхностей ликвидуса и солидуса для области фазовой диаграммы Cu–Ni–Mn от 0 до 20 % Ni и от 30 до 50 % Mn, показаны изотермы поверхностей и значения интервала кристаллизации для выбранного участка диаграммы. При этом разница температур между поверхностями ликвидуса и солидуса нарастает по мере удаления от бинарной системы Cu–Mn к центру диаграммы.

При помощи методов термодинамического расчета получена поверхность начала первичной кристаллизации на основе твердого раствора Cu(Ni) и изоплета, проведенная из Cu через середину системы Mn–Ni [34]. Авторами [25] проведен расчет уже обоих поверхностей ликвидуса, соответствующих Mn и Cu(Ni) и шести изоплет для высокотемпературной части диаграммы. Разрезы располагаются попарно параллельно бинарным сторонам. При этом на двух разрезах, расположенных параллельно бинарным системам Mn–Ni (при 20 % Cu) и Cu–Mn (при 20 % Ni), фиксируется соприкосновение линий разреза поверхностей ликвидуса и солидуса, на двух других аналогичных разрезах касания линий нет. Стоит отметить, что при обсуждении систем Cu–Ti–Zr [35] и Ti–TiMn₂–ZrMn₂–Zr [36], содержащих бинарные системы с минимумом, на изоплетах выявлены точки касания линий разреза на границе трехфазных областей с расплавом.

2. Компьютерная модель фазовой диаграммы системы Cu–Mn–Ni с учетом нулевого интервала кристаллизации

Разработана компьютерная модель высокотемпературной части фазовой диаграммы выше

800 °C. При построении компьютерной модели системы Cu–Mn–Ni (A–B–C) учитывалось образование двух высокотемпературных полиморфных модификаций марганца ($\delta\text{Mn} = \text{B}$, $\gamma\text{Mn} = \text{B1}$) и точек минимума в бинарных системах Cu–Mn (min_{AB}) и Mn–Ni (min_{BC}). Использовались данные о строении бинарных систем согласно справочнику [5] (табл. 1) и предположение о соприкосновении поверхностей ликвидуса и солидуса по линии, соединяющей бинарные минимумы [22–24, 26, 29–31]. В системе отсутствуют неинвариантные тройные точки с участием расплава, поэтому схема фазовых реакций имеет упрощенный вид (схема 1).

Разработка модели производилась на основе методологии сборки ее из фазовых областей и поверхностей с использованием авторских программных продуктов [37–38].

Высокотемпературная часть фазовой диаграммы системы Cu–Mn–Ni выше 800 °C сформирована тремя парами поверхностей ликвидуса, солидуса и трансуса (верхняя «ликвидусная» поверхность t_{B1}^{q} и нижняя «солидусная» поверхность t_{B1}^{s}), и тремя линейчатыми поверхностями с горизонтальным расположением образующего сегмента (табл. 2). Включает две однофазные (B, B1), три двухфазные (L + B(TP), L + B1(TP), B + B1) и одну трехфазную (L + B + B1) области (табл. 3). Обозначения B и B1 отвечают двум формам высокотемпературной аллотропии марганца. Поскольку точки на горизонтальных отрезках, соответствующие метатектической и перитектической реакциям, расположены очень близко, то первоначально был разработан прототип фазовой диаграммы, в котором точки разнесены по составам и температурам с сохранением топо-

Схема 1. Схема фазовых реакций с участием высокотемпературных аллотропов марганца

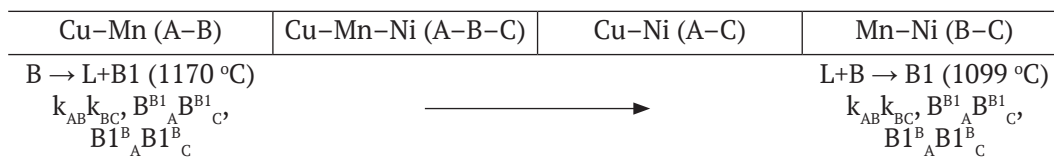


Таблица 1. Координаты точек на контуре поверхностей (z_i – весовые доли компонентов A, B и C)

	z_1	z_2	z_3	T		z_1	z_2	z_3	T
A = Cu	1	0	0	1084.87	k_{AB}	0.27	0.73	0	1099
B = Mn	0	1	0	1246	B_A^{B1}	0.142	0.858	0	1099
C = Ni	0	0	1	1455	B1_A^{B}	0.132	0.868	0	1099
B1	0	1	0	1143	k_{BC}	0	0.902	0.098	1170
min_{AB}	0.663	0.337	0	871	B_C^{B1}	0	0.963	0.037	1170
min_{BC}	0	0.584	0.416	1020	B1_C^{B}	0	0.942	0.058	1170

Таблица 2. Контурные поверхности

Символ	Контур	Символ	Контур
Ликвидус			
q_B	$Mn-k_{AB}-k_{BC}$	q_{AC}	$Cu-min_{AB}-k_{AB}-k_{BC}-min_{BC}-Ni$
Солидус			
s_B	$Mn-B_C^{B1}-B_A^{B1}$	s_{AC}	$Cu-min_{AB}-B_A^B-B_C^B-min_{BC}-Ni$
Трансус			
t_{B1}^q	$B1-B_C^{B1}-B_A^{B1}$	t_{B1}^s	$B1-B_A^B-B_C^B$
Линейчатые поверхности			
q_{AB}^r	$k_{AB}-k_{BC}-B_C^B-B_A^B$	s^r	$B1_A^B-B1_C^B-B_C^{B1}-B_A^{B1}$
q_{BA}^r	$k_{AB}-k_{BC}-B_C^{B1}-B_A$		

Таблица 3. Структура фазовых областей

Фазовые области	Поверхности	Фазовые области	Поверхности
L + B(TP)	q_B, s_B, q_{BA}^r	B	t_{B1}^q, t_B^s
L + B1(TP)	q_{AC}, s_{AC}, q_{AB}^r	B1	s_{AC}, t_B^s
L + B + B1	q_{AB}^r, q_{BA}^r, s^r	B + B1	t_B^q, t_B^s, s^r

логического строения (рис. 1а–б). Такой прототип дает возможность для более наглядного представления фазовой диаграммы, понимания строения фазовых областей и расшифровки разрезов. При введении в прототип координат реальных точек [5] (табл. 1) получаем окончательную модель фазовой диаграммы системы Cu–Mn–Ni (рис. 1в–г).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Смена типа трехфазной реакции

На основе компьютерной модели в трехфазной области L + B + B1 выявлена смена перитектического превращения (L + B → B1) на метатектическое (B → L + B1). Трехфазная область L + B + B1 ограничена тремя линейчатыми поверхностями q_{AB}^r, q_{BA}^r и s^r (рис. 2а, в), при этом в проекции происходит перекрещивание их направляющих кривых линий $B_A^{B1}B_C^{B1}$ и $B_A^B B1_C^B$. Поверхность двухфазной реакции abc, на которой происходит смена типа трехфазного превращения, является линейчатой и определяется при помощи алгоритма расчета смены знака приращения массы фазы L [39–40]. На рис. 2 показана трехфазная область L + B + B1 с поверхностью смены типа трехфазного превращения abc для прототипа фазовой диаграммы (рис. 2а–б) и реальной системы Cu–Mn–Ni (рис. 2в–г). Эта поверхность разбивает фазовую область L + B + B1 на две части, в «верхней» ее части протекает перитектическая реакция L + B → B1, в «нижней» – метатектическая реакция B → L + B1 (рис. 2б, г).

Этот процесс наглядно демонстрируют диаграммы вертикального материального баланса (рис. 2д–е). Для прототипа центр масс обозначен как G_1 , для реальной системы – G_2 . Для обоих центров масс в трехфазной области L + B + B1 сначала происходит нарастание доли фаз B1 и уменьшение долей фаз L и B, что соответствует перитектической реакции L + B → B1. При 501.6 °C (рис. 2д) и 1130.71 °C (рис. 2е) происходит изменение знака приращения массы фазы L, то есть прекращается уменьшение доли фазы L и начинается ее рост, что отвечает уже метатектической реакции B → L+B1.

Концентрационная проекция трехфазной области L + B + B1, включающая поверхность смены типа трехфазного превращения abc, делится на шесть полей, четыре из которых различаются протекающими фазовыми превращениями и элементами микроструктуры (рис. 3, табл. 4). Поля 2, 3 и 6 характеризуются образованием первичных кристаллов B¹ и кристаллов B1^p, являющиеся результатом перитектической реакции. Поля 1 и 4 содержат первичные кристаллы B¹ и кристаллы B1^m, выделившиеся в результате метатектической реакции. Но поскольку эти два поля отличаются этапами кристаллизации, то поле 1 дополнительно включает первичные кристаллы B1^{ln}. Поле 5 помимо B¹, включает в свой набор микроструктуры как B1^p, так и B1^m, т. к. является поверхностью на которой происходит смена трехфазного превращения.

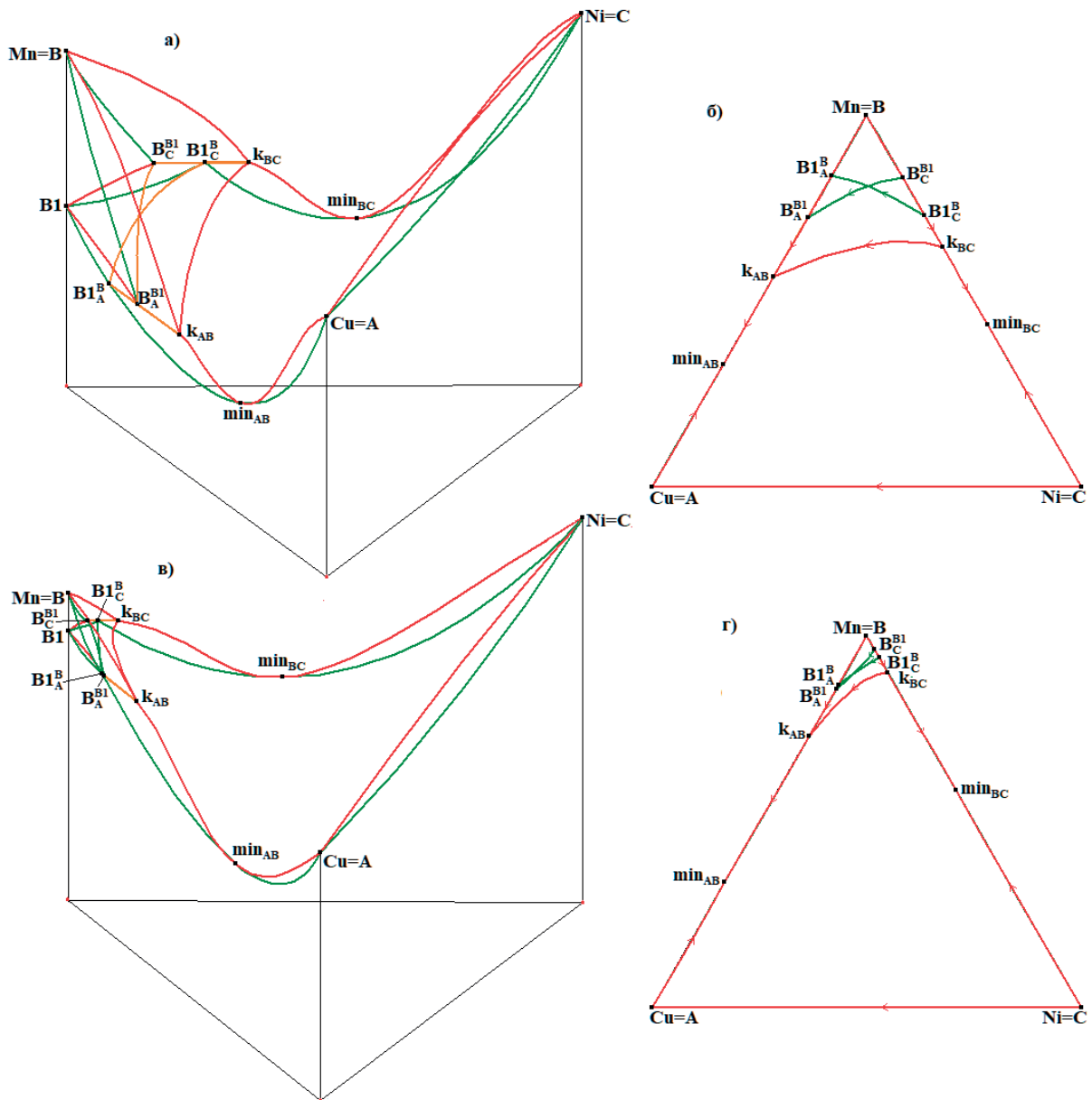


Рис. 1. 3D-модель и XY проекция прототипа (а-б) и реальной диаграммы Cu–Mn–Ni (в-г)

Таблица 4. Микроструктура, формирующаяся в трехфазной области L+B+B1*

Поле	Фазовые области	Схема фазовых реакций	Микроструктура
1	L + B(ТР)	$L^1 \rightarrow B^1$,	B^1 ,
	B	$B^1 \rightarrow B1^{1n}$,	$B1^{1n}$,
	B + B1	$B^m \rightarrow L^m + B1^m$	$B1^m$
2, 3, 6	L + B(ТР)	$L^1 \rightarrow B^1$,	B^1 ,
	L + B + B1	$L^p + B \rightarrow B1^p$	$B1^p$
4	L + B(ТР)	$L^1 \rightarrow B^1$,	B^1 ,
	L + B + B1	$B^m \rightarrow L^m + B1^m$	$B1^m$
5	L + B(ТР)	$L^1 \rightarrow B^1$,	B^1 ,
	L + B + B1	$L^p + B \rightarrow B1^p$	$B1^p$,
		$B^m \rightarrow L^m + B1^m$	$B1^m$

* 1 – первичная кристаллизация, 1n – первичная постперитектическая кристаллизация, p – перитектическая реакция, m – метатектическая реакция.

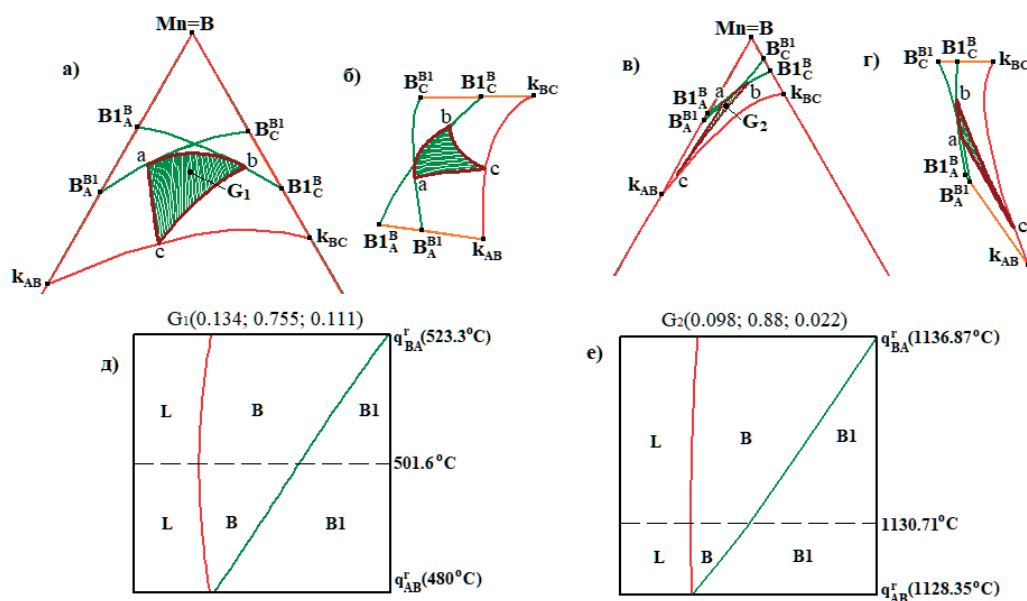


Рис. 2. XY проекция и 3D модель поверхности смены типа трехфазного превращения в фазовой области L+B+B1 для прототипа (а-б) и реальной системы (в-г); расчет диаграмм вертикального материального баланса для центров масс G_1 (д) и G_2 (е)

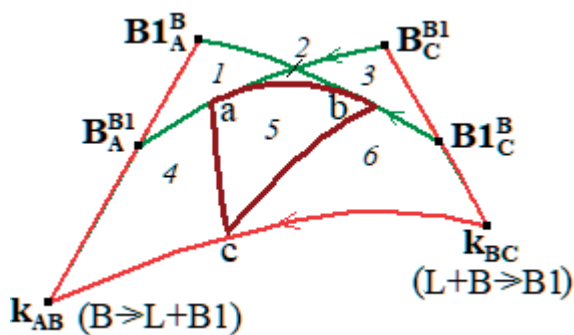


Рис. 3. Проекция трехфазной области L+B+B1 с разбиением на концентрационные поля

3.2. Расчет изотермических разрезов

Расчет изотермических разрезов на основе прототипа в интервале температур между двумя точками минимума \min_{AB} и \min_{BC} показан на рис. 4. На разрезе, совпадающем с температурой точки минимума \min_{BC} (рис. 4а), изотермы ликвидуса и солидуса соприкасаются в этой точке. По мере понижения температуры изотермы ликвидуса и солидуса постепенно приближаются к минимуму \min_{AB} . Поскольку модель строилась с учетом нулевого интервала кристаллизации, то происходит касание изотерм вдоль линии $\min_{AB} \min_{BC}$ (рис. 4б-д). Точка соприкосновения изотерм ликвидуса и солидуса является общей границей между однофазными областями L и B1 и двумя фрагментами двухфазной обла-

сти L+B1(ТР). При температуре минимума \min_{AB} изотермы сольются в точку, и на разрезе останется только одна фаза B1.

Поскольку остается спорным вопрос об интервале кристаллизации вдоль линии соединяющей точки минимума, то была разработана дополнительно модель фазовой диаграммы системы Cu-Mn-Ni с не нулевым значением интервалом кристаллизации вдоль линии $\min_{AB} \min_{BC}$. Изотермический разрез для такого варианта диаграммы представлен на рис. 4е. При этом однофазные области, отвечающие расплаву L и твердой фазе B1 разделяются двухфазной областью L+B1(ТР).

4. Выводы

Разработана компьютерная модель фазовой диаграммы системы Cu-Mn-Ni выше 800 °С. Высокотемпературная часть диаграммы включает 9 поверхностей и 6 фазовых областей. Выявлено, что в трехфазной области L+B+B1 происходит смена перитектического равновесия на монотектическое, подтверждаемая расчетом диаграмм материального баланса. При проецировании на треугольник составов трехфазная область с учетом поверхности смены типа трехфазной реакции разбивается на шесть концентрационных полей, четыре из которых различаются этапами кристаллизации и формируемым набором микроструктуры. На основе прототипа фазовой

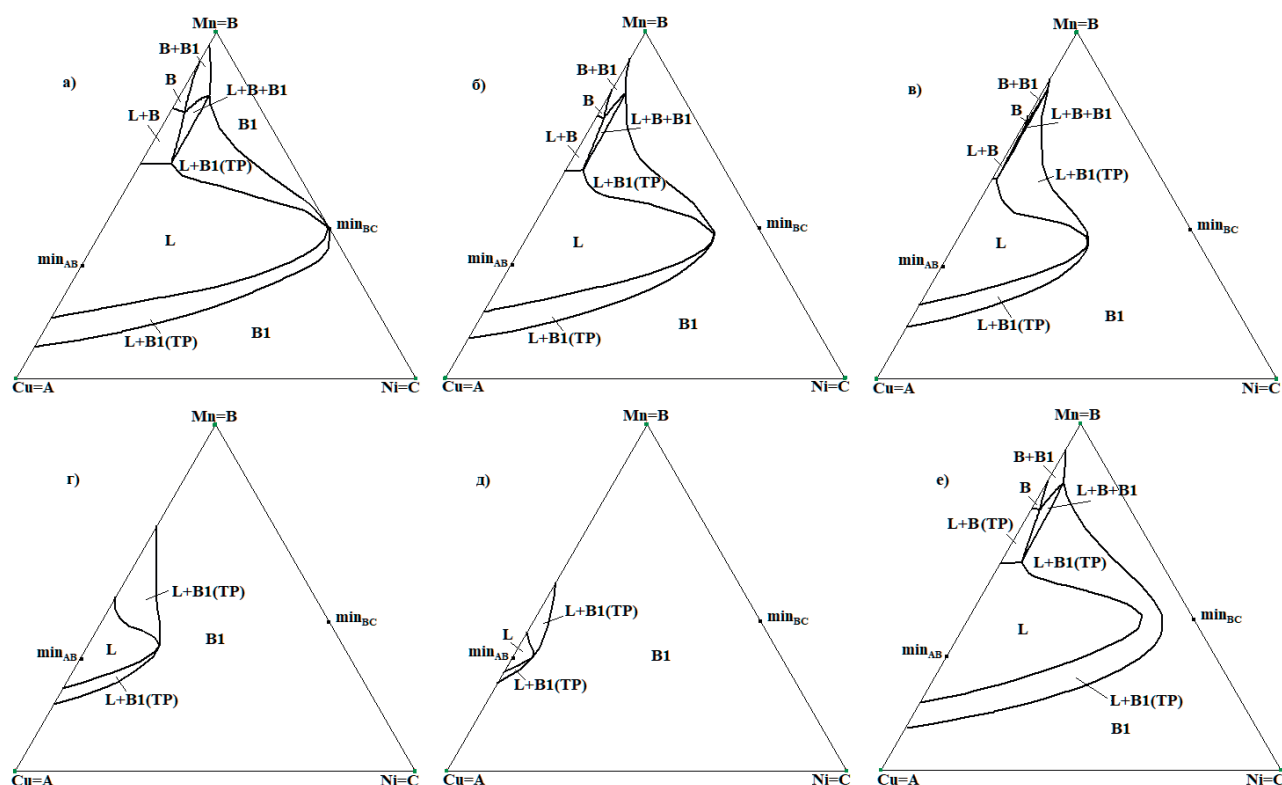


Рис. 4. Изотермические разрезы для прототипа фазовой диаграммы с нулевым интервалом кристаллизации вдоль линии $\min_{AB}\min_{BC}$ при $T_{\min_{BC}} = 450$ °C (а), 414 °C (б), 376 °C (в), 338 °C (г), 310 °C (д); изотермический разрез при 414 °C при наличии интервала кристаллизации (е)

диаграммы проведен расчет изотермических разрезов в диапазоне температур между двумя точками минимума в бинарных системах Cu–Mn и Mn–Ni. С учетом интервала кристаллизации на разрезах двухфазная область $L + B1(TP)$ разделяет однофазные области L и $B1$. При нулевом интервале кристаллизации вдоль линии, соединяющей точки минимума, на разрезах возникает точка касания изотерм ликвидуса и солидуса. В этой точке соприкасаются однофазные области L и $B1$ и две части двухфазной области $L + B1(TP)$.

Пространственная компьютерная модель позволила получить решение задачи, которую невозможно достичь при термодинамических расчетах и расчетах из первых принципов. Представленная методология может быть применима и для других систем с Mn, в которых может быть выявлен эффект смены типа фазовой реакции в трехфазной области с двумя высокотемпературными модификациями Mn [41–44].

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Akash K., Mani Prabu S. S., Gustmann T., Jayachandran S., Pauly S., Palani I. A. Enhancing the life cycle behaviour of Cu–Al–Ni shape memory alloy bimorph by Mn addition. *Materials Letters*. 2018;226: 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.008>
2. Gera D., Santos J., Kiminami C. S., Gargarella P. Comparison of Cu–Al–Ni–Mn–Zr shape memory alloy prepared by selective laser melting and conventional powder metallurgy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020;30(12): 3322–3332. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65464-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65464-4)
3. Kang H., Yang Z., Yang X., Li J., He W., Chen Z., Guo E., Zhao L.-D., Wang T. Preparing bulk Cu–Ni–Mn based thermoelectric alloys and synergistically improving their thermoelectric and mechanical properties using nanotwins and nanoprecipitates. *Materials Today Physics*. 2021;17: 100332. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100332>

4. *Binary alloy phase diagrams*. Vol. 1. Massalski T. B. (ed.). Ohio: American Society for Metals, Metals Park; 1986. 1100 p.
5. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Т. 2. Лякишев Н. П. (ред.). М.: Машиностроение; 1997. 1024 с.
6. Hellawell A., Hume-Rothery W. The construction of alloys of iron and manganese with transition elements of the first long period. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1957;249: 417–459. <http://doi.org/10.1098/rsta.1957.0004>
7. Wachtel E., Terzieff P., Bahle J. Aufbau und magnetische Eigenschaften manganreicher Cu-Mn- und Mn-Sn-Legierungen. *Monatshefte für Chemie*. 1986;117(12): 1349–1366. <http://doi.org/10.1007/bf00810745>
8. Kaufman L. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-VI. *Calphad*. 1979;3(1): 45–76. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(79\)90020-8](https://doi.org/10.1016/0364-5916(79)90020-8)
9. Lewin K., Sichen D., Seetharaman S. Thermodynamic study of the Cu-Mn system. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1993;22(6): 310–316. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/262068679_Thermodynamic_study_of_the_Cu-Mn_system
10. Miettinen J. Thermodynamic description of the Cu–Mn–Zn system in the copper-rich corner. *Calphad*. 2004;28(3): 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.09.003>
11. Turchanin M. A., Agraval P. G., Abdulov A. R. Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. IV. Copper - Manganese system. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2006;45(11-12): 569–581. <https://doi.org/10.1007/s11106-006-0121-y>
12. Wang C. P., Liu X. J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Thermodynamic assessments of the Cu–Mn–X (X: Fe, Co) systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;438(1–2): 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.018>
13. He C., Du Y., Chen H.-L., Liu S., Xu H., Ouyang Y., Liu Z.-K. Thermodynamic modeling of the Cu–Mn system supported by key experiments. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;457(1–2): 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.041>
14. Cui S., Jung I.-H. Thermodynamic modeling of the Cu–Fe–Cr and Cu–Fe–Mn systems. *Calphad*. 2017;56: 241–259. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.01.004>
15. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Vol. 2. Massalski T. B. (ed.). Ohio: American Society for Metals, Metals Park; 1986. 2224 p.
16. Gokcen N. A. The Mn-Ni (manganese-nickel) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1991;12(3): 313–321. <https://doi.org/10.1007/BF02649919>
17. Miettinen J. Thermodynamic solution phase data for binary Mn-based systems. *Calphad*. 2001;25(1): 43–58. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(01\)00029-3](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(01)00029-3)
18. Guo C., Du Z. Thermodynamic optimization of the Mn–Ni system. *Intermetallics*. 2005;13(5): 525–534. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.09.002>
19. an Mey S. Thermodynamic re-evaluation of the Cu–Ni system. *Calphad*. 1992;16(3): 255–260. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(92\)90022-P](https://doi.org/10.1016/0364-5916(92)90022-P)
20. Turchanin M. A., Agraval P. G., Abdulov A. R. Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. VI. Copper-nickel system. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2007;46: 467–477. <https://doi.org/10.1007/s11106-007-0073-x>
21. Tesfaye F., Vaajamo I., Hamuyuni J., Lindberg D., Taskinen P., Hupa L. Experimental investigation and thermodynamic re-assessment of the ternary copper-nickel-lead system. *Calphad*. 2018;61: 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.03.006>
22. Parravano N. Alloys of nickel, manganese, and copper. *Gazzetta Chimica Italiana*. 1913;42: 385–394.
23. Parravano N. Ternary alloys of iron-nickel-manganese, nickel-manganese-copper, and iron-manganese-copper. *Intern. Z. Metallog.* 1913;4: 171–202.
24. Аносов В. Я., Погодин С. А. *Основы физико-химического анализа*. М: Наука; 1976. 504 с.
25. Sun W., Xu H., Du Y., Liu S., Chen H., Zhang L., Huang B.-Y. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cu–Mn–Ni system. *Calphad*. 2009;33(4): 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.07.003>
26. Pikunov M. V., Sidorov E. V. Phase diagrams of three-component systems corresponding to unbounded solid solutions with a temperature extremum. *Steel in Translation*. 2008;38(1): 1–4. <https://doi.org/10.3103/S0967091208010014>
27. Палатник Л. С., Ландау А. И. *Фазовые равновесия в многокомпонентных системах*. Харьков: Издательство Харьковского ордена Красного знамени государственного университета им. А. М. Горького; 1961. 405 с.
28. Петров Д. А. *Двойные и тройные системы*. М.: Металлургия; 1986. 256 с.
29. Pikunov M. V., Sidorov E. V. Structure of the phase diagram of the Cu–Ni–Mn system. *Steel in Translation*. 2008;38(5): 351–354. <https://doi.org/10.3103/S096709120805001X>
30. Bazhenov V. E., Pikunov M. V. Temperature-minimum line in the Cu–Ni–Mn phase diagram. *Steel in Translation*. 2010;40(3): 225–228. <https://doi.org/10.3103/S0967091210030071>
31. Пашков А. И. *Исследование и разработка технологии получения сплавов системы Cu–Mn–Ni*

методом механического легирования для высокотемпературной пайки: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.04. М.: 2009. 28 с. Режим доступа: <https://www.dissertcat.com/content/issledovanie-i-razrabotka-tehnologii-polucheniya-splavov-sistemy-cu-mn-ni-metodom-mekhanich>

32. Баженов В. Е. Изучение кристаллизационных процессов тройных сплавов с целью оценки их склонности к неравновесной кристаллизации: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.04. М.: 2013. 25 с. Режим доступа: <https://www.dissertcat.com/content/izuchenie-kristallizatsionnykh-protsessov-troinykh-splavov-s-tselyu-otsenki-ikh-sklonnosti-k>

33. Баженов В. Е. О диаграмме состояния системы Cu–Ni–Mn. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2013;(1): 49–55. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2013-1-49-55>

34. Miettinen J. Thermodynamic description of the Cu–Mn–Ni system at the Cu–Ni side. *Calphad*. 2003;27(2): 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2003.08.003>

35. Turchanin M. A., Velikanova T. Y., Agraval P. G., Abdulov A. R., Dreval' L. A. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. III. Cu–Ti–Zr system. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2008;47: 586–606. <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9062-y>

36. Ivanchenko V. G., Pryadko T. V., Gavrylenko I. S., Pogorelaya V. V. Phase equilibria in the Ti–TiMn₂–ZrMn₂–Zr partial system. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2008;1: 67–72. <https://doi.org/10.30970/cma1.0004>

37. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Zyryanov A. M. Multicomponent systems simulation by the software of “Diagrams Designer”. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*. 2008;2: 176–184. Режим доступа: <https://www.scientific-publications.net/download/materials-methods-and-technologies-2008.pdf>

38. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Ламуева М. В. 3D компьютерная модель T-x-у диаграммы CaO–MgO–Al₂O₃ при температурах выше 1300 °С. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 380–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3529>

39. Луцык В. И., Воробьева В. П. Исследование условий смены типа трехфазного превращения в системе Ti–Ir–Ru. *Перспективные материалы*. 2011;(S13): 191–198. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17635587>

40. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Zyryanov A. M. Specific features of the crystallization of melts in systems with a transition from syntectic equilibrium to monotectic equilibrium. *Crystallography Reports*. 2009;54(7): 1300–1307. <https://doi.org/10.1134/S1063774509070281>

41. Kainzbauer P., Richter K. W., Effenberger H. S., Giester G., Ipseret H. The ternary Bi–Mn–Sb phase diagram and the crystal structure of the ternary T phase Bi_{0.8}MnSb_{0.2}. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019;40: 462–481. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00719-x>

42. Florian G., Gabor A. R., Nicolae C. A. ... Rotaru P. Thermomechanical, calorimetric and magnetic properties of a Ni–Ti shape-memory alloy wire. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020;140(2): 147–527. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08869-3>

43. Li H., Ruan J., Ueshima N., Oikawa K. Experimental investigations of fcc/bcc phase equilibria in the Cr–Mn–Ni ternary system. *Intermetallics*. 2020;127: 106994. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106994>

44. Ruan J., Ueshima N., Li H., Oikawa K. Phase equilibria, martensitic transformations and deformation behaviors of the subsystem of Cantor alloy-low-cost Fe–Mn–Cr alloys. *Materialia*. 2021;20: 101231. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101231>

Информация об авторах

Зеленая Анна Эдуардовна, к. ф.-м. н., с. н. с. сектора компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5232-8567>
zel_ann@mail.ru

Луцык Василий Иванович, д. х. н., заведующий сектором компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6175-0329>
vluts@ipms.bscnet.ru

Виктор Дашиевич Балданов, аспирант сектора компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3946-9565>
victor_baldanov@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022; одобрена после рецензирования 12.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10552>**Миграция несоизмерной межкристаллитной границы и граничная самодиффузия**В. Г. Кульков *Волжский филиал Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт»,
просп. Ленина, 69, Волжский 404110, Российская Федерация***Аннотация**

Большинство границ зерен, имеющих в поликристаллических металлах, не являются границами специального типа. Угол их взаимной разориентации является произвольной величиной, а ось поворота произвольно ориентирована к плоскости границы. В таких границах не возникают периодические атомные структуры, такие как решетки совпадающих узлов, чередующиеся многогранники и другие. Их называют границами общего типа, неспециальными, произвольными, несоизмерными. Общая теория релаксационных процессов на таких границах пока недостаточно разработана. Целью работы является разработка модели миграции несоизмерной межкристаллитной границы на атомном уровне и описание процесса самодиффузии вдоль нее.

Вокруг каждого приграничного узла решетки одного из кристаллитов описывается окружность, называемая основной областью. Если в узле находится атом, то попадание в нее атома другого кристаллита исключено. В случае вакантного узла в основной области такой атом может расположиться. Под атомом в плоской картине подразумевается атомный ряд в трехмерном случае. Распределение вакантных узлов растущего кристаллита является равномерным по плоской приведенной основной области. Механизм миграции заключается в осуществлении следующих основных процессов: локальной перестройки атомных конфигураций и самодиффузии атомов в поперечном направлении оси наклона.

Найдены характерные времена этих процессов и выражение для скорости миграции. Мигрирующая граница содержит большое количество делокализованных вакансий. Это приводит к высокой диффузионной подвижности атомов. Большинство вакансий в границе имеет не тепловое происхождение, а определяется только геометрической атомной структурой границы. В этом случае выражение для коэффициента граничной самодиффузии не содержит множителя, зависящего от энергии активации образования вакансий. Это приводит к тому, что коэффициент самодиффузии вдоль мигрирующей границы существенно больше, чем в покоящейся стационарной границе. Модель несоизмерной границы позволяет описать ее миграцию и рассчитать коэффициент самодиффузии.

Ключевые слова: несоизмерные межкристаллитные границы, делокализованные вакансии, граничная самодиффузия, миграционная подвижность

Для цитирования: Кульков В. Г. Миграция несоизмерной межкристаллитной границы и граничная самодиффузия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 475–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10552>

For citation: Kul'kov V. G. Migration of an incommensurate intercrystalline boundary and boundary self-diffusion. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 475–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10552>

 Кульков Виктор Геннадьевич, e-mail: vikulkov@yandex.ru

© Кульков В.Г., 2022



1. Введение

Для описания атомной структуры межкристаллитных границ в металлах и релаксационных процессов с их участием предложено большое количество разнообразных моделей. Среди них можно выделить класс специальных границ. Они разделяют два кристаллита, взаимно развернутых на угол, при котором образуется решетка совпадающих узлов, являющаяся общей для них. Атомное строение таких границ имеет подобие кристаллической структуры и характеризуется периодичностью. Небольшие отклонения от специальной разориентации кристаллитов обеспечиваются введением зернограничных дислокаций. Теория специальных границ хорошо разработана. Однако среди реально существующих в поликристаллических материалах границ их количество невелико и составляет по различным оценкам примерно одну десятую часть. Значительная доля границ не соответствует специальным разориентировкам. Их атомная структура образуется путем сопряжения двух поверхностей, имеющих рациональные индексы Миллера, периоды трансляции которых в одном или двух направлениях являются несоизмеримыми величинами, такими как, например, $\sqrt{2}$ и 1. Это означает, что длины таких отрезков не могут выражаться рациональными числами при их измерении линейкой с одним масштабным отрезком. Наложение таких поверхностей исключает возможность появления периодических структур в границе. Подобные структуры появляются также при сопряжении и некристаллографических плоскостей соседних решеток, среди индексов Миллера которых имеются иррациональные числа. Границы зерен подобного типа называются произвольными, обычными, неспециальными или несоответствующими.

Модель атомного строения несоответствующей межкристаллитной границы была успешно использована для описания перестроек структуры в процессе межзеренного проскальзывания [1]. Согласно этой модели перестройки атомных конфигураций в приграничной области происходят в некотором эффективном потенциальном поле, имеющимся в этой области и созданном совокупностью всех приграничных атомов. Характеристикой положения каждого атома является скалярная или векторная величина, называемая параметром несоответствия (дистанцией), однозначно определяющая его геометрическое и энергетическое состояние. Она определяет положение каждого атома одного из двух

соединяющихся кристаллитов по отношению к системе координат другого. Несколько иной параметр вводится для описания изменения атомной структуры границ зерен в алюминии и называется параметром порядка [2]. Для атомов, имеющих определенные области изменения параметров несоответствия, в границе образуются двухъямные энергетические конфигурации с различными глубинами ям. Элементарным актом скольжения является перескок атома из одной ямы в соседнюю более глубокую яму. Размеры таких областей зависят от структуры границы и величины действующих в ней напряжений. Результирующая скорость процесса определяется размерами областей, величиной активационного барьера и плотностью состояний. Учет этих факторов для границ с различным видом несоответственности приводит к различным видам функциональной связи скорости проскальзывания с величиной приложенных напряжений [3]. Развитие представлений о несоответствующих структурах позволило описать не только их энергию [4], но и многие зернограничные процессы, такие как образование точечных дефектов, теплоемкость, роль границ как источников вакансий, внутреннее трение [5, 6]. Несоответствующие границы исследовались методом электронной микроскопии высокого разрешения [7–11] и компьютерного моделирования [12, 13]. Такого типа границы широко распространены и в нанокристаллических материалах [10, 14]. Имеются сведения [15] о том, что наличие несоответственности на межфазной границе между образцом и нанесенной на его поверхность пленкой существенно влияет на ее антиокислительные свойства. Получили распространение взгляды о связи трибологических свойств образцов со строением поверхностных слоев. Связь между микроструктурой и трением позволяет не только оценить минимально возможный коэффициент трения между чистыми металлами и сплавами, но и предполагает возможность создания материалов с низким коэффициентом трения с помощью технологии границ зерен. Связь между механизмами межфазной деформации и режимами трения также может быть интерпретирована в атомистическом смысле через концепцию соизмеримых и несоизмеримых границ раздела [16].

Попытка описания механизма миграции границы предложена в работе [17]. В условиях смещения границы вдоль ее нормали возникает необходимость введения третьей компоненты вектора параметра несоответствия. В общем случае

он определяется как радиус-вектор атома одного зерна в системе координат, связанной с элементарной ячейкой потенциального рельефа другого зерна. Наличие эффективной термодинамической силы миграции означает повышенную свободную энергию атомов одного из зерен по сравнению с атомами соседнего зерна. Релаксация в такой системе приводит к смещению границы раздела в сторону энергетически выгодного положения и росту одного зерна за счет другого. Модель предсказывает функциональную зависимость скорости миграции от величины эффективной термодинамической силы степенного вида с показателями степени, изменяющимися от 1 до 3. Такой эффект неоднократно наблюдался в эксперименте [18, 19]. Общая микроскопическая теория такого релаксационного процесса, как миграция границы, в настоящее время отсутствует. Целью настоящей работы является развитие идей работы [17] и разработка модели миграции несоразмерной межкристаллитной границы наклона на атомном уровне и описание процессов самодиффузии.

2. Модель миграции границы наклона

Определим атомную структуру нерелаксированной границы наклона. Для этого рассмотрим геометрическую картину наложения двух одинаковых простых кубических решеток, взаимно развернутых на неспециальный угол. На рис. 1 изображен результат наложения. Светлые и темные узлы обозначают проекции атомных рядов решеток. После построения прямой, являющейся следом плоскости границы, необходимо оставить по разные стороны узлы только одного цвета. Вокруг каждого такого узла, расположенного вблизи границы, как из центра проводится сфера радиуса, равного межатомному расстоянию. На рис. 1 изображены окружности, являющиеся

сечениями этих сфер плоскостью рисунка. Попадание в них любого другого атома запрещено в модели жестких сфер. Сам же граничный атом, расположенный в центре, может сместиться в затемненную область круга, где нет ограничений со стороны соседних кругов, если в этой части имеются вакантные позиции. По аналогии с [17] назовем внутренность затемненной части круга основной областью. На рис. 1 показаны оси координат x и y , ось наклона z нормальна к ним, а также к плоскости рисунка и имеет символ $[001]$ в любой из решеток. Граница наклона разделяет два кристаллита с разной ориентацией решеток, взаимно развернутых на произвольный угол относительно оси z . Узлы кристаллита 2 изображены черными точками. Считается, что они все заполнены атомами, за исключением узлов, попадающих в основные области. Узлы внутри каждой основной области пусты и являются возможными местами для их заполнения атомами. При этом решетка второго кристаллита дстраивается за счет атомов первого, а вся граница в целом смещается вверх на рис. 1.

Наличие эффективной движущей силы миграции означает, что каждый атом первого кристаллита имеет избыток энергии W по сравнению с атомами второго кристаллита. Встраивание атома в пустой узел в основной области приводит к рассеянию избыточной энергии. Как видно из рис. 1, возможно наличие пустых узлов в основной области в количестве 0, 1 и 2, что обозначено соответствующими цифрами. Размеры основной области не позволяют разместить в ней большее число узлов. Если все основные области перенести вдоль границы и совместить с одной из них, то придем к понятию приведенной области [3, 17]. В ней можно отметить положение каждого пустого узла и рассматривать плотность их распределения. Характерным для несо-

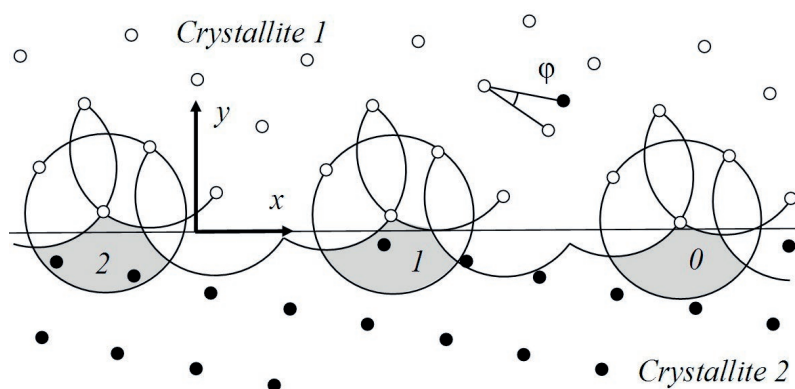


Рис. 1. Картина наложения узлов двух решеток и основные области

размерных структур является равномерное геометрическое распределение узлов в приведенной основной области [1]. Каждый пустой узел в основной области может заполняться только одним атомным рядом, его положение уникально и является своего рода меткой этого ряда. Координаты его полностью аналогичны введенному ранее для несоразмерных структур параметру несоответствия. Реальное расположение атомных рядов вследствие релаксации структуры будет несколько отличаться от положения узлов. Но этими узлами определяются важнейшие характеристики атомных рядов, такие как энергия активации перехода и энергия в конечном расположении. На рис. 2 толстой линией показана приведенная основная область, соответствующая границе, изображенной на рис. 1. Если один из узлов решетки второго кристаллита попадает в зону A , то другой узел попадает в зону A' . Границы зон связаны операцией трансляции на период решетки второго кристаллита. В зоне B может находиться только один узел. Если же в основную область не попадает ни одного узла, то один из узлов решетки должен обязательно попасть в зону C , примыкающую к основной области. Построение зоны C носит вспомогательный характер, поскольку ее узлы заполняться в процессе миграции не могут. Таким образом, если узел решетки второго кристаллита попадает в одну из зон A , B или C , то основная область содержит соответственно 2, 1 или 0 узлов. Площади зон A , A' и C между собой равны $S_0 = S_2$. Площади зон A , B и C обозначены как S_2 , S_1 и S_0 с индексом, указывающим количество узлов. Вероятности попадания узлов в них $w_i = S_i/S$, где $S = S_0 + S_1 + S_2 = 2S_0 + S_1$ – общая площадь приведенной основной области.

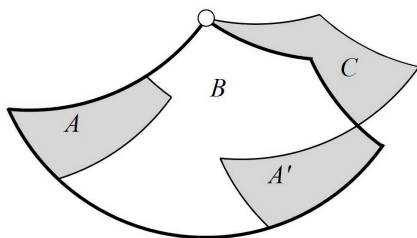


Рис. 2. Приведенная основная область границы наклона

Если основная область содержит только один узел, то застройка вакантного ряда происходит путем термоактивированного перехода атомного ряда первого кристаллита, расположенного в вершине области, с преодолением барьера, рав-

ного в среднем W_1 . Наличие барьера определяется необходимостью разрыва связей атомов с ближайшими соседями из своего кристаллита. Переход атомного ряда является процессом консервативным. Он осуществляется по механизму, подобному дислокационному скольжению путем образования и распространения двойных перегибов. Время перехода [20] составляет $\tau_1 = (c_k v_k)^{-1}$, где $c_k = 2a^{-1} \exp(-W_k/kT)$ – концентрация перегибов, v_k – их скорость бокового распространения. Эту величину можно найти из соотношения Эйнштейна $v_k = D_k F_k / kT$, если учесть, что на перегиб действует сила $F_k = Wh/a^2$, а их коэффициент диффузии $D_k = v_0 a^2 \exp(-W_{mk}/kT)$. Здесь W_k и W_{mk} – энергия образования и миграции перегиба, h – его ширина, равная расстоянию смещения ряда, v_0 – дебаевская частота колебаний атома, k – постоянная Больцмана; T – термодинамическая температура, W – разность энергий атомов в кристаллитах 1 и 2. Отсюда легко получить:

$$\tau_1 = \frac{akT}{2v_0 Wh} \exp\left(\frac{W_k + W_{mk}}{kT}\right). \quad (1)$$

Энергию перегиба можно определить [20] из выражения $W_k = 2a\sqrt{2U_p U_0}/\pi$, где $U_p = W_1/a$ – энергия Пайерлса для единицы длины атомного ряда, W_1 – энергия активации перескока атома в новую позицию, ранее введенная как величина барьера, U_0 – энергия единицы длины ряда. Эту величину можно найти, считая ряд в области перегиба растянутым на величину $(l_k^2 + h^2)^{1/2} - l_k$. Тогда $W_k = h^2 \sqrt{\lambda W_1}/\pi l_k$. Здесь l_k – длина перегиба, λ – коэффициент жесткости межатомной связи.

Таким же образом осуществляется застройка одного из двух попавших в основную область узлов. Второй из них застраивается атомами первого кристаллита из другой основной области с отсутствующим в ней «своим» вакантным узлом. Для этого требуется диффузионное перемещение атомов на расстояние между основными областями, содержащими 2 и 0 узлов.

Здесь рассматривается случай достаточно больших величин движущих сил миграции. В этом случае в процесс вовлекаются все приграничные атомы, расположенные по одну сторону границы в слое толщины порядка периода решетки a . Назовем такие атомные ряды активными. Их количество на единицу длины границы $N_1 = a^{-1}$. Плотность распределения узлов в приведенной области на единицу длины границы тогда равна $\rho = a^{-3}$. Количество активных атомных рядов с двумя вакантными узлами в основ-

ной области равно $N_2 = \rho w_2 S$. Имеется такое же количество активных атомных рядов с основными областями без узлов. Атомы первого кристаллита из областей последнего типа переходят в основные области с двумя вакантными узлами и достраивают один из них. В двумерной задаче узлам в основной области соответствуют их ряды в реальной границе вдоль z . Среднее расстояние, преодолеваемое такими атомами вдоль границы, равно:

$$l = \frac{1}{2N_2} = \frac{a^3}{2w_2 S}. \quad (2)$$

Переход атомов происходит диффузионным путем. Время перехода:

$$\tau_2 = l / uF, \quad (3)$$

где $u = D/kT$ – подвижность атомов, D – коэффициент зернограничной диффузии, F – сила, необходимая для перемещения атомов от истока к стоку вдоль границы. Для движущей силы диффузии можно принять выражение $F = W/l$. Из формул (2) и (3), получаем время перехода:

$$\tau_2 = \left(\frac{a^3}{2w_2 S} \right)^2 \frac{kT}{DW}. \quad (4)$$

Оценки показывают, что $\tau_2 \gg \tau_1$, поэтому скорость миграции границы лимитируется диффузионными процессами в границе.

Мигрирующая граница поглощает вакансии, часть из которых перераспределяется в ней и участвует в диффузионных процессах, а часть покидает границу, оставаясь в новом кристаллите. Учитывая то, что основные области расположены плотно в границе, можно считать, что все вакансии поглощаются только тремя типами описанных основных областей. Вакансия, поглощенная атомом, являющимся центром основной области типа А, создает в ней три вакантных узла. Один из них относится к поглощенному атому первого кристаллита, два других расположены в узлах второго кристаллита. Следует заметить, что до того, как вакансия была поглощена, в этой области их не было совсем. Вакансией в границе может считаться тот узел решетки, в котором атому разрешено располагаться без возникновения конфигурации с большой энергией, связанной с вытеснением других атомов из своих позиций. Имевшиеся первоначально узлы в основной области этому условию не удовлетворяют и поэтому вакансиями не являются. Такое понятие зернограничной вакансии следует от-

личать от избыточного объема, обусловленного несопряжением решеток в области границы. Релаксация в области границы приводит к понятию делокализованной вакансии. В описанной ситуации возникают две вакансии в растущем кристаллите, поскольку максимальное количество атомов, способных расположиться в ней равно двум. Оба они могут заполнить два узла второго кристаллита. Заполнение вакантной позиции первого кристаллита связано с затратой энергии W и восстанавливает атом в исходной позиции, обращая процесс миграции в противоположном направлении, кроме того, другой атом уже в этой основной области разместиться более не сможет. Поэтому такой процесс исключаем из рассмотрения и считаем количество вакансий в этой области, равным двум. Методами молекулярной динамики было установлено, что энергия связи вакансий в кластеры на границе является весьма малой [21], так что они легко диссоциируют. Это можно отнести и к двум рассматриваемым вакансиям, расположенным так, что они образуют дивакансию в границе. Одна из них может уйти в объем второго кристаллита для восполнения в нем равновесной их концентрации. Вторая должна быть замещена атомом по описанной схеме. Эта вакансия покидает исходную позицию и увеличивает общее количество вакансий в зернограничной системе на единицу.

Поглощение вакансии первого кристаллита в основных областях с числами узлов в них равными 1 или 0 по аналогии создает в них одну вакансию или не создает ни одной. При этом появившаяся вакансия способна уйти в растущий кристаллит. Вследствие поглощения вакансии атомом из основной области третьего описанного типа с нулевым количеством узлов исчезает необходимость его диффузионного перехода к вакансии, расположенной в области рассмотренного ранее типа с двумя вакантными узлами. Весь описанный процесс равносильен простому переходу атома первого кристаллита из центра основной области в один из имеющихся в ней узлов. Таким образом, поглощение и эмиссия вакансии границей не изменяет сущности процессов в основных областях и проясняет только механизм перекачки вакансий из одного кристаллита в другой через границу.

Общее количество вакансий в границе, принимающих участие в диффузионных процессах, равно сумме равновесного их количества в покоящейся границе C_0 , вакансий из основной области типа А и поглощенных вакансий в области

без узлов. При смещении границы на расстояние a ею поглощается C_1/a вакансий, приходящихся на единицу ее длины, где C_1 – их концентрация (атомная доля) в первом кристаллите. Они распределяются между тремя описанными типами основных областей. Поэтому область без узлов генерирует $C_1 w_0/a$ вакансий. Независимо от поглощения решеточных вакансий каждая область типа A создает w_2/a вакансий. Поэтому общая их концентрация в границе с учетом того, что $w_2 = w_0$, равна $C_b = C_0 + w_2(1 + C_1)$. Пренебрегая концентрациями в равновесной границе и в объеме кристаллита в сравнении с w_0 , можно считать, что $C_b = w_2$.

Исходя из общих принципов, можно записать следующее выражение для граничного коэффициента самодиффузии:

$$D = \theta a^2 w_2 v_0 \exp\left(-\frac{W_m}{kT}\right). \quad (5)$$

Здесь θ – геометрический множитель порядка единицы, W_m – энергия активации миграции вакансий в границе.

3. Обсуждение результатов

Выше рассматривался процесс смещения границы на расстояние a . Скорость миграции определяется выражением $v = a\tau^{-1}$. В пренебрежении временем τ_1 миграционная подвижность границы $I = v/\sigma$, где $\sigma = Wa^{-3}$ – величина эффективной движущей силы миграции для единицы площади. Воспользовавшись (4), выражение для подвижности можно привести к виду:

$$I = \frac{4Dw_2^2 S^2}{a^2 kT}. \quad (6)$$

При рассмотрении процессов возникновения вакансий в мигрирующей границе был получен результат, согласно которому концентрация вакансий в границе равна $C_b = w_2$. Это очень большая величина. Ею можно объяснить высокую диффузионную подвижность атомов в мигрирующей границе [22, 23]. Следует заметить, что подавляющее большинство вакансий в границе имеет не тепловое происхождение, а определяется только геометрической атомной структурой мигрирующей границы. Выражение для коэффициента граничной диффузии теперь не содержит множителя, зависящего от энергии активации образования вакансий. В рамках такого подхода легко понять наблюдающееся увеличение коэффициента граничной самодиффузии в мигрирующих границах. [24–26]. Структурное

состояние границ зерен в процессе их миграции является существенно неравновесным [24]. В некоторой степени его можно сравнить с покоящимися неравновесными границами зерен в свежеприготовленных ультрамелкозернистых материалах. Как известно, они содержат значительный избыточный свободный объем в виде делокализованных вакансий [27]. Энергия активации диффузии в таких границах может быть в два раза меньше, чем в границах с равновесной структурой [28]. Неравновесность мигрирующих границ связывается многими авторами с увеличением свободного объема в границе, являющимся либо результатом поглощения избыточных вакансий в объеме исчезающего зерна, либо захватом дислокаций с их последующей диссоциацией [27, 29]. В настоящей работе описан механизм генерации вакансий внутри границы без учета всех этих процессов. Здесь степень неравновесности границы определяется только локальными атомными перестройками. Перечисленные выше эффекты могут оказывать дополнительное воздействие, приводящее к увеличению степени неравновесности. Увеличение избыточного объема в границе неизбежно приводит к ее уширению.

Проведем оценку отношения коэффициентов граничной самодиффузии в мигрирующей и покоящейся границах. Примем для последнего выражение $D_e = \lambda a^2 v_0 \exp(-(W_f + W_m)/kT)$, где W_f и W_m – энергии образования и миграции зернограничных вакансий, λ – коэффициент. С учетом (5) это отношение имеет величину $n = D/D_e = w_2 \exp(W_f/kT)$. Здесь принято $\theta \approx \lambda$. Принимая $w_2 \approx 0.1$; $W_f \approx 0.4W_b$, где $W_b = W_f + W_m$ – энергия активации зернограничной самодиффузии; $W_b/kT_m = 9$ [27]; $T_m/T = 0.5$, T_m – температура плавления; получаем $n \approx 1.3 \cdot 10^2$, что согласуется с экспериментальными данными для мигрирующей границы $n \sim 10^2$ [24]. В работе [30] экспериментально измеренное значение коэффициента диффузии Sa в кальцит при температуре 900 °C на мигрирующей границе на пять порядков превысило его значение для стационарной границы. Следует отметить принципиальную разницу неравновесности структур в рассматриваемых случаях движущейся границы при ее миграции и неподвижной границы в наноструктурных системах. При остановке границы неравновесная концентрация вакансий в ней по истечении некоторого времени релаксации примет значение, характерное для покоящейся границы. Такая неравновесность имеет

динамический характер, когда вакансии непрерывно генерируются в движущейся границе и исчезают. Неодновременность протекания этих процессов приводит к избыточному количеству вакансий в границе. Покоящиеся границы зерен могут называться неравновесными, если они обладают избыточным свободным объемом, повышенной энергией или являются источниками дислокаций [31–34]. Неравновесность границ часто связывают с наличием дальнедействующих полей напряжений, в то время как в мигрирующей границе согласно описанной модели их нет.

4. Заключение

На основе представлений об атомном строении несоизмерной межкристаллитной границы наклона развита модель ее миграции. Показано, что перестройка атомных конфигураций в области границы носит как локальный, так и нелокальный характер с участием процессов диффузии. Релаксация атомной структуры приводит к тому, что концентрация вакансий в мигрирующей границе превышает таковую в неподвижной границе. Это влечет увеличение коэффициента самодиффузии вдоль такой границы.

Заявленный вклад авторов

Кульков В. Г. – идея, разработка модели, написание статьи.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Даринский Б. М., Сайко Д. С., Федоров Ю. А. Скольжение по границе, образующей несоизмеримую структуру. Известия вузов. Физика. 1987;30(9): 53–57. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36961888>
2. Żydek A., Wermiński M. and Trybula M. Description of grain boundary structure and topology in nanocrystalline aluminum using Voronoi analysis and order parameter. *Computational Materials Science*. 2021;197: 110660. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110660>
3. Даринский Б. М., Кульков В. Г. Межкристаллитное скольжение вдоль границ, образованных плотноупакованными плоскостями. Поверхность. Физика, химия, механика. 1993;75(5): 153–156. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36705071>

4. Штремель М. А., Маркович А. Л. Энергия несоизмеримых границ зерен. *Физика металлов и металловедение*. 1991;71(6): 25–32.
5. Darinskii B. M., Kalinin Yu. E., Mushtenko S. V., Saiko D. S. Structure of grain boundaries of a general type and mechanism of grain boundary internal friction peak. *Solid State Phenomena*. 2003;89: 203–232. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.89.203>
6. Darinskii B. M., Kalinin Y. E., Sajko D. S. Atomic structure of the intercrystalline general type boundaries. Mechanisms of the grain boundary peak of internal friction. Premelting. *Solid State Phenomena*. 2006;115: 73–86. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.115.73>
7. Gautam A., Radetic T., Lancon F., Dahmen U. Quantitative study of an incommensurate grain boundary using aberration corrected microscopy. *Microscopy and Microanalysis*. 2011;17(S2): 1338–1339. <https://doi.org/10.1017/S1431927611007562>
8. Gautam A, Ophus C, Lancon F, Radmilovic V., Dahmen U. Atomic structure characterization of an incommensurate grain boundary. *Acta Materialia*. 2013;61(13): 5078–5086. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.028>
9. Deymier P. A., Shamsuzzoha M., Weinberg J. D. Experimental evidence for a structural unit model of quasiperiodic grain boundaries in aluminum. *Journal of Materials Research*. 1991;6(7): 1461–1468. <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.1461>
10. Lancon F., Ye J., Caliste D., Radetic T., Minor A. M., Dahmen U. Superglide at an internal incommensurate boundary. *Nano Letters*. 2010;10(2): 695–700. <https://doi.org/10.1021/nl903885p>
11. Wang Sh., Yu Yue, Zhang Sh., Zhang Sh., Xu H., Zou X., Zhang J., Atomic-scale studies of overlapping grain boundaries between parallel and quasi-parallel grains in low-symmetry monolayer ReS₂. *Matter*. 2020;3(6): 2108–2123. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.09.015>
12. Rouviere J., Lancon F., Rousseau K., Caliste D., Jouneau P., Fourne F. Structure of an incommensurate 90° Si grain boundary resolved with the help of a Cs-corrector for illumination. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010;209: 012041. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/209/1/012041>
13. Sutton A. P. An analytic model for grain-boundary expansions and cleavage energies. *Philosophical Magazine A*. 1991;63(4): 793–818. <https://doi.org/10.1080/01418619108213914>
14. Farkas D., Froseth A., Swygenhoven H. Grain boundary migration during room temperature deformation of nanocrystalline Ni. *Scripta Materialia*. 2006;55(8): 695–698. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.06.032>
15. Wang L., Qi J., Zhang S., Ding M., Wei W., Wang J., Zhang Zh., Qiao R, Zhang Zh., Li Z., Liu K.,

- Fu Yu., Hong H., Liu C., Wu M., Wang W., He Yu., Cu Yi., Li Q., Bai X., Liu K. Abnormal anti-oxidation behavior of hexagonal boron nitride grown on copper. *Nano Research*. 2022. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4388-1>
16. Chandross M., Argibay N. Friction of metals: A review of microstructural evolution and nanoscale phenomena in shearing contacts. *Tribology Letters*. 2021;69:119. <https://doi.org/10.1007/s11249-021-01477-z>
17. Kul'kov V. G., Polyakov A. S. Migration of an incommensurate high_angle grain boundary. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012;(4): 263–268. <https://doi.org/10.1134/S0036029512040064>
18. Gupta V. K., Madhuri M. K., Gupta S. P. Diffusion induced grain boundary migration in the Cu-Cd system. *Acta Materialia*. 2003;51(17): 4991–5000. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00325-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00325-2)
19. Viswanathan R., Bauer C. L. Kinetics of grain boundary migration in copper bicrystals with [001] rotation axes. *Acta Metallurgica*. 1973;21(8): 1099–1109. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90026-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90026-6)
20. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат; 1972. 599 с.
21. Li X., Liu W., Xu Y., Liu C. S., Fang Q. F., Pan B. C., Wang Zh. Energetic and kinetic behaviors of small vacancy clusters near a symmetric $\Sigma 5(310)/[001]$ tilt grain boundary in bcc Fe. *Journal of Nuclear Materials*. 2013;440(1–3): 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.021>
22. Smidoda K., Gottschalk W., Gleiter H. Diffusion in migrating interfaces. *Acta Metallurgica*. 1978;26(12): 1833–1836. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90095-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90095-0)
23. Красильников В. В., Савотченко С. Е. Закономерности зернограничной диффузии при неравновесности границ зерен и их миграция в наноструктурных материалах. *Известия РАН. Серия физическая*. 2009;73(9):1348–1354. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12901667>
24. Горелик С. С., Добаткин С. В., Капуткина Л. М. *Рекристаллизация металлов и сплавов*. М.: МИСИС; 2005. 432 с.
25. Prokoshkina D., Klinger L., Moros A., Wilde G., Rabkin E., Divinski S.V. Effect of recrystallization on diffusion in ultrafine-grained Ni. *Acta Materialia*. 2014;69: 314–325. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.02.002>
26. Чувильдеев В. Н., Нохрин А. В., Пирожникова О. Э., Грязнов М. Ю., Лопатин Ю. Г., Мышляев М. М., Копылов В. И. Анализ изменения диффузионных свойств неравновесных границ зерен при рекристаллизации и сверхпластической деформации субмикроструктурных металлов и сплавов. *Физика твердого тела*. 2017;59(8): 1561–1569. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.08.44759.420>
27. Чувильдеев В. Н. *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения*. М.: Физматлит, 2004, 304 с.
28. Kim H. K. Activation energies for the grain growth of an AZ31 Mg alloy after equal channel angular pressing. *Journal of Materials Science*. 2004;39(23): 7107–7109. <https://doi.org/10.1023/B:JMSS.0000047560.93940.45>
29. *Физическое металловедение. Т. 3: Физико-механические свойства металлов и сплавов*. Под ред. Р. У. Кана и П. Хаазена: М.: Металлургия; 1987. 663 с.
30. McCaig A., Covey-Crump S. J., Ben Ismail W., Lloyd. G. Fast diffusion along mobile grain boundaries in calcite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2007;153: 159–175. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0138-8>
31. Tucker G. J., McDowell D. L. Non-equilibrium grain boundary structure and inelastic deformation using atomistic simulations. *International Journal of Plasticity*. 2011;27(6): 841–857. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.09.011>
32. Nazarov A. A., Murzaev R. T. Nonequilibrium grain boundaries and their relaxation under oscillating stresses in columnar nickel nanocrystals studied by molecular dynamics. *Computational Materials Science*. 2018;151: 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.comatsci.2018.05.015>
33. Wang Yu., Fu R., Jing L., Sang D., Li Yi. Tensile behaviors of pure copper with different fraction of nonequilibrium grain boundaries. *Materials Science and Engineering: A*. 2018;724: 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.086>
34. Chuvil'deev V. N., Kopylov V. I., Zeiger W. A theory of non-equilibrium grain boundaries and its applications to nano- and micro-crystalline materials processed by ECAP. *Annales de Chimie Science des Materiaux*. 2002;27(3): 55–64. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(02\)80007-1](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)80007-1)

Информация об авторе

Кульков Виктор Геннадьевич, д. ф.-м. н., доцент, профессор Волжского филиала Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт» (Волжский, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8449-026X>
vikulkov@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.06.2022; одобрена после рецензирования 18.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 517.958:544.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10553>**Математическое моделирование вихревых структур в канале электродиализной ячейки с ионообменными мембранами разной морфологии поверхности**К. А. Лебедев^{1✉}, В. И. Заболоцкий¹, В. И. Васильева², Э. М. Акберова²¹Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар 350040, Российская Федерация²Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Одним из способов получения мембран с доминирующим электроконвективным механизмом переноса ионов является оптимизация поверхности известных марок коммерческих гетерогенных мембран направленным изменением технологии их изготовления, например, путем варьирования степени дисперсности ионообменника или изменения объемного соотношения ионообменника и инертного связующего. Целью работы является установление и теоретический анализ фундаментальных корреляций между интенсивностью электроконвекции и морфологией поверхности ионообменных мембран, имеющих различное содержание частиц ионообменника.

Представлена математическая модель переноса ионов через границу раздела ионообменная мембрана/раствор в канале ячейки электродиализатора. Осуществлено моделирование явления электроконвекции в электромембранных системах (ЭМС) решением двумерных уравнений Навье-Стокса для несжимаемой жидкости с граничными условиями прилипания и заданным распределением электрической объёмной силы. Распределение объёмной силы задано с учётом реальных размеров частиц ионообменника и расстояния между ними, определяющих электрическую неоднородность поверхности экспериментальных ионообменных мембран с разной массовой долей ионообменной смолы.

Выявлено, что при численном моделировании наиболее важными параметрами являются размеры участков электрической неоднородности поверхности мембран, плотность протекающего тока и протяжённость области пространственного заряда (ОПЗ). Приведены численные расчёты по определению размеров вихрей в зависимости от плотности тока и степени электрической неоднородности поверхности мембраны.

Показано, что увеличение массовой доли ионообменной смолы при изготовлении гетерогенных сульфокатионообменных мембран приводит к уменьшению шага электрической неоднородности поверхности и способствует возникновению взаимодействующих между собой электроконвективных вихрей. В рамках граничных условий и приближений математической модели максимального значения размеры вихрей достигают на середине участка неоднородности L_0 .

Ключевые слова: математическое моделирование, электроконвекция, вихревые структуры, гетерогенная ионообменная мембрана, морфология поверхности, электрическая неоднородность поверхности

Источник финансирования: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Для цитирования: Лебедев К. А., Заболоцкий В. И., Васильева В. И., Акберова Э. М. Математическое моделирование вихревых структур в канале электродиализной ячейки с ионообменными мембранами разной морфологии

✉ Лебедев Константин Андреевич, e-mail: klebedev.ya@yandex.ru

© Lebedev K. A., Zabolotsky V. I., Vasil'eva V. I., Akberova E. M., 2022



поверхности. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 483–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10553>

For citation: Lebedev K. A., Zabolotsky V. I., Vasil'eva V. I., Akberova E. M. Mathematical modelling of vortex structures in the channel of an electro dialysis cell with ion-exchange membranes of different surface morphology. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 483–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10553>

1. Введение

Одной из актуальных задач мембранной электрохимии и электромембранной технологии является интенсификация массопереноса ионов электролита через ионообменные мембраны. В ЭМС с классическим электродиффузионным механизмом переноса ионов скорость процесса ограничена значением предельного электродиффузионного тока. Для его повышения широко применяются гидродинамические методы, включая увеличение скорости потока раствора, размещение турбулизующих вставок и/или смешанного слоя ионитов, профилирование поверхности мембран.

Другое направление интенсификации электромембранных процессов основано на использовании новых механизмов доставки ионов к поверхности мембран. При интенсивных токовых режимах доминирующим механизмом является электроконвекция [1–6]. В таких случаях скорость процесса при использовании гетерогенных мембран с электрически неоднородной поверхностью может превысить скорость переноса через гомогенные мембраны. Это обстоятельство является важным, так как стоимость зарубежных гомогенных мембран в несколько раз выше, чем гетерогенных мембран. Определяющими факторами в развитии электроконвекции являются химическая природа функциональных групп и полимерной матрицы, морфология поверхности мембран, которая зависит от распределения проводящих участков ионообменника и инертных участков связующего полиэтилена, а также их размеров.

Основы теории электроконвекции заложены в работах Духина и Мищук [3, 4], Рубинштейна и соавторов [4–7]. В работах [8–10] показана возможность интенсификации массопереноса в ЭМС путем совершенствования морфологии поверхности ионообменных мембран. Использование мембран с оптимизированной морфологией поверхности в процессе электродиализа для обессоливания и деионизации природных вод и технологических растворов создает предпосылки для существенного повышения эффективности этих процессов в сверхпредельных токовых режимах. Транспортные характеристики ионооб-

менных мембран зависят от степени электрической (чередование проводящих и непроводящих участков поверхности) и геометрической (микрорельеф) неоднородности их поверхности [1, 2]. Результаты математического моделирования показали, что чередование проводящих и непроводящих участков на поверхности гетерогенных мембран может обеспечивать возникновение электроконвективных потоков при существенно меньших скачках электрического потенциала по сравнению с гомогенными мембранами.

Целью работы является установление и теоретический анализ фундаментальных корреляций между интенсивностью электроконвекции и морфологией поверхности ионообменных мембран, имеющих различное содержание частиц ионообменника.

2. Теоретическая часть

2.1. Теоретические основы явления электроконвекции в электромембранных системах

Характерной особенностью электродиализа в режимах сверхпредельного тока является то, что электрическое поле вызывает появление объемной силы, которая индуцирует движение как ионов, так и объема раствора. Это явление получило название электроконвекции, которое проявляется как микроскопические гидродинамические явления (даже при числе Рейнольдса $Re = 0$), характеризующиеся свойствами обычной турбулентности при больших значениях Re . Влияние любых негидродинамических процессов на течение раствора осуществляется через объемную силу в уравнении Навье–Стокса [11, 12]. Причиной электроконвекции является вихревой характер объемной силы ($rot \vec{f} \neq 0$). В случае ЭМС пространственной силой является электрическая сила, действующая на пространственный заряд: $\vec{f} = \rho \vec{E}$, где ρ – плотность распределения зарядов, E – напряженность электрического поля. Электроконвекция в ЭМС с гомогенными ионообменными мембранами определяется градиентом концентрации противоионов, вызванным неравномерным обессоливанием раствора по длине канала электродиализного аппарата [13]. Из-за различия зарядовых чисел и коэффициентов диффузии

катионов и анионов величина вблизи анионообменной и катионообменной мембран различна. Следовательно, течение раствора в канале будет несимметричным. Такой механизм электроконвекции теоретически изучен в работах Рубинштейна и соавторов [5–7]. Электроконвекция имеет пороговый характер и появляется при достижении некоторого критического значения скачка электрического потенциала.

В ЭМС с гетерогенными мембранами механизм электроконвекции иной. Гетерогенные мембраны получают методом горячего прессования или вальцевания диспергированных ионитов с размером частиц от 10 до 100 мкм и инертного связующего полиэтилена. Структура и поверхность гетерогенных мембран являются неоднородными. На поверхности мембран чередуются проводящие электрический ток активные участки (частицы ионита) и инертные непроводящие участки полиэтилена. Доля активной поверхности зависит от технологии получения мембран. При сверхпределных плотностях электрического тока в системе возникает вихревая электрическая сила, приводящая к возникновению электроконвективных вихрей. Было показано [3, 4], что этот механизм не имеет порогового значения скачка потенциала и возникает при существенно меньших значениях плотности электрического тока, чем в системах с гомогенными мембранами. Усиление транспорта ионов может зависеть от морфологии поверхности мембран, а также от неоднородности их электрохимических свойств.

В отличие от традиционной турбулентности, которую теоретически и экспериментально интенсивно изучают на протяжении многих десятилетий, явление электроконвективной «турбулентности» прошло первые базовые численные эксперименты. В настоящее время стоит задача формулировок результирующих математических утверждений, адекватно описывающих экспериментальные данные.

2.2. Математическое моделирование электроконвективных вихревых структур в канале электродиализатора для мембран с двумя проводящими участками

В работах [1, 6] сделана постановка задачи по теоретическому исследованию закономерностей электроконвекции в гладком прямоугольном канале обессоливания электродиализатора с гетерогенными ионообменными мембранами. В основе двумерной математической моде-

ли, описывающей процессы при работе электродиализной ячейки в сверхпределных токовых режимах, лежат уравнения Навье–Стокса, записанные в форме с условием неразрывности для стационарного режима [6]:

$$(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left(-\frac{1}{\rho} p + \nu(\nabla \cdot u) \right) + \frac{1}{\rho} \bar{f}(x, y), \quad (1)$$

$$(\nabla \cdot u) = 0, \quad (2)$$

где u – вектор скорости, $\bar{f}(x, y)$ – объемная сила, действующая в ОПЗ (Н/м^3), ρ – плотность раствора (1000 кг/м^3), $\nu = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ – динамическая вязкость, $\text{Re}_y = \frac{V_{\max} H}{\nu}$ – критерий Рейнольдса,

V_{\max} – продольная максимальная скорость потока раствора в камере электродиализатора, p – давление; H – межмембранное расстояние.

При формулировке краевых условий принято, что на входе в мембранный канал профиль скоростей параболический (ламинарный режим течения). На поверхности мембран принимаются условия прилипания. На выходе из канала гидростатическое давление равно нулю:

$$y = 0, u = u_{\max} x \left(1 - \frac{x}{h} \right) \quad x = 0, u = 0, \\ y = L, p = 0; \quad x = H, u = 0. \quad (3)$$

Для решения уравнений (1)–(3) необходимо знать распределение объёмной силы $\bar{f}(x, y)$, возникающей под действием электрического поля на объёмный пространственный заряд возле межфазных границ в канале. На рис. 1 показано схематическое изображение поверхности мембраны (рис. 1а), профиля распределения электрической силы, действующей на участках мембраны с разной электрической проводимостью (рис. 1б), положение мембраны в канале электродиализатора (рис. 1с). На поверхности гетерогенных мембран выделены проводящие и непроводящие участки, а также переходной участок протяженностью около 0.1 мкм. Соответственно объёмная сила \bar{f} задана в областях зоны нарушения электронейтральности S_2 , примыкающих к границам $x = 0$, $x = H = 2 \text{ мм}$ (рис. 1с). По теории Рубинштейна [5] протяжённость пространственного заряда λ может в пределе стремиться к величине толщины диффузионного слоя. В работе [1] полагалось $\lambda = 2 \text{ мкм}$. В данной работе величина λ выбрана зависящей от плотности протекающего тока $\lambda = \left(1 - \frac{i_{np}}{i} \right) \delta$, где δ – толщина диффузионного слоя. При условии $i = i_{np}^0$ вели-

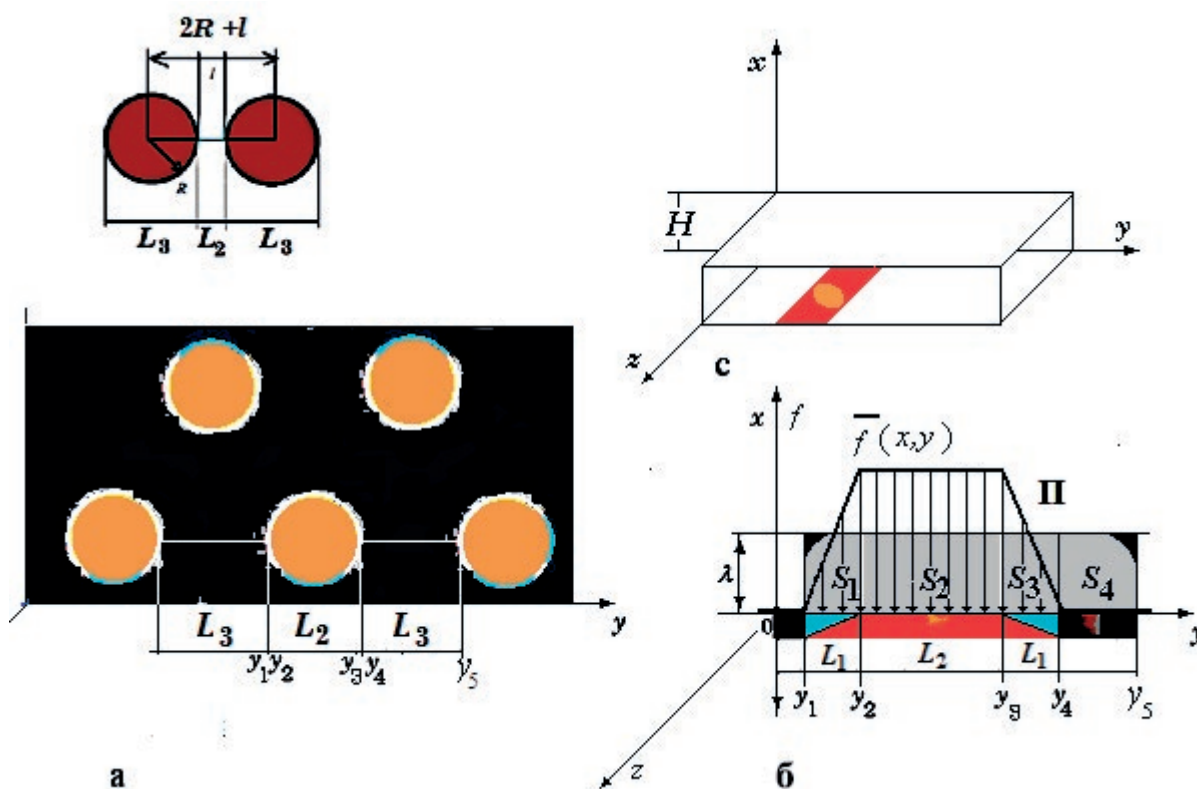


Рис. 1. Схематичное изображение поверхности модельной мембраны в электродиализной ячейке (а): круги – проводящие участки ионообменника L_2 , темное поле – непроводящие участки полиэтилена L_3 , граница – переходные участки L_1 . Профиль распределения электрической силы (б), действующей на S_1, S_2, S_3, S_4 : $S_1 = \{(x, y) : y_1 \leq y \leq y_2, 0 \leq x \leq \lambda\}$, $S_2 = \{(x, y) : y_3 \leq y \leq y_4, 0 \leq x \leq \lambda\}$, $S_3 = \{(x, y) : y_2 \leq y \leq y_3, 0 \leq x \leq \lambda\}$, $S_4 = \{(x, y) : y_4 \leq y \leq y_5, 0 \leq x \leq \lambda\}$ с характерными размерами L_1, L_2, L_3 соответственно; λ – толщина ОПЗ. Через Π обозначен отвечающий проводящим участкам мембраны прямоугольник, состоящий из объединенных прямоугольников S_1, S_2, S_3 с высотой λ и шириной $2L_3 + L_2$

чина протяженности области пространственного заряда (ОПЗ) равна нулю. По мере возрастания тока величина λ стремится к значению толщины диффузионного слоя. Если строить модели с учетом данных атомно-силовой микроскопии [13], то толщина ОПЗ может быть в диапазоне 200–1200 нм [14] и даже меньше 50–100 нм. Вопрос о размерах ОПЗ является достаточно сложным, и его разрешение требует учета многих факторов.

В настоящей работе исходной позицией является согласование данных в модели Рубинштейна и в работах других авторов [15], в которых пространственный заряд рассматривался как основная движущая сила электроконвекции [16–20]. Высота трапеции f_{\max} (рис. 1б) есть максимум функции распределения пространственного заряда, который соответствует его величине у поверхности мембраны и рассчитывается по формуле (5). Объемная электрическая сила $\vec{f}_x = \rho_e E_x$ (Н/м³) определяется плотностью электрического заряда ρ_e и напряженностью элект-

рического поля E . В результате действия электрического поля в ОПЗ толщиной λ возникает силовое векторное поле. Составляющая силы по оси y равна нулю $\vec{f}_y(x, y) = 0$. Аналогично [1, 10] принято, что \vec{f} изменяется кусочно-линейно вдоль продольной оси y : на участке S_1 сила изменяется от 0 до $|f_{\max}|$, а на S_2 убывает от $|f_{\max}|$ до 0. На участке S_3 сила постоянна и равна $f = f_{\max}$. На непроводящем участке S_4 электрическая сила равна нулю. Таким образом имеем:

$$f(x, y) = \begin{cases} \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} f_{\max}; (x, y) \in S_1 \\ f_{\max}; (x, y) \in S_2 \\ \frac{y - y_4}{y_3 - y_4} f_{\max}; (x, y) \in S_3 \\ 0; (x, y) \in S_4. \end{cases} \quad (4)$$

В работе [1] выведена связь между объемной силой и плотностью протекающего тока:

$$f_{\max} = Fc_1E = \frac{RT}{D_1F}i = k_f i, \tag{5}$$

где $k_f = 2.5 \cdot 10^7$ имеет размерность Н/(м·А), если плотность тока выражена в [А/м²]. Эта сила действует в каждой точке ОПЗ, который формируется в прямоугольнике длиной L_2 и шириной λ ,

где $\lambda = \left(1 - \frac{i_{np}^0}{i}\right) \delta$ – толщина ОПЗ; δ – толщина

диффузионного слоя. Электрическая сила направлена по нормали к мембране (соосно с пространственной координатой x). Координаты электродиализной ячейки (с): y – длина, $0 \leq y \leq L$; x – высота, $0 \leq x \leq H$; H – межмембранное расстояние, z – ширина электродиализной ячейки.

В работе [10] рассматривались два случая морфологии поверхности ионообменных мембран с геометрическим шагом неоднородности $2R + l$: 1) $2R + l = 2 \cdot 30 + 70 = 130$ мкм, $2R/l = 60/70 = 0.875$; 2) $2R + l = 2 \cdot 50 + 30 = 130$ мкм, $2R/l = 100/30 = 3.34$, для длины канала $L = 130$ при его ширине 400 мкм. В данной работе используются характеристики поверхности экспериментальных сульфокатионообменных мембран с различным содержанием ионообменной смолы (табл. 1) и соответственно с другими параметрами их поверхности: 1) $2R + l = 9.3$ мкм, $2R/l = 0.89$; 2) $2R + l = 8.2$ мкм, $2R/l = 1.05$ при длине канала $L = 6.2$; 3) $2R + l = 7.1$ мкм, $2R/l = 1.84$ для длины канала $L = 7.1$ при ширине канала 2000 мкм. Так как при изготовлении экспериментальных образцов мембран был использован один и тот же помол ионообменной смолы, то для них радиус ионообменных частиц R примерно одинаковый.

2.3. Математическое описание границы раздела мембрана/раствор с учётом микрорельефа

В теоретических работах, описывающих закономерности трансмембранного электродиф-

фузионного переноса ионов, обычно используется модель гомогенной мембраны с плоской границей. Однако прямые эксперименты по изучению профиля поверхности мембраны методом АСМ (рис. 2) показывают, что границу перехода от фазы раствора к твёрдой фазе мембраны моделировать идеальной плоскостью не корректно. Электрические свойства границы с микропрофилем будут зависеть от распределения локальной обменной ёмкости $Q(x)$ мембраны в указанных пространственных пределах. Одной из проблем при математическом описании процесса переноса ионов через шероховатую поверхность являлась аппроксимация распределения усреднённой обменной ёмкости вдоль нормали к поверхности мембраны $Q(x) = q(x)Q_0$. На рис. 2 показан пример нахождения $q(x)$ с помощью цифровых технологий метода атомно-силовой микроскопии, позволяющих получать площади сечений твёрдой фазы $S(x)$ при разбиении микропрофиля на разных расстояниях по высоте рельефа. Принято, что доля твёрдой фазы $q(x) = S(x)/S_0$, где S_0 – площадь экспериментально изучаемого участка мембраны. Цифрами от 0 до 7 обозначены сечения микропрофиля сульфокатионообменной мембраны. В каждом сечении рассчитывается доля твёрдой фазы, как отношение суммарной площади зачёрнённых участков S вдоль сечения микропрофиля мембраны (в проекции на поверхность мембраны) к общей площади экспериментально изучаемого образца мембраны S_0 . Участок, на котором проведён расчёт, имеет размеры $S_0 = 12 \times 12 \times 10^{-12}$ м². Масштаб на рис. 2 по горизонтали в 1000 раз больше, чем по вертикали. Доля ионита в сечении 4 определяется как $\frac{Q}{Q_0} \approx q(x) = \frac{S}{S_0} = \frac{S2 + S4}{S1 + S2 + S3 + S4 + S5}$.

По мере увеличения номера сечения доля твёрдой фазы $q(x) = Q / Q_0$ возрастает, что приводит к зависимости обменной ёмкости $Q(x)$ от коор-

Таблица 1. Характеристики поверхности экспериментальных образцов гетерогенных сульфокатионообменных мембран в набухшем состоянии

Доля ионообменника, масс. %	S , %	\bar{r} , мкм	P , %	\bar{r} , мкм	\bar{l} , мкм	$2R+l$, мкм	$2R/l$
45	21±1	2.2±0.1	1.9±0.1	1.9±0.1	4.9±0.4	9.3	0.89
55	25±2	2.1±0.1	2.2±0.3	1.9±0.2	4.0±0.3	8.2	1.05
70	38±2	2.30±0.04	3.2±0.4	1.9±0.1	2.5±0.1	7.1	1.84

S , % – доля ионообменника; \bar{r} , мкм – средневзвешенный радиус ионообменных участков; P , % – доля макропор; \bar{r} , мкм – средневзвешенный радиус пор; \bar{l} , мкм – средневзвешенное расстояние между проводящими участками

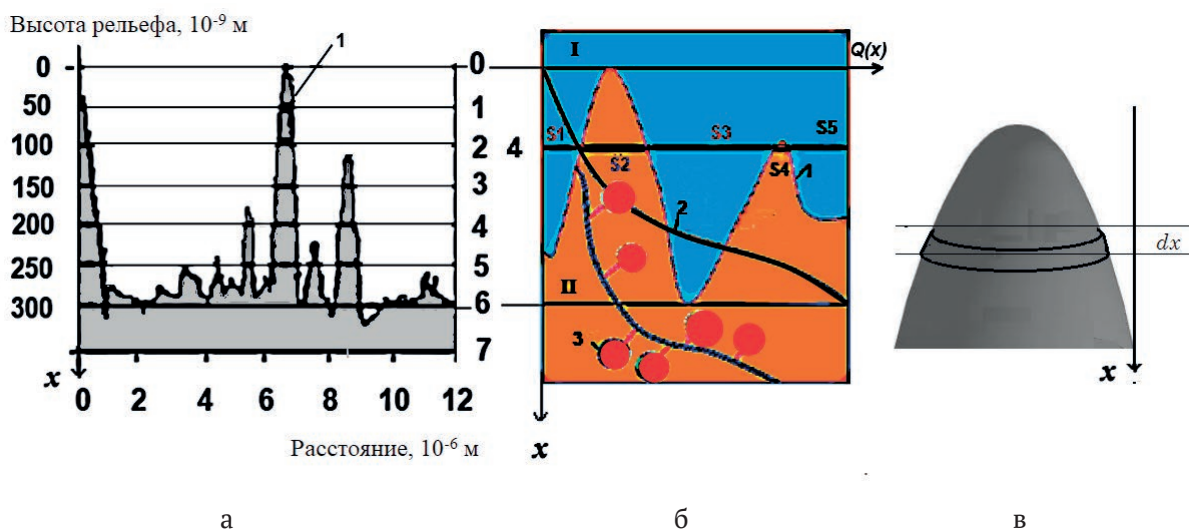


Рис. 2. Микропрофиль поверхности сульфокатионообменной мембраны (а), сечения, в которых рассчитывается объёмная доля твёрдой фазы (б), и отдельный участок микрорельефа с выделенным элементом объёма характерной длины dx (в). I – фаза раствора; II – фаза мембраны; 1 – микропрофиль поверхности; 2 – обменная емкость; 3 – ионогенные группы; 4 – сечение, в котором определяется доля ионита

динаты x (табл. 2). Непрерывное распределение величины доли объёма твердой фазы по координате слоя в растворе получено путём интерполирования с помощью сплайнов 3 степени и полиномов 4 степени (рис. 3).

Элемент объёма выбирали такой, чтобы он превосходил размеры отдельных фаз системы. В тоже время он должен быть достаточно мал, чтобы можно было рассматривать зависимость средней объёмной концентрации ионогенных групп $q(x)$ и ионизированных групп на боковой поверхности выделенного элемента, как функцию по координате x . Зависимость $q(x)$ учитывает в среднем и рост боковой площади элемента dx , на которой сосредоточены ионизированные группы, участвующие в реакции диссоциации молекул воды. Чтобы не усложнять теорию второстепенными зависимостями, полагали $q(x)$ единственной первичной характеристикой, зависящей от координаты x . Концентрации ионов c_i при некоторой координате x представляют усреднённую концентрацию ионов, находящихся в твёрдой фазе и в фазе раствора. При $x = 0$ все ионы находятся в растворе, а при координате $x = \delta$ – в твёрдой фазе.

Численные расчёты выполнены для толщин микрослоя в пределах от 1 до 300 нм. Распреде-

ление обменной ёмкости от безразмерной координаты принималось для всех случаев одинаковым. На рис. 4 показано изменение формы пространственного заряда и его интегральной величины. Распределение объёмного заряда ρ по толщине слоя определяется краевыми условия-

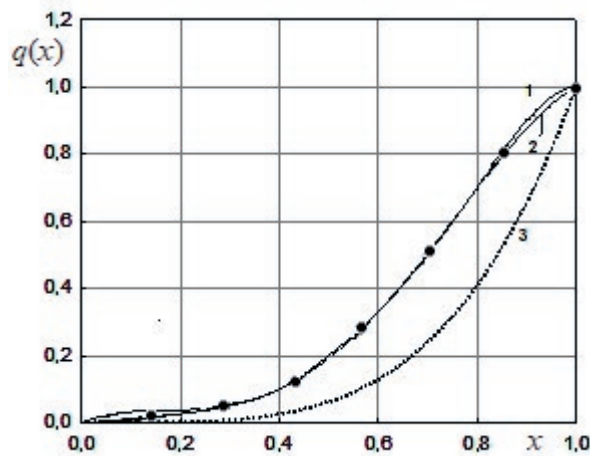


Рис. 3. Зависимость доли объёма твёрдой фазы q от безразмерной толщины слоя в растворе. 1 – интерполирование данных таблицы 2 с помощью сплайнов; 2 – приближение полиномом $q(x) = -4.45x^4 + 8.28x^3 - 3.397x^2 + 0.569x$; 3 – функция $q(x) = x^4$

Таблица 2. Доля объёмной фазы ионита в зависимости от номера сечения слоя

Сечение	0	1	2	3	4	5	6	7
Доля объёма твердой фазы $q = Q/Q_0$	0	0.025	0.050	0.067	0.167	0.583	0.980	1.000

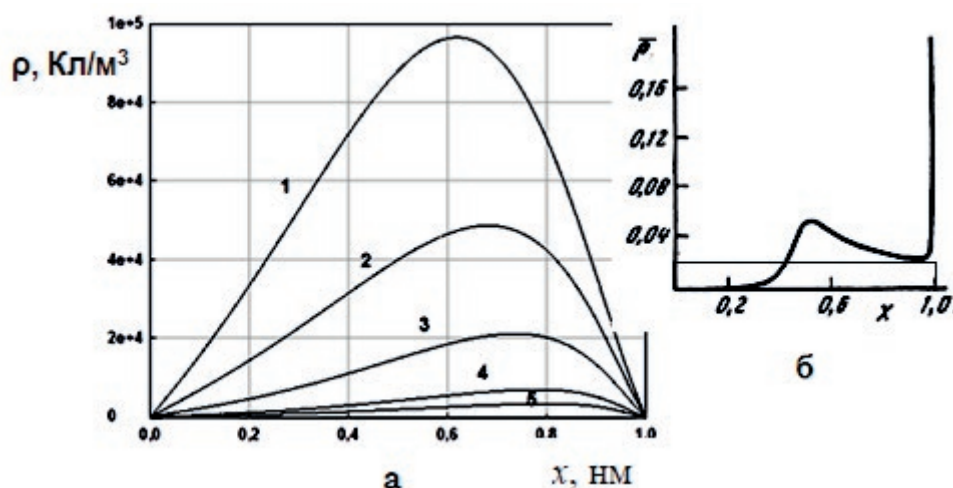


Рис. 4. Распределение пространственного объёмного заряда ρ (Кл/м³) по безразмерной координате слоя при его толщине: 1 – 10; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 300 нм (а) и распределение безразмерной плотности заряда по безразмерной толщине диффузионного слоя в модели И. Рубинштейна [22, стр. 325] (б)

ми задачи, поставленной в работе [21]. На левой и правой границах слоя выполняется условие электронейтральности, и поэтому в граничных точках $X = 0$ и $X = 1$ заряд равен нулю. С увеличением толщины слоя максимум объёмного заряда монотонно уменьшается (рис. 4а). Изменение распределения величины поверхностного заряда по толщине диффузионного пограничного слоя в широко известной модели Рубинштейна [22, стр. 325] представлено на рис. 4б. Математические модели различаются как в способе подхода к описанию, так и объектах исследования. Однако сравнение результатов показывает, что обе модели позволяют оценивать величину пространственного объёмного заряда у поверхности мембраны и размеры области его локализации, что способствует более точному пониманию механизма электроконвекции в ЭМС.

Интегральная величина безразмерного заряда была приблизительно оценена, как площадь под кривой с помощью среднеинтегрального значения (прямоугольник на рис. 4б). Перевод в размерную величину дает значение:

$$\bar{\rho} = Fc_0\delta \int_0^L \rho \approx 0.002 \text{ Кл/м}^2, \text{ где } F = 10^5 \text{ Кл/моль};$$

$$c_0 = 1 \text{ моль/м}^3; \delta = 10^{-1} \text{ м}.$$

Изменение интегральной величины поверхностного заряда не является монотонным (рис. 5). В рамках поставленной краевой задачи с условиями электронейтральности на границах величина поверхностного заряда стремится к нулю с увеличением толщины слоя. Распределение заряда по толщине слоя в рассматрива-

емой модели отвечает в модели Рубинштейна тонкому пограничному слою, формирующемуся возле мембраны. Сопоставление этой величины с соответствующим значением при $x = 50$ нм (рис. 5) выявило одинаковый порядок величин (~ 0.0014 Кл/м²). Отличие заключается в том, что заряд в модели Рубинштейна распределён в диффузионном слое толщиной $(1-100) \cdot 10^{-6}$ м, а в представленной модели – на границе раздела фаз в области толщиной $(10-300) \cdot 10^{-9}$ м. Отношение толщин находится в пределах 10–1000.

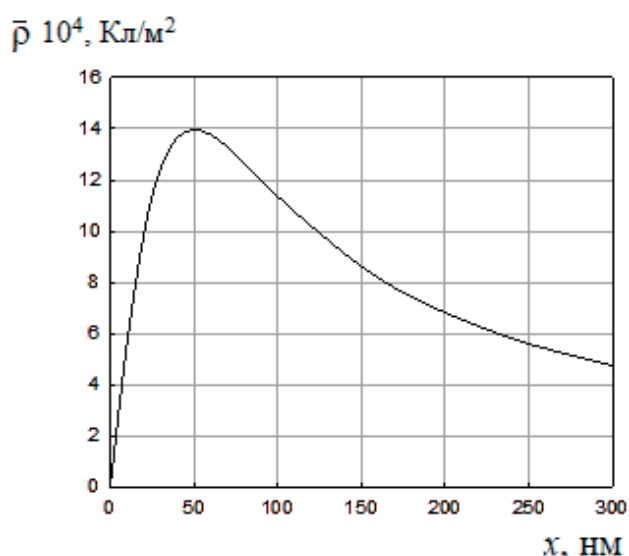


Рис. 5. Зависимость размерной интегральной поверхностной плотности заряда $\bar{\rho} = \int_0^L \rho dx$ от толщины слоя

Следует отметить, что обе рассматриваемые математические модели дают не вполне реальные величины размеров области распределения пространственного заряда. Больших успехов в описании пространственного заряда можно добиться, если расширить область краевой задачи за пределы высоты микропрофиля как в сторону диффузионного слоя, так и в область фазы мембраны.

3. Обсуждение результатов численного исследования

Численные расчёты выполнены при условии трапецеидального распределения объёмной силы (рис. 1б) по формуле (4) в соответствии с характерными структурными параметрами поверхности реальных экспериментальных ионообменных мембран (табл. 1). На рис. 6а представлено распределение концентраций ионов у поверхности катионообменной мембраны и схема формирования двух разнонаправленных электроконвективных вихрей (d – диаметр вихря, δ – толщина диффузионного слоя, λ – толщина ОПЗ, C'_{Na} и C'_{Cl} – концентрации в растворе противоионов и коионов соответственно, $\rho_{cp} = \int_0^\lambda \rho(x) dx / \lambda$ – среднеинтегральная плотность заряда, C_{Na} – концентрация противоионов в ОПЗ). На рис. 6б по-

казаны результаты численного расчёта линий тока жидкости на участке мембранного канала с гетерогенной мембраной, где y – горизонтальная координата, x – вертикальная координата L_3 и L_2 – протяженность проводящих (ионит) и непроводящих (полиэтилен) участков соответственно, L_1 – протяженность переходных участков.

Было выполнено две серии численных расчётов по нахождению зависимости размеров электроконвективных вихрей от плотности тока для экспериментальных мембран с разными геометрическими размерами проводящих и непроводящих участков (табл. 1). С учётом обозначений суммарная протяжённость проводящих и непроводящих участков составила ($L_0 = 2L_3 + L_2 + 4L_1$) 13.7 мкм и 11.7 мкм для мембран с массовой долей ионообменной смолы 45 и 70 % соответственно. На рис. 7 показано распределение линий тока жидкости в случае, когда электроконвекция возникает возле обеих мембран, формирующих канал обессоливания в электродиализной ячейке. При разработке двумерной математической модели рассмотрены ионообменные мембраны, имеющие только по два проводящих участка на поверхности. Проводящие участки расположены в средней части канала, чтобы избежать влияния граничных условий на входе и выходе канала. Остальная поверхность мембран является инертной (полиэ-

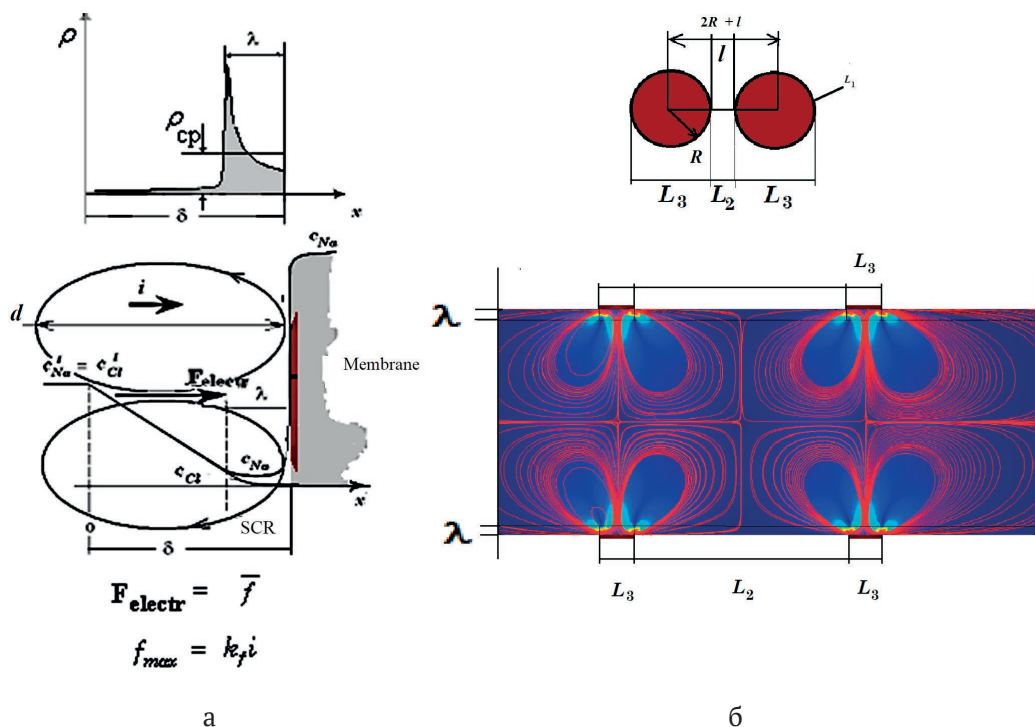


Рис. 6. Распределение концентраций ионов в растворе (а) и схема возникновения электроконвективных вихрей (б) у поверхности гетерогенной катионообменной мембраны

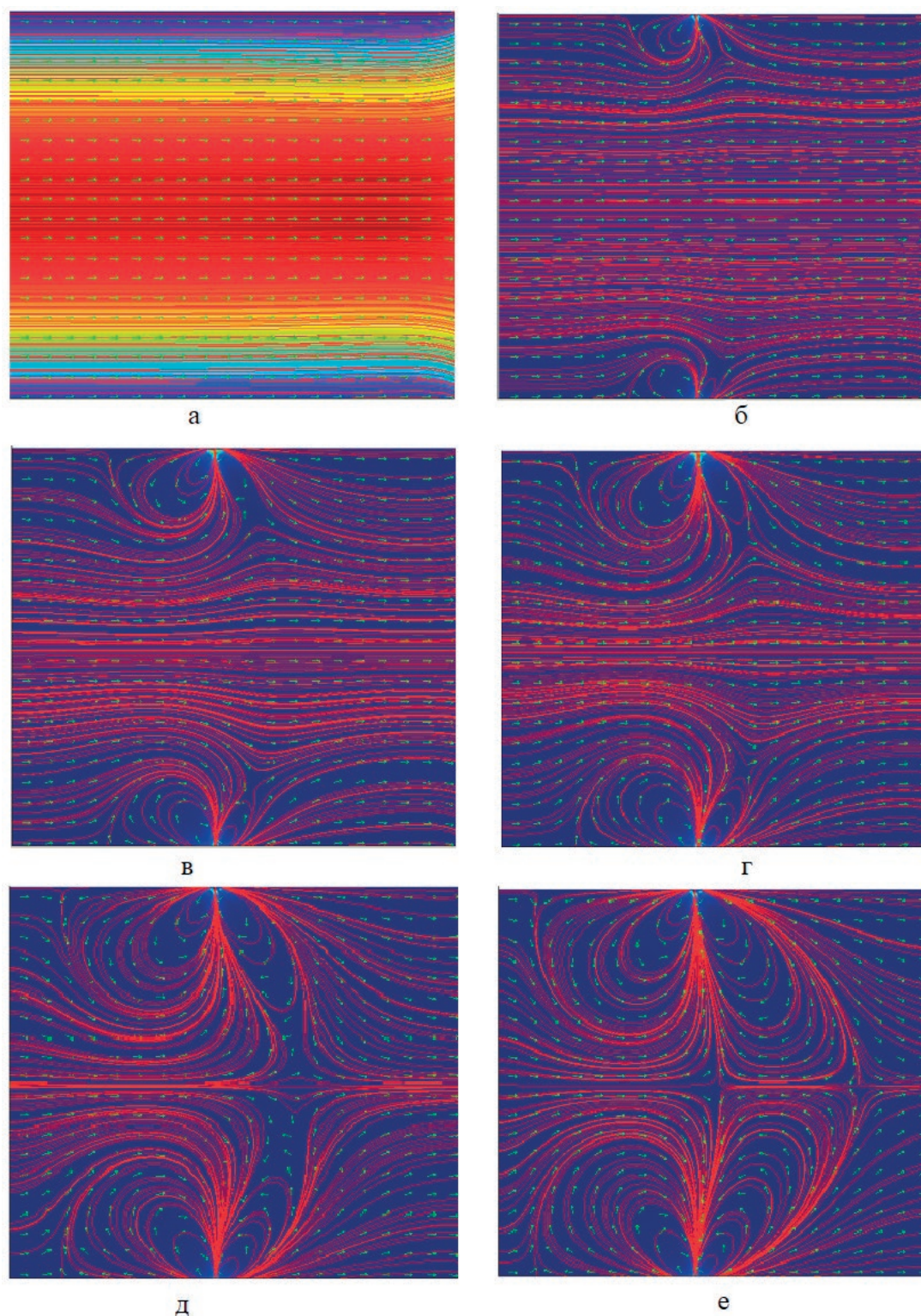


Рис. 7. Линии тока и вектора скорости течения жидкости в мембранном канале с двумя проводящими участками на каждой из мембран при различных величинах превышения предельной плотности тока i/i_{np} : а – 1; б – 4; в – 8; г – 16, д – 32; е – 64

тилен). Численные эксперименты для раствора хлорида натрия показали, что возле каждой мембраны образуются по два вихря, вызванные гетерогенностью ее поверхности (рис. 7). Вихри образуются перед проводящим участком и вращаются по часовой стрелке у катионообменной мембраны и против часовой стрелки у анионообменной мембраны. При больших токах диаметры вихрей становятся соизмеримыми с расстоянием ширины канала. Установлено, что вихревые структуры возникают с наступлением предельного состояния, когда согласно теории Рубинштейна начинает формироваться пространственный заряд. Образование четырех вихрей подтверждено для мембран с крупными размерами неоднородности поверхности [10]. Исследуемые мембраны имеют суммарные размеры проводящих и непроводящих участков в среднем на порядок меньше. Поэтому два внутренних вихря практически не заметны и не оказывают влияния на внешние вихревые структуры. По мере возрастания плотности тока размеры вихрей нелинейно изменяются и достигают величины, равной половине толщины мембранного канала. Дальнейший их рост ограничивается размерами канала и взаимодействием вихрей на противоположных мембранах. Под диаметром вихря понимается наибольшее расстояние d между точками, принадлежащими области, охватываемой замкнутыми линиями тока.

Предположим, что диаметр d вихря у элемента мембраны (рис. 1) зависит от величины электрической силы, действующей на объем раствора $F_{\max} = k_F (i - i_{np}) \delta$ по нелинейному закону [20]:

$$d(i) = \gamma_2 [F_{\max}(i)]^\alpha + \gamma_1 F_{\max}(i) + \gamma_0, \quad (6)$$

где γ_i, α – априорные числовые коэффициенты: γ_2, α – коэффициенты, учитывающие взаимодействие вихрей; γ_1 – коэффициент линейного воздействия электроконвекции; γ_0 – коэффициент, учитывающий другие помимо электрической силы, влияющие на возникновение вихрей. Для плотностей токов, не слишком превосходящих их предельные величины, взаимодействие вихрей отсутствует, и формула (6) упрощается $d(i) = \gamma_1 F_{\max} + \gamma_0$. Переходя к безразмерному виду, можно записать:

$$\frac{d}{H} = \bar{\gamma}_2 [I - 1]^\alpha + \bar{\gamma}_1 (I - 1) + \bar{\gamma}_0, \quad (7)$$

где $\bar{\gamma}_2, \bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_0$ безразмерные параметры:

$$\bar{\gamma}_2 = \frac{\gamma_2 k_F \delta^\alpha i_{np}^0}{H}, \quad \bar{\gamma}_1 = \frac{\gamma_1 k_F \delta^\alpha i_{np}^0}{H}, \quad \bar{\gamma}_0 = \frac{\gamma_0}{H}.$$

Формула (7) выявляет роль безразмерного параметра тока $I = \frac{i}{i_{np}}$ в образовании вихревых

структур [17]. Однако более значимым фактором является размер ОПЗ. В реальности чередующиеся проводящие и непроводящие участки расположены по всей длине канала. Электрическая сила воздействует на пространственный заряд, локализованный вблизи межфазной границы раствор/мембрана. Если при этом $rot(f) = 0$, т. е. векторное поле потенциальное (безвихревое), то изменение давления равномерное и вихревое движение в растворе не возникает. С другой стороны, при уменьшении доли проводящих участков величина $rot(f)$ будет уменьшаться, и для полностью непроводящей поверхности вихревых движений жидкости может не наблюдаться. В обоих случаях диаметр вихрей стремится к нулю. В промежуточных случаях для величины $rot(f) \neq 0$ будет наблюдаться экстремум на зависимости размеров электроконвективных вихрей от соотношения неоднородностей поверхности. Объемная сила электроконвекции вызывает неравномерное избыточное давление, которое выталкивает раствор в направлении к поверхности мембраны, но встречает сопротивление нижележащих слоёв жидкости и самой поверхности. Это вызывает изменение направления потока вплоть до полного изменения направления движения жидкости от поверхности мембраны в глубину раствора. Противоположно направленные потоки образуют вихри, которые частично разрушают диффузионный слой и уменьшают толщину заряженного слоя. В свою очередь это приводит к уменьшению объемной силы и, следовательно, к уменьшению диаметра вихрей.

Проведены численные расчёты по зависимости диаметров вихрей от плотности тока для экспериментальных гетерогенных сульфокатионообменных мембран с различным соотношением проводящих (L_3) и непроводящих (L_2) участков (рис. 8) и от длины непроводящих участков L_2 при различных значениях объемной силы, определяющей величину ротора силы (рис. 9). Для этого при заданной суммарной длине участка L_0 меняли длину проводящего участка поверхности L_3 и выражали длину непроводящего участка L_2 через L_0 и L_3 , то есть $L_2 = (L_0 - 2L_3 - 4L_1) / 2$, где L_1 – длина переходной области на границе между проводящим и непроводящим участками. За

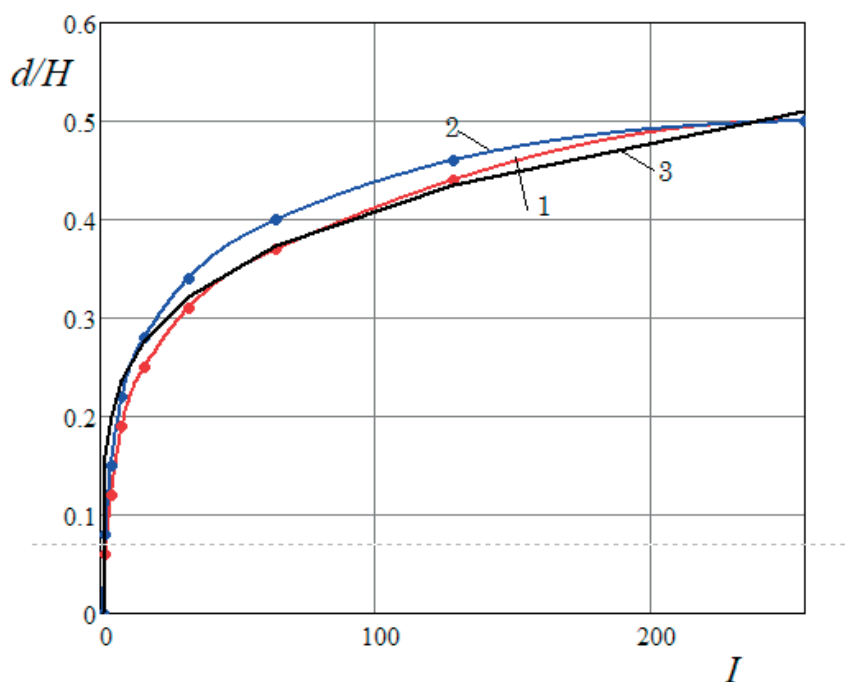


Рис. 8. Зависимость диаметра вихря от тока у поверхности сульфокатионообменных мембран с суммарным размером проводящих и непроводящих участков $2L_3 + L_2 = 13.7$ мкм (1) и 11.7 мкм (2) в канале электродиализной ячейки толщиной $H = 2$ мм при числе $Re = 2$. 1, 2 – численный расчет, 3 – расчет по формуле (9) при $\bar{\gamma}_2 = 0,16$; $\bar{\gamma}_1 = 10^{-4}$; $\bar{\gamma}_0 = 0$; $\alpha = 0.2$

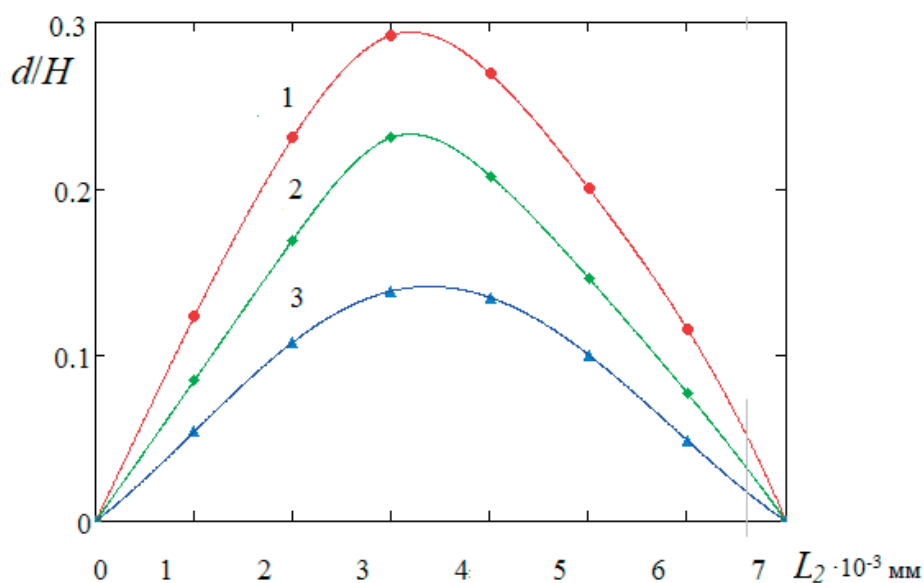


Рис. 9. Зависимость безразмерных величин диаметров вихрей, отнесённых к ширине канала, в зависимости от длины непроводящих участков L_2 при различных значениях объёмной силы, порождающей ротор, 10^9 Н/м³: 1 – 4; 2 – 2; 3 – 0.6

начальные значения величин $\bar{L}_2 = 0.0046$ мм, $\bar{L}_2 = 0.0025$ мм, $\bar{L}_1 = 0.0001$ мм, $\bar{L}_0 = 0.0075$ мм были выбраны экспериментально найденные размеры участков поверхности экспериментальных мембран (табл. 1). Минимально возможное значение $L_{2min} = (L_0 - 4L_1)/2$ соответствует случаю

$L_3 = 0$, когда проводящих участков на поверхности нет. При моделировании другого крайнего случая с уменьшением величины L_2 величина ротора объёмной силы уменьшалась линейно по формуле:

$$F = F_0 \cdot E_1(L_3), \tag{8}$$

$$\text{где } E_1(L_3) = \begin{cases} \frac{L_3}{\bar{L}_3}, & \text{если } L_3 \leq \bar{L}_3 \\ 1, & \text{если } L_3 \geq \bar{L}_3. \end{cases}$$

Установлено, что в рамках условий и приближений математической модели величины размеров вихрей достигают максимального значения на середине общей длины участка L_0 .

4. Выводы

Показано, что применение положений теории Рубинштейна о пространственном заряде совместно с численным моделированием явлений переноса ионов при использовании гидродинамических уравнений Навье–Стокса позволяет проводить теоретические исследования конвективно неустойчивых структур в ЭМС. Выявлено, что при численном моделировании наиболее важными параметрами являются размеры участков электрической неоднородности поверхности мембран, плотность протекающего тока и протяжённость области пространственного заряда. Использование математических подходов позволило исследовать возникновение электроконвективных вихрей у поверхности мембран, включая изучение взаимного влияния вихрей друг на друга.

Выявлены фундаментальные корреляции между морфологией поверхности мембран, интенсивностью электроконвекции и сверхпредельным массопереносом в электромембранных системах с различным содержанием частиц ионообменной смолы. Показано, что увеличение доли ионообменной смолы при изготовлении гетерогенных сильнокислотных мембран способствует возникновению и развитию электроконвекции в мембранном канале вследствие уменьшения шага электрической неоднородности поверхности.

Разработанная математическая модель электроконвекции в мембранных каналах с гетерогенными ионообменными мембранами может явиться теоретической основой для целенаправленной модификации их поверхности с целью создания мембран нового поколения, для которых основным механизмом переноса ионов электролита при интенсивных токовых режимах является электроконвекция.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Уртеннов М. Х., Лебедев К. А., Бугаков В. В. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами. *Электрохимия*. 2012;48(7): 766–777. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17745842>
2. Заболоцкий В. И., Новак Л., Коваленко А. В., Никоненко В. В., Уртеннов М. Х., Лебедев К. А., Бут А. Ю. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами. *Мембраны и мембранные технологии*. 2017;7(4): 265–276. <https://doi.org/10.1134/S2218117217040101>
3. Dukhin S. S., Mishchuk N. A. Intensification of electro dialysis based on electroosmosis of the second kind. *Journal of Membrane Science*. 1993;79(2-3): 199–210. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85116-E](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85116-E)
4. Mishchuk N. A. Electro-osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998;140(1-3): 75–89. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00216-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00216-7)
5. Rubinshtein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation-exchange membranes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 1979;75: 231–246. <https://doi.org/10.1039/F29797500231>
6. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. Electric fields in and around ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 1997;125(1): 17–21. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00194-9)
7. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной. *Электрохимия*. 2002;38(8): 956–967. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44584759>
8. Заболоцкий В. И., Лоза С. А., Шарафан М. В. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран. *Электрохимия*. 2005;41(10): 1185–1192. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9154809>
9. Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А., Пурсели Ж., Ларше К. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режи-

мах. *Электрохимия*. 2012;48(6): 677–697. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17727005>

10. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Василенко П. А., Кузякина М. В. Математическое моделирование вихревых структур при электроконвекции в канале ячейки электродиализатора на модельных мембранах с двумя проводящими участками. *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2019;16(1): 73–82. <https://doi.org/10.31429/vestnik-16-1-73-82>

11. Ньюмен Дж. *Электрохимические системы*. М.: Мир; 1977. 464 с.

12. Роуч П. *Вычислительная гидродинамика*. М.: Мир; 1980. 618 с.

13. Васильева В. И., Битюцкая Л. А., Зайченко Н. А., Гречкина М. В., Ботова Т. С., Агапов Б. Л. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008;8(2): 260–271. <http://www.chem.vsu.ru/sorbcr/images/pdf/20080210.pdf>

14. Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Pismenskaya N. D., Han J. S. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*. 2014;342: 85–106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>

15. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Ловцов Е. Г. Математическая модель сверхпредельного состояния ионообменной мембранной системы. *Электрохимия*. 2006;42(8), 931–941. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9277165>

16. Никоненко В. В., Мареев С. А., Письменская Н. Д., Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртеннов М. Х., Пурсели Ж. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор). *Электрохимия*. 2017;53(10): 1266–1289. <https://doi.org/10.7868/S0424857017100061>

17. Rubinstein S. M., Manukyan G., Staicu A., Rubinstein I., Zaltzman B., Lammertink R. G. H., Mugele F., Wessling M. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability. *Physical Review Letters*. 2008;101: 236101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.236101>

18. Уртеннов М. Х. *Краевые задачи для систем уравнений Нернста-Планка-Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ)*. Краснодар: КубГУ; 1998. 126 с.

19. Бабешко В. А., Заболоцкий В. И., Корженко Н. М., Сеидов Р. Р., Уртеннов М. Х. Теория стационарного переноса бинарного электролита в одномерном случае. *Доклады Академии наук*. 1997;355(4):

488–497. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22521110>

20. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Уртеннов М. Х., Никоненко В. В., Василенко П. А., Шапошник В. А., Васильева В. И. Математическая модель для описания вольт-амперных кривых и чисел переноса при интенсивных режимах электродиализа. *Электрохимия*. 2013;49(4): 416–427. <https://doi.org/10.7868/S0424857013040142>

21. Каспаров М. А., Лебедев К. А. Математическая модель переноса ионов через границу раздела «ионообменная мембрана/сильный электролит». *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2017;14(4-1): 40–49. Режим доступа: <https://vestnik.kubsu.ru/article/view/756>

22. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. *Перенос ионов в мембранах*. М.: Наука; 1996. 392 с.

23. Zabolotskiy V. I., But A. Yu., Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Melnikov S. S. Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electrodiagnosis conditions. *Journal of Membrane Science*. 2017;526: 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.028>

Информация об авторах

Лебедев Константин Андреевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры интеллектуальных информационных систем, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0950-9770>
klebedev.ya@yandex.ru

Заболоцкий Виктор Иванович, д. х. н., заведующий кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9414-7307>
vizab@chem.kubsu.ru

Васильева Вера Ивановна, д. х. н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2739-302X>
viv155@mail.ru

Акберова Эльмара Маликовна, к. х. н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3461-7335>
elmara_09@inbox.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021; одобрена после рецензирования 07.11.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 66.097.3-039.672; 66.017; 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>

Влияние режима растворного горения на структуру, морфологию и размерно-чувствительные фотокаталитические свойства нанопорошков $MgFe_2O_4$

Л. А. Лебедев[✉], М. И. Теневич, В. И. Попков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Российской академии наук,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

Аннотация

Ферриты играют важную роль в ряде отраслей от магнитных керамических материалов до мультифункциональных каталитических и антимикробных материалов. Катализатору крайне важно иметь не только высокую активность, но и быть изготовленным из распространённых элементов с помощью энергоэффективных технологий, чтобы сделать его применимым для промышленного внедрения. Серию нанокристаллических порошков магнезиоферрита получили методом растворного горения при варьировании соотношения топливо/окислитель. Образцы исследовали с помощью методов рентгенофазового анализа, адсорбционно-структурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии диффузного отражения и испытали их активность в Фентоно-подобной фотокаталитической реакции. Были измерены температурно-временные профили реакции горения всех смесей. Результаты показывают сильную корреляцию между содержанием топлива и температурой, структурой и морфологией. Но, несмотря на меньшую удельную площадь поверхности и больший размер кристаллитов среди образцов серии, образец, синтезированный с избытком топлива, показал наиболее высокую степень адсорбции красителя и каталитическую активность.

Ключевые слова: фотокатализаторы, ферриты, шпинель, метод растворного горения, Фентон-подобный процесс

Благодарности: исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Для цитирования: Лебедев Л. А., Теневич М. И., Попков В. И. Влияние режима растворного горения на структуру, морфологию и размерно-чувствительные фотокаталитические свойства нанопорошков $MgFe_2O_4$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>

For citation: Lebedev L. A., Tenevich M. I., Popkov V. I. The Effect of solution-combustion mode on the structure, morphology and size-sensitive photocatalytic performance of $MgFe_2O_4$ nanopowders. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>

✉ Лев А. Лебедев, e-mail: 1595lion@gmail.com

© Лебедев Л. А., Теневич М. И., Попков В. И., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последние годы большое внимание привлекают фотокаталитические материалы, способствующие протеканию ряда химических процессов с использованием возобновляемого источника энергии — солнечного света. Например, этот тип катализаторов можно использовать для нескольких так называемых «зеленых процессов», от обработки сточных вод [1–3] и улавливания диоксида углерода [4–7] до производства водорода [7] и антибактериальной обработки [8, 9]. Существует широкий спектр материалов, которые можно использовать для этой цели, но для коммерческого применения более предпочтительными являются материалы, изготовленные из распространенных химических элементов.

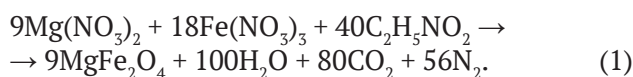
В этой исследовательской работе феррит-шпинель магния была выбрана из-за дешевизны исходных элементов и известной высокой фотокаталитической активности ферритов шпинелей [10]. Ферриты не только каталитически активны, но и обладают магнитными свойствами [11–17], что делает их многофункциональными и пригодными для легкого выделения из реакционной массы приложением внешнего магнитного поля.

Поверхностные свойства играют важную роль в любой гетерогенной каталитической реакции [18]. Таким образом, контроль над площадью поверхности, ее морфологией, химическим составом и некоторыми другими характеристиками определяет конечную эффективность любого каталитического материала. Для синтеза был выбран метод растворного горения из-за его короткого времени реакции и энергоэффективности [10, 12, 19–23].

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез нанопорошков

Для приготовления образцов был взят глицин ($C_2H_5NO_2$) в качестве топлива, его добавили в водный раствор нитратов магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), затем поместили реакционную смесь в стакан из кварцевого стекла и нагревали на электроплитке до полного испарения воды и дальнейшего возгорания смеси (воспламенение начинается в интервале температур 250–270 °С). Все использованные вещества соответствовали квалификации химически чистый и применялись без дополнительной очистки. Соотношения смесей рассчитывались, исходя из уравнения (1):



Стехиометрический фактор Φ пропорционален соотношению компонентов в уравнении, и для значения $\Phi = 1$ соотношение глицина к нитратным группам составляет 5/9; стехиометрический фактор менялся путём умножения количества глицина на соответствующее значение с сохранением постоянного количества нитратов.

2.2. Методы исследования

Измерения температуры проводились с помощью кварцевого стакана с массивом термопар К-типа диаметром 0.4 мм, запаянных в стеклянный капилляр диаметром 0.5 мм, присоединенных к АЦП-модулю E20-10 (Lcard) с частотой дискретизации 1000 с^{-1} . Миниатюрный размер термопары обеспечивает низкую термическую инерционность, а стеклянная оболочка предотвращает короткое замыкание и ее растворение в реакционной смеси. Рентгеновские дифрактограммы были получены с помощью Rigaku SmartLab3 (излучение CuK_{α} , при $I = 50\text{ мА}$ и $U = 40\text{ кВ}$). Дифрактограммы образцов регистрировали в геометрии фокусировки Брэгга–Брентано с шагом 0.01° и скоростью $1^\circ/\text{мин}$ в диапазоне углов $10\text{--}90^\circ$. Удельную поверхность измеряли на автоматическом БЭТ-сорбтометре Сорби-М. Изображения сканирующей электронной микроскопии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN. Спектры диффузионного отражения и поглощения образцов измеряли на компактном спектрометре Avaspec-Uls2048, оснащенный интегрирующей сферой AvaSphere-30-Ref1 для спектров диффузного отражения и напечатанным на 3D-принтере кюветным отсеком для измерения поглощения. Каталитическую активность измеряли по обесцвечиванию метиленового синего при облучении двумя Хе-дугowymi лампами мощностью 35 Вт каждая, с 30-минутными интервалами в течение двух часов.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Температурно-временной анализ растворного горения

Профили «температура-время» показаны на рис. 1а в сопровождении гистограммы максимальной температуры горения для каждого образца. Можно заметить, что образцы с дефицитом топлива, а также с избытком имеют более низкую температуру в зоне реакции по сравнению со стехиометрическим соотношением, но их

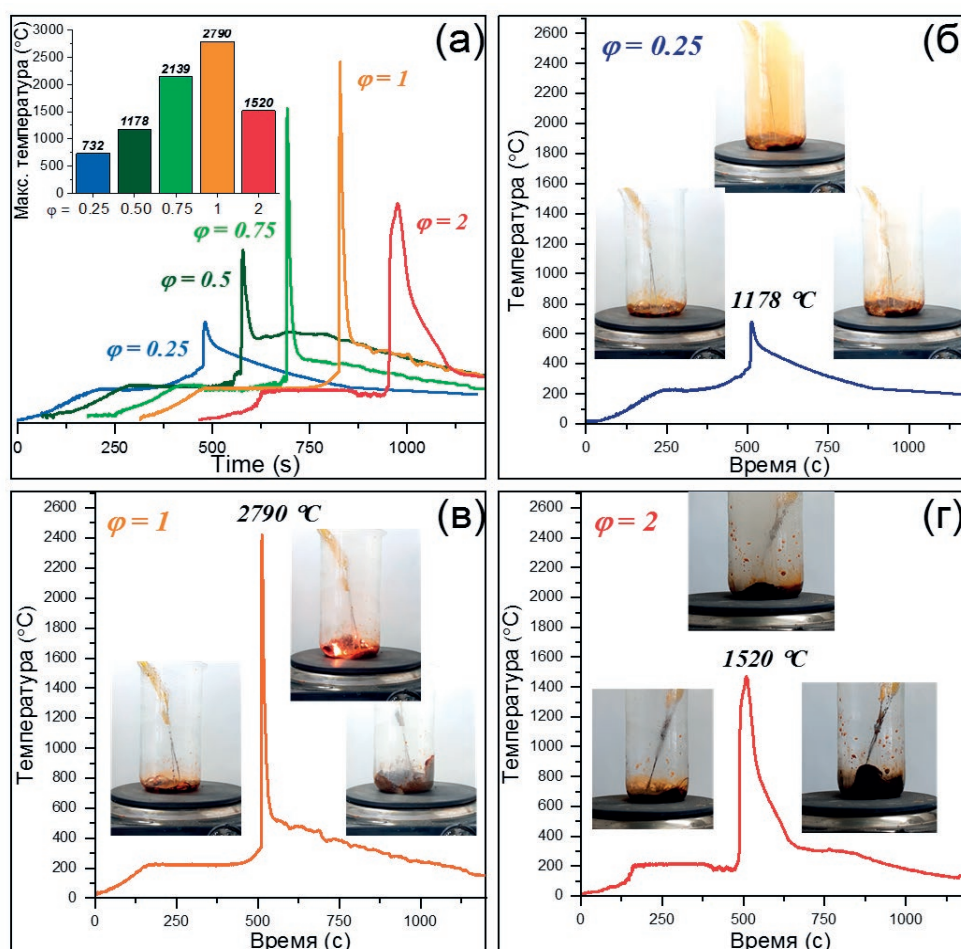


Рис. 1. Температурно-временные профили синтеза MgFe_2O_4 растворным горением: (а) – сравнение температурно-временных профилей образцов с различным стехиометрическим соотношением; гистограмма на вставке показывает максимальную температуру в зоне реакции; (б), (в) и (г) – кривые тепловых профилей с фотографиями реакционной смеси на разных стадиях реакции для $\Phi = 0.25$, 1 и 2 соответственно

профили различаются. На рис. 1 б, в и г показаны фотографии реакционных смесей на каждой стадии процесса, причем заметны изменения поведения реакционной смеси на стадии горения. Для образцов с недостатком топлива горение сопровождается выделением большого количества оксидов азота, которое можно наблюдать по коричневому окрашиванию стакана, это указывает на преобладание термического разложения нитратов для этих значений Φ . Такой режим горения можно назвать термолизом из-за преобладания термического разложения над процессом горения.

При $\Phi = 1$ горение протекает энергично, с большим выделением тепла, что видно по яркому свечению продуктов реакции и отсутствию окрашенного дыма, так как большинство продуктов представляют собой горячей водяной

пар вместе с азотом и углекислым газом, которые бесцветны. По температурно-временному профилю и визуальному наблюдению этот режим горения можно отнести к объемному. Максимальная температура достигала 2790°C , в то время как сама реакция протекала стремительно в течение короткого промежутка времени.

Смесь с удвоенным содержанием топлива ($\Phi = 2$) показала отчасти такое же поведение, как и смесь с недостатком топлива – при сгорании выделяется большое количество газов, сопровождаемое вспениванием продуктов. Таким образом, реакционная смесь образует теплоизолирующий кокон, уширяя пик теплового профиля. Образование активной угольной пены также увеличивает время реакции из-за последующего процесса ее тления в окружающем воздухе. Таким образом, режим реакции можно обозна-

читать как тлеющий [24–27].

2.2. Рентгеновская порошковая дифракция

Рентгенофазовый анализ, представленный на рис. 2, подтвердил, что все приготовленные образцы представляют собой магнетиоферритовые шпинели. Существует ожидаемая корреляция между значением Φ и кристалличностью, выраженная в увеличении степени кристалличности с ростом температуры. Более высокие температуры горения обеспечивают лучшую кристалличность и больший размер кристаллитов, в то время как образец с $\Phi = 0.25$ является почти аморфным, образец с $\Phi = 1$ демонстрирует наибольший размер кристаллитов и низкое содержание аморфной фазы.

3.3. Изотермы адсорбции/десорбции N_2 (БЭТ)

Результаты измерения удельной поверхности с изображениями СЭМ представлены на рис. 3. Можно наблюдать высокую корреляцию площади поверхности с температурой реакции, образец $\Phi = 0.25$ имеет наибольшую удельную площадь поверхности с самой низкой температурой реакции, а образец $\Phi = 1$ имеет самую

малую удельную площадь поверхности при наибольшей температуре горения; для $\Phi = 0.5$ и 2 эти значения, а также значения температуры горения, близки друг к другу. Судя по изображениям СЭМ, образец с дефицитом топлива имеет губчатую структуру с большими тонкостенными порами, напоминающими пузырьки, стехиометрический образец похож на ранее упомянутый, но большинство «пузырьков» лопнули, и остались только скелетные границы, это означает, что большая часть поверхности исчезла из-за высокой температуры реакции и перекристаллизации тонких стенок пор. Образец с избытком топлива имеет более плотную пенообразную, по сравнению с предыдущими образцами, структуру с гораздо меньшими порами, но при этом удельная площадь поверхности не так высока, как можно было бы ожидать по сравнению с образцом $\Phi = 0.25$. Это означает, что некоторые поры закрыты и таким образом недоступны.

3.4. Спектроскопия диффузного отражения

Значения оптической ширины запрещенной зоны были рассчитаны из спектров диффузно-

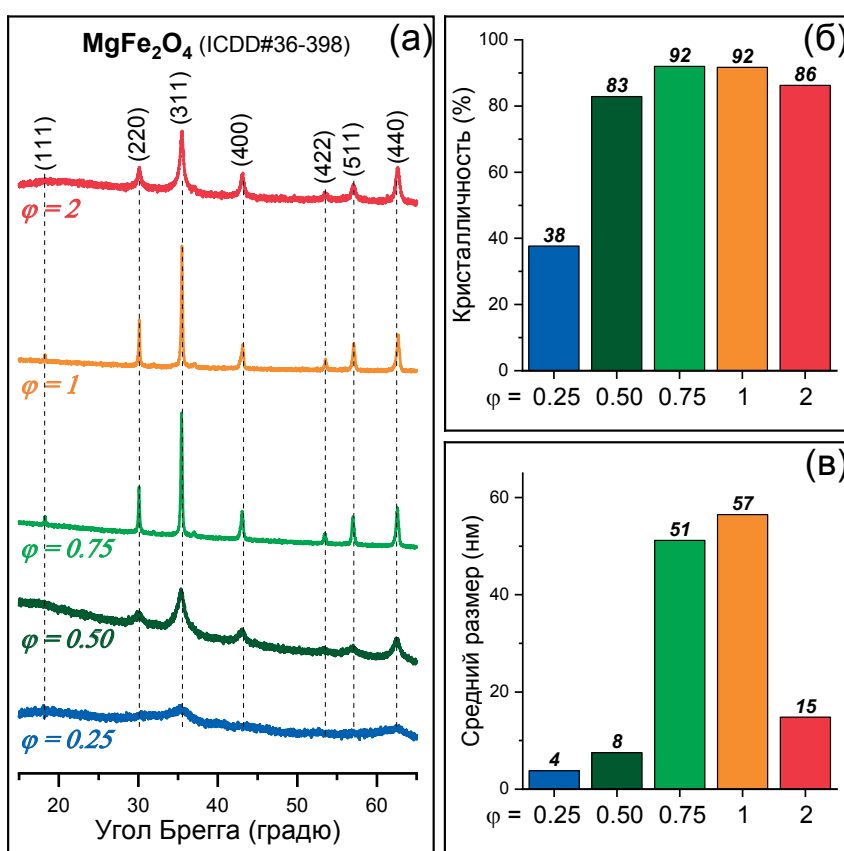


Рис. 2. (а) - дифрактограммы образцов $MgFe_2O_4$; (б) – степень кристалличности; (в) – средний размер кристаллитов

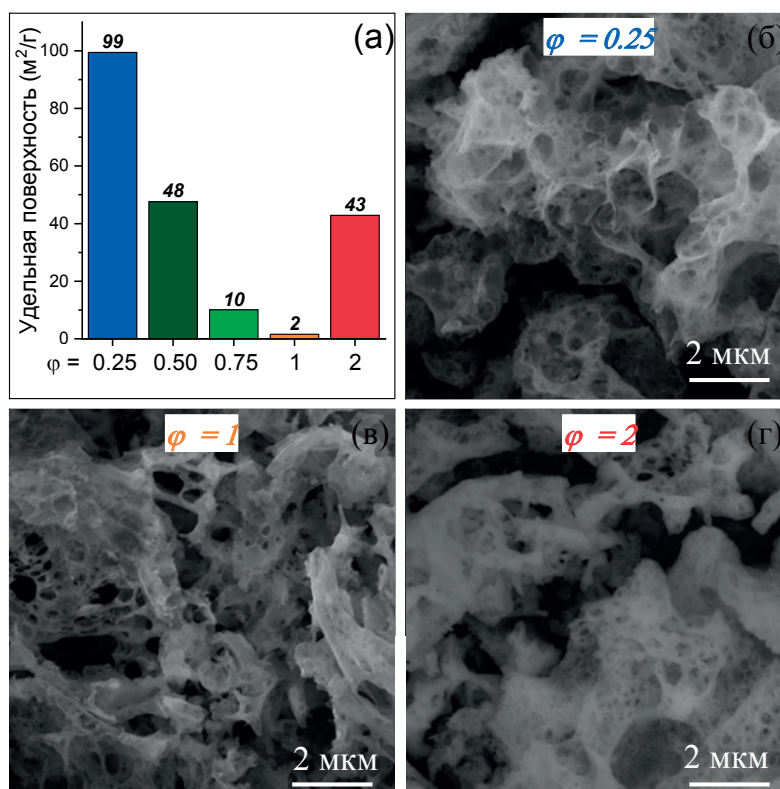


Рис. 3. (а) – удельная поверхность образцов MgFe₂O₄; (б), (с) и (д) – СЭМ изображения образцов MgFe₂O₄, полученных при Φ = 0.25, 1 и 2 соответственно

го отражения, показанных на рис. 4. Изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от состава топлива можно наблюдать в виде постепенного уменьшения от 2.24 до 2.10 эВ с увеличением значения Φ, но это изменение происходит в пределах 10-% диапазона. Тем не менее, это можно использовать для точной настройки ширины запрещенной зоны материала или повышения его восприимчивости к низкоэнергетическому световому облучению.

3.5. Фентоноподобные фотокаталитические свойства

Для изучения фотокаталитической активности полученных образцов использовали Фентоноподобную реакцию обесцвечивания метиленового синего (МС) красителя под действием видимого света в присутствии H₂O₂. Спектры поглощения и результаты их обработки представлены на рис. 4 в-е. Из данных по адсорбционной емкости и константе скорости фоторазложения видно, что образец с двукратным избытком топлива имеет самые высокие параметры среди всех образцов, несмотря на то, что у него средняя величина удельной площади поверхности в серии. Столь значительную актив-

ность можно объяснить специфической морфологией поверхности, а также количеством и доступностью активных центров. В отличие от образцов с Φ в диапазоне от 0.25 до 1, где основными поверхностными частицами могут быть оксидные или гидроксидные группы, из-за полного сгорания топлива образец с более высоким содержанием топлива образец с более высоким содержанием топлива может иметь в своем составе не только остаточные углеродные структуры, но также карбоксильные, карбонатные и другие группы на поверхности смешанного оксида, определяемые составом топлива и условиями реакции.

4. Выводы

Нанопорошки шпинели MgFe₂O₄ с высокой фотофентоноподобной активностью были синтезированы методом растворного горения с различным окислительно-восстановительным соотношением Φ. В данной работе показано, что изменение значения Φ влияет не только на температуру горения, но и на сам режим горения, изменяя форму температурно-временного профиля, что может приводить к изменению сочетания морфологических, структурных и поверхностных свойств твердофазных продук-

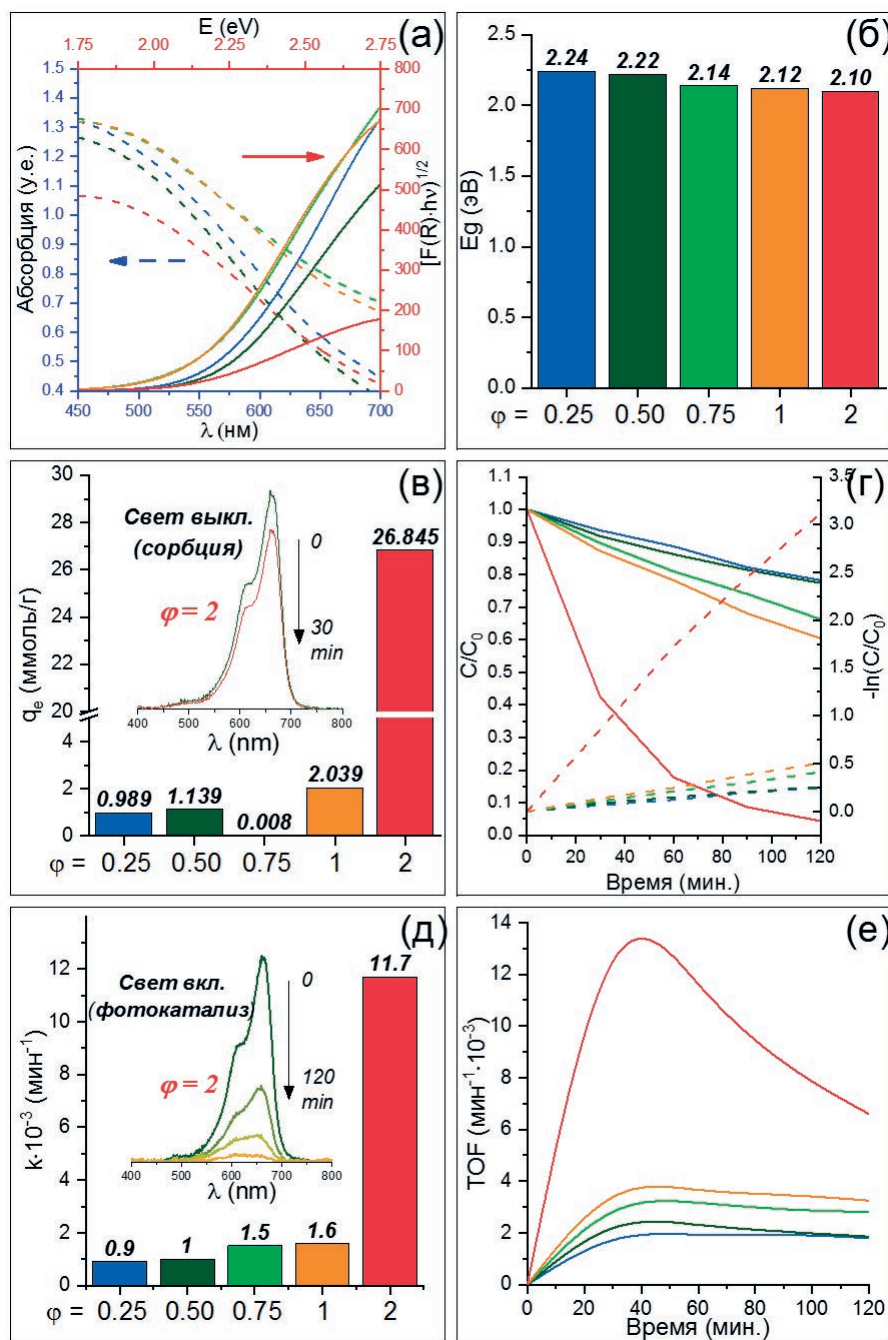


Рис. 4. (а) – пунктирная линия – спектры диффузного отражения, сплошная линия – графики Таука; (б) – ширина запрещенной зоны образцов $MgFe_2O_4$ полученных при различных значениях Φ ; (в) – адсорбционная ёмкость; вставка – спектры абсорбции исходного раствора МС и по истечении 30 минут сорбции на образце с $\Phi = 2$; (г) – сплошная линия – C/C_0 график, пунктирная линия – $-\ln(C/C_0)$ график; (д) – константа фоторазложения; вставка – абсорбционные спектры раствора МС во время разложения в присутствии образца $MgFe_2O_4$ с $\Phi = 2$; (е) – TOF-графики образцов $MgFe_2O_4$

тов горения. Такое поведение можно наблюдать при двукратном избытке и недостатке топлива: температуры реакции близкие, и образцы имеют схожую степень кристалличности и значения удельной поверхности, но за счет других типов горения (режим тлеющего горения) и, соответ-

ственно, более широкого температурного пика образец с $\Phi = 2$ имеет больший размер кристаллитов, меньшие размеры пор и значительно более высокие адсорбционные и фотокаталитические свойства. Дальнейшее исследование этого явления позволит выработать эффективные

подходы к дополнительному повышению фотокаталитической активности подобных оксидных материалов путем настройки комплекса их структурных, морфологических и функциональных свойств в зависимости от условий реакции, таких как тип топлива и соотношение топливо/окислитель.

Вклад авторов

Авторы внесли равный вклад в эту статью.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Oliveira T. P., Rodrigues S. F., Marques G. N., ... Oliveira, M. M.. CuFe₂O₄ for the degradation of dyes under visible light. *Catalysts*. 2022;12(6): 623. <https://doi.org/10.3390/catal12060623>
- Ali M. A., Idris M. R., Quayum M. E.. Fabrication of ZnO nanoparticles by solution-combustion method for the photocatalytic degradation of organic dye. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2013;3(1): 2–7. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-36>
- Kefeni K. K., Mamba B. B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. *Sustainable Materials and Technologies*. 2020;23: e00140. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
- Bowker M. Photocatalytic hydrogen production and oxygenate photoreforming. *Catalysis Letters*. 2012;142(8): 923–929. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0875-4>
- Lyulyukin M. N., Kurenkova A. Y., Bukhtiyarov A. V., Kozlova E. A. Carbon dioxide reduction under visible light: a comparison of cadmium sulfide and titania photocatalysts. *Mendeleev Communications*. 2020;30(2): 192–194. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.021>
- Muhammad N. A., Wang Y., Muhammad F. E., He T. Photoreduction of carbon dioxide using strontium zirconate nanoparticles. *Science China Materials*. 2015;58(8): 634–639. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0077-7>
- Chandrasekaran S., Bowen C., Zhang P., Li Z., Yuan Q., Ren X. Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO₂ reduction and photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(24): 11078–11104. <https://doi.org/10.1039/c8ta03669a>
- Martinson K. D., Beliaeva A. D., Sakhno D. D., ... Popkov V. I. Synthesis, structure, and antimicrobial performance of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0, 0.3, 0.7, 1.0) magnetic powders toward *E. coli*, *B. cereus*, *S. citreus*, and *C. tropicalis*. *Water*. 2022;14(3): 454. <https://doi.org/10.3390/w14030454>
- Maksoud M. I. A. A., El-Sayyad G. S., Ashour A. H., ... El-Okr M. M. Antibacterial, antibiofilm, and photocatalytic activities of metals-substituted spinel cobalt ferrite nanoparticles. *Microbial Pathogenesis*. 2019;127: 144–158. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.11.045>
- Martinson K. D., Belyak V. E., Sakhno D. D., Kiryanov N. V., Chebanenko M. I., Popkov V. I. Effect of fuel type on solution combustion synthesis and photocatalytic activity of NiFe₂O₄ nanopowders. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021;12(6): 792–798. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-6-792-798>
- Lomanova N. A., Panchuk V. V., Semenov V. G., Pleshakov I. V., Volkov M. P., Gusarov V. V. Bismuth orthoferrite nanocrystals: magnetic characteristics and size effects. *Ferroelectrics*. 2020;569(1): 240–250. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1822683>
- Lomanova N. A., Tomkovich M. V., Osipov A. V., ... Gusarov V. V. Formation of Bi_{1-x}Ca_xFeO₃₋₈ nanocrystals via glycine-nitrate combustion. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019;89(9): 1843–1850. <https://doi.org/10.1134/s1070363219090196>
- Popkov V. I., Almajsheva O. V., Gusarov V. V. Formation mechanism of nanocrystalline yttrium orthoferrite under heat treatment of the coprecipitated hydroxides. *Russian Journal of General Chemistry*. 2015;85(6): 1370–1375. <https://doi.org/10.1134/s107036321506002x>
- Kopeychenko E. I., Mittova I. Y., Perov N. S., Nguyen A. T., Mittova V. O., Alekhina Y. A., Salmanov I. V. Nanocrystalline heterogeneous multiferroics based on yttrium ferrite (core) with calcium zirconate (titanate) shell. *Russian Journal of General Chemistry*. 2020;90(6): 1030–1035. <https://doi.org/10.1134/s1070363220060158>
- Tomina E. V., Kurkin N. A., Korol' A. K., ... Bui V. X. Spray pyrolysis synthesis, electrical and magnetic properties of Ho_xBi_{1-x}FeO₅ nanocrystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022;33(32): 24594–24605. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09170-0>
- Vo Q. M., Mittova V. O., Nguyen V. H., Mittova I. Y., Nguyen A. T. Strontium doping as a means of influencing the characteristics of neodymium orthoferrite nanocrystals synthesized by co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021;32(22): 26944–26954. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07068-x>
- Kopeychenko E. I., Mittova I. Y., Perov N. S., ... Pham V. Synthesis, composition, and magnetic properties of cadmium-doped lanthanum ferrite nanopow-

ders. *Inorganic Materials*. 2021;57(4): 367–371. <https://doi.org/10.1134/s0020168521040075>

18. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Martinson K. D., ... Popkov V. I. The synthesis of novel heterojunction h-YbFeO₃/o-YbFeO₃ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(3): 1541–1550. <https://doi.org/10.1039/d0nj04895j>

19. Abbas R., Martinson K. D., Kiseleva T. Y., Markov G. P., Tyapkin P. Y., Popkov V. I. Effect of fuel type on the solution combustion synthesis, structure, and magnetic properties of YIG nanocrystals. *Materials Today Communications*. 2022;32: 103866. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103866>

20. Martinson K. D., Belyak V. E., Sakhno D. D., Chebanenko M. I., Panteleev I. B. Mn–Zn ferrite nanoparticles by calcining amorphous products of solution combustion synthesis: preparation and magnetic behavior. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2022;31(1): 17–23. <https://doi.org/10.3103/s106138622201006x>

21. Martinson K. D., Belyak V. E., Sakhno D. D., ... Popkov V. I. Solution combustion assisted synthesis of ultra-magnetically soft LiZnTiMn ferrite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;894: 162554. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162554>

22. Martinson K. D., Sakhno D. D., Belyak V. E., Kondrashkova I. S. Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ nanopowders by solution-combustion synthesis: Influence of red/ox ratio on their morphology, structure, and magnetic properties. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2020;29(4): 202–207. <https://doi.org/10.3103/s106138622004007x>

23. Ivanets A. I., Roshchina M. Yu., Prozorovich V. G. Ibuprofen oxidative degradation in the presence of Fenton-catalyst based on MgFe₂O₄ nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*. 2019;55(3): 345–351. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-345-351>

24. Varma A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Manukyan K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*. 2016;116(23): 14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>

25. Wang X., Qin M., Fang F., Jia B., Wu H., Qu X., Volinsky A. A. Solution combustion synthesis of nanostructured iron oxides with controllable morphology, composition and electrochemical performance. *Ceramics International*. 2018;44(4): 4237–4247. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.004>

26. Siddique F., Gonzalez-Cortes S., Mirzaei A., Xiao T., Rafiq M. A., Zhang X. Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts. *Nanoscale*. 2022;14: 11806–11868. <https://doi.org/10.1039/d2nr02714c>

27. Ghosh S. K., Prakash A., Datta S., Roy S. K., Basu D. Effect of fuel characteristics on synthesis of calcium hydroxyapatite by solution combustion route. *Bulletin of Materials Science*. 2010;33(1): 7–16. <https://doi.org/10.1007/s12034-010-0010-3>

Информация об авторах

Лебедев Лев Александрович, специалист, м. н. с. лаборатории материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9449-9487>

1595lion@gmail.com

Теневич Максим Игоревич, аспирант, м. н. с. лаборатории материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2003-0672>

Попков Вадим Игоревич, к. х. н., в. н. с., заведующий лаборатории материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8450-4278>

vadim.i.popkov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022; одобрена после рецензирования 18.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК: 541.13:544.726

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10554>

Влияние кислотной активации бентонита в составе биполярной мембраны на характеристики электродиализной конверсии сульфата натрия

С. И. Нифталиев¹, О. А. Козадерова¹, К. Б. Ким^{1✉}, П. Е. Белоусов², В. В. Крупская², А. В. Тимкова¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий
пр. Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
пер. Старомонетный, д. 35, Москва 119017, Российская Федерация

Аннотация

Изучено влияние на характеристики процесса электродиализа кислотной активации бентонита, входящего в катионообменный слой экспериментальной биполярной мембраны, полученной путем нанесения на анионообменную мембрану-подложку МА-41 жидкого катионообменного слоя ЛФ-4СК, содержащего частицы бентонита.

Кислотная активация бентонита осуществлялась азотной кислотой ($C = 1$ и 4 моль/дм³) в течение 6 часов, при температурах 20 и 90 °С. Проведена конверсия сульфата натрия ($C = 0.5$ моль/дм³) в шестисекционном электродиализном аппарате с экспериментальными биполярными мембранами, содержащими бентонит в исходном виде и после кислотной активации. Показано, что добавление в катионообменный слой биполярной мембраны бентонита, обработанного азотной кислотой ($C = 4$ моль/дм³, $t = 90$ °С, $\tau = 6$ ч), приводит к увеличению производительности, выхода по току и снижению энергетических затрат по сравнению с мембраной, содержащей бентонит в исходном виде.

Экспериментальные биполярные мембраны, изготовленные на основе МА-41 и жидкого сульфокатионообменника, содержащего кислотно-активированные бентонитовые глины, позволяют получить производительность по кислоте и щелочи, сопоставимые с биполярной мембраной МБ-3.

Ключевые слова: электродиализ, биполярная мембрана, кислотная активация, бентонит, сульфат натрия, кислота, щелочь

Источники финансирования: работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-685.2021.1.3).

Для цитирования: Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Крупская В. В., Тимкова А. В. Влияние кислотной активации бентонита в составе биполярной мембраны на характеристики электродиализной конверсии сульфата натрия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 504–510. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10554>

For citation: Niftaliev S. I., Kozaderova O. A., Kim K. B., Belousov P. E., Krupskaya V. V., Timkova A. V. The influence of acid activation of bentonite in the composition of a bipolar membrane on the characteristics of the electro dialysis conversion of sodium sulphate. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 504–510. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10554>

✉ Ким Ксения Борисовна, e-mail: kmkseniya@yandex.ru

© Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Крупская В. В., Тимкова А. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Электродиализ с биполярными мембранами – это технология производства кислот и оснований без образования вторичных побочных продуктов и использования дополнительных химических реагентов [1–4]. Эффективность процесса электродиализа во многом определяется электрохимическими характеристиками используемых биполярных мембран [5–7]. Для улучшения их свойств в биполярную область мембраны вводят каталитические добавки различной природы, влияющие на диссоциацию молекул воды [8–16]. Есть данные, что силикатные и гидроксильные группы являются эффективными катализаторами диссоциации воды в биполярной области [17–18]. Добавление частиц глинистого материала в биполярную ионообменную мембрану позволяет получить нанокомпозит с улучшенными характеристиками [19–21], что объясняется особенностью строения и состава глины, а также наличием таких свойств, как гидрофильность и способность к ионному обмену. Для улучшения свойств глины проводят ее химическую активацию, например, обработку солями натрия или кальция [22], а также термическую активацию [23]. Среди различных методов кислотная обработка является наиболее эффективным способом активации поверхности и увеличения ее удельной площади, что происходит в результате модификации компонентов бентонитовых глин, прежде всего монтмориллонита и других глинистых минералов [24–26].

Целью работы является изучение влияния кислотной активации бентонита в составе экспериментальной биполярной мембраны на ха-

рактеристики электродиализной конверсии сульфата натрия.

2. Экспериментальная часть

Экспериментальная ионообменная биполярная мембрана была получена путем нанесения на анионообменную мембрану МА-41 слоя жидкого сульфополимера ЛФ-4СК, содержащего частицы бентонита, по известной методике [27]. В настоящей работе в катионообменный слой мембраны добавляли бентонит месторождения Требия (Марокко) (рис. 1). Образец природного бентонита на 76 % состоит из смектита, в виде примесей присутствуют: 5 % иллита, 5 % кварца, 21 % полевого шпата, 2 % кальцита [26]. Смектит представлен щелочным монтмориллонитом с преобладанием катионов натрия в межслое, основной заряд локализован в октаэдрическом слое.

Для кислотной обработки бентонита использовали азотную кислоту различной концентрации (1 и 4 моль/дм³), процесс проводили при постоянном перемешивании при температурах 20 и 90 °С. Далее твердую фазу промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и высушивали при 60 °С до постоянной массы.

В работе рассмотрены четыре типа экспериментальных биполярных мембран, в катионообменный слой которых добавлен бентонит (3 % по масс.):

- МБ_{МАР.ИСХ} – исходный бентонит;
- МБ_{МАР1} – бентонит, обработанный при следующих условиях: $C(\text{HNO}_3) = 1$ моль/дм³, $t = 20$ °С, $\tau = 6$ ч;
- МБ_{МАР2} – $C(\text{HNO}_3) = 1$ моль/дм³, $t = 90$ °С, $\tau = 6$ ч;

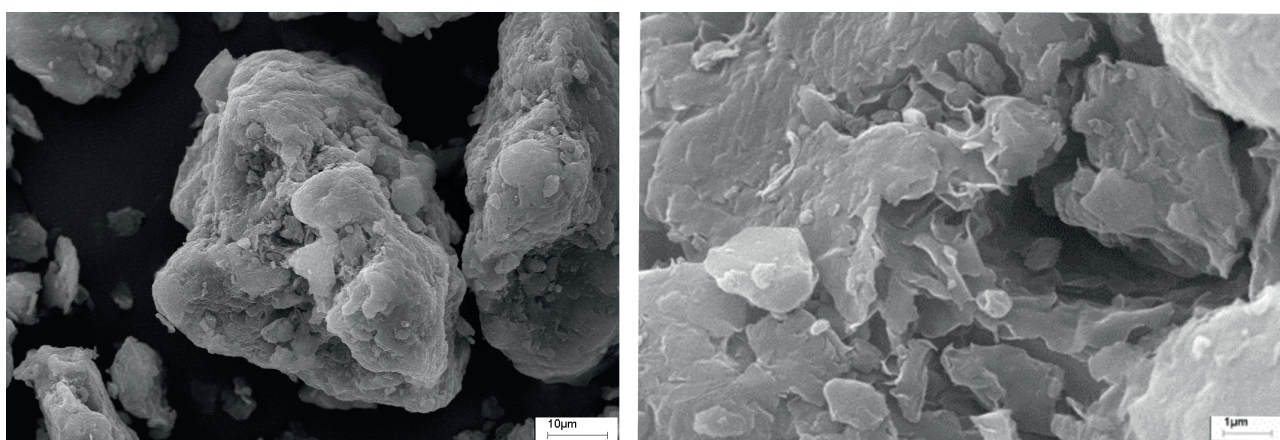


Рис. 1. Изображения поверхности воздушно-сухого образца бентонита (месторождение Требия, Марокко), полученного методом сканирующей электронной микроскопии (LEO 1450VPCarlZeiss) при разном увеличении

– МБ_{МАР2} – C(HNO₃) = 4 моль/дм³, t = 90 °С, τ = 6 ч.

Изображение поверхности и среза экспериментальной биполярной мембраны с частицами бентонита получали на оптическом микроскопе Levenhuk 625 (рис. 2).

Свойства экспериментальных ионообменных мембран изучали при электродиализе раствора сульфата натрия (0.5 моль/дм³) и сравнивали с лучшей отечественной биполярной мембраной МБ-3 (ОХК «Щекиноазот»), имеющей наименьшее электросопротивление при эксплуатации [28].

Исследования проводили в шестисекционной электродиализной ячейке проточного типа (рис. 3), состоящей из исследуемой биполярной мембраны, гетерогенных катионо- (RalexС-МН-РР) и анионообменных (Ralex АМН-РР) мембран производства МЕГА (Чехия) [29].

Концентрацию получаемых в процессе конверсии сульфата натрия кислоты и щелочи определяли кислотно-основным титрованием. Эффективность процесса электродиализа (потоки ионов водорода и гидроксила, генерированных внутри биполярной мембраны, J, моль/(см²·с); выход по току η, %; удельные энергозатраты на

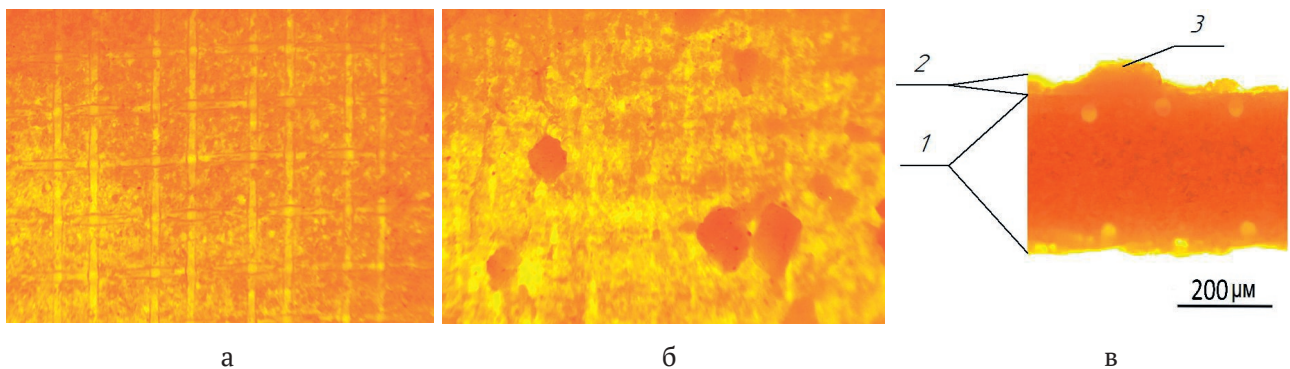


Рис. 2. Фотографии мембран (оптический микроскоп Levenhuk 625): а – поверхность анионной мембраны подложки МА-41; б – поверхность катионообменного слоя с частицами бентонита; в – экспериментальная биполярная мембрана (1 – мембрана-подложка, 2 – катионообменный слой, 3 – частица бентонитовой глины на поверхности катиообменного слоя)

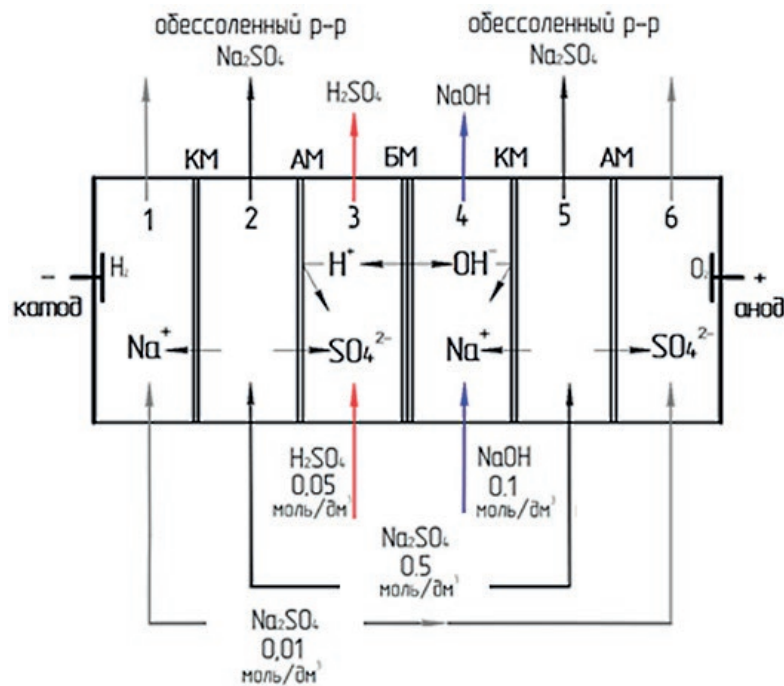


Рис. 3. Схема потока ионов в камерах электродиализной ячейки в процессе конверсии сульфата натрия (C = 0.5 моль/дм³): КМ – катионообменная мембрана, АМ – анионообменная мембрана, БМ – биполярная мембрана

производство целевого продукта W , кВт·ч/кг) рассчитывали по следующим формулам:

$$J_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{\tau \cdot S}, \tag{1}$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V \cdot F}{\tau \cdot I} \cdot 100, \tag{2}$$

$$W = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{m}, \tag{3}$$

где C_0 – исходная концентрация раствора, моль/дм³; C_i – концентрация ионов в исследуемой секции, моль/дм³; V – объем раствора, дм³; F – число Фарадея А·с/моль; τ – время, с; I – сила тока, А; U – напряжение, В; m – масса продукта, кг.

3. Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные результаты (рис. 4) позволяют сделать вывод, что кислотная

активация бентонита, вводимого в биполярную мембрану, приводит к увеличению потока ионов H^+ в 2.5 раза, а OH^- в 2.1 раза.

Добавление кислотно-обработанного бентонита в катионообменный слой биполярной мембраны также приводит к снижению энергетических затрат (рис. 5).

Биполярные ионообменные мембраны, содержащие кислотно-активированный бентонит ($MB_{МАР3}$), по производительности и выходу по току не уступают промышленным образцам МБ-3 [3] (табл. 1).

Полученные результаты можно объяснить тем, что во время кислотной активации происходят значительные изменения в составе и структуре монтмориллонита. Содержание глинозема в образце снизилось с 23.3 до 7.6 %, оксида магния - с 2.4 до 0.5 %, а кремнезема увеличилось с 59.5 до 80.22 % [26]. Это связано с замещением межслоевых катионов ионами оксо-

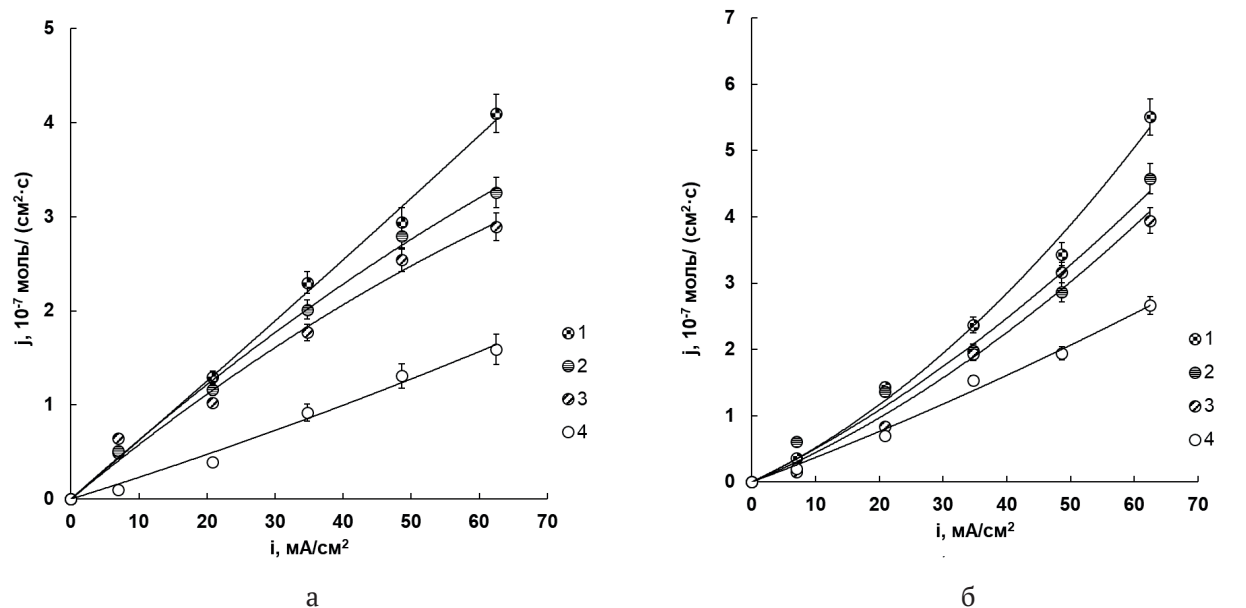


Рис. 4. Зависимость потоков ионов H^+ (а) и OH^- (б), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для экспериментальных образцов: 1 – $MB_{МАР3}$, 2 – $MB_{МАР2}$, 3 – $MB_{МАР1}$, 4 – $MB_{МАР.ISX}$

Таблица 1. Характеристики процесса конверсии сульфата натрия при электродиализе с $MB-3$ и экспериментальными мембранами (при плотности тока $i = 60 \text{ mA/cm}^2$)

	H_2SO_4		NaOH	
	P , моль/м ² ·ч	η , %	P , моль/м ² ·ч	η , %
$MB_{МАР.ISX}$	2.91 ± 0.29	25.01	9.58 ± 0.96	41.11
$MB_{МАР1}$	5.24 ± 0.52	44.70	16.46 ± 1.65	60.89
$MB_{МАР2}$	5.90 ± 0.59	50.30	14.19 ± 1.42	70.58
$MB_{МАР3}$	7.43 ± 0.74	63.10	19.82 ± 1.98	85.02
МБ-3[3]	6.93 ± 0.69	59.21	18.10 ± 1.81	77.10

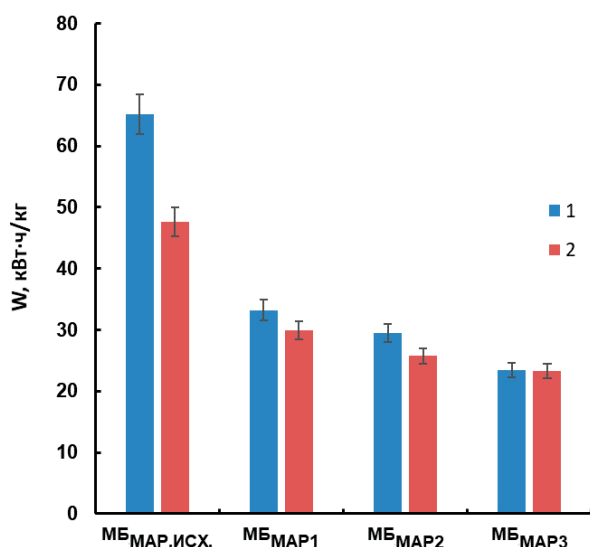


Рис. 5. Энергетические затраты на получение целевого продукта (при плотности тока $i = 60 \text{ mA/cm}^2$): 1 – H₂SO₄, 2 – NaOH

ния, выщелачиванием октаэдрических катионов и частичным разрешением слоя 2:1 и, как следствие, образованием аморфного кремнезема [26]. Также после кислотной обработки уменьшается средний размер агрегатов глинистых частиц с 270 до 150 нм [26]. Величина удельной поверхности увеличивается с 26 до 78 м²/г с одной стороны за счет увеличения доли аморфного кремнезема, с другой стороны – за счет модификации поверхности и увеличения микропористости (общий объем пор увеличился с 0.431 до 4.397 см³/г) [30]. Таким образом, улучшение характеристик электролиза при использовании биполярных мембран, содержащих кислотно-активированный бентонит, связано с увеличением в бентоните каталитически-активных по отношению к реакции диссоциации воды кремниевых групп и, возможно, улучшением диспергирования глинистых частиц бентонита в жидком сульфополимере.

4. Выводы

Проведенные исследования показали, что добавление кислотно-активированного бентонита в катионообменный слой биполярной мембраны увеличивает диссоциацию молекул воды. Активация азотной кислотой ($C = 4 \text{ моль/дм}^3$, $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 6 \text{ ч}$) бентонита, входящего в состав экспериментальной биполярной мембраны, улучшает характеристики электролизной конверсии сульфата натрия по сравнению с мембраной, содержащей бентонит в ис-

ходном виде (для H⁺ производительность и выход по току увеличиваются в 2.5 раза, энергетические затраты на получение целевого продукта уменьшаются в 2.7 раза; для OH⁻ производительность и выход по току увеличиваются в 2.1 раза, энергетические затраты на получение целевого продукта уменьшаются в 2 раза). Это связано с тем, что при кислотной активации происходит увеличение содержания кремниевых групп в бентоните, ускоряющих диссоциацию молекул воды, а значит и скорость генерации H⁺ и OH⁻ в биполярной области мембраны значительно возрастает. Также при обработке бентонита азотной кислотой наблюдается уменьшение размера частиц и увеличение удельной площади поверхности и микропористости, что, вероятно, улучшает диспергирование частиц бентонита в жидком полимере ЛФ-4СК.

Использование биполярной мембраны с кислотно-активированным бентонитом позволяет получить потоки H⁺/OH⁻ - ионов при конверсии сульфата натрия, сопоставимые с потоками этих ионов, полученными с применением биполярной мембраны МБ-3 (наилучшего отечественного образца).

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Melnikov S. S., Mugtamtov O. A., Zabolotsky V. I. Study of electro dialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electro dialysis. *Separation and Purification Technology*. 2020;235: 116198–116208. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116198>
2. Wiśniewski J., Wiśniewska G., Winnicki T. Application of bipolar electro dialysis to the recovery of acids and bases from water solutions. *Desalination*. 2004;169(1): 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.08.003>
3. Козадерова О. А., Нифталиев С. И., Ким К. Б. Применение биполярных мембран МБ-2, модифицированных гидроксидом хрома (III), для конверсии сульфата натрия. *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология*.

2019;62(3): 30–36. <https://doi.org/10.6060/ivkkt201962fp.5811>

4. Öner M. R., Kanca A., Ata O. N., Yapıcı S., Yaylalı N. A. Bipolar membrane electrodialysis for mixed salt water treatment: Evaluation of parameters on process performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4): 105750–105763. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105750>

5. Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б. Применение биполярного электролиза с модифицированными мембранами при очистке хромосодержащих сточных вод гальванического производства. *Экология и промышленность России*. 2021;25(10): 4–9. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2021-10-4-9>

6. Пурселли Ж. Электролиз с биполярными мембранами: основы метода, оптимизация, применения. *Электрохимия*. 2002;38(8): 1026–1033. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44584769>

7. Заболоцкий В. И., Утин С. В., Лебедев К. А., Василенко П. А., Шельдешов Н. В. Исследование процесса коррекции pH разбавленных хлоридно-гидрокарбонатных растворов электролизом с биполярными мембранами. *Электрохимия*. 2012;48(7): 842–848. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17745849>

8. Kovalev N. V., Karpenko T. V., Sheldeshov N. V., Zabolotsky V. I. Preparation and electrochemical properties of heterogeneous bipolar membranes with a catalyst for the water dissociation reaction. *Membranes and Membrane Technologies*. 2021;3: 231–244. <https://doi.org/10.1134/S251775162104003X>

9. Mel'nikov S. S., Shapovalova O. V., Shel'deshov N. V., Zabolotsky V. I. Effect of d-metal hydroxides on water dissociation in bipolar membranes. *Petroleum Chemistry*. 2011;51: 577–584. <https://doi.org/10.1134/S0965544111070097>

10. Xue Y.-H., Fu R.-Q., Fu Yan-xun, Xu T.-W. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. V. Effect of silver halide and its dope in gelatin on water dissociation at the interface of a bipolar membrane. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;298: 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.049>

11. Liu Y., Chen J., Chen R., Zhou T., Ke C., Chen X. Effects of multi-walled carbon nanotubes on bipolar membrane properties. *Mater. Chem. Phys*. 2018;203: 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.068>

12. Manohar M., Das A. K., Shahi V. K. Efficient bipolar membrane with functionalized graphene oxide interfacial layer for water splitting and converting salt into acid/base by electrodialysis. *Industrial and Engineering Chemistry Reseach*. 2018;57: 1129–1136. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03885>

13. Martínez R. J., Farrell J. Water splitting activity of oxygen-containing groups in graphene oxide catalyst in bipolar membranes. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2019;1164: 112556. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.112556>

14. Simons R. Water splitting in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta*. 1985;30(3): 275–282. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(85\)80184-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(85)80184-5)

15. Козадерова О. А. Электрохимические характеристики биполярной мембраны МБ-2, объемно модифицированной наноразмерным гидроксидом хрома (III). *Российские нанотехнологии*. 2018;13 (9–10): 508–515. <https://doi.org/10.1134/S1992722318050084>

16. Cheng G., Zhao Y., Li W., Zhang J., Wang X., Dong C. Performance enhancement of bipolar membranes modified by Fe complex catalyst. *Journal of Membrane Science*. 2019;589: 117243. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117243>

17. Kang M.-S., Choi Y.-J., Lee H.-J., Moon S.-H. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes; I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *Journal Colloid and Interface Science*. 2003;273 (2): 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.050>

18. Kang M.-S., Choi Y.-J., Lee H.-J., Moon S.-H. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. II. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;273: 533–539. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.051>

19. Eswaraswamy B., Suhag A., Goel P., Mandal P., Chattopadhyay S. Potential of montmorillonite nanoclay as water dissociation catalyst at the interface of bipolar membrane. *Separation and Purification Technology*. 2022;295: 121257–121268. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121257>

20. Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Тимкова А. В., Нифталиев С. И. Электролиз раствора сульфата натрия с экспериментальными бентонит-модифицированными биполярными мембранами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 518–528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3670>

21. Peng F., Peng S., Huang C., Xu T. Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl₃. *Journal of Membrane Science*. 2008;322: 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.027>

22. Lin J., Jiang B., Zhan Y. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite. *Journal of Environmental Management*. 2018;217: 183–195. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.079>

23. Masindi V., Ramakokovhu M. M. The performance of thermally activated and vibratory ball milled

South African bentonite clay for the removal of chromium ions from aqueous solution. *Materials Today: Proceedings*. 2021;38 (2): 964–974. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.490>

24. Komadel P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*. 2016;131: 84–99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>

25. Атаманова О. В., Тихомирова Е. И., Касымбеков Ж. К., Подоксенов А. А. Повышение сорбционной способности модифицированного бентонита при очистке сточных вод путем его активации. *Вода и экология: проблемы и решения*. 2020;1(81): 3–12. <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12>

26. Krupskaya V., Novikova L., Tyupina E., Belousov P., Dorzhieva O., Zakusin S., Kim K., Roessner F., Badetti E., Brunelli A., Belchinskaya L. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. *Applied Clay Science*. 2019;172: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.001>

27. Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Тимкова А. В., Головков И. А. Получение бентонит-модифицированных биполярных ионообменных мембран и изучение их электрохимических характеристик. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2021;3(89): 216–225. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2021-3-216-225>

28. Заболоцкий В. И., Березина Н. П., Никоненко В. В., Шудренко А. А. Развитие мембранных технологий на основе электролиза в России. *Наука Кубани*. 2010;3: 4–10. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23764497>

29. *Свойства мембран*. Режим доступа: <http://www.ralex.eu/Membrany/Uvod.aspx>

30. Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Gil A., Vicente M. A. Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone. *Catalysis Communications*. 2017;90: 65–69. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.020>

Информация об авторах

Нифталиев Сабухи Илич-оглы, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>
sabukhi@gmail.com

Козадерова Ольга Анатольевна, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8135-5801>
kozaderova-olga@mail.ru

Ким Ксения Борисовна, к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5564-8267>
kmseniya@yandex.ru

Белоусов Петр Евгеньевич, к. г.-м. н., с. н. с., Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2657-5828>
pitbl@mail.ru

Крупская Виктория Валерьевна, к. г.-м. н., с. н. с., Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6127-748X>
krupskaya@ruclay.com

Тимкова Анна Васильевна, аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0630-2993>
timkova.anna@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022; одобрена после рецензирования 15.09.2022; принята к публикации 15.10.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 535.8, 535.34, 53.043

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10555>

Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками сульфида серебра

О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, А. С. Перепелица[✉], С. В. Асланов[✉], А. П. Гуреев, В. Н. Попов, А. Ф. Цыбенко, А. М. Х. Хуссейн

Воронежский государственный университет,
Университетская пл. 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

В настоящее время большой интерес вызывает разработка способов сенсибилизации к видимой и ИК области спектра систем фотокаталитического продуцирования активных форм кислорода на основе наночастиц диоксида титана. Целью данной работы являлось установление закономерностей фотогенерации активных форм кислорода при формировании наногетеросистем наночастица TiO_2 – квантовая точка Ag_2S под действием излучения из видимой и ближней ИК областей спектра.

В работе проведен анализ фотокаталитических свойств наночастиц анатаза размером 10–15 нм, декорированных коллоидными квантовыми точками Ag_2S средним размером 2.5 нм, пассивированными тиогликолевой и 2-меркаптопропионовой кислотами. При помощи селективных сенсорных красителей произведена оценка эффективности сенсибилизации различных активных форм кислорода изученными фотокатализаторами в условиях возбуждения в УФ и видимой области. Показано, что декорирование наночастиц TiO_2 квантовыми точками приводит к увеличению эффективности продуцирования гидроксильного радикала, супероксид аниона и перекиси водорода системой при фотовозбуждении излучением из области поглощения TiO_2 (УФ диапазон). Обнаружена сенсибилизация продуцирования активных форм кислорода наносистемами при возбуждении излучением из видимой области спектра (вне полосы собственного поглощения TiO_2). Обнаружено увеличение эффективности продуцирования активных форм кислорода (до 1.5 раз) при замене пассиватора квантовых точек Ag_2S с тиогликолевой кислоты на 2-меркаптопропионовую. На основании полученных данных предложена схема фотопродвижения в системе.

Ключевые слова: активные формы кислорода, фотокатализ, наночастицы, диоксид титана, квантовые точки, сульфид серебра, фотосенсибилизация

Источник финансирования: работа поддержана грантом РФФИ № 20-32-90167 «Аспиранты».

Благодарности: исследования структурных свойств методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГБОУ ВО «ВГУ».

Для цитирования: Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., Асланов С. В., Гуреев А. П., Попов В. Н., Цыбенко Ф. А., Хуссейн А. М. Х. Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками сульфида серебра. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 511–522. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10555>

For citation: Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Perepelitsa A. S., Aslanov S. V., Gureev A. P., Popov V. N., Tsybenko F. A., Hussein A. M. H. Photosensitisation of reactive oxygen species with titanium dioxide nanoparticles decorated with silver sulphide quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 511–522. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10555>

✉ Перепелица Алексей Сергеевич, e-mail: a-perepelitsa@yandex.ru

✉ Асланов Сергей Владимирович, e-mail: windmaster7@yandex.ru

© Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., Асланов С. В., Гуреев А. П., Попов В. Н., Цыбенко Ф. А., Хуссейн А. М. Х. 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время активно разрабатываются гибридные наносистемы для приложений фотovoltaики и фотокатализа [1–4], а также исследуется возможность их использования в системах очистки окружающей среды [5–7], системах продуцирования водорода [8–10], для создания фотобактерицидных покрытий и систем продуцирования активных форм кислорода [11, 12]. Наиболее подходящим для таких приложений признан диоксид титана (TiO_2) [13, 14]. Однако диоксид титана (анатаз и рутил) имеет край фоточувствительности вблизи 3.1–3.2 эВ [15, 16]. Поэтому возникает практически важная задача фотосенсибилизации TiO_2 к видимому и ИК излучению. Такими фотосенсибилизаторами могут выступать органические красители [1, 2, 4], плазмонные наночастицы [17, 18], ионы металлов [19, 20], а также полупроводниковые квантовые точки (КТ) [23, 24].

КТ Ag_2S являются подходящими для сенсибилизации TiO_2 к видимой области объектами. Сульфид серебра нетоксичен, нерастворим в воде, химически устойчив, и обладает широкой запрещенной зоной для массивного кристалла равной 1.0 эВ [25]. КТ Ag_2S обладают размерно-зависимыми люминесцентными и абсорбционными свойствами [26] и могут обеспечивать возбуждение TiO_2 по всей видимой и ближней ИК области.

Применение сульфида серебра в качестве сенсибилизатора рассматривается преимущественно для случаев гетеросистем на основе эпитаксиальных наночастиц Ag_2S , которые выращиваются, либо тем или иным способом осаждаются на поверхность наночастиц (НЧ) TiO_2 . Как правило, используют крупные наночастицы Ag_2S размерами порядка 5 нм и более, в которых практически отсутствует размерный эффект [27–33]. Работы, посвященные рассмотрению фотокаталитических свойств наносистем на основе наночастиц (НЧ) TiO_2 , декорированных коллоидными КТ сульфида серебра размером 1–4 нм практически отсутствуют. Кроме того, открытым остается вопрос установления влияния пассиваторов КТ на фотокаталитические свойства наносистем НЧ TiO_2 – КТ Ag_2S . Ввиду значительной нестехиометрии для КТ Ag_2S свойственно наличие большой концентрации дефектов, уровни которых могут участвовать в фотокаталитических реакциях [34] и проявляются в рекомбинационной люминесценции КТ [26, 35, 36]. Таким образом, важной задачей является получение КТ Ag_2S со

структурой интерфейсов, обеспечивающей адсорбцию на поверхность TiO_2 и эффективную фотосенсибилизацию продуцирования активных форм кислорода.

Целью данной работы являлось установление закономерностей фотосенсибилизации активных форм кислорода (АФК) при формировании наногетеросистем НЧ TiO_2 – КТ Ag_2S для случая пассивации последних тиогликолевой и 2-меркаптопропионовой кислотами.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методики синтеза образцов

Использованные реактивы: нитрат серебра (AgNO_3), тиогликолевая кислота (TGA), 2-меркаптопропионовая кислота (2MPA), сульфид натрия (Na_2S), тетрахлорид титана (TiCl_4), абсолютный этанол, гидроксид аммония (NH_4OH), гидроксид натрия (NaOH), 5-амино-2,3-дигидро-1,4-фталазиндион (люминол), 2Н-1-бензопиранон-2 (кумарин), имидазол, 4-нитрозо-N,N-диметиланилин (RNO) были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Amplex UltraRed и пероксидаза хрена были приобретены у Thermofisher Scientific.

Коллоидные КТ Ag_2S , пассивированные тиогликолевой (далее $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$) и 2-меркаптопропионовой (далее $\text{Ag}_2\text{S}/\text{2MPA}$) кислотами, синтезировали в воде с использованием Na_2S в качестве источника серы при pH смеси 10 [36]. На последней стадии в реакционную смесь вносили 50 мл 1 мкМ водного раствора Na_2S для достижения среднего размера КТ порядка 2.5 нм. После этого КТ очищали от продуктов реакции путем центрифугирования и последующего растворения в воде.

НЧ TiO_2 синтезировали золь-гель методом путём гидролиза тетрахлорида титана. В рамках типичного подхода 3.5 мл TiCl_4 растворяли в 35 мл абсолютного этанола на ледяной бане при температуре 0 °С. Гель выдерживали в течение 5 суток в холодильнике и высушивали при температуре 80 °С. Собранные белые кристаллы TiO_2 несколько раз промывали в дистиллированной воде и центрифугировали для удаления остатков продуктов реакции. После этого они подвергались обжигу на воздухе в течение 2 часов при температуре 400 °С для формирования кристаллической структуры анатаза и удаления органических примесей. Собранный мелкокристаллический порошок обрабатывали ультразвуком частотой 60 кГц в течение часа для разделения слипшихся наночастиц.

Для получения наногетеросистем (далее НС) $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ порошок НЧ TiO_2 растворяли в воде и обрабатывали ультразвуком в течение получаса до получения равномерной суспензии. После этого раствор НЧ TiO_2 смешивали с раствором КТ из расчёта 10 КТ Ag_2S на 1 НЧ TiO_2 и высушивали при температуре 65°C при постоянном перемешивании. Полученный порошок перемалывали в ступке, обрабатывали ультразвуком в течение часа и промывали в дистиллированной воде.

2.2. Оборудование и методики экспериментов

Для измерения спектров оптического поглощения и спектров диффузного отражения в области 200–900 нм использовали волоконный спектрометр OceanOptics USB2000+XR1 (Ocean Optics, США), оснащенный источником света USB-DT и комплектуемый интегрирующей сферой IS80. В качестве белого стандарта использовали порошок сульфата бария марки «ч.д.а.». Измеренные спектры диффузного отражения перестраивали в виде функции $F(\hbar\omega)$, известной как функция Кубелки–Мунка [37]:

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{1 - R^2}{2R},$$

где R – диффузное отражение, k – коэффициент поглощения, s – коэффициент рассеяния. Положение запрещенной зоны оценивалось путем построения зависимости $\alpha^{1/2}(\hbar\omega) = F(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega$, где $F(\hbar\omega)$ – функция Кубелки–Мунка от спектра диффузного отражения. Линейную часть функции аппроксимировали прямой до пересечения с осью абсцисс [38].

Для измерения спектров люминесценции в области 700–1200 нм использовали автоматический спектрометрический комплекс на основе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) с полупроводниковым малошумящим фотодиодом PDF10/C (ThorLabs, США) в качестве приемника излучения. Источником возбуждения люминесценции служил лазерный диод NDB7675 (Nichia, Япония) с длиной волны 462 нм. Для возбуждения продуцирования активных форм кислорода НЧ TiO_2 использовали светодиодный модуль Nichia NCSU276C (Nichia, Япония) с длиной волны 365 нм, TDS-P001LAG05 (TDS Lighling Co., Китай) с длиной волны 520 нм и ксеноновую лампу LS-Xe-150 (ОКБ Спектр, Россия), комплектуемую интерференционными светофильтрами.

Измерение квантового выхода люминесценции производили при помощи стандартного ме-

тода сравнения с эталоном [39]. В качестве эталона использовали раствор индоцианина зеленого в диметилсульфоксиде с квантовым выходом люминесценции 13 % [40].

Измерение продуцирования супероксид аниона ($\text{O}_2^{\cdot-}$) производили хемилюминесцентным методом с применением люминола [41]. Интегральная интенсивность хемилюминесценции регистрировалась при помощи фотоэлектронного умножителя R928P (Hamamatsu, Япония), работающего в режиме счёта фотонов.

Детектирование перекиси водорода (H_2O_2) осуществлялось при помощи селективного сенсора Amplex UltraRed [42]. Регистрировали интенсивность люминесценции на длине волны 596 нм.

Концентрацию гидроксильного радикала ($\cdot\text{OH}$) определяли по люминесценции 7-гидроксикумарина (7HC) в области 470 нм [43].

Концентрацию синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) измеряли абсорбционным способом с применением раствора имидазола с добавлением красителя 4-нитрозо-N,N-диметиланилина (RNO) [44] в соотношении 160:1. Измерение производилось по уменьшению оптической плотности полосы поглощения RNO в области 445 нм.

Исследование структурных свойств образцов производили методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на просвечивающем электронном микроскопе LIBRA 120 (Carl-Zeiss, Германия) и рентгеновской дифрактометрии (XRD) при помощи рентгеновского дифрактометра THERMO ARL X'TRA (ThermoFisher Scientific, Швейцария).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные свойства исследованных образцов

Структуру синтезированных НЧ TiO_2 исследовали методом рентгеновской дифракции. На рис. 1 приведена рентгеновская дифрактограмма, полученная для излучения K_{α_1} меди (1.054 \AA)

Анализ дифрактограмм показал наличие рефлексов, соответствующих кристаллической решетке анатаза, уширенных вследствие малого размера наночастиц [45]. Оценка размеров по формуле Шеррера:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где β – полуширина рефлекса, λ – длина волны излучения (K_{α_1} Cu, 1.054 \AA), θ – угол дифракции, показала наличие кристаллитов средним разме-

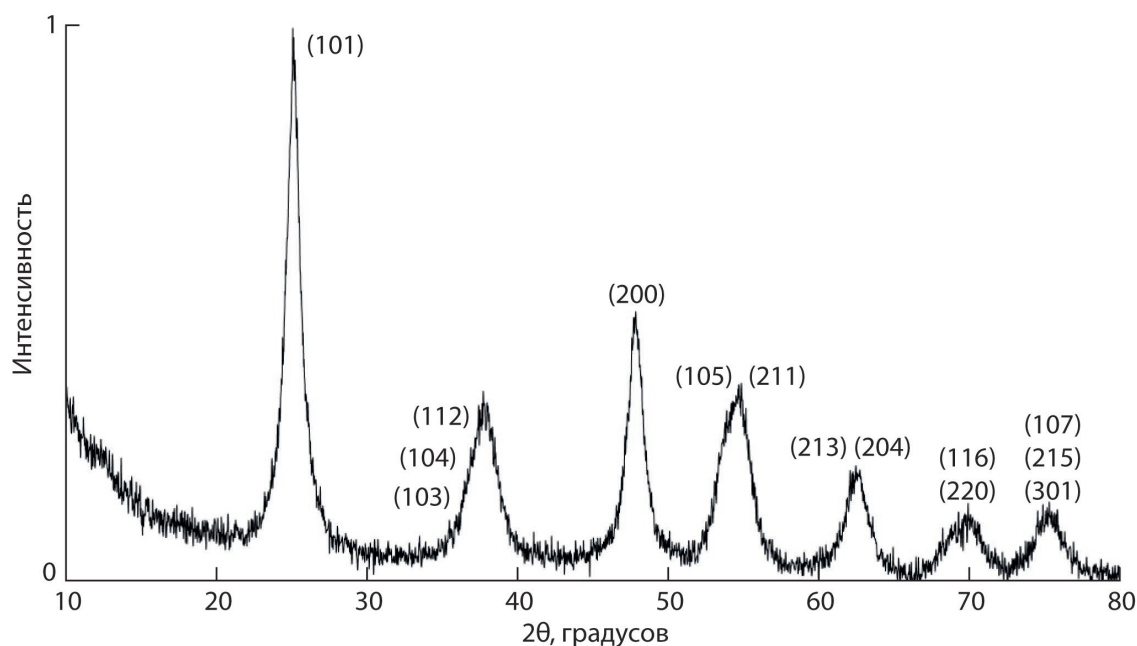


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма НЧ TiO_2

ром порядка 12 нм. Это согласуется с данными ПЭМ изображений, приведенных на рис. 2

Анализ ПЭМ изображений показал, что НЧ TiO_2 обладали формой близкой к сферической и имели средний размер порядка 11 нм с дисперсией ~27 %.

Образцы КТ Ag_2S имели средний размер 2.5 нм с дисперсией по размеру 35 и 40 % для $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ соответственно. Изуче-

ние ПЭМ изображений высокого разрешения показало наличие дифракции от кристаллографической плоскости (121) моноклинной кристаллической модификации Ag_2S (пространственная группа $P2_1/c$) с межплоскостным расстоянием ~0.27 нм). На ПЭМ изображениях НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ наблюдали скопления КТ вблизи поверхности наночастиц TiO_2 . Таким образом, можно сделать за-

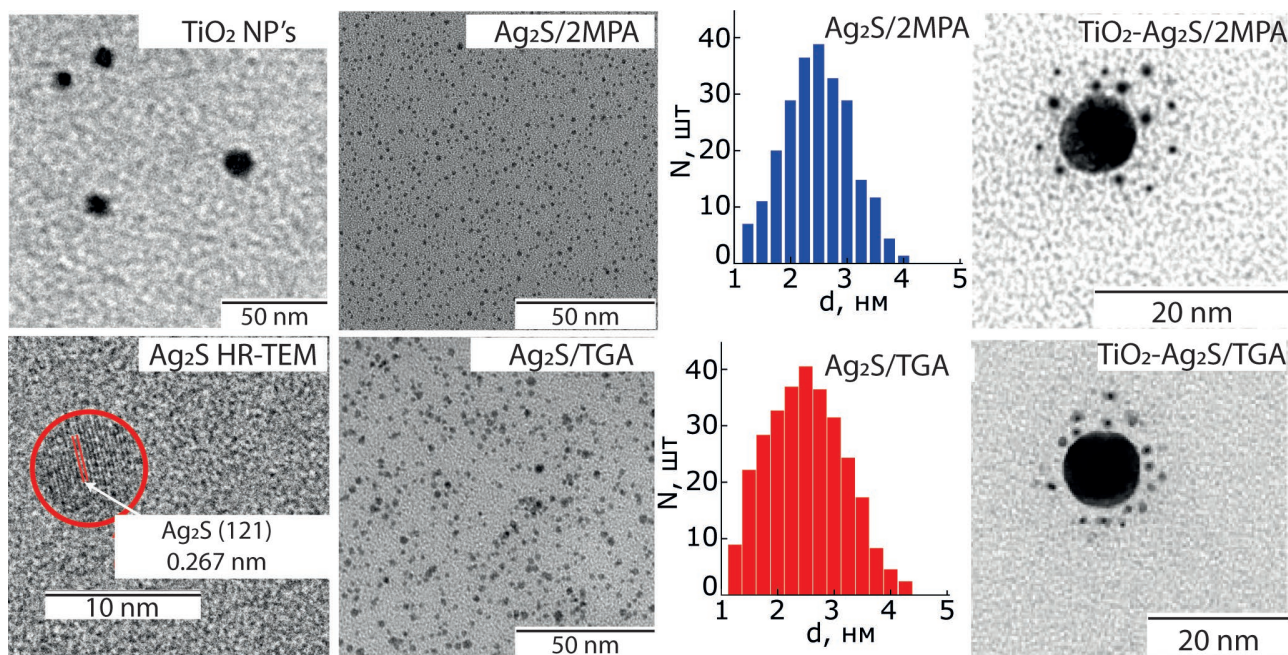


Рис. 2. ПЭМ изображения НЧ TiO_2 , КТ Ag_2S , НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$, гистограммы распределения по размерам КТ Ag_2S и ПЭМ изображение высокого разрешения нанокристалла Ag_2S

ключение об адсорбции КТ Ag₂S на поверхности НЧ TiO₂.

3.2. Абсорбционные и люминесцентные свойства исследованных образцов

Спектры оптического поглощения представляли собой широкие полосы с краем поглощения, смещённым в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивного Ag₂S (1.0 эВ). В области 700 нм (рис. 3а) наблюдали особенности, обусловленные экситонным поглощением. Используя данные о положении экситонного перехода, оценивали размер КТ в приближении эффективной массы [46]:

$$E_g^{eff} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} + \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^*$$

где E_g^{eff} – пик экситонного поглощения, E_g^{bulk} – ширина запрещенной зоны массивного кристалла, $\mu = \frac{m_e^* m_{h^+}^*}{m_e^* + m_{h^+}^*}$ – приведенная эффективная масса экситона, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость, $E_{Ry}^* = \frac{e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{h^+}^*} \right)}$

– эффективная энергия Ридберга. Средний размер для КТ Ag₂S/TGA и КТ Ag₂S/2MPA оказался около 2.4 нм, что близко к данным ПЭМ.

Край спектров поглощения, полученных из диффузного отражения (рис. 3б), для НЧ TiO₂ расположен в области 3.21 эВ, что совпадает

с данными о ширине запрещенной зоны анатаза (3.2 эВ) [14, 38]. Спектры поглощения НС TiO₂-Ag₂S/2MPA и TiO₂-Ag₂S/TGA (рис. 3б) имеют сложную структуру и не являются простой суперпозицией спектров поглощения КТ Ag₂S и НЧ TiO₂. Такое поведение спектров может являться результатом формирования агломератов КТ Ag₂S при адсорбции на поверхность НЧ TiO₂, а также свидетельством возникновения переходов носителей заряда между компонентами гибридной системы НЧ TiO₂ – КТ Ag₂S.

В спектрах люминесценции образцов КТ Ag₂S/2MPA и Ag₂S/TGA (рис. 4) наблюдали полосы люминесценции с максимумами при 890 нм (1.39 эВ) и 980 нм (1.27 эВ) и квантовым выходом 0.14 и 0.06 % соответственно. Величина стока сдвига пика люминесценции (0.4–0.5 эВ) и полуширина полос свечения ~ 0.3 эВ указывают на рекомбинационный характер люминесценции [26]. Стоит отметить тот факт, что при одинаковом среднем размере КТ в образцах пики люминесценции смещены на 90 нм друг относительно друга, что указывает на влияние поверхностного окружения на энергию центра люминесценции [26, 35, 36, 47].

Обнаружено уменьшение квантового выхода люминесценции КТ Ag₂S при декорировании ими НЧ TiO₂ в 70 раз для случая КТ Ag₂S/2MPA и в 12 раз для КТ Ag₂S/TGA. Значительное тушение люминесценции указывает на формирование каналов переноса зарядов в наногетеросистеме. Таким образом, при формировании НС TiO₂-Ag₂S/2MPA и TiO₂-Ag₂S/TGA наблюдается

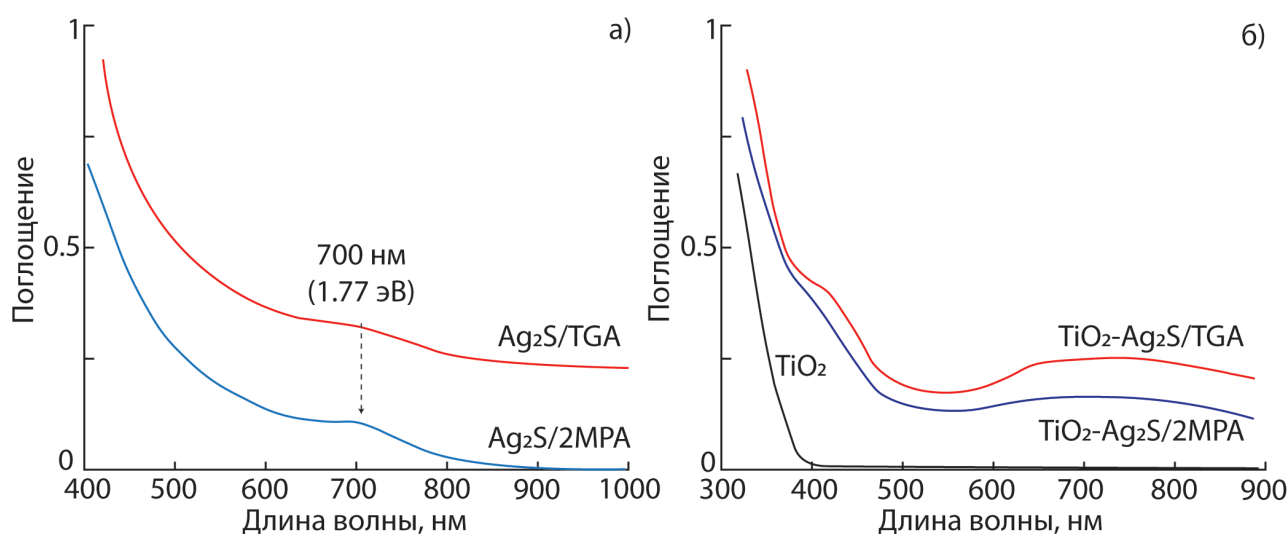


Рис. 3. (а) Спектры оптического поглощения КТ Ag₂S. (б) Спектры оптического поглощения, полученные с использованием методики диффузного отражения и уравнения Кубелки–Мунка НЧ TiO₂, НС iO₂-Ag₂S/2MPA и НС TiO₂-Ag₂S/TGA

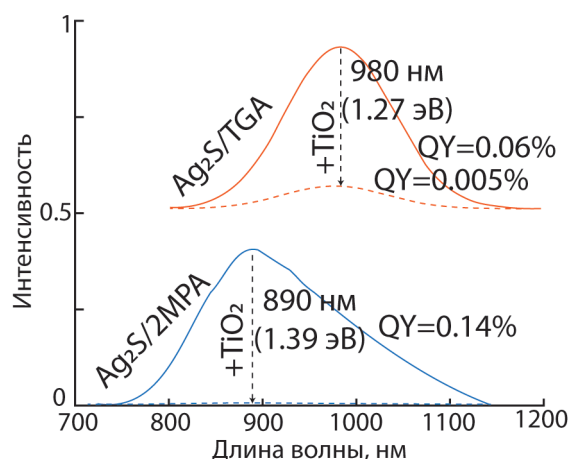


Рис. 4. Спектры люминесценции КТ Ag_2S и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$

трансформация структуры спектров оптического поглощения компонентов НС и тушение люминесценции КТ Ag_2S .

3.3. Сенсibilизация АФК изученными образцами наногетеросистем $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$

На рис. 5 приведены результаты измерений генерации АФК наногетеросистемами при возбуждении в области поглощения НЧ TiO_2 . НЧ TiO_2 в воде под действием излучения с длиной волны 365 нм продуцируют супероксид анион ($\text{O}_2^{\cdot-}$), синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$) и перекись водорода (H_2O_2), что согласуется с данными [13]. В коллоидных растворах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ зарегистрировано только продуцирование перекиси водорода (рис. 5г), что ранее для КТ Ag_2S в литературе не отмечалось. Формирование наносистем приводит к изменению эффективности продуцирования всех типов АФК. При возбуждении

НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в области поглощения диоксида титана наблюдается ускорение продуцирования супероксид аниона в 1.24 и 1.2 раза, гидроксильного радикала в 156 и 115 раз и перекиси водорода в 4.14 и 3.4 раза соответственно относительно НЧ TiO_2 . При этом наблюдается снижение эффективности продуцирования синглетного кислорода в 2.1 и 1.25 раз соответственно для НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ по сравнению с НЧ TiO_2 .

При освещении КТ Ag_2S и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ излучением с длиной волны 520 нм, поглощаемым только КТ Ag_2S , наблюдали генерацию отдельных типов АФК (рис. 6). Обнаружено, что оба типа КТ Ag_2S продуцируют только перекись водорода примерно с одинаковой эффективностью. Не декорированные НЧ TiO_2 при фотовозбуждении с длиной волны 520 нм АФК не продуцируют.

Формирование НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ приводит к увеличению генерации перекиси водорода в 44 и 38.5 раз для видимого излучения (520 нм) по сравнению с исходными КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Кроме того, после декорирования образуется супероксид анион и гидроксильный радикал, причем эффективность НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ соответственно в 1.13 и 1.4 раза выше, чем НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Ни один образец не продуцирует синглетный кислород под действием излучения 520 нм.

3.4. Механизмы генерации АФК в исследуемых наногетеросистемах

Анализ данных [48–54] позволил определить возможные механизмы продуцирования АФК. Синглетный кислород продуцируется наногетеросистемой только при возбуждении в УФ области, причем ассоциация с КТ Ag_2S приводит к сни-

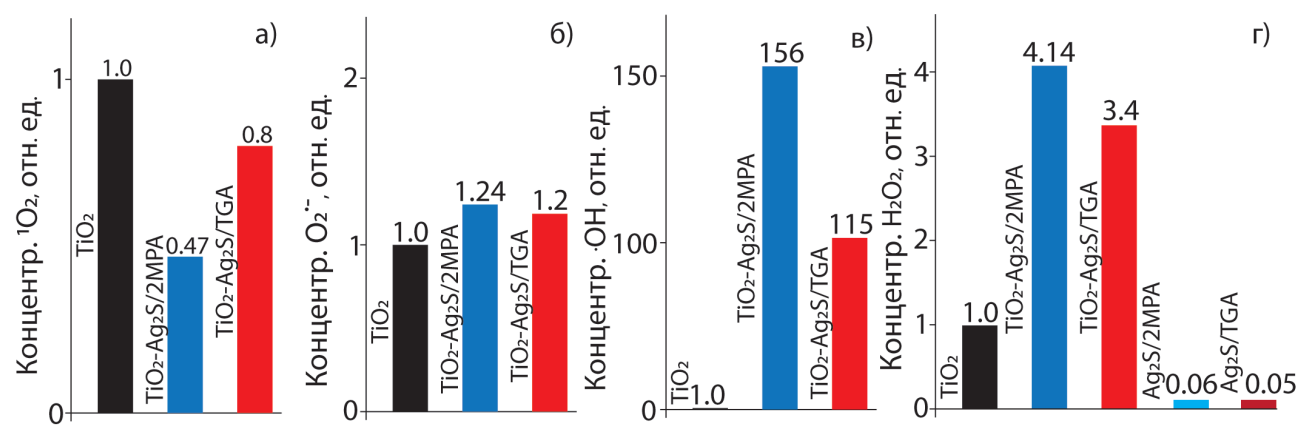


Рис. 5. Гистограммы относительных концентраций АФК, продуцируемых КТ Ag_2S и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ при возбуждении $\lambda = 365$ нм: синглетный кислород – (а), супероксид-анион – (б), гидроксильный радикал – (в), перекись водорода – (г). Гистограммы нормированы относительно TiO_2

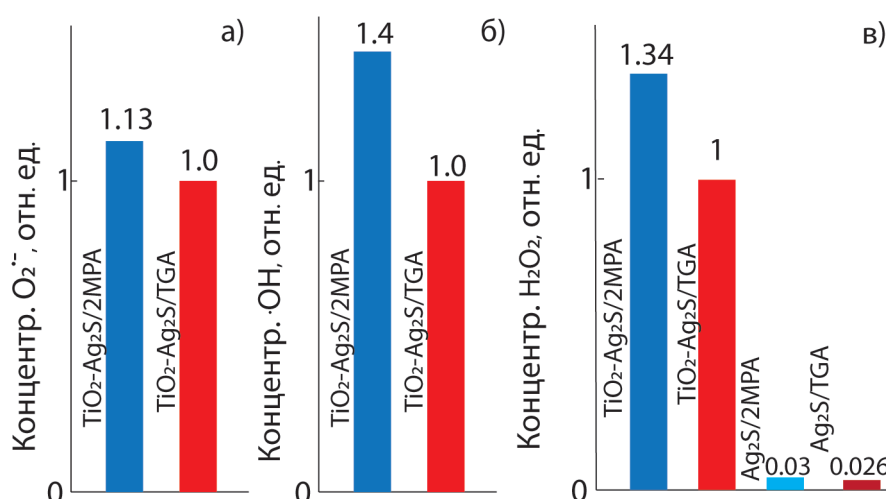


Рис. 6. Гистограммы относительных концентраций АФК, продуцируемых КТ Ag₂S и НС TiO₂-Ag₂S при возбуждении $\lambda = 520$ нм: супероксид-анион – (а), гидроксильный радикал – (б), перекись водорода – (в). Гистограммы нормированы относительно НС TiO₂-Ag₂S/TGA

жению эффективности. Это указывает на наличие переноса дырки от TiO₂ к Ag₂S и на то, что генерация ¹O₂ в системе происходит за счёт взаимодействия молекул супероксид-аниона с дырками, генерируемыми в TiO₂ под действием возбуждающего излучения, по механизму $O_2^{\bullet-} + h^+ \rightarrow {}^1O_2$ [53]. Отсутствие продуцирования ¹O₂ при освещении видимым излучением определяется отсутствием дырок в TiO₂. Для подтверждения этой гипотезы было измерена генерация АФК НС в присутствии в коллоидном растворе акцептора дырок – 1 % метанола (рис. 7а). Добавление 1 % метанола привело к девятикратному снижению эффективности генерации синглетного кислорода для TiO₂, а для НС TiO₂-Ag₂S – к более чем 20-ти.

Продуцирование H₂O₂ в КТ Ag₂S/2MPA и КТ Ag₂S/TGA осуществляется согласно реакции:

$O_2 + 2H^+ + 2h^+ \rightarrow H_2O_2$ [53]. В пользу этого указывает прекращение реакции при добавлении акцептора дырок (рис. 7б). В то же время, в НС вероятно процесс продуцирования H₂O₂ на поверхности НЧ TiO₂ при фотовозбуждении за счёт реакции $O_2^{\bullet-} + 2H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$ [53]. Увеличение эффективности продуцирования H₂O₂ НС TiO₂-Ag₂S при добавлении акцептора дырок в 3.8 раза, вероятно, является следствием ускорения рекомбинации дырок, и, следовательно, увеличения количества электронов, переносимых на TiO₂.

Продуцирование •OH радикалов происходит на поверхности TiO₂ путем разложения перекиси водорода согласно реакции: $H_2O_2 + e^- \rightarrow \bullet OH + OH^-$ [53]. При добавлении 1 % метанола продуцирование •OH радикалов усиливается в 2.4 раза, что является следстви-

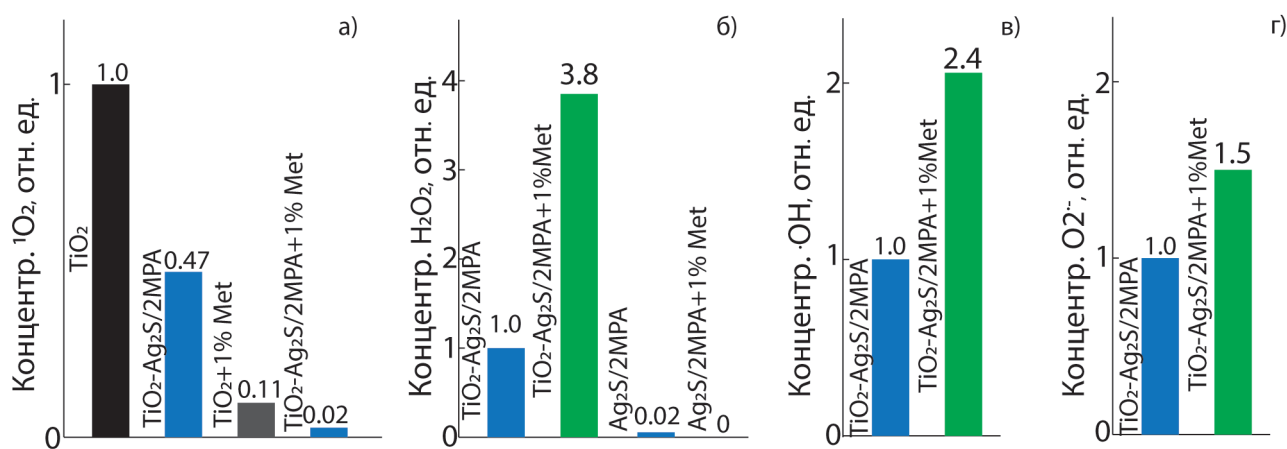


Рис. 7. Продуцирование АФК образцами НЧ TiO₂ и НС TiO₂-Ag₂S/2MPA в присутствии акцептора дырок (метанола): синглетного кислорода ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) – (а), перекиси водорода ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм) – (б), гидроксильного радикала ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм) – (в), супероксид аниона ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм) – (г)

ем увеличения концентрации перекиси в растворе.

Супероксид-анион генерируется НС на поверхности TiO_2 согласно реакции $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ [53, 54] аналогично случаю чистых НЧ TiO_2 . В пользу этого говорит отсутствие генерации $\text{O}_2^{\cdot-}$ чистыми КТ Ag_2S . Усиление продуцирования $\text{O}_2^{\cdot-}$ под действием УФ излучения является следствием более эффективного переноса электронов с КТ Ag_2S на НЧ TiO_2 , косвенно подтверждаемого тушением люминесценции КТ при сборке НС.

На основании предложенных реакций составлена схема фотопроцессов в НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ при возбуждении излучением из видимой области спектра (рис. 8). Фотогенерированные электроны с уровней размерного квантования КТ Ag_2S переходят в зону проводимости НЧ TiO_2 , где, локализуясь в приповерхностном слое, взаимодействуют с молекулами H_2O и O_2 , растворенного в воде, с выделением супероксид аниона, гидроксильного радикала и перекиси водорода. Дырки, находящиеся на уровнях размерного квантования КТ Ag_2S , взаимодействуют с ионами водорода и молекулами кислорода, в результате чего продуцируется перекись водорода. Восстановление НС происходит за счет поглощения свободных носителей заряда из окружаю-

щей среды (H_2O), формирующихся при распаде короткоживущих АФК.

4. Заключение

Установлены новые закономерности процессов фотосенсибилизации активных форм кислорода НЧ TiO_2 (анатаза), декорированными КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Обнаружено снижение квантового выхода люминесценции КТ Ag_2S (для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ в 70 раз, для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в 12 раз) при декорировании НЧ TiO_2 , что является признаком разделения носителей заряда между компонентами наносистемы. Фотовозбуждение КТ Ag_2S сопровождается продуцированием перекиси водорода. Показано, что формирование НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ (при возбуждении в области поглощения TiO_2) приводит к увеличению эффективности продуцирования супероксид аниона в 1.2–1.4 раза, перекиси водорода в 4–6 раз, гидроксильного радикала в 100–150 раз и снижает эффективность продуцирования синглетного кислорода до двух раз. При возбуждении НС в видимой области обнаружена отсутствующая для чистых НЧ TiO_2 фотосенсибилизация супероксид-аниона, гидроксильного радикала и перекиси водорода. Отмечено, что тип поверхностного окружения КТ влияет на эффективность проду-

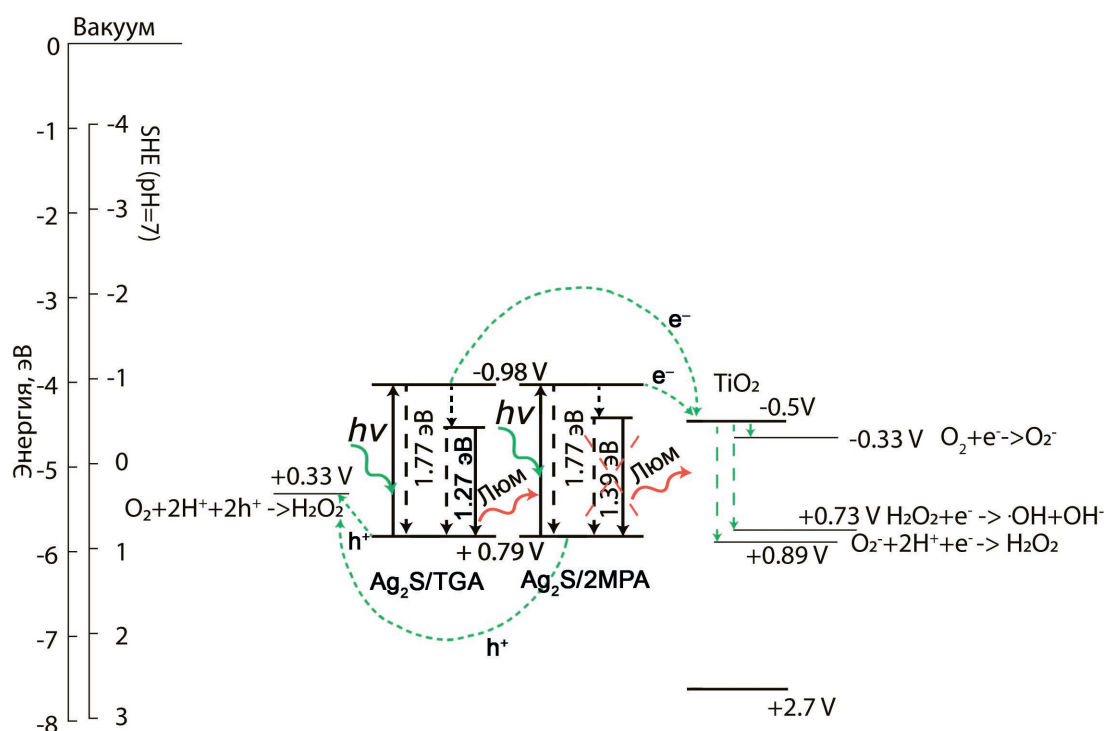


Рис. 8. Схема фотопроцессов и фотокаталитических реакций в изученных образцах НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ при возбуждении $\lambda = 520$ нм. Данные об окислительно-восстановительных потенциалах и расположениях зон взяты из [1, 2, 10, 25, 46, 48–54]

цирования отдельных АФК – при возбуждении системы излучением из видимой области спектра НС, выполненные на основе КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$, продуцируют АФК в 1.1–1.4 раза активнее НС на основе КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Сформулирована схема фотопроецтов, определяющих генерацию АФК.

Заявленный вклад авторов

Овчинников О. В. – руководитель научного исследования, научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования. Смирнов М. С. – научное редактирование текста, постановка экспериментов, обсуждение результатов исследования. Асланов С. В. – исполнение научного исследования, написание статьи. Перепелица А. С. – исполнение научного исследования, научное редактирование текста. Гурев А. П. – проведение экспериментов по измерению продуцирования H_2O_2 . Попов В. Н. – обсуждение результатов, научное редактирование текста. Цыбенко Ф. А. – исполнение научного исследования. Хуссейн А. М. Х. – исполнение научного исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. *Nanomaterials for solar cell applications*. S. Thomas, E. H. M. Sakho, N. Kalarikkal, S. O. Oluwafemi, J. Wu (eds.). Amsterdam: Elsevier; 2019. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03432-0>
2. Yang D. *Titanium dioxide – material for a sustainable environment*. London: IntechOpen; 2018. 518 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70290>
3. Roose B., Pathak S., Steiner U. Doping of TiO_2 for sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*. 2015;44: 8326–8349. <https://doi.org/10.1039/C5CS00352K>
4. Hou X., Aitola K., Lund P. D. TiO_2 nanotubes for dye-sensitized solar cells – A review. *Energy Science & Engineering*. 2021;9(7): 921–937. <https://doi.org/10.1002/ese3.831>
5. He F., Jeon W., Choi W. Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere. *Nature Communications*. 2021;12: 2528. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22839-0>
6. Ochiai T., Hoshi T., Silmen H., Nakata K., Murakami T., Tatejima H., Koide Y., Houas A., Horie T., Morito Y., Fujishima A. Fabrication of a TiO_2 nanoparticles impregnated titanium mesh filter and its application for environmental purification. *Catalysis Science*

& Technology. 2011;1: 1324–1327. <https://doi.org/10.1039/C1CY00185J>

7. Stefanov B. *Photocatalytic TiO_2 thin films for air cleaning: Effect of facet orientation, chemical functionalization, and reaction conditions*. Doctor's thesis of philosoph. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis; 1307. 2015. 148 pp.

8. Chiarello G. L., Dozzi M. V., Selli E. TiO_2 -based materials for photocatalytic hydrogen production. *Journal of Energy Chemistry*. 2017;26(2): 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.02.005>

9. Kumaravel V., Mathew S., Bartlett J., Pillai S. C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO_2 : A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;244(5): 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>

10. Yu J., Qi L., Jaroniec M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/ TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(30): 13118–13125. <https://doi.org/10.1021/jp104488b>

11. Binas V., Venieri D., Kotzias D., Kiriakidis G. Modified TiO_2 based photocatalysts for improved air and health quality. *Journal of Materiomics*. 2017;3(1): 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.11.002>

12. Magalhães P., Andrade L., Nunes O. C., Mendes A. Titanium dioxide photocatalysis: fundamentals and application on photoactivation. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2017;51(2): 91–129. Available at: https://ipme.ru/e-journals/RAMS/no_25117/01_25117_magalhaes.pdf

13. Nakata K., Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012;13(3): 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>

14. Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y.-S., Hagfeldt A., Guo J. Probing the optical property and electronic structure of TiO_2 nanomaterials for renewable energy applications. *Chemical Review*. 2014;114: 9662–9707. <https://doi.org/10.1021/cr5000893>

15. Reddy K., Manorama S. V., Ramachandra Reddy A. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;78(1): 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7)

16. Zhu T., Gao S.-P. The stability, electronic structure, and optical property of TiO_2 Polymorphs. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(21): 11385–11396. <https://doi.org/10.1021/jp412462m>

17. Qin L., Wang G., Tan Y. Plasmonic Pt nanoparticles – TiO_2 hierarchical nano-architecture as a visible light photocatalyst for water splitting. *Scientific Re-*

- ports. 2018;8: 16198. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-33795-z>
18. Yoo S. M., Rawala J. S. B., Lee J. E., Kim J., Ryu H.-Y., Park D.-W., Lee W. I. Size-dependence of plasmonic Au nanoparticles in photocatalytic behavior of Au/TiO₂ and Au@SiO₂/TiO₂. *Applied Catalysis A: General*. 2015;499: 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.003>
19. Khlyustova A., Sirotkin N., Kusova T. Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity. *Materials Advances*. 2020;1: 1193–1201. <https://doi.org/10.1039/D0MA00171F>
20. Ansari S. A., Khan M. M., Ansari M. O., Cho M. H. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. *New Journal of Chemistry*. 2016;40: 3000–3009. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03478G>
21. He J., Du Y., Bai Y., An J., Cai X., Chen Y., Wang P., Yang X., Feng Q. Facile formation of anatase/rutile TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Molecules*. 2019;24: 2996. <https://doi.org/10.3390/molecules24162996>
22. Padayachee D., Mahomed A. S., Singh S., Friedrich H. B. Effect of the TiO₂ anatase/rutile ratio and interface for the oxidative activation of n-octane. *ACS Catalysis*. 2020;10(3): 2211–2220. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04004>
23. Wageh S., Al-Ghamdi A. A., Soylu M., Al-Turki Y., Al-Senany N., Yakuphanoglu F. CdS quantum dots and dye co-sensitized nanorods TiO₂ solar. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2014;9(5): 662–665. <http://dx.doi.org/10.1166/jno.2014.1651>
24. Zumeta-Dubé I., Ruiz-Ruiz V.-F., Díaz D., Rodil-Posadas S., Zeinert A. TiO₂ sensitization with Bi₂S₃ quantum dots: The inconvenience of sodium ions in the deposition procedure. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(22): 11495–11504. <https://doi.org/10.1021/jp411516a>
25. Guo Y., Lei H., Li B., Chen Z., Wen J., Yang G., Fang G. Improved performance in Ag₂S/P3HT hybrid solar cells with a solution processed SnO₂ electron transport layer. *RSC Advances*. 2016;6: 77701–77708. <https://doi.org/10.1039/C6RA19590C>
26. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2020;227: 117526. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>
27. Zhu L., Meng Z., Thisha G., Oh W.-C. Hydrothermal synthesis of porous Ag₂S sensitized TiO₂ catalysts and their photocatalytic activities in the visible light range. *Chinese Journal of Catalysis*. 2012;33(2–3): 254–260. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60296-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60296-3)
28. Yadav S., Jeevanandam P. Synthesis of Ag₂S-TiO₂ Nanocomposites and their catalytic activity towards rhodamine B photodegradation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;649: 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.184>
29. Ghafoor S., Ata S., Manmood N., Arshad S. B. Photosensitization of TiO₂ nanofibers by Ag₂S with the synergistic effect of excess surface Ti³⁺ states for enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight. *Scientific Reports*. 2017;7: 255. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00366-7>
30. Li Z., Xiong S., Wang G., Xie Z., Zhang Z. Role of Ag₂S coupling on enhancing the visible-light-induced catalytic property of TiO₂ nanorod arrays. *Scientific Reports*. 2016;6: 19754. <https://doi.org/10.1038/srep19754>
31. Dong M., Li Q.-H., Li R., Cui Y.-Q., Wang X.-X., Yu J.-Q., Long Y.-Z. Efficient under visible catalysts from electrospun flexible Ag₂S/TiO₂ composite fiber membrane. *Journal of Materials Science*. 2021;56: 7966–7981. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05796-3>
32. Zhu L., Meng Z.-D., Oh W.-C. MWCNT-Based Ag₂S-TiO₂ nanocomposites photocatalyst: ultrasound-assisted synthesis, characterization, and enhanced catalytic efficiency. *Journal of Nanomaterials*. 2012;586520. <https://doi.org/10.1155/2012/586526>
33. Yang M., Shi X. Biosynthesis of Ag₂S/TiO₂ nanotubes nanocomposites by *Shewanella oneidensis* MR-1 for the catalytic degradation of 4-nitrophenol. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26(12): 12237–12246. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04462-1>
34. Tachan Z., Hod I., Shalom M., Grinis L., Zaban A. The importance of the TiO₂/quantum dots interface in the recombination processes of quantum dot sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(11): 3841. <https://doi.org/10.1039/C3CP44719G>
35. Ovchinnikov O. V., Aslanov S. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Perepelitsa A. S. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal Ag₂S/2-MPA quantum dots. *RSC Advances*. 2019;9: 37312–37320. <https://doi.org/10.1039/C9RA07047H>
36. Ovchinnikov O. V., Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Kondratenko T. S., Perepelitsa A. S., Aslanov S. V., Khokhlov V. U., Tatyana E. P., Matsukovich A. S. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots. *Optical and Quantum Electronics*. 2020;52: 198. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>
37. Kubelka P., Munk F. An article on optics of paint layers. *Fuer Techn. Physik*. 1931;12: 593–609.
38. Murphy A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials & Solar Cells*.

2007;91: 1326–1337. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>

39. Lakowitz R. *Principles of Fluorescent Spectroscopy* 3-ed. Springer; 2006. 954 pp.

40. Reindl S., Penzkofer A., Gong S.-H., Landthaler M., Szeimies R. M., Abels C., Bäuml W. Quantum yield of triplet formation for indocyanine green. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997;105(1): 65–68. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04584-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04584-4)

41. Bedouhene S., Moulti-Mati F., Hurtado-Nedelec M., Dang P. M.-C., El-Benna J. Luminol-amplified chemiluminescence detects mainly superoxide anion produced by human neutrophils. *American Journal of Blood Research*. 2017;7(4): 41–48. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5545213/>

42. Mohanty J. G., Jaffe J. S., Schulman E. S., Raible D. G. A highly sensitive fluorescent micro-assay of H₂O₂ release from activated human leukocytes using a dihydroxyphenoxazine derivative. *Journal of Immunological Methods*. 1997;202(2): 133–141. [https://doi.org/10.1016/S0022-1759\(96\)00244-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1759(96)00244-X)

43. Wafi A., Szabó-Bárdos E., Horváth O., Makó E., Jakab M., Zsirka B. Coumarin-based quantification of hydroxyl radicals and other reactive species generated on excited nitrogen-doped TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2021;404: 112913. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112913>

44. Herman J., Neal S. L. Efficiency comparison of the imidazole plus RNO method for singlet oxygen detection in biorelevant solvents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2019;411(20): 5287–5296. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01910-2>

45. Ijadpanah-Saravi H., Safari M., Khodadadi-Darban A., Rezaei A. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater. *Analytical Letters*. 2014;47(10): 1772–1782. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.880170>

46. Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Physical Review B*. 1988;38(14): 9797–9805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9797>

47. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Асланов С. В. Квантовый выход люминесценции и константы рекомбинации в коллоидных core/shell квантовых точках Ag₂S/ZnS и Ag₂S/SiO₂. *Оптика и спектроскопия*. 2020;128(12): 1926–1932. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.12.50331.206-20>

48. Athanasekou C. P., Likodimos V., Falaras P. Recent developments of TiO₂ photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(6): 7386–7394. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.026>

49. Turrens J. F. Mitochondrial formation of reactive oxygen species. *The Journal of Physiology*. 2003;552(2): 335–44. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.2003.049478>

50. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008;63(12): 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>

51. Kohtani S., Yoshioka E., Miyabe H. Photocatalytic hydrogenation on semiconductor particles. In: *Hydrogenation* (ed. I. Karame). *IntechOpen*. 2012. 340 pp. <https://doi.org/10.5772/45732>

52. Bard A. J., Parsons R., Jordan J. *Standart potentials in aqueous solutions*. Routledge, 1985. 848 pp. <https://doi.org/10.1201/9780203738764>

53. Nosaka Y., Nosaka A. Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chemical Reviews*. 2017;117: 11302–11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>

54. Беловолова Л. В. Активные формы кислорода в водных средах (обзор). *Оптика и спектроскопия*. 2020;128 (7): 923–942. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.07.49565.64-20>

Информация об авторах

Овчинников Олег Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, декан физического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>
ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Смирнов Михаил Сергеевич, д. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>
smirnov_m_s@mail.ru

Перепелица Алексей Сергеевич, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1264-0107>
a-perepelitsa@yandex.ru

Асланов Сергей Владимирович, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3961-2480>
windmaster7@yandex.ru

Попов Василий Николаевич, д. б. н., профессор, заведующий кафедрой генетики, цитологии и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1294-8686>
pvn@bio.vsu.ru

Гуреев Артем Петрович, к. б. н., старший преподаватель кафедры генетики, цитологии и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3562-5329>

gureev@bio.vsu.ru

Цыбенко Федор Андреевич, студент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

ozzy.642@yandex.ru

Хуссейн Алаа Мохаммед Хуссейн, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

alaa.hussein@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022; одобрена после рецензирования 20.07.2022; принята к публикации 15.08.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 577.325:602.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10556>

Исследование протеолитической активности ассоциатов фицина с наночастицами хитозана

С. С. Ольшанникова¹, Ю. А. Редько¹, М. С. Лавлинская^{1,2}, А. В. Сорокин^{1,2}, М. Г. Холявка^{1,2}✉, Н. Е. Юдин¹, В. Г. Артюхов¹

¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская, 33, Севастополь 299053, Российская Федерация

Аннотация

Работа направлена на разработку и исследование биокатализаторов на основе ассоциатов фицина с наночастицами хитозана. Получены наночастицы среднемолекулярного и высокомолекулярного хитозанов без и с добавлением аскорбиновой кислоты.

Дзета-потенциал всех типов наночастиц составил 0 мВ. Ассоциаты фицина и наночастиц хитозана, сформированные с добавлением аскорбиновой кислоты, показали более высокие значения протеолитической активности. При определении стабильности ассоциатов наночастиц хитозана и фицина выявлялось снижение протеолитической активности образцов в течение семи суток. Установлено, что наночастицы средне- и высокомолекулярного хитозанов, полученные в присутствии аскорбиновой кислоты, существенно отличаются по размерам от наночастиц, созданных без аскорбиновой кислоты.

Предлагаемые нами биокатализаторы обладают высокими перспективами для использования в области косметологии, биомедицина и фармации.

Ключевые слова: наночастицы, фицин, хитозан, ассоциирование

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке программы Приоритет-2030 Севастопольского государственного университета, стратегический проект № 3 (получение наночастиц хитозана), и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0044 (комплексобразование наночастиц с ферментом)

Для цитирования: Ольшанникова С. С., Редько Ю. А., Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Юдин Н. Е., Артюхов В. Г. Исследование протеолитической активности ассоциатов фицина с наночастицами хитозана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 523–528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10556>

For citation: Olshannikova S. S., Redko Yu. A., Lavlinskaya M. S., Sorokin A. V., Holyavka M. G., Yudin N. E., Artyukhov V. G. Study of the proteolytic activity of ficin associates with chitosan nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 523–528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10556>

✉ Холявка Марина Геннадьевна, e-mail: holyavka@rambler.ru

© Ольшанникова С. С., Редько Ю. А., Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Юдин Н. Е., Артюхов В. Г., 2022



1. Введение

В последнее время наночастицы, представляющие собой высокодисперсные материалы с размерами менее 100 нм, приобрели огромное значение в современной медицине. Их применение варьирует от контрастных веществ для визуализации до носителей для доставки генов и биологически активных веществ в целевые клетки. Эти уникальные наноматериалы обладают рядом свойств, обусловленных их размерами и отличающих их от макроматериалов аналогичного состава. Среди этих свойств можно выделить высокую реакционную способность, поглощение энергии электромагнитного излучения, а также повышенную биологическую подвижность [1–3].

Наночастицы также называют «нульмерными» наноматериалами. Это определение возникло из-за того, что сумма измерений их размеров находится в наномасштабе, что отличает их от одномерных и двумерных наноматериалов (нанопроволоки, нанотрубки, самособирающиеся монослойные пленки и др.), которые имеют одно или два измерения, выходящих за пределы понятия нано- [4].

Преимущества наночастиц для современной медицины многочисленны. Среди них особое место занимают структурная стабильность и обеспечение защиты биологически активного вещества от деструкции в среде организма, дезактивации и клиренса, тем самым создается возможность для поддержания требуемых терапевтических концентраций веществ [5–7]. Кроме того, в процессе получения наночастиц можно добиться их желаемого распределения по размерам и поверхностному заряду. Кинетика высвобождения биологически активных веществ из комплексов с наночастицами является контролируемой и происходит путем диффузии, набухания или деструкции полимера, или комбинации этих процессов в зависимости от типа полимера, используемого для получения матриц-носителей [8]. Таким образом, наночастицы – перспективные материалы для современной медицины, а одним из многообещающих полисахаридов для их получения, сочетающим в себе различные механизмы высвобождения лекарственных препаратов, является хитозан – модифицированный природный полиамино- β -гликозид. Помимо способности к биодеструкции и отсутствию иммунного ответа на его присутствие, хитозан характеризуется антибактериальной активностью, обусловленной наличием свободных первичных аминогрупп [9–10], и высокой мукоадгезивностью [11].

Протеазы являются одними из первых ферментов, используемых человеком в биотехнологической обработке пищевых продуктов. В настоящее время протеазы применяются во многих областях производства, например, кожевенной, пищевой и фармацевтической промышленности, а также в медицине. Среди наиболее часто используемых протеаз растительного происхождения стоит отметить фицин.

Фицин (КФ 3.4.22.3) – протеолитический энзим, выделяемый из млечного сока представителей рода *Ficus*. Имеет мономерную структуру, состоящую из одной полипептидной цепи массой 25–26 кДа. Является представителем цистеиновых папаиноподобных протеаз, характеризуется широкой субстратной специфичностью, максимум каталитической активности достигается в диапазоне pH от 6.5 до 9.5 [12–16]. Фицин обладает антимикробной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Кроме того, известны его противовоспалительные, антигельминтные, антитромботические и фибринолитические, отбеливающие свойства, обладает противораковой активностью и иммуномодулирующими эффектами [17–19].

Однако использование растворов нативных протеаз ограничено их низкой стабильностью и автолизом, приводящим к потере практически ценных свойств энзимов. Одним из способов их сохранения является получение гибридных ферментных препаратов с использованием носителей-наночастиц [20].

В связи с вышесказанным, цель настоящей работы – исследование каталитической (протеолитической) активности ассоциатов фицина с наночастицами хитозана.

2. Экспериментальная часть

Объектом исследования в работе являлся фицин, субстратом для гидролиза был выбран азоказеин (оба – производства Sigma, США). Наночастицы получали из среднемoleкулярного (СМ, 200 кДа) и высокомолекулярного (ВМ, 350 кДа) хитозанов (ЗАО «Биопрогресс», Россия).

Хитозановые наночастицы с добавлением и без добавления аскорбиновой кислоты и их ассоциаты с фицином получали согласно методике, описанной в [20–22].

Протеазную активность полученных препаратов измеряли по известной методике, представленной в [24]. Реакцию осуществляли с раствором азоказеина в концентрации 0.5 % в 50 мМ трис-НСl буфере, pH 7.5 в течение 2 часов при 37 °С. За единицу каталитической активно-

сти принимали количество фицина (в мг белка), которое в условиях эксперимента гидролизует 1 мкмоль субстрата за 1 мин.

Для определения размеров и поверхностных зарядов наночастиц и их ассоциатов с фицином использовали установку Nano Zetasizer ZS (Malvern Instruments, США), оснащенную He/Ne-лазером мощностью 4 мВт с $\lambda = 632.8$ нм, угол рассеяния составлял 173° .

3. Результаты и их обсуждение

В первой серии экспериментов мы определили размеры и дзета-потенциал наночастиц хитозана. Параметры наночастиц представлены в табл. 1. Отчетливо видно, что наночастицы средне- и высокомолекулярного хитозанов, полученных в присутствии аскорбиновой кислоты, существенно отличаются по размерам от наночастиц, сформированных без аскорбиновой кислоты. Медианное значение дзета-потенциала всех типов наночастиц составило 0 мВ.

При ассоциировании фицина с наночастицами средне- и высокомолекулярного хитозанов, полученными без добавления аскорбиновой кислоты, активность ассоциированных препаратов составляла 84 и 88 % соответственно от тех же значений для нативного фермента. При образовании ассоциатов фицина с наночастицами, сформированными в присутствии аскорбиновой кислоты, его каталитическая способность увеличилась на 15 % для среднемолекулярного хитозана и 18 % для высокомолекулярного хитозана (рис. 1). Более высокому проценту сохранения активности фермента в комплексе с наночастицами хитозана, полученными в присутствии аскорбиновой кислоты, вероятно, способствуют протекторные, в том числе антиоксидантные, функции этой кислоты по отношению к биокатализатору [25, 26].

В ходе выполнения экспериментов по определению остаточной активности фицина при 37°C в 0.05 М трис-НСI буфере с pH 7.5 свободно-го и ассоциированного с наночастицами средне-

Таблица 1. Параметры наночастиц средне- и высокомолекулярного хитозанов

Наночастицы хитозана	Средний размер, нм	Диапазон размеров, нм	Медианное значение дзета-потенциала, мВ	Диапазон дзета-потенциалов, мВ
среднемолекулярного	12	7–21	0	0
среднемолекулярного с аскорбиновой кислотой	21	14–59	0	0
высокомолекулярного	33	18–79	0	0
высокомолекулярного с аскорбиновой кислотой	38	28–79	0	0

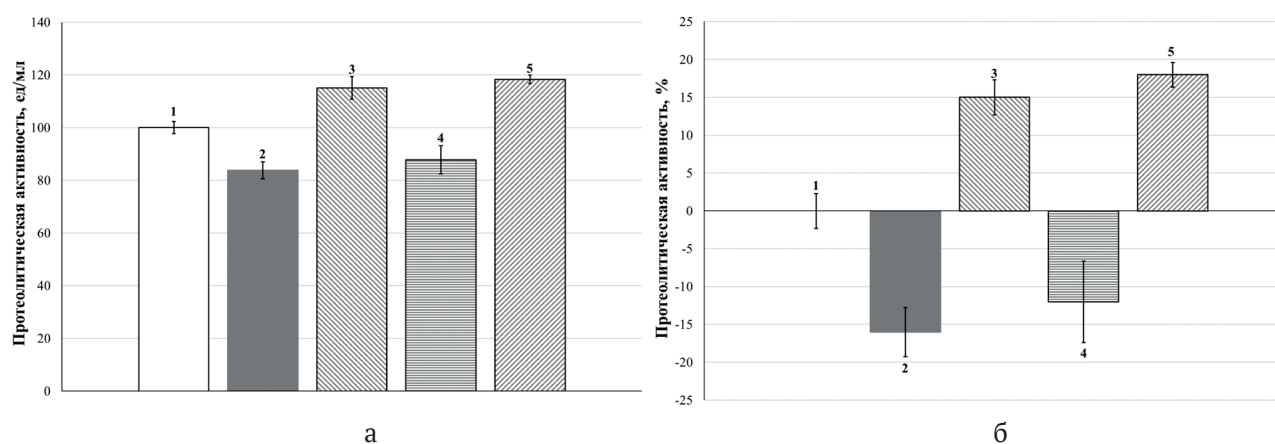


Рис. 1. Каталитическая активность фицина, ед/мл (а) и ее изменение, % (б): растворимый фицин (1); фицин, ассоциированный с наночастицами среднемолекулярного хитозана (2); фицин с наночастицами среднемолекулярного хитозана, полученными с добавлением аскорбиновой кислоты (3); фицин, ассоциированный с наночастицами высокомолекулярного хитозана (4); фицин с наночастицами высокомолекулярного хитозана, полученными с добавлением аскорбиновой кислоты (5). За 100 % принята активность свободного фицина при оптимальных условиях гидролиза

и высокомолекулярного хитозанов, полученными без и с добавлением аскорбиновой кислоты, в течение 7 дней происходило снижение активности всех испытуемых образцов.

Раствор нативного фицина после инкубации продолжительностью 168 часов сохранял 8 % от своей начальной каталитической активности, его ассоциаты с наночастицами средне- и высокомолекулярного хитозанов, полученными без

добавления аскорбиновой кислоты, проявляли соответственно 27 и 16 % своей способности гидролизовать азоказеин, в то время как ассоциаты с наночастицами средне- и высокомолекулярного хитозанов, созданными с добавлением аскорбиновой кислоты, сохраняли соответственно 39 и 18 % их протеолитической активности (рис. 2).

Ассоциаты фицина и наночастиц обоих типов хитозана, созданных как без, так и с добавлени-

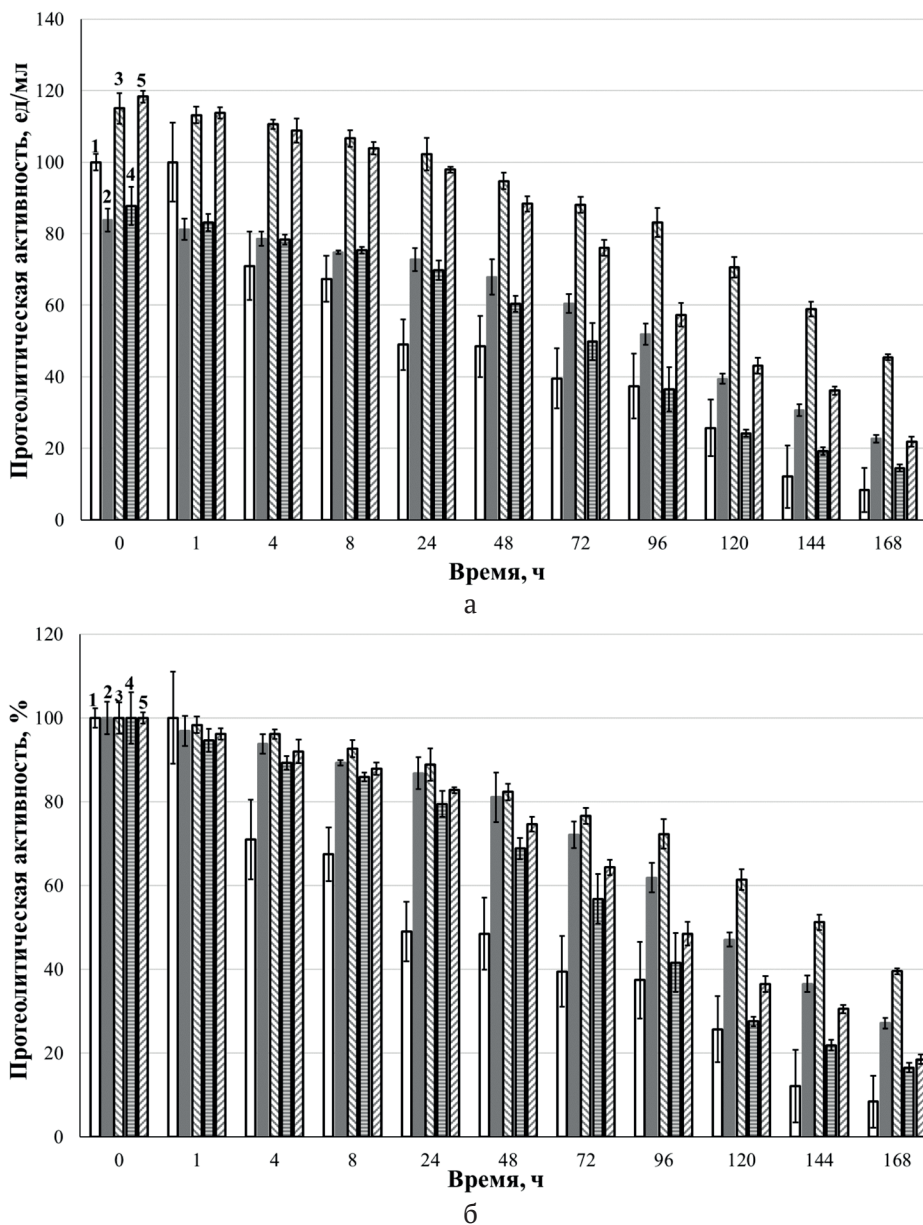


Рис. 2. Остаточная каталитическая активность фицина после инкубации образцов при 37 °С (а – в ед/мл раствора или суспензии, б – в % от первоначального уровня): 1 – свободный фицин; 2 – фицин, ассоциированный с наночастицами среднемолекулярного хитозана; 3 – фицин, ассоциированный с наночастицами среднемолекулярного хитозана, полученными с добавлением аскорбиновой кислоты; 4 – фицин, ассоциированный с наночастицами высокомолекулярного хитозана; 5 – фицин, ассоциированный с наночастицами высокомолекулярного хитозана, полученными с добавлением аскорбиновой кислоты. За 100 % принята ферментативная активность непосредственно полученных образцов в оптимальных условиях

ем аскорбиновой кислоты, были более стабильны, чем свободный фермент, начиная с 4 часов инкубации при 37 °С в 0.05 М трис-НСl буфере с рН 7.5.

4. Заключение

Таким образом, в ходе проделанной работы нам удалось получить наночастицы среднемолекулярного и высокомолекулярного хитозанов без и с добавлением аскорбиновой кислоты. Ассоциаты фицина и наночастиц хитозана, сформированных с добавлением аскорбиновой кислоты, показали более высокие значения протеолитической активности. При определении стабильности ассоциатов наночастиц хитозана и фицина выявлялось снижение протеолитической активности образцов в течение семи суток.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Список литературы

- Murthy S. K. Nanoparticles in modern medicine: State of the art and future challenges. *International Journal of Nanomedicine*. 2007;2(2): 129–141. Режим доступа: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2673971/>
- Parak W. J., Gerion D., Pellegrino T., Zanchet D., Micheel C., Williams C. S., Boudreau R., Le Gros M. A., Larabell C. A., Alivisatos A. P. Biological applications of colloidal nanocrystals. *Nanotechnology*. 2003;14: R15–R27. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/201>
- Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics Series D: Applied Physics*. 2003;36: R167–R181. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>
- Whitesides G. M. The ‘right’ size in Nanobiotechnology. *Nature Biotechnology*. 2003;21: 1161–1165. <https://doi.org/10.1038/nbt872>
- Xiong M.-H., Bao Y., Yang X.-Zh., Zhu Ya.-H., Wang J. Delivery of antibiotics with polymeric particles. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2014;78: 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2014.02.002>
- Danhier F., Ansorenav E., Silva J. M., Coco R., Le Breton A., Préat V. PLGA-based nanoparticles: An overview of biomedical applications. *Journal of Controlled Release*. 2012;161(2): 505–522. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.01.043>
- Egebro Birk S., Boisen A., Hagner Nielsen L. Polymeric nano- and microparticulate drug delivery systems for treatment of biofilms. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2021;174: 30–52. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.04.005>
- Misra R., Acharya S., Dilnawaz F., Sahoo S. K. Sustained antibacterial activity of doxycycline-loaded poly(D,L-lactide-co-glycolide) and poly(ε-caprolactone) nanoparticles. *Nanomedicine*. 2009;4(5): 519–530. <https://doi.org/10.2217/nnm.09.28>
- Cheung R., Ng T., Wong J., Chan W. Chitosan: an update on potential biomedical and pharmaceutical applications. *Marine Drugs*. 2015;13: 5156–5186. <https://doi.org/10.3390/md13085156>
- Osman R., Kan P. L., Awad G., Mortada N., El-Shamy A. E., Alpar O. Spray dried inhalable ciprofloxacin powder with improved aerosolisation and antimicrobial activity. *International Journal of Pharmaceutics*. 2013;449: 44–58. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.04.009>
- Lehr C. M., Bouwstra J. A., Schacht E. H., Junginger H. E. In vitro evaluation of mucoadhesive properties of chitosan and some other natural polymers. *International Journal of Pharmaceutics*. 1992;78: 43–48. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(92\)90353-4](https://doi.org/10.1016/0378-5173(92)90353-4)
- Siar E.-H., Arana-Peña S., Barbosa O., Zidoune M. N., Fernandez-Lafuente R. Immobilization/stabilization of ficin extract on glutaraldehyde-activated agarose beads. Variables that control the final stability and activity in protein hydrolyses. *Catalysts*. 2018;8: 149. <https://doi.org/10.3390/catal8040149>
- Olshannikova S., Koroleva V., Holyavka M., Pashkov A., Artyukhov V. Covalent immobilization of thiol proteinases on chitosan. *Chemistry Proceedings*. 2020;2(1):7. <https://doi.org/10.3390/ECCS2020-07527>
- Silva-López R. E., Gonçalves R. N. Therapeutic proteases from plants: biopharmaceuticals with multiple applications. *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*. 2019;6(2): 101–109. <https://doi.org/10.15406/jabb.2019.06.00180>
- Hu R., Chen G., Li Y. Production and characterization of antioxidative hydrolysates and peptides from corn gluten meal using papain, ficin, and bromelain. *Molecules*. 2020;25(18): 4091. <https://doi.org/10.3390/molecules25184091>
- Holyavka M., Pankova S., Koroleva V., Vyshkvorkina Yu., Lukin A. Kondratyev M., Artyukhov V. Influence of UV radiation on molecular structure and catalytic activity of free and immobilized bromelain, ficin and papain. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2019;201: 111681. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111681>
- Ribeiro J. S., Barboza A. d. S., Cuevas-Suárez C. E., Silva A. F., Piva E., Lund R. G. Novel in-office peroxide-free tooth-whitening gels: bleaching effectiveness,

enamel surface alterations, and cell viability. *Scientific Reports*. 2020;10: 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66733-z>

18. Aider M. Potential applications of ficin in the production of traditional cheeses and protein hydrolysates. *JDS Communications*. 2021;2(5): 233–237. <https://doi.org/10.3168/jdsc.2020-0073>

19. Morellon-Sterling R., El-Siara H., Tavano O. L., Berenguer-Murcia A., Fernández-Lafuente R. Ficin: A protease extract with relevance in biotechnology and biocatalysis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;162: 394–404. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.144>

20. Szeto Y. S., Hu Z. *Method for preparing chitosan nano-particles*. Patent No US2008/0234471 A1. Publication Date: 25.09.2008.

21. Ol'shannikova S. S., Red'ko Y. A., Lavlinskaya, M. S. Sorokin A. V., Holyvka M. G., Artyukhov V. G. Preparation of papain complexes with chitosan microparticles and evaluation of their stability using the enzyme activity level. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2022;55: 1240–1244. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02564-8>

22. Королева В. А., Холявка М. Г., Олшанникова С. С., Артюхов В. Г. Разработка методики получения комплексов фицина с наночастицами хитозана с высоким уровнем протеолитической активности. *Биофармацевтический журнал*. 2018;10(4): 36–40. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36834674>

23. García-Carreño F. L. The digestive proteases of langostilla (pleuroncodes planipes, decapoda): their partial characterization, and the effect of feed on their composition. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*. 1992;103: 575–578. [https://doi.org/10.1016/0305-0491\(92\)90373-Y](https://doi.org/10.1016/0305-0491(92)90373-Y)

24. Sabirova A. R., Rudakova N. L., Balaban N. P., Ilyinskaya O. N., Demidyuk I. V., Kostrov S. V., Rudenskaya G. N., Sharipova M. R. A novel secreted metzincin metalloproteinase from *Bacillus intermedius*. *FEBS Lett*. 2010;584 (21): 4419–4425. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2010.09.049>

25. Burri B., Jacob R. Human metabolism and the requirement for vitamin C. In: *Vitamin C in health and disease*. Packer L., Fuchs J. (eds.). New York: Marcel Dekker Inc., 1997; 25–58.

26. Arrigoni O., De Tullio M. C. Ascorbic acid: much more than just an antioxidant. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2002;1569: 1–9. [https://doi.org/10.1016/s0304-4165\(01\)00235-5](https://doi.org/10.1016/s0304-4165(01)00235-5)

Сведения об авторах

Олшанникова Светлана Сергеевна, аспирант кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3381-2008>
olshannikovas@gmail.com

Редько Юлия Александровна, бакалавр кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета (Воронеж, Российская Федерация).

redkoju@yandex.ru

Лавлинская Мария Сергеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета (Воронеж, Российская Федерация); с. н. с. НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории» Севастопольского государственного университета (Севастополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9058-027X>
maria.lavlinskaya@gmail.com

Сорокин Андрей Викторович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, м. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета (Воронеж, Российская Федерация); м. н. с. НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории» Севастопольского государственного университета (Севастополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5268-9557>
andrew.v.sorokin@gmail.com

Холявка Марина Геннадьевна, д. б. н., доцент, профессор кафедры биофизики и биотехнологии, с. н. с. кафедры биохимии и физиологии клетки Воронежского государственного университета (Воронеж, Российская Федерация); профессор кафедры «Физика»; вед. н. с. центра коллективного пользования «Молекулярная структура вещества» Севастопольского государственного университета (Севастополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1390-4119>
holyvka@rambler.ru

Юдин Николай Евгеньевич, магистрант 1 года обучения кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Воронежского государственного университета (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5667-0319>
koli4ka99@mail.ru

Артюхов Валерий Григорьевич, д. б. н., профессор, заведующий кафедрой биофизики и биотехнологии, с. н. с. кафедры биохимии и физиологии клетки Воронежского государственного университета (Воронеж, Российская Федерация).

artyukhov@bio.vsu.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022; одобрена после рецензирования 30.06.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.49:547.496.3:546.47+539.232:546.221.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10557>**Осаждение пленок сульфида цинка из тиомочевинных комплексов и исследование их оптических свойств**Т. В. Самофалова[✉], В. Н. Семенов, П. В. Середин, Д. Л. Голощапов, Н. С. БуйловВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

В работе представлены результаты исследования пленок сульфида цинка, осажденных методом пиролиза аэрозоля из водных растворов тиомочевинных координационных соединений $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ в диапазоне температур 350–500 °С.

Изучены инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния комплексов цинка. Выявлено, что в исследуемых комплексах молекула тиомочевины координируется к катиону металла через атом серы. В низкочастотной области ($\nu < 400 \text{ см}^{-1}$) на спектрах комбинационного рассеяния зарегистрированы полосы, характеризующие колебания связей «цинк–сера» и «цинк–хлор (бром)» изучаемых координационных соединений. Исследованы оптические свойства пленок сульфида цинка с помощью метода оптической спектрофотометрии. Из спектров поглощения определена оптическая ширина запрещенной зоны пленок ZnS, составляющая 3.67–3.74 эВ и 3.63–3.70 эВ для образцов, осажденных из комплексов $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ соответственно. Выявлено уменьшение ширины запрещенной зоны синтезированных слоев при увеличении температуры осаждения, что связано с изменением их дефектной структуры.

Одним из основных типов дефектов в пленках ZnS, осажденных из комплексов $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$, является атом галогена в анионной подрешетке сульфида (Cl_s^- , Br_s^-). С ростом температуры осаждения содержание этих дефектов в пленках уменьшается вследствие полного разрушения связей Zn–Cl и Zn–Br и улетучивания галогена при термолизе комплексов, и освободившиеся места Cl_s^- , Br_s^- занимает кислород (O_s^2-). Присутствие кислорода в пленках обусловлено проведением синтеза в окислительной атмосфере воздуха и частичным гидролизом исходной соли цинка. Повышение содержания кислорода в образцах с ростом температуры осаждения приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны пленок ZnS.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения, пиролиз аэрозоля, сульфид цинка, пленки, оптическая ширина запрещенной зоны

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022–2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

Для цитирования: Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Середин П. В., Голощапов Д. Л., Буйлов Н. С. Осаждение пленок сульфида цинка из тиомочевинных комплексов и исследование их оптических свойств. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 529–536. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10557>

For citation: Samofalova T. V., Semenov V. N., Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Buylov N. S. Deposition of zinc sulphide films from thiourea complexes and study of their optical properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 529–536. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10557>

✉ Самофалова Татьяна Владимировна, e-mail: TSamofalova@bk.ru

© Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Середин П. В., Голощапов Д. Л., Буйлов Н. С., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Пленки сульфида цинка вызывают большой интерес из-за перспективности их применения в современной микроэлектронике. На основе сульфида цинка создаются различные оптоэлектронные и регистрационные устройства, системы отображения информации, электролюминесцентные источники света и др. [1, 2]. Поэтому актуальным является синтез пленок ZnS с варьируемыми оптическими свойствами удобным и доступным методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС).

Метод пиролиза аэрозоля позволяет целенаправленно синтезировать пленки халькогенидов металлов с нужными полупроводниковыми характеристиками путем создания в растворе координационных соединений различного состава и строения [3–5]. Формирование фазы сульфида происходит в результате термической деструкции комплекса на нагретой подложке. Кристаллическая и дефектная структура осаждаемых таким методом сульфидных пленок, а также их свойства зависят от природы исходного комплекса.

Целью данной работы являлось осаждение пленок сульфида цинка из растворов координационных соединений $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ при разных температурах и изучение оптических свойств полученных слоев.

2. Экспериментальная часть

Пленки сульфида цинка синтезировали методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений, образующихся при взаимодействии соли цинка и тиомочевины. Для получения ТКС в водном растворе использовали соли $\text{ZnCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и ZnBr_2 марки «х. ч.», а также тиомочевину $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ марки «ос. ч.». Концентрация соли металла в распыляемом растворе составляла 0.05 моль/л, концентрация тиомочевины – 0.2 моль/л. Проведенные ранее исследования показали, что при используемых определенных молярных соотношениях компонентов при комнатной температуре в растворе происходит формирование координационных соединений $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ [6].

Растворы ТКС распыляли при помощи пневматической форсунки на нагретую подложку, на которой в результате термодеструкции комплексов выделялся сульфид металла. В качестве подложек применяли кварцевые пластины, которые предварительно промывали в азотной кислоте и хромовой смеси, затем многократно в дистиллированной воде. Температуру осаждения ва-

рировали от 350 до 500 °С. Напыление каждого образца проводили в течение 1–2 мин.

Для изучения оптических свойств пленок снимали спектры поглощения на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 в диапазоне 190–900 нм относительно чистой подложки (стекло – SiO_2). Оптическую ширину запрещенной зоны E_g определяли по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D = f(h\nu)$ (D – оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов [7]. Измерения проводились при комнатной температуре.

Для выяснения механизма взаимодействия соли цинка с тиомочевинной были сняты инфракрасные (ИК) спектры и спектры комбинационного рассеяния (КР) комплексов. ИК спектроскопические исследования проводили методом нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры пропускания снимали на ИК Фурье-спектрометре Vertex 70 в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . Комплексы цинка выделяли из рабочих растворов путем медленного испарения растворителя. Предварительно образцы готовили в виде порошка.

Спектры комбинационного рассеяния ТКС были зарегистрированы с помощью Раман-микроскопа РамМикс М532 в спектральном диапазоне 90–4000 cm^{-1} . Исследование проводилось с использованием лазера с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, область возбуждения имела размеры 4 мкм, спектральное разрешение – 2 cm^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

ИК спектроскопическое исследование координационных соединений, полученных из водных растворов солей цинка и тиомочевины (рис. 1, 2), показало смещение частот валентных колебаний ν_{NH} и ν_{CN} в высокочастотную область, ν_{CS} – в низкочастотную область спектра относительно соответствующих колебаний свободной тиомочевины (табл. 1, 2). Это позволяет утверждать, что координация тиомочевины с солью цинка осуществляется через атом серы $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ [8]. Это связывают с перераспределением электронной плотности в молекуле тиомочевины при S-координации, которое вызывает понижение порядка связи C–S и повышение порядка связей C–N и N–H [8, 9].

В спектрах комбинационного рассеяния изучаемых координационных соединений в низкочастотной области ($\nu < 400 \text{ cm}^{-1}$) наблюдаются интенсивные полосы, характеризующие колебания связей «металл–лиганд» (рис. 3, 4). Со-

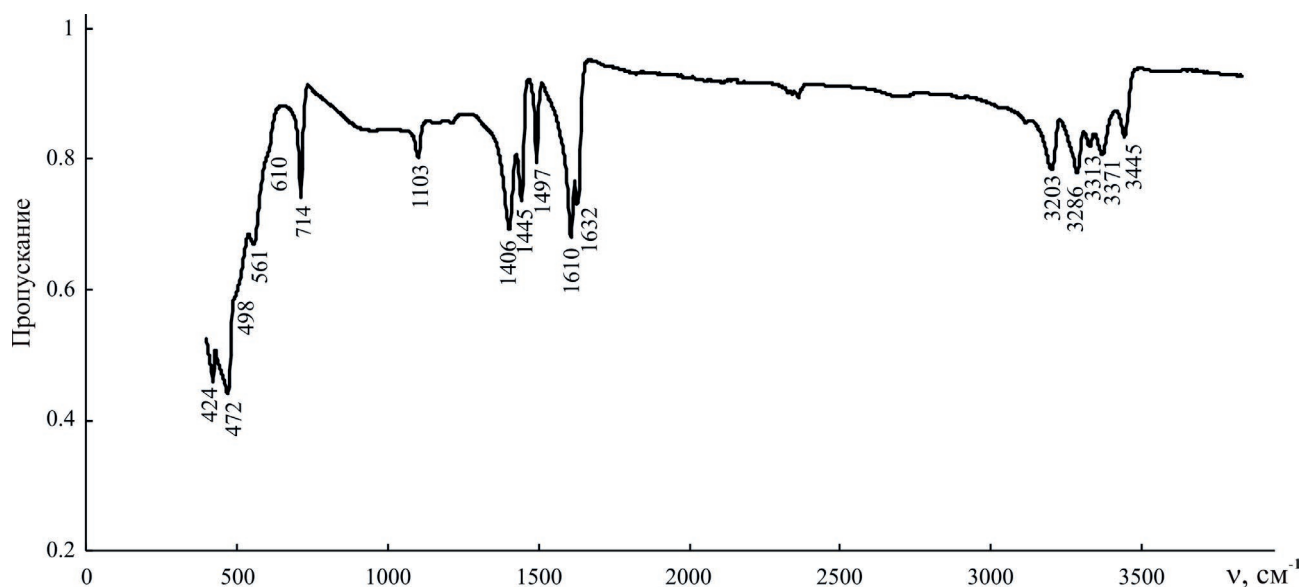


Рис. 1. ИК спектр координационного соединения, полученного из водного раствора хлорида цинка и тиомочевины

Таблица 1. Максимумы полос поглощения (см^{-1}) ИК спектров и спектров КР координационных соединений, полученных из водных растворов хлорида цинка и тиомочевины

Отнесение	$\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ [8, 9]	$[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ (ИК, [8])	$\text{ZnCl}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (ИК, эксперимент)	$\text{ZnCl}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (КР, эксперимент)
$\nu(\text{NH})$				3449
	3375	3370	3445	3379
	3273	3330	3371	3339
	3160	3210	3313	3339
			3286	3297
			3203	3212
$\delta(\text{HNH})$		1630	1632	1630
$\delta(\text{HNC})$	1606	1612	1610	1612
$\nu(\text{CN})$	1464	1494	1497	1491
$\nu(\text{HNC})$	1408	1448	1445	1444
$\nu(\text{CS})$		1415	1406	1402
$\nu(\text{CN})$	1082	1106	1103	1107
$\nu(\text{CS})$	729	718	714	721
$\delta(\text{NCN})$	629	600	610	619
			561	
$\delta(\text{NCN})$	484	478	498	479
			472	
$\nu(\text{NCS})$	420	422	424	430
$\delta(\text{ZnCl})$				238
$\delta(\text{ZnS})$				275
				162

гласно результатам исследований, проведенных в работах [10–13], полосы с волновыми числами $250\text{--}280\text{ см}^{-1}$ отвечают за колебания связи «цинк–сера» (табл. 1, 2). В спектре КР соединения $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ зарегистрирован пик с низкой интенсивностью при 162 см^{-1} , который также можно отнести к колебаниям связи Zn-S [14].

Проявляющаяся в спектре КР соединения $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ полоса при 238 см^{-1} относится к колебаниям связи Zn-Cl [15, 16]. Для более тяжелых элементов частоты колебаний смещаются в низкочастотную область. Так, колебание связи Zn-Br для комплекса $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ проявляется при 184 см^{-1} [17, 18].

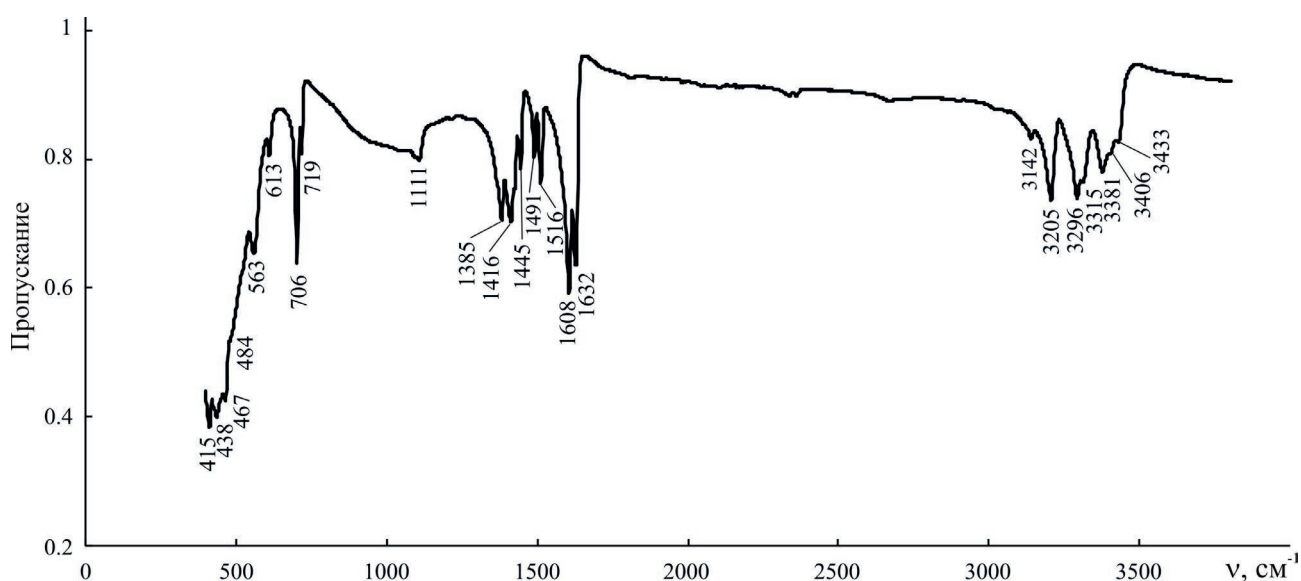


Рис. 2. ИК спектр координационного соединения, полученного из водного раствора бромида цинка и тиомочевины

Таблица 2. Максимумы полос поглощения (см^{-1}) ИК спектров и спектров КР координационных соединений, полученных из водных растворов бромида цинка и тиомочевины

Отнесение	$\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ [8, 9]	$\text{ZnBr}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (ИК, эксперимент)	$\text{ZnBr}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (КР, эксперимент)
$\nu(\text{NH})$		3433	3431
		3375	3398
		3273	3380
		3160	3327
			3296
			3205
			3142
$\delta(\text{HNH})$		1632	1631
$\delta(\text{HNC})$	1606	1608	1615
$\nu(\text{CN})$	1464	1516	1518
		1491	1491
$\nu(\text{HNC})$	1408	1445	1431
$\nu(\text{CS})$		1416	1385
		1385	
$\nu(\text{CN})$	1082	1111	1112
			1098
$\nu(\text{CS})$	729	719	721
		706	705
$\delta(\text{NCN})$	629	613	605
		563	528
$\delta(\text{NCN})$	484	484	473
		467	
$\delta(\text{NCS})$	420	438	430
		409	
$\nu(\text{ZnBr})$			184
$\nu(\text{ZnS})$			258

На спектрах КР исследуемых комплексов в области 50–140 см⁻¹ присутствуют две полосы – более интенсивная в диапазоне частот 100–115 см⁻¹ и менее интенсивная при 140–145 см⁻¹ (рис. 3, 4). По мнению авторов [12, 19] наблюдающиеся в указанной области полосы характеризуют поступательное и вращательное движение молекулы тиомочевины, входящей в состав координационного соединения. По-видимому, первая полоса при 113 см⁻¹ для хлоридного комплекса и 100 см⁻¹ для бромидного ТКС характеризует поступательное движение координированной молекулы N₂H₄CS. Полоса с низкой интенсивностью с максимумами при 141 и 145 см⁻¹ для хлоридного и бромидного комплекса, соот-

ветственно, характеризует вращательное движение молекулы тиомочевины. Деформационные колебания δ(ClZnCl) и δ(BrZnBr) для комплексов цинка, как правило, проявляются в более низкочастотной области – при 95–100 и 70–75 см⁻¹, соответственно [20, 21].

Таким образом, результаты исследований ИК и КР спектроскопии подтверждают формирование связей «металл-сера» во внутренней сфере координационного соединения, которые являются фрагментами кристаллической структуры будущего сульфида, образующегося при термоллизе соответствующего комплекса. Дефектная структура выделяющегося сульфида зависит от ближайшего окружения комплексообразовате-

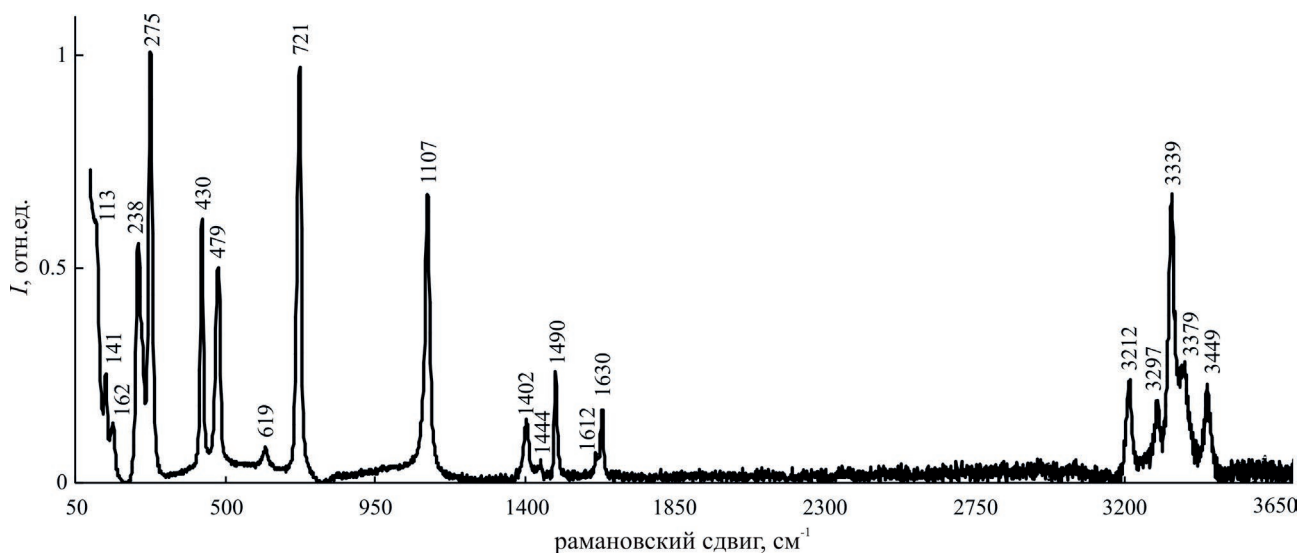


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния координационного соединения, полученного из водного раствора хлорида цинка и тиомочевины

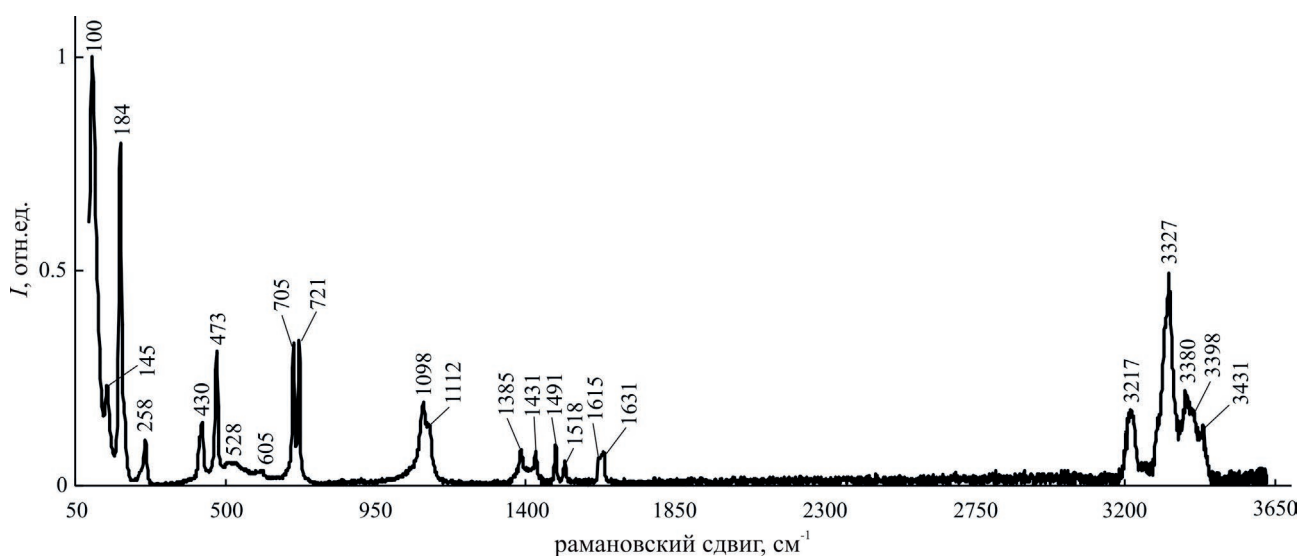


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния координационного соединения, полученного из водного раствора бромид цинка и тиомочевины

ля во внутренней координационной сфере, поэтому возможно ее моделирование путем введения различных ацидолигандов [3–5]. Взаимосвязь между составом и строением окружения центрального иона в ТКС и окружением катиона металла в решетке сульфида является основой для направленного синтеза пленок сульфидов металлов с заданным набором полупроводниковых свойств.

При изучении оптических свойств синтезированных пленок ZnS были получены спектры поглощения в области края фундаментального поглощения. Экстраполяцией линейного участка степенной зависимости оптической плотности от энергии фотона $(hvD)^2 = f(hv)$ (рис. 5) до оси абсцисс была определена ширина запрещенной зоны слоев сульфида цинка. Пленки ZnS, осажденные из растворов комплексов $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$, характеризуются оптической шириной запрещенной зоны 3.67–3.74 эВ, а для образцов, полученных из ТКС $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$, E_g имеет значения 3.63–3.70 эВ (табл. 3). Из полученных данных видно, что при увеличении тем-

пературы осаждения от 350 до 500 °C оптическая ширина запрещенной зоны пленок ZnS в целом уменьшается. Подобная тенденция наблюдалась и в работах других авторов [22, 23].

Особенности изменения E_g в зависимости от температуры напыления образцов можно связать с изменением дефектной структуры пленок. Так, в образцах, осажденных из ТКС $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$, содержится хлор (бром), занимающий места серы в процессе разложения исходных комплексов, и кислород вследствие проведения синтеза на воздухе и частичного гидролиза исходной соли цинка. С увеличением температуры осаждения происходит более полное разрушение связей Zn–Cl и Zn–Br, и содержание атомов галогена в пленках уменьшается, что связано с их удалением в виде летучих продуктов при термолизе соединений $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$. При этом в пленках ZnS становится меньше дефектов Br_S^* и Cl_S^* , а освободившиеся места серы занимает кислород, образуя дефекты O_S^x . Кроме того, вследствие частичного гидролиза исходной соли цинка

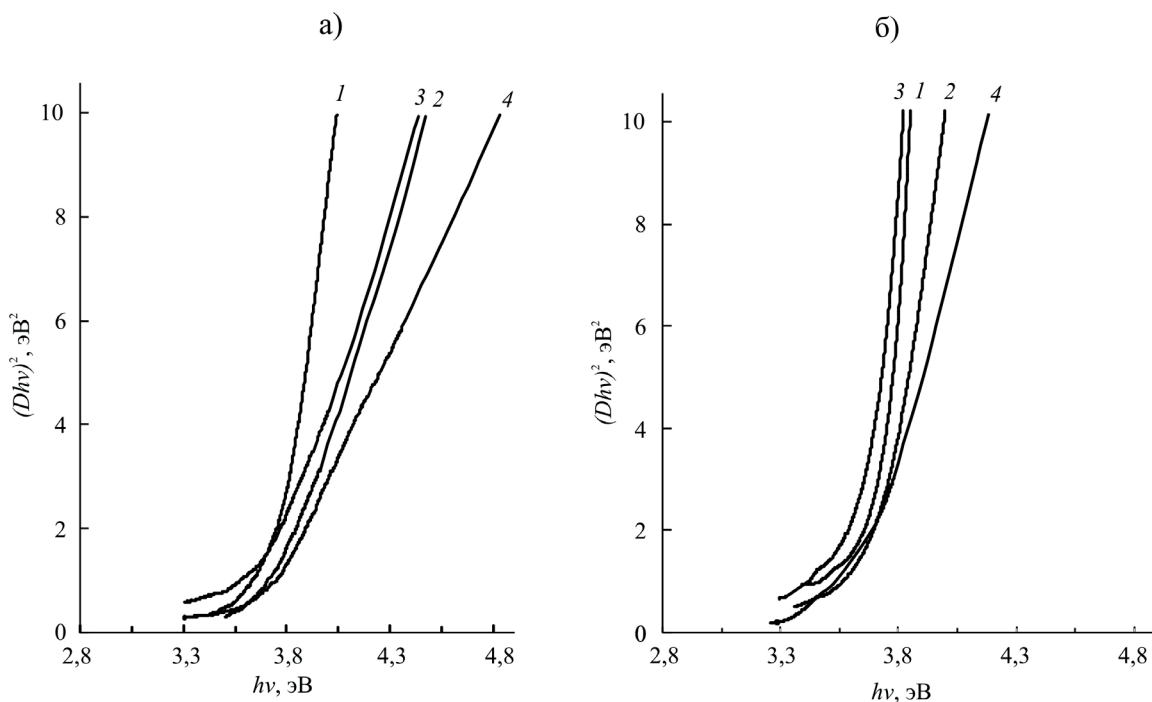


Рис. 5. Спектры поглощения пленок ZnS, полученных из растворов ТКС $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ (а) и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$ (б) при разных температурах: 1 – 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 450 °C; 4 – 500 °C

Таблица 3. Оптическая ширина запрещенной зоны (эВ) пленок ZnS, осажденных при разных температурах

Координационное соединение	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
$[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$	3.74	3.73	3.70	3.67
$[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$	3.70	3.70	3.65	3.63

в синтезированных данным методом образцах ZnS может содержаться примесь оксида ZnO, для которого ширина запрещенной зоны имеет меньшие, чем у сульфида цинка, значения – 3.35–3.43 эВ [24]. Таким образом, присутствие кислорода в образцах приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны ZnS с ростом температуры осаждения.

Следует отметить, что при пиролитическом осаждении пленок оксида цинка из водного раствора нитрата цинка [25] также наблюдается уменьшение оптической ширины запрещенной зоны образцов с ростом температуры синтеза. Так, для пленок ZnO, полученных при температуре 250 °С, значение E_g равно 3.45 эВ, а с ростом температуры осаждения до 295 °С ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.25 эВ.

Пленки сульфида цинка, полученные при распылении растворов комплексов $[Zn(N_2H_4CS)_4](NO_3)_2$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2(CH_3COO)_2]$ в интервале температур 350–500 °С, характеризуются оптической шириной запрещенной зоны 3.39–3.41 и 3.38–3.50 эВ, соответственно. Меньшие значения E_g слоев ZnS, полученных из указанных соединений, по сравнению с таковыми для образцов из галогенидных комплексов также объясняются присутствием в них кислорода.

4. Заключение

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$ в диапазоне температур 350–500 °С синтезированы пленки сульфида цинка. Координация тиомочевинны к катиону металла в комплексном соединении осуществляется через атом серы. По данным спектров поглощения пленок ZnS определены значения их ширины запрещенной зоны (3.63–3.74 эВ). При увеличении температуры осаждения от 350 до 500 °С оптическая ширина запрещенной зоны пленок ZnS уменьшается, что обусловлено изменением дефектной структуры сульфида.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Сычев М. М., Огурцов К. А., Лебедев В. Т., Кульвелис Ю. В., Torok Gy., Соколов А. Е., Трунов В. А., Бахметьев В. В., Котомин А. А., Душенок С. А., Козлов А. С. Влияние концентрации меди и обработки ZnS на характеристики синтезированных электролюминофоров ZnS : Cu,Cl. *Физика и техника полупроводников*. 2012;46(5): 714–718. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319170&ysclid=l5mrfweejz546465813>
2. Бачериков Ю. Ю., Кицюк Н. В. Люминофоры на основе легированного сульфида цинка с одинаковой спектральной плотностью излучения в диапазоне от 500 до 750 нм. *Журнал технической физики*. 2005;75(5): 129–130. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20336909>
3. Семенов В. Н., Наумов А. В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2000;2: 50–55. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21847224>
4. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нечаев И. В. Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов $CdZn_{1-x}S$. *Журнал неорганической химии*. 2011;46(4): 666–672. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16311475&ysclid=l5mszazuro609891352>
5. Самофалова Т. В., Семенов В. Н. Пленки на основе твердых растворов системы CdS–ZnS из тиомочевинных координационных соединений и их свойства. *Журнал прикладной химии*. 2013;86(12): 1863–1871. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43815791&ysclid=l5mt8ulzik600358330>
6. Угай Я. А., Семенов В. Н. Взаимодействие тиомочевинны с солями цинка при получении пленок ZnS. *Журнал общей химии*. 1989;59(10): 2177–2185. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28900634>
7. Уханов Ю. И. *Оптические свойства полупроводников*. М.: Наука; 1977. 367 с.
8. Харитонов Ю. Я., Брега В. Д., Аблов А. В., Проскина Н. Н. ИК спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной. *Журнал неорганической химии*. 1974;19(8): 2166–2177.
9. Харитонов Ю. Я., Брега В. Д., Аблов А. В. О нормальных колебаниях комплексных соединений Pd^{II} и Cd^{II} с тиомочевинной. *Журнал неорганической химии*. 1971;16(2): 572–573.
10. Serrano J., Cantarero A., Cardona M., Garro N., Lauck R., Tallman R. E., Ritter T. M., Weinstein B. A. Raman scattering in β -ZnS. *Physical Review B*. 2004;69: 1–11. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.69.014301>
11. Kumari R. G., Ramakrishnana V., Carolinb M. L., Kumar J., Saruac A., Kuball M. Raman spectral inves-

- tigation of thiourea complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009; 73(2): 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.02.009>
12. Selvasekarapandian S., Vivekanandian K., Kollandaivel P., Gundurao T. K. Vibrational studies of bis(thiourea) cadmium chloride and tris(thiourea) zinc sulphate semiorganic non-linear optical crystals. *Crystal Research and Technology*. 1997;32(2): 299–309. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199710\)28:10<779::AID-JRS147>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199710)28:10<779::AID-JRS147>3.0.CO;2-5)
13. Сидоров А. И., Тунг Нго Дуи, Ву Нго Ван, Антропова Т. В., Нащекин А. В. Оптические свойства нанокмозитов на основе сульфидов цинка и олова в нанопористом силикатном стекле. *Оптика и спектроскопия*. 2019;127(11): 841–845. <https://doi.org/10.21883/os.2019.11.48525.135-19>
14. *RRUFF Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals*. Режим доступа: <https://rruff.info/>
15. Irish D. E., Young T. F. Raman spectrum of molten zinc chloride. *The Journal of Chemical Physics*. 1965; 43(5): 1765–1768. <https://doi.org/10.1063/1.1697005>
16. Alsayoud A. Q., Venkateswara M. R., Edwards A. N., Deymier P. A., Muralidharan K., Potter B. G., Runge Jr. K., Lucas P. Structure of ZnCl₂ Melt. Part I: Raman spectroscopy analysis driven by Ab Initio methods. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2016;120(17): 4174–4181. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02452>
17. Heumen J. V., Ozeki T., Irish D. Raman spectral study of the equilibria of zinc bromide complexes in DMSO solutions. *Canadian Journal of Chemistry*. 1989;67: 2030–2036. <https://doi.org/10.1139/V89-314>
18. Kalman E., Serke I., Palinkas G. Complex formation in an aqueous ZnBr₂ solution based on electron diffraction, X-ray scattering and Raman spectra. *Zeitschrift fur Naturforschung*. 1983;38(2): 225–230. <https://doi.org/10.1515/zna-1983-0220>
19. Oussad M., Becker P., Kemiche M., Carabatos-Nedelec C. Low temperature phase transitions in zinc tris (thiourea) sulfate (ZTS) determined by Raman scattering. *Physica Status Solidi B*. 2000;222: 553–561. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199805\)207:1<103::AID-PSSB103>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199805)207:1<103::AID-PSSB103>3.0.CO;2-L)
20. Hase Y., Airoidi C., Gushikem Y., Kawano Y. Raman spectra of Zn(CH₃CN)₂X₂ (X = Cl, Br and I). *Spectroscopy Letters*. 1976;9(2): 105–118. <https://doi.org/10.1080/00387017608067418>
21. Ishikawa D. N., Tellez S. C. A. Infrared and Raman spectra of Zn(NH₃)₂Br₂ with ¹⁵N and ²H isotopic substitution. *Vibrational Spectroscopy*. 1994;8: 87–95. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)00014-8](https://doi.org/10.1016/0924-2031(94)00014-8)
22. Vishwakarma R. Effect of substrate temperature on ZnS films prepared by thermal evaporation technique. *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 2015;9:185–192. <https://doi.org/10.1007/s40094-015-0177-5>
23. Offor P. O., Okorie B. A., Ezekoye B. A., Ezekoye V. A., Ezema J. I. Chemical spray pyrolysis synthesis of zinc sulphide (ZnS) thin films via double source precursors. *Journal of Ovonic Research*. 2015;11(2): 73–77. Режим доступа: https://chalcogen.ro/73_Offor.pdf
24. *Физические величины: Справочник* / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М: Энергоатомиздат; 1991. 1232 с.
25. Faraj M. G., Taboada P. Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on PI plastic substrates at various temperatures for integration in solar cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28: 16504–16508. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7562-6>

Информация об авторах

Самофалова Татьяна Владимировна, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4277-4536>
TSamofalova@bk.ru

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>
office@chem.vsu.ru

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>
paul@phys.vsu.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович, к. ф.-м. н., доцент физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1400-2870>
goloshchapov@phys.vsu.ru

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., н. с., лаборатория органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>
buylov@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022; одобрена после рецензирования 18.11.2022; принята к публикации 15.12.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.12.012+ 546.831

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>

Условия твердофазного синтеза твердых растворов в системах из диоксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов

П. П. Федоров[✉], Е. В. Чернова

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы является рассмотрение особенностей получения твердых растворов $(\text{Zr,Hf})_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-0.5x}$ путем твердофазного спекания и анализ корректности имеющихся в настоящее время вариантов фазовых диаграмм для систем из оксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов $(\text{Zr, Hf})\text{O}_2\text{-R}_2\text{O}_3$.

Проанализированы имеющиеся данные по продолжительностям отжига, использованных при изучении фазовых равновесий в системах из диоксида циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов. Построены зависимости «логарифм времени отжига – обратная температура». Показано, что эффективный коэффициент диффузии при спекании составляет не менее 200 кДж/моль. Время отжига, необходимое для достижения равновесия при 1300 °С, составляет не менее 6 месяцев. Отжики на протяжении одного года не позволяют получать достоверную информацию о фазовых равновесиях в этих системах при температурах ниже 1250 °С. Все данные по фазовым диаграммам, приведенные в литературе для более низких температур, не характеризуют равновесное состояние систем. Признаками неравновесных состояний, помимо низкотемпературных фаз переменного состава, изображенных на фазовых диаграммах, являются нарушение правила Юм–Розери и наблюдения бездиффузионных процессов упорядочения твердых растворов, в том числе при твердофазных переходах «флюорит-пирохлор». Приведены вероятные схемы низкотемпературных фазовых равновесий в системах $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с учетом третьего закона термодинамики.

Полученные результаты носят фундаментальный характер и полезны при оценке стабильности работы термобарьерных покрытий и топливных элементов на основе оксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов.

Ключевые слова: оксид циркония, оксид гафния, оксиды редкоземельных элементов, твердые растворы, упорядочение, фазовые диаграммы, спекание

Источник финансирования: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167 <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>

Для цитирования: Федоров П. П., Чернова Е. В. Условия твердофазного синтеза твердых растворов в системах из диоксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>

For citation: P. P. Fedorov, E.V. Chernova. The conditions for the solid state synthesis of solid solutions in zirconia and hafnia systems with the oxides of rare earth elements. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Федоров П. П., Чернова Е. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Твердые растворы оксидов редкоземельных элементов R_2O_3 в высокотемпературных кубических модификациях диоксидов циркония и гафния общей формулы $(Zr,Hf)_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ являются одними из самых тугоплавких оксидов с температурами плавления выше 2700 °С [1, 2]. Материалы на их основе находят широкое применение в виде ювелирных кристаллов (фианиты) [3, 4], тугоплавкой и коррозионностойкой керамики [5–9]. Высокая анионная проводимость этих твердых растворов сочетается с низкой теплопроводностью [10]. Эти обстоятельства обуславливают применение соответствующих материалов в электрохимических устройствах (топливные элементы, кислородные сенсоры) [11–13], а также в качестве термобарьерных покрытий [14, 15]. Оба направления предполагают использование материалов в пленочном исполнении, а также требуют длительной работы при повышенных температурах (в частности, до 30 000 часов при температурах 800 °С и выше).

Кубические твердые растворы $(Zr,Hf)_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ очевидно термодинамически неустойчивы при невысоких температурах. Однако ничтожно малые коэффициенты диффузии катионов [16] предотвращают распад твердых растворов, что делает соответствующие материалы устойчивыми неопределенно долгое время при температурах, близких к комнатной. Однако при повышении температуры до 800–1000 °С вопрос остается открытым [17].

Для представления итогового сценария предполагаемой эволюции материала на основе оксидов циркония и гафния, стабилизированных оксидами РЗЭ, в условиях продолжительного воздействия повышенных температур весьма желательно знать фазовые T - x диаграммы соответствующих систем. Для построения таких фазовых диаграмм предприняты огромные усилия (см., например, [18–35], однако результаты этих исследований нельзя признать удовлетворительными.

Основные проблемы связаны с трудностями достижения равновесия в соответствующих системах, поскольку время, необходимое для достижения равновесия возрастает экспоненциально с понижением температуры [36, 37]. Недостаточность отжига, использованных в ряде работ, была продемонстрирована исследователями из Tokyo Institute of Technology (M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura и др.) [25, 33]. В частности, оказалось, что температура эвтектичного распада твердого раствора на основе средне-

температурной тетрагональной модификации в системе ZrO_2 – Er_2O_3 , определенная в работе [30], была занижена примерно на 500 °С [25].

Системы с диоксидом циркония ZrO_2 – R_2O_3 изучались различными группами исследователей. Сводка приведена в работах [18, 19]. Полученные результаты для разных РЗЭ плохо стыкуются друг с другом. Для систем с участием оксида гафния HfO_2 – R_2O_3 имеется массив данных, полученных в Институте материаловедения (Киев, Л. М. Лопато, А. В. Шевченко, Е. Р. Андриевская и др.) в ходе работ, выполненных по одной методике, при этом построенные фазовые диаграммы демонстрируют закономерные изменения при движении по ряду РЗЭ [18, 19].

Целью данной работы является рассмотрение особенностей получения твердых растворов $(Zr,Hf)_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ путем твердофазного спекания, и корректность имеющихся в настоящее время вариантов фазовых диаграмм для систем $(Zr, Hf)O_2$ – R_2O_3 .

2. Методика анализа

Как было показано нами [36], при выполнении условия достижения равновесия при спекании имеется линейная зависимость логарифма времени отжига (τ) от обратной температуры. В самом деле, из диффузионного уравнения Фика следует, что

$$X^2 \sim D\tau, \quad (1)$$

где X – толщина диффузионного слоя, D – эффективный коэффициент диффузии, τ – время. В свою очередь коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры

$$D = D_0 \exp(-E/kT), \quad (2)$$

где E – энергия активации диффузии, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана. Таким образом, при одинаковой дисперсности спекаемых частиц справедлива линейная зависимость

$$1/\tau = A \exp(-E/kT), \quad (3)$$

где A – постоянная, причем из тангенса наклона прямой в координатах $\lg \tau \sim 1/T$ можно определить энергию активации лимитирующей стадии процесса спекания:

$$E = 206 \operatorname{tg} \alpha [\text{кДж/моль}] = 1.99 \operatorname{tg} \alpha [\text{эВ}]. \quad (4)$$

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1. представлены некоторые литературные данные по режимам термообработки

при изучении фазовых равновесий в системах оксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов. Этот рисунок дополняет сведения, представленные ранее графически в работах [36, 37]. Данные по системам с участием оксидов циркония и гафния с различными редкоземельными элементами рассматриваются совместно, что соответствует первой стадии анализа.

Из рис. 1 видно, что разброс данных очень велик. Очевидно, что во многих работах время синтеза совершенно недостаточно. Достаточно разумным выглядит протокол работы [22]: 10 часов при 1900 °С, 30–60 час при 1600 °С, 1200 часов при 1300 °С. В работе Pascual, Duran [20] образцы отжигали 3 часа при 2000 °С, 10 часов при 1800 °С и 385 часов при 1450 °С, что выглядит приемлемо. Однако очевидно, что использованные в этой работе 8 месяцев для отжигов при 800 °С совершенно недостаточны. По-видимому, наиболее корректные результаты получены Yashima и др. [25], которые в своей работе отжигали образцы в системе $ZrO_2-Er_2O_3$ при 1690 °С на протяжении 48 часов и 8 месяцев при 1315 °С. Линейная зависимость, построенная по этим данным (угол α_1 на рис. 1) соответствует энергии активации диффузии $E = 360$ кДж/моль, что разумно соответствует величине 391 кДж/моль, полученной в работе [16] для объемной взаимной диффузии катионов в интервале 1584–2116 °С. Другие варианты проведения аппроксимирующей зависимости дают величины $E = 260$ кДж/моль (угол α_2 на рис. 1) и $E = 200$ кДж/моль (угол α_3 на рис. 1). Эти цифры ближе к величинам, полученным Глушковой с сотрудниками [23, 38].

Видно, что при понижении температуры требуемые времена проведения экспериментов быстро превышают лабораторные возможности, достигая времени порядка года при 1250 °С. Поскольку все описанные в литературе реальные лабораторные эксперименты не превышали по продолжительности 8 месяцев, результаты, полученные для температур ниже 1300 °С можно не рассматривать как относящиеся к состоянию равновесия. Это касается многих опубликованных вариантов фазовых диаграмм. При этом обратное утверждение не верно: далеко не все результаты исследований, относящихся к повышенным температурам, можно признать равновесными.

Среди признаков, указывающих на термодинамическую некорректность построенных фазовых диаграмм, следует указать нарушения тре-

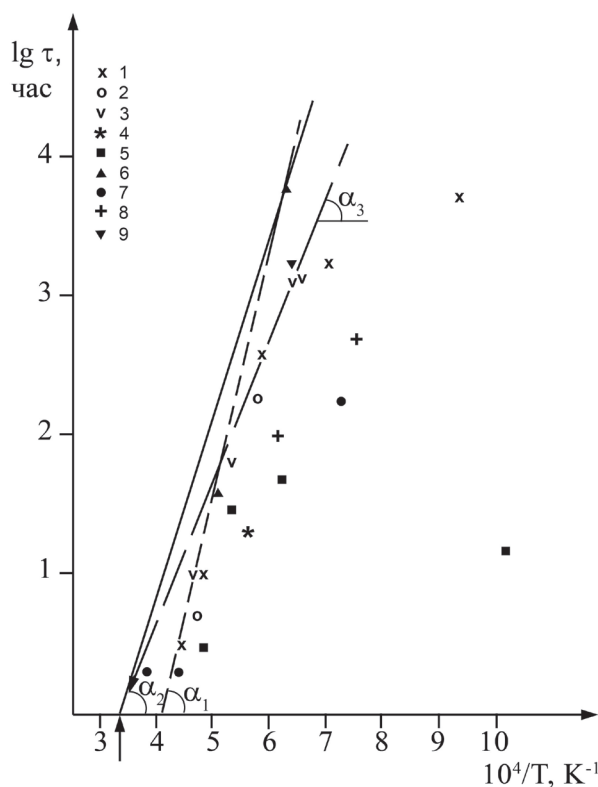


Рис. 1. Используемые продолжительности отжигов при синтезе образцов в системах $(Zr,Hf)_2-R_2O_3$ в зависимости от обратной температуры синтеза по данным 1 – Pascual, Duran, 1983 [20]; 2 – Scott, 1978 [21]; 3 – Майстер и др., 1991 [22]; 4 – Кржижановская, 1990 [23]; 5 – Schedecker e.a., 1977 [24]; 6 – Yashima e.a, 1991 [25]; 7 – Ruh e.a, 1977 [26]; 8 – Thornber, e.a., 1970 [27]; 9 – Stubican e.a., 1984 [28]. Стрелка указывает температуру плавления диоксида циркония

тьего закона термодинамики. Согласно следствию из этого закона при стремлении температуры к абсолютному нулю в квазиравновесных процессах должны исчезать все фазы переменного состава посредством распада или стягивания составов к стехиометрическим [37]. Вторым важным термодинамическим условием является так называемое правило Юм-Розери, согласно которому при появлении упорядоченной фазы с узкой областью гомогенности область существования неупорядоченной фазы должна резко сужаться [39]. Это правило систематически нарушается при изображении в системах $(Zr,Hf)O_2-R_2O_3$ твердофазного упорядочения гетеровалентного флюоритового твердого раствора с выделением фазы структуры пироклора [18, 19].

Представляется перспективным использование для систем $(Zr, Hf)O_2-R_2O_3$ методики коррек-

ции фазовых диаграмм с экстраполяцией фазовых равновесий до абсолютного нуля температур. Эта методика была успешно применена для ряда бинарных систем в наших работах [40–42].

На рис. 2. представлена корректировка данных по фазовым равновесиям в системе ZrO_2 – Er_2O_3 , а на рис. 3 – в системе HfO_2 – Eu_2O_3 [18]. Система ZrO_2 – Er_2O_3 относится к числу наиболее тщательно исследованных систем этой группы с использованием отжига продолжительностью до 8 месяцев [25, 31]. За основу (рис. 2а) взята диаграмма, построенная в [31]. Область малых концентраций оксида эрбия скорректирована по данным [25] (температура эвтектоидного распада тетрагональной фазы поднята примерно на 500 °С). Соответственно температура эвтектоидного распада кубического твердого раствора, с учетом данных [25], предположительно намечена при 600 ± 100 °С. Мелким пунктиром обозначено метастабильное продолжение кривой предельной концентрации этого твердого раствора (кривая сольвуса). Эта кривая должна приходить в начало координат, причем имея в этой точке вертикальную касательную. Выполнение этого условия возможно только при наличии точки перегиба на кривой сольвуса (в данном случае – на метастабильной части этой

кривой). Такие точки перегиба характерны для всех гетеровалентных твердых растворов на основе соединений со структурой флюорита [43], что связано с размытыми фазовыми переходами у флюоритовых матриц [44]. В области высоких концентраций оксида эрбия корректировка затрагивает существенное уменьшение области гомогенности упорядоченной фазы, которая при понижении температуры должна стягиваться к своему идеальному составу Er_6ZrO_{11} , а также положение кривой распада твердого раствора на основе кубической модификации оксида эрбия, которая должна приходить в точку чистого компонента при $T = 0$ К.

В системе HfO_2 – Eu_2O_3 (рис. 3) корректировка фазовой диаграммы в области упорядочения флюоритового твердого раствора с выделением фазы типа пирохлора проведена в соответствии с третьим началом термодинамики (стягивание области гомогенности фазы пирохлора к стехиометрическому составу, расширение двухфазных областей «флюорит + пирохлор» с понижением температуры и реализация двух эвтектоидных равновесий, ограничивающих снизу область существования флюоритовой фазы). Кроме того, необходимо отметить, что область фазовых равновесий вблизи оксида европия построена в [18]

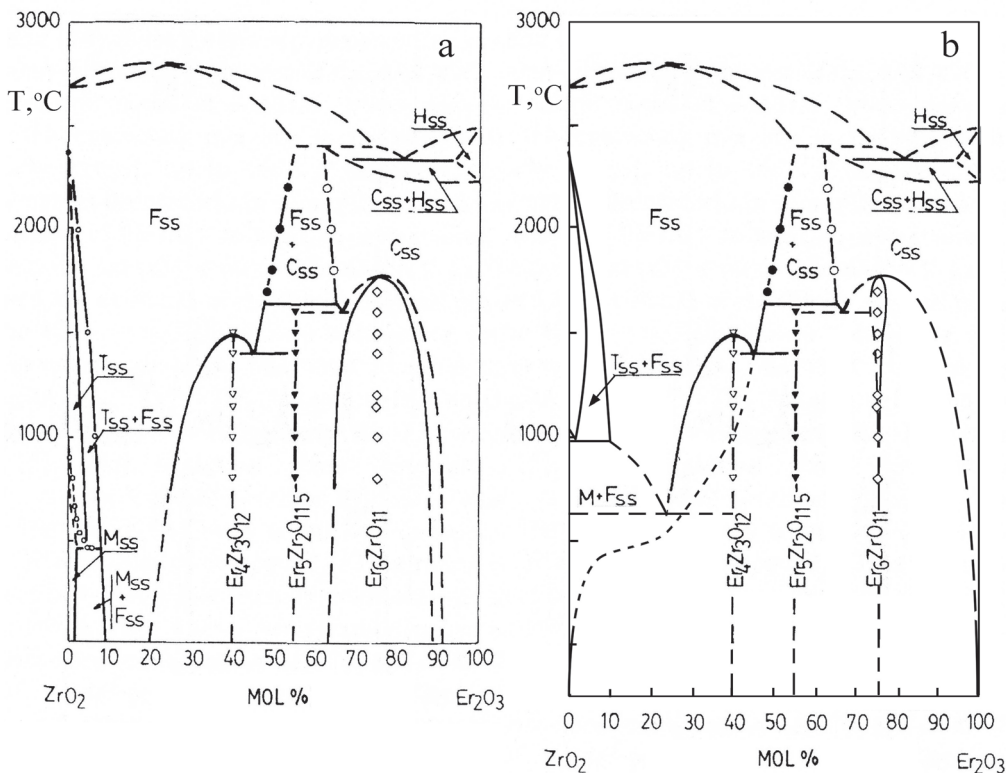


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ZrO_2 – Er_2O_3 по данным [31] (а) и ее корректировка с учетом требований третьего начала термодинамики (б)

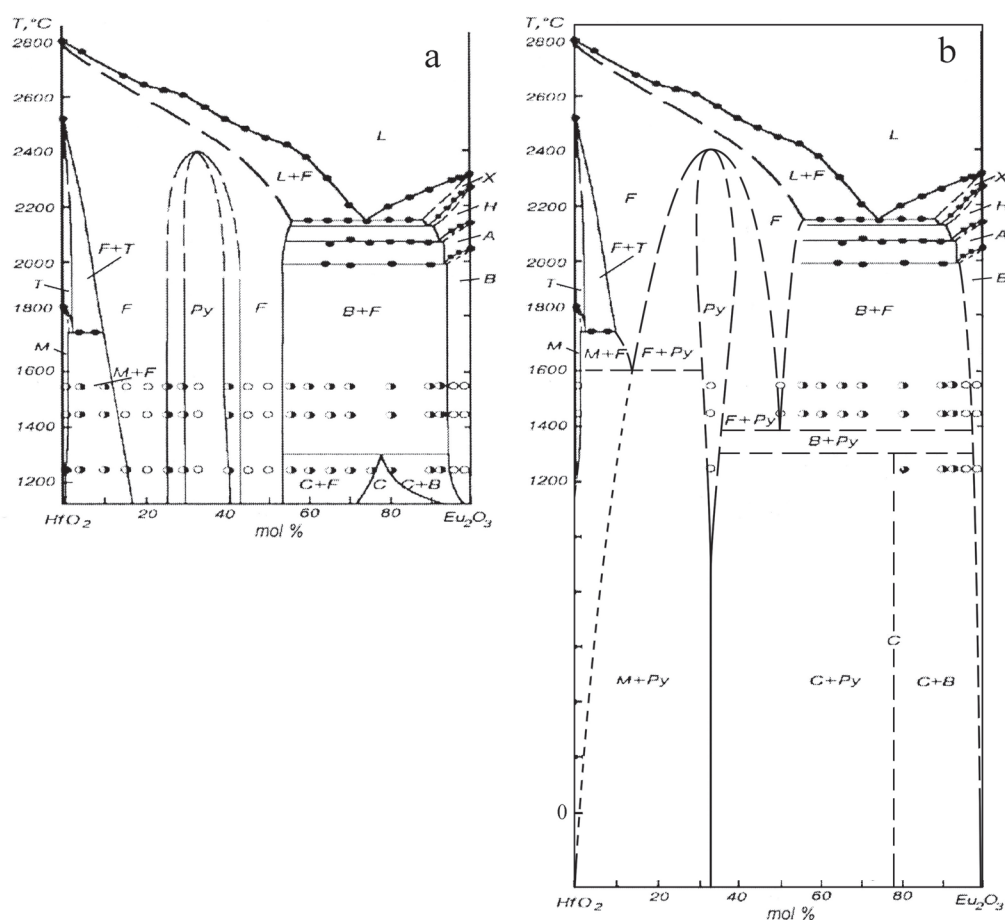


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ по данным [18] (a) и ее корректировка с учетом требований третьего начала термодинамики (b)

в предположении существования низкотемпературной кубической модификации Eu_2O_3 . Такое предположение, входящее в схему полиморфизма и морфотропии в ряду оксидов РЗЭ, построенную на основе данных [45], оказалось некорректным вследствие загрязнения гидроксидом [46]. Вероятно, низкотемпературная кубическая фаза, выявленная в этой системе в области ~75 мол% Er_2O_3 , представляет собой очередную упорядоченную флюоритоподобную фазу, требующую дальнейшего исследования.

4. Заключение

Фазовые равновесия при низких температурах в системах с участием оксидов циркония и гафния относятся к числу нерешенных фундаментальных вопросов. Поскольку при понижении температуры время установления равновесия, контролируемое катионной диффузией, возрастает экспоненциально, исследование низкотемпературных равновесий – весьма сложная, а зачастую и неразрешимая задача. Низкотем-

пературными можно считать области, для которых время установления равновесия посредством сухого спекания составляет порядка 1 года. Для систем на основе оксидов циркония и гафния это не ниже 1250 °С.

На многочисленных опубликованных «фазовых диаграммах» систем $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ при температурах ниже 1300 °С вместо равновесных фазовых областей изображены замороженные состояния. Реальное поведение материалов в этих системах при охлаждении определяется в основном не равновесными фазовыми превращениями, а бездиффузионными фазовыми переходами. Соответственно на фазовых диаграммах в некоторых случаях двухфазные области вырождаются и вместо них присутствуют линии фазовых превращений мартенситного типа. В том числе это относится к процессам упорядочения флюорит-пирохлор.

Необходимо отметить, что процессы упорядочения в системах с оксидами циркония и гафния изучены очень плохо, см., например, [47].

Здесь можно ожидать существенных открытий.

Термодинамическое моделирование не всегда оказывается надежным. В частности, температура эвтектоидного распада кубической фазы в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ различается по данным разных моделей на сотни градусов [48–50], а в работе [51] вообще опускается ниже абсолютного нуля, что противоречит третьему закону термодинамики.

Нужны другие способы исследования низкотемпературного фазообразования в обсуждаемых системах, помимо простого спекания. Целесообразно использовать методики синтеза с участием жидкой фазы. В частности использование гидротермального синтеза для ускорения достижения равновесия позволило получить наиболее надежные данные по системам $ZrO_2-R_2O_3$ ($R = Er, Y, Sc$), ZrO_2-CeO_2 [33, 52, 53]. Можно ожидать, что использование солевых расплавов позволит добиться прогресса в решении этого вопроса.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sabbarao E. C. Zirconia - an overview. In: *Proc. First Int. Conf.: Science and Technology of Zirconia*. Cleveland, Ohio; 1981. pp. 1–24.
2. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>
3. Кузьминов Ю. С, Осико В. В. *Фианиты*. М.: Наука; 2001. 280 с.
4. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting. In: Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley, M. (eds.). In: *Springer Handbook of Crystal Growth*. N.Y.: Springer; 2010. p. 433–477. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1_14
5. Жигачев А. О., Головин Ю. И., Умрихин А. В., Коренков В. В., Тюрин А. И., Родаев В. В., Дьячек Т. А. *Керамические материалы на основе диоксида циркония / под общей ред. Ю. И. Головина М.: Техносфера; 2018. 357 с.*
6. Stevens R. Engineering properties of zirconia. In: *Engineered Materials Handbook: Ceramics and*

Glasses. ASM International. CRC Press; 1991;4: 775–786.

7. Bocanegra-Bernal M. H., de la Torre S. D. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal of Materials Science*. 2002;37: 4947–4971. <https://doi.org/10.1023/A:1021099308957>

8. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*. 2012;S: 7–17. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18084815>

9. Kelly J. R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramics: An overview. *Dental Materials*. 2008;24(3): 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>

10. Федоров П. П., Попов П. А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013;4(1): 148–159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18964066>

11. Goodenough J. B. Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research*. 2003;33(1): 91–128. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651>

12. Kendall K. Progress in solid oxide fuel cell materials. *International Materials Reviews*. 2005;50(5): 257–264. <https://doi.org/10.1179/174328005x41131>

13. Fergus J. F. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;162(1): 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>

14. Wu J., Wei X., Padture N. P., Klemens P. G., Gell M., García E., Miranzo P., Osendi M. I. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(12): 3031–3035. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>

15. Schulz U., Leyens C., Fritscher K., Peters M., Saruhan-Brings B., Lavigne O., Dorvaux J.-M., Poulain M., Mévrel R., Caliez M. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology*. 2003;7(1): 73–80. [https://doi.org/10.1016/s1270-9638\(02\)00003-2](https://doi.org/10.1016/s1270-9638(02)00003-2)

16. Sakka Y., Oishi Y., Ando K. Zr-Hf interdiffusion in polycrystalline $Y_2O_3-(Zr+Hf)O_2$. *Journal of Materials Science*. 1982;17(11): 3101–3105. <https://doi.org/10.1007/bf01203471>

17. Haering C., Roosen A., Schichl H., Schnoller M. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part. II: Scandia-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*. 2005;176(3–4): 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.039>

18. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *Journal of the European Ceramic*

- Society*. 2008;28(12): 2363–2388. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
19. Андриевская Е. Р. *Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов*. Киев: Наукова думка; 2010.
20. Pascual C., Duran P. Subsolidus phase equilibria and ordering in the system ZrO_2 - Y_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66(1): 23–28. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09961.x>
21. Scott H. G. On the continuous transition between two structure types in the zirconia–gadolinia system. *Journal of Materials Science*. 1978;13(7): 1592–1593. <https://doi.org/10.1007/bf00553219>
22. Майстер И. М., Шевченко А. В., Лопато Л. М. Взаимодействие в системе ZrO_2 - Y_2O_3 - Sc_2O_3 . *Неорганические материалы*. 1991;27(11): 2337.
23. Кржижановская В. А. *Механизм взаимодействия двуокисей циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов в твердых фазах*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Ленинград: 1975. 18 с.
24. Scheidecker R. W., Wilder R. W., Moeller H. The system HfO_2 - Eu_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1977; 60(11-12): 501–504. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14092.x>
25. Yashima M., Ishizawa N., Nama T., Yoshimura M. Stable and metastable phase relationships in the system ZrO_2 - $ErO_{1.5}$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(3): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04052.x>
26. Ruh R., Garrett H. J., Domagala R. F., Patel V. A. The system zirconia–scandia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(9-10): 399–403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15521.x>
27. Thornber M. R., Bevan D. J. M., Summerville E. Mixed oxides of the type MO_2 fluorite- M_2O_3 . V. Phase studies in the systems ZrO_2 - M_2O_3 (M = Sc, Yb, Er, Dy). *Journal of Solid State Chemistry*. 1970;1(3-4): 545–553. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
28. Stubican V. S., Corman G. S., Hellmann J. R., Sent G. Phase relationships in some ZrO_2 system. In: *Advanced in Ceramics. V.12. Science and Technology of Zirconia II*. N. Clausen, A. Ruhle, A. Heuer (eds.). Columbus, OH, American Ceramic Soc Inc; 1984. pp. 96–106.
29. Rouanet A. Contribution a l'étude des systems zircon–oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion. *Revue Internationale Des Hautes Temperatures et Des Refractaires*. 1971;8: 161–180.
30. Duran P. The system erbia- zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(11-12): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14095.x>
31. Pascual C., Duran P. Phase equilibria and ordering in the erbia-zirconia system. *Journal of Materials Science*. 1981;16(11): 3067–3076. <https://doi.org/10.1007/bf00540314>
32. Noguchi T., Mizuno M., Yamada T. The liquifus curve of the ZrO_2 - Y_2O_3 system as measured by a solar furnace. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1970;43(8): 2614–2616. <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.2614>
33. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*. 1996;86-88: 1131–1149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00386-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00386-4)
34. Шевченко А. В., Майстер И. М., Лопато Л. М. Взаимодействие в системах HfO_2 - Sc_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 при высоких температурах. *Неорганические материалы*. 1987;23: 1320–1324.
35. Зырин А. В., Редько В. П., Лопато Л. М., Шевченко А. В., Майстер И. М., Зайцева З. А. Упорядоченные фазы в системах ZrO_2 - Sc_2O_3 и HfO_2 - Sc_2O_3 . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1987;23: 1325–1329.
36. Федоров П. П. Определение продолжительности отжига при изучении фазовых равновесий в твердом состоянии бинарных систем. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(8): 1891–1894.
37. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
38. Глушкова В. В. Изучение кинетики твердофазных процессов в системах с тугоплавкими окислами. В сб. *Термодинамика и свойства конденсированных силикатных и окисных систем*. Братислава: ВЕДА;1976. с. 122–127.
39. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. *Структура металлов и сплавов*. М.: Металлургия; 1959. 424 с.
40. Федоров П. П., Волков С. Н. Фазовая диаграмма системы Au–Cu. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(6): 809–812. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16060064>
41. Федоров П. П., Попов А. А., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы никель–платина. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(12): 1805–1809. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600748>
42. Федоров П. П., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы медь–палладий. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(5): 794–797. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
43. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the SrF_2 - LaF_3 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
44. Hutchings M. T., Clausen K., Dickens M. H., Hayes W., Kjemis J. K., Schnabel P. G., Smith C. Inves-

tigation of thermally induced anion disorder in fluorites using neutron scattering techniques. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1984;17(22): 3903–3940. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/22/011>

45. Warshaw J., Roy R. Polymorphism of the rare earth sesquioxides. *Journal of Physical Chemistry*. 1961;65(11): 2048–2051. <https://doi.org/10.1021/j100828a030>

46. Федоров П. П., Назаркин М. В., Закалюкин Р. М. К вопросу о полиморфизме и морфотропии полупрозрачных оксидов редкоземельных элементов. *Кристаллография*. 2002;47(2): 316321.

47. Withers R. L., Thompson J. G., Barlow P. J., Barry J. C. The “defect fluorite” phase in the ZrO_2 - $PrO_{1.5}$ system and its relationship to the structure of pyrochlore. *Australian Journal of Chemistry*. 1992;45(9): 1375–1395. <https://doi.org/10.1071/ch9921375>

48. Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф. Расчет фазовой диаграммы в системе ZrO_2 - Y_2O_3 . *Журнал физической химии*. 1987;61(3): 617–622.

49. Du Y., Jin Z., Huang P. Thermodynamic assessment of the ZrO_2 - $YO_{1.5}$ system. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(7): 1569–1577. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07142.x>

50. Jacobson N. S., Liu Z.-K., Kaufman L., Zhang F. Thermodynamic modeling of $YO_{1.5}$ - ZrO_2 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87(8): 1559–1566. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01559.x>

51. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L. J. Thermodynamic modeling of the ZrO_2 - $YO_{1.5}$ system. *Solid State Ionics*. 2004;170(3-4): 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.017>

52. Tani E., Yoshimura M., Somiya S. Revised phase diagram of the system ZrO_2 - CeO_2 below 1400 C. *American Ceramic Society*. 1983;66(7): 506–510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x>

53. Thomson J. B., Armstrong A. R., Bruce P. G. An oxygen-rich pyrochlore with fluorite composition. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;144(1): 56–62. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8347>

Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>
ppfedorov@yandex.ru

Чернова Елена Владимировна, м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7401-5019>
e-chernova@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022; одобрена после рецензирования 26.10.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10559>**Моделирование оптических поляризационных процессов на лазерно-модифицированном титане с пленкой поливинилового спирта****А. В. Цибульникова¹✉, А. А. Ханкаев¹, Д. А. Артамонов¹, И. Г. Самусев¹, В. А. Слежкин², И. И. Лятун¹, В. В. Брюханов¹**¹Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
ул. Александра Невского, 14, Калининград 236016, Российская Федерация²Калининградский государственный технический университет,
Советский пр., 1, Калининград 236022, Российская Федерация**Аннотация**

Исследованы оптические спектры поверхностных плазмон-поляритонов на лазерно-модифицированном титане с осажденной микронной полимерной пленкой поливинилового спирта (ПВС).

Метаповерхность титана создавалась лазерным фемтосекундным воздействием $\lambda = 1.035$ мк и длительностью $\tau = 280$ фс с линейной и круговой поляризацией излучения. Пакеты лазерных импульсов точно наносились на поверхность шагом через 100 мк через $t_i = 25-750$ мс. При линейной поляризации излучения на скрайбированной поверхности титана возникали дорожки сканов «ripple» («рябь») структур с плотностью штрихов до $N \sim 1200$ мм⁻¹. Установлено, что при круговой поляризации воздействующего излучения на титан, возникали абляционные точечные каверны с лепестковыми кольцевыми «ripple» нано-микроструктурами вдоль линии распространения импульсов луча.

Проведено математическое моделирование действительной $Re(\epsilon)$ и мнимой $Im(\epsilon)$ диэлектрических проницаемостей и установлено практически полное совпадение спектральных параметров в спектрах отражения поляризованного излучения. При анализе спектров так же было установлено наличие максимума поглощения в ИК-области, обусловленного присутствием пленки ПВС.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, лазерное структурирование, круговая поляризация, метаповерхность, пленка ПВС

Источник финансирования: работа выполнена в рамках проекта, поддержанного Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № FZWM-2020-0003.

Для цитирования: Цибульникова А. В., Ханкаев А. А., Артамонов Д. А., Самусев И. Г., Слежкин В. А., Лятун И. И., Брюханов В. В. Моделирование оптических поляризационных процессов на лазерно-модифицированном титане с пленкой поливинилового спирта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 545–558. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10559>

For citation: Tsibulnikova A. V., Khankaev A. A., Artamonov D. A., Samusev I. G., Slezhkin V. A., Lyatun I. I., Bryukhanov V. V. Modelling optical polarisation processes on laser modified titanium with a polyvinyl alcohol film. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 545–558. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10559>

✉ Цибульникова Анна Владимировна, e-mail: anna.tsibulnikova@mail.ru

© Цибульникова А. В., Ханкаев А. А., Артамонов Д. А., Самусев И. Г., Слежкин В. А., Лятун И. И., Брюханов В. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Одним из наиболее перспективных и актуальных способов модификации металлической поверхности на микро и наномасштабе с целью придания ей особых физико-оптических свойств является процесс фемтосекундного лазерного структурирования [1–3]. На процесс формирования лазерно-индуцированных поверхностных структур (laser induced periodic surface structures – LIPSS) оказывают влияние не только параметры лазерного излучения (длительность, частота, fluence), но и среда, в которой происходит взаимодействие излучения с материалом [4–6]. Огромный интерес к таким поверхностям связан с проявлением уникальных спектральных [5–7], механических [5, 8–10], трибологических [8, 10, 11] и других физико-химических свойств [8, 10–12]. Особенности создания LIPSS обуславливают возможности применения таких метаматериалов в различных приложениях оптосенсорики и биофизики [13–17], а также в качестве плазмонных преобразователей электромагнитного излучения в видимой и терагерцовой области [18].

Известно, что на микро- и наноструктурированных шероховатых металлических поверхностях происходит генерация поверхностных плазмонов разного модового состава [18–21]. Кроме морфологических параметров структурированной поверхности на эффективность генерации локальных плазмонов на элементах шероховатости большое влияние оказывает среда на поверхности материала, в которой электромагнитная волна распространяется и экспоненциально затухает в направлении перпендикулярно её поверхности. Известно, что физической причиной генерации поверхностных плазмонов на поверхности металла является наличие на границе металл-диэлектрик межфазной нанометровой пленки (например, окисла), где происходят преобразования электромагнитной энергии [22,23]. В работах рассматриваются и слоистые системы, состоящие из метал-диэлектрических композитов и проводящих сред [24–26]. Область локализации поверхностных плазмонов для таких сред может располагаться как в оптическом диапазоне, так и в области инфракрасных частот [18,23,27]. Так изменения морфологии поверхности путем внедрения наночастиц или резонаторов типа «металл-диэлектрик-металл» обеспечивает формирование резонансного плазмонного спектра в ИК-области [27]. Данные структурные изменения требуют учета множества пара-

метров при моделировании плазмонных полей и проектирование плазмонных излучателей на метаповерхностях, из-за чего данный процесс представляет собой весьма трудную задачу [28–31], ввиду сложных процессов взаимодействия и преобразования излучения на поверхности модифицированного материала.

При создании метаповерхности с помощью лазерной литографии можно использовать фазы плазмонного рассеяния излучения Панчаратнама–Берри [30] и создавать нанооптические элементы и приборы [32]. Так, при воздействии линейно поляризованным фемтосекундным излучением, например, на титан, возникают линейные абляционные структуры с различными геометрическими размерами в виде полосок, состоящих из канавок и «бугров» в результате самоорганизации поверхности [2, 4, 5, 16, 17]. При создании металлической метаповерхности методами циркулярно поляризованного фемтосекундного излучения [7, 32–34] возникает вихревое электромагнитное поле, приводящее к созданию вращательных расплавленных и затвердевших абляционных дуговых микро- и наноструктур. Таким образом, с помощью нелинейной лазерной литографии на металле могут быть созданы линейные и «закрученные» структуры с различной нано-шероховатостью [35–37] с новыми оптическими элементами.

В качестве ключевых физических задач настоящей работы можно указать создание методом лазерного структурирования на поверхности титана абляционных микро- и наноструктур с помощью линейного и циркулярного излучения с длиной волны 1 мкм при различной энергии воздействия высокой интенсивности; регистрацию поверхностных плазмонов, возникающих под действием излучения на межфазной границе шероховатая метаповерхность-диэлектрик (микронная пленка поливинилового спирта) и изучение особенностей их оптических поляризационных спектров отражения.

Отметим, что настоящая работа является продолжением серии работ по исследованию плазмонных фотопроцессов на структурированных лазером металлических поверхностях с участием молекул красителей и биологических объектов.

2. Экспериментальная часть

Фемтосекундное лазерное структурирование поверхности ленты прокатанного титана (пластины) толщиной $d \sim 0.6$ мм было выполнено с помощью лазерной установки ТЕТА-25 (Авеста,

Россия). Параметры лазерного излучения были следующие: длительность одиночного импульса 280 фс, частота следования импульсов 25 кГц. Лазер работал в режиме прореживания импульсов под управлением ПО Lascos. Смещение образца (титановой пластины) происходит с помощью двухосевого моторизированного позиционера (Shtanda, Литва) под управлением ПО XILab. Структурирование поверхности проводили лазерным излучением с линейной и круговой поляризацией. Круговая поляризация была достигнута путем прохождения лазерного пучка через круговой поляризатор CP1L1064 (Thorlabs, США), помещенный на пути лазерного излучения между фокусирующей линзой и плоским зеркалом. Измерение выходной мощности лазерного излучения было выполнено при помощи измерителя Ophir (Nova II, Israel).

2.1. Структурирование поверхности титановой пластины

Точечное структурирование поверхности титана проводили следующим образом. Образец помещался на моторизированный позиционер и смещался относительно положения лазерного пучка, сфокусированного на поверхности с помощью системы зеркал и линз. При смещении образца угол между вектором поляризации лазерного излучения и направлением движения образца составлял 45 градусов. Длительность воздействия излучения на одну зону составляла от 25 до 750 мс, причем расстояние между центрами зон составляло 100 мкм, что определяло отсутствие перекрывания зон структурирования. Мощность лазерного излучения, падающего на образец, составляла $P = 40$ мВт, которой было достаточно для преодоления барьера критического значения, необходимого для структурирования поверхности титана [5].

Данный метод структурирования был реализован для двух видов поляризации лазерного излучения: линейной и круговой. Линейное структурирование титана было выполнено при скорости сканирования 500 мкм/с.

На структурированные поверхности титана далее были нанесены полимерные пленки ПВС.

Морфология поверхности титана исследовалась с помощью электронного микроскопа Zeiss Cross Beam-540 (FIB-SEM).

2.2. Нанесение пленки ПВС на титановую лазерно-структурированную поверхность.

Для нанесения пленки ПВС на структурированные поверхности титана использовали уста-

новку Ossila Spin Coater (Great Britain). Образец раскручивали до скорости вращения 6000 rpm, а затем в его центр наносили каплю 9%-ного водного раствора ПВС. Под действием центробежной силы раствор равномерно распределялся по поверхности образца. Толщина полученной пленки составляла – 750 нм.

2.3. Спектральные измерения

Спектры диэлектрической проницаемости и спектры отражения поляризованного излучения были измерены на спектральном эллипсометре в диапазоне длин волн 450-1000 нм (AUTO SE, Horiba-France).

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим влияние вида поляризации лазерного излучения на трансформацию LIPSS в условиях изменения длительности лазерного воздействия.

3.1. Морфология титановых структур полученных при линейной и круговой поляризации лазерного излучения

В первой серии эксперимента методом SEM микроскопии было проведено исследование морфологических особенностей поверхности титана после лазерного воздействия лучом с линейной и круговой поляризацией различной длительности.

На рис. 1 представлены SEM-сканы поверхности после воздействия на поверхность пакетом импульсов с линейной поляризацией и длительностью суммарного лазерного воздействия 25 и 100 мс (рис. а и б), а также с круговой поляризацией и длительностью лазерного воздействия 25с, 100, 250 мс и 750 мс соответственно.

Общие физические процессы возникновения лазерно модифицированных структур на метаповерхности титана, представленных на рис. 1, достаточно хорошо описаны в [5] с точки зрения оптических волновых процессов дифракции и интерференции на элементах шероховатости материала с учетом рассмотрения термодинамических процессов сверхбыстрого плавления с мгновенным изменением фазы материала [38–41].

После 25 мс лазерного воздействия (количество импульсов $N_{\text{puls}} = 625$) на поверхности начинают формироваться «ripple» структуры с соединительными мостиками (рис. 1а). Периодичность таких структур составляет ~1 мкм. Что соответствует длине волны лазерного излучения $\lambda = 1035$ нм. Ширина одной такой структуры со-

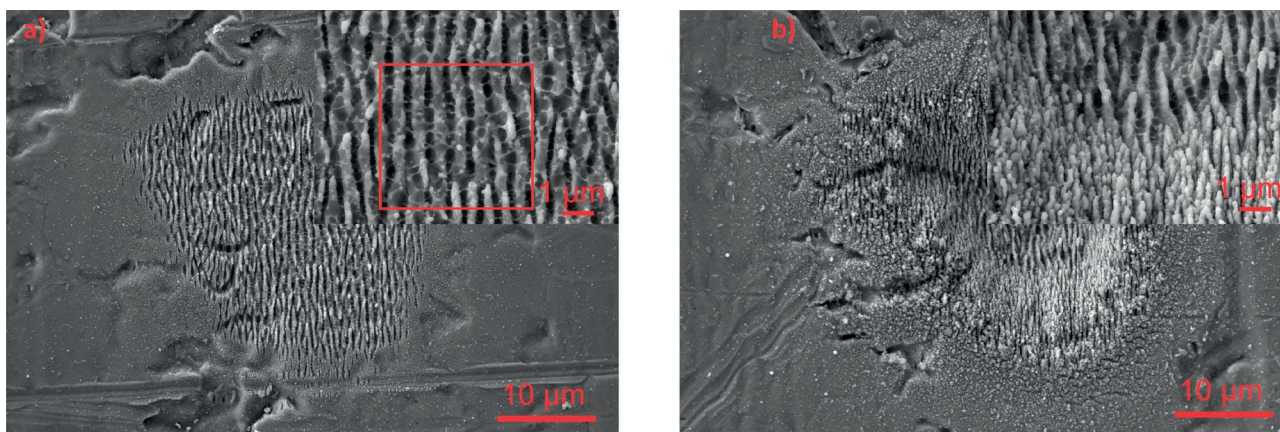


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности титана после фемтосекундного лазерного воздействия с линейной поляризацией падающего излучения с суммарным временным воздействием: а) – 25 мс; б) – 100 мс. На вставке (а) представлена выборка «ripple» структур на метаповерхности титана, которые могут служить элементами отражательной дифракционной решетки

ответствует половине длины волны и равна ~ 500 нм. По мере углубления лазерного луча в материал (с увеличением длительности воздействия до 100 мс, $N_{\text{puls}} = 2500$) наблюдается трансформация исходных крупных «ripple» структур размером 500 нм в более мелкие/частые (рис. 16 - вставка) с шириной примерно в 4 раза меньше исходных. Отметим, что в случае линейной поляризации вектор \mathbf{E} в падающей волне колеблется параллельно плоскости поверхности образца и формирование параллельных «ripple» структур во многом так же определяется поляризацией поверхности (линейно ориентированной перпендикулярно поверхности материала).

Исследованные в работе «ripple» структуры при заданных значениях энергии лазерного воздействия (с суммарным временным воздействием 25 мс) можно рассмотреть на метаповерхности титана как элементы отражательной дифракционной решетки с главными максимумами дифракции: $d \cdot \sin \varphi = k \cdot \lambda$, периодом $d = 770$ нм под углом $\varphi = 30^\circ$ и плотностью линий $N \sim 1200 \text{ мм}^{-1}$, длина волны блеска 750 нм. Это означает, что «ripple» структуры на метаповерхности титана могут стать хорошими оптическими элементами отражательных дифракционных решеток, используемые в интегральной нано оптике.

Формирование таких структур метаповерхности титана можно описать как трехстадийный процесс при любом типе поляризации падающего излучения. В результате воздействия электромагнитной волны с длительностью 280 фс с плотностью энергии в лазерном импульсе ($W = 0.17 \cdot 10^9$) Вт/м² достаточной для плавления

и испарения материала за время одного фемтоимпульса вся поглощенная материалом энергия передается кристаллической решетке в несколько этапов (нагрев электронов проводимости и передача тепла от электронов к решетке – электрон-фононное взаимодействие) [35, 42–44].

В результате сверхбыстрых (меньше, чем длительность 1 импульса) тепловых процессов нагрева электронного газа металла, сопровождающихся процессами электрон-фононной релаксации, возникает высокотемпературный нагрев металла с образованием плазмы и мгновенное (сверхбыстрое) плавление (меньше, чем 1нс). Процесс непрерывного проплавления титана происходит на протяжении 100 мс с постоянным радиальным распределением материала как бы напоминая при этом эффект просверливания, который сопровождается вытягиванием плоских новообразований в направлении к центру. Это происходит в результате сил электромагнитного взаимодействия между зарядовой плотностью металлического расплавленного титана. Вместе с тем известно, что температурный нагрев титана уже до 600–700 °С сопровождается формированием оксидного слоя TiO_2 . Процесс окисления металлов при воздействии лазерного излучения длительностью порядка 1 нс и 1 фс хорошо известен [34, 39]. После импульсного высокоинтенсивного лазерного воздействия под влиянием излучения $\lambda = 1.035$ мкм происходит изменение морфологии и фазового состава оксидной пленки на титане. Так, современные исследования показывают [45, 46], что синтез термически оксидированных пленок титана толщиной ~ 120 нм происходит при температуре от 600 до 1000 °С.

При этом структура пленки превращается в рутил принимая столбчатую форму, а в процессе повышения температуры фаза оксидной пленки может изменяться – от аморфной до упорядоченной (рутил, анатаз). Экспериментальные данные показывают, что длительное окисление при температурах 1000 °С приводит к переходу от параболического к линейному закону роста оксидного слоя на поверхности титана с появлением пор и трещин в формируемом оксиде [47]. Необходимо также заметить, что электронные процессы в пленке оксида титана в УФ-области обусловлены переходами в запрещенной зоне ($\lambda \sim 3.6$ эВ), которая представляет собой широкозонный полупроводниковый материал [48]. Наряду с указанными медленными термическими процессами образования пленки оксида титана, при фемтосекундном лазерном воздействии достигаются температуры плавления и испарения материала до ~ 2000 °С с высокой скоростью охлаждения [3], и дальнейшим осаждением распыленного материала. В результате этого создается шероховатость метаповерхности и дисперсия нано- и микро- адсорбированных наночастиц титана с оксидной пленкой. Таким образом далее происходит процесс окисления материала за время порядка 1 нс и несколько десятков фемтосекунд, который хорошо известен [34–43, 49].

Таким образом, после фемтосекундного лазерного воздействия на титан, формируется шероховатая метаповерхность с осажденными наночастицами титана и оксида титана. Такая поверхностная структура будет проявлять особые спектральные и плазмонные свойства, которые далее будут описаны в представленной работе.

Отметим, что при воздействии лазерным излучением с круговой поляризацией на поверхности титана и в материале будут происходить такие же тепловые поверхности, как и при линейной поляризации. Однако, в случае круговой поляризации вектор \mathbf{E} описывает в пространстве спираль [32, 40, 49–51], поэтому возникает индуцирование электрических диполей на боковых выступах конуса, а вектор дипольных моментов, параллельный вектору \mathbf{E} , направлен к центру оси симметрии конуса.

Рассмотрим пространственное распределение абляционного материала на метаповерхности титана при циркулярной поляризации излучения (рис. 2).

При воздействии лазерного излучения длительностью 25 мс наблюдается точечная абляция из поверхностного слоя титана с оксидным сло-

ем TiO_2 при локальном растрескивании материала (рис. 2а). Следует заметить, что толщина оксида титана при обычной температуре равна примерно ~ 20 нм, что определяется величиной разрешения эллипсометра (AUTO SE, Horiba-France). На рисунке заметно, что на поверхности происходит формирование островков пленки TiO_2 со средним размером < 1.0 мкм (рис. 2а – вставка). При этом на поверхности наблюдается почти равномерное распределение абляционных каверн и выплесков металла (светлые точки) на поверхности титана, что может быть обусловлено равномерным распределением фотонного поля в лазерном луче.

С увеличением количества импульсов до 2500 (100 мс) происходит углубление лазерного луча в материал и радиальное распределение абляционного материала (титан и TiO_2) в центре пучка (вставка правый угол рис. 2б). Центр луча вызывает появление глубокой каверны на поверхности титана, а на периферии по поверхности образуются точечные абляционные структуры абляции с различной плотностью. Заметно, что с увеличением энергии воздействия продолжается процесс фрагментации оксидной пленки с растрескиванием оксидного слоя.

На рис. 2г показана структурированная лазером область в течение 750 мс (~ 18750 импульсов) при круговой поляризации. В результате такого воздействия формируется конус с основанием равным диаметру пучка (~ 26 мкм). От основания к вершине конуса наблюдается радиальное распределение абляционного материала на внутренней боковой поверхности каверны. Интересным эффектом является образование лепестковых структур из металлического титана, покрытых оксидами титана TiO_2 (вставка рис. 2г – [4]), которые распределены вдоль окружностей от основания к центру перпендикулярно боковой поверхности, которые называются, иногда, «surface debris».

При увеличении плотности энергии лазерного воздействия на образец происходит уширение лазерного абляционного пятна (рис. 2г), но картина практически не меняется. Вместе с тем, по сравнению с «ripple» структурами, возникающими при линейной лазерной поляризации при создании абляционной метаповерхности титана, в случае применения круговой поляризации излучения абляционные «ripple» структуры (поверхностная рябь ударной волны) изменяются с шагом под углом $\Delta\alpha \sim 15^\circ$. При этом каждая наноструктура имеет длину, определя-

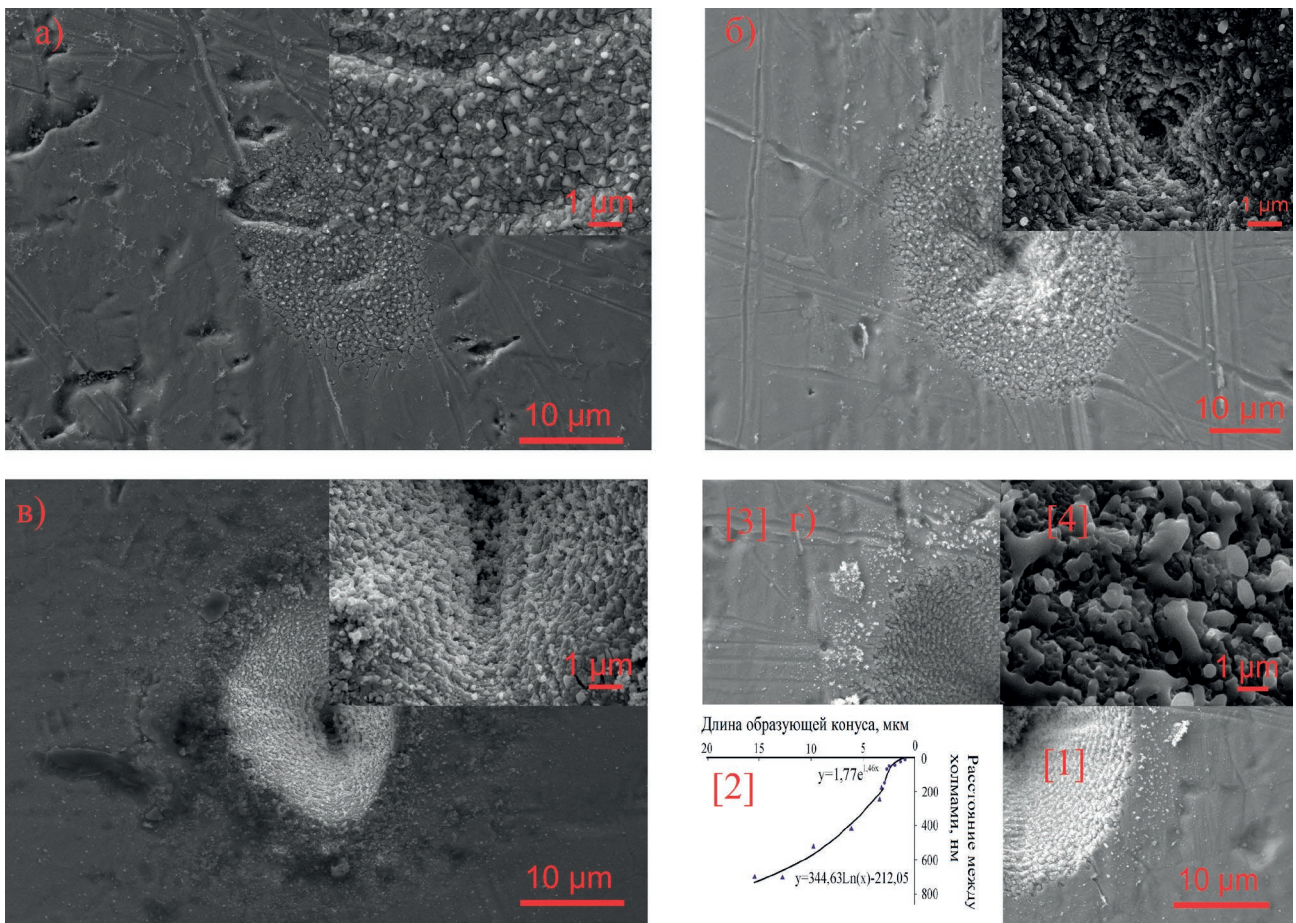


Рис. 2. СЭМ-изображения модифицированных поверхностей титана после фемтосекундного лазерного воздействия с круговой поляризацией падающего ИК-излучения ($\lambda = 1036$ нм) с суммарным временным воздействием: а) – 25 мс; б) – 100 мс; в) -250 мс; г) -750 мс. На рис. 2г представлены квадранты (1, 2, 3, 4) СЭМ абляционной каверны: 1 – с подсветкой; 2 – график функции профиля каверны; 3 – поверхность; 4 (вставка) – лепестковые абляционные структуры 1 мкм (surface debris)

мый длительностью импульса пакета фотонов. Было оценено количество этих структур на диске абляционного пятна по окружности и глубине каверны (рис. 2г – [2]), которое оказалось примерно равным 90000 ед. Это значительно больше количества генерируемых лазерных импульсов за время 750 мс, что может быть связано с дополнительной вихревой абляцией материала и существовании гидродинамических процессов образования вихревых «ripple» структур, расположенные по радиусу абляционной каверны, которая составлены из двух видов зависимостей:

$$y = 344.6 \ln(x) - 212.05$$

и

$$y = 1.769e^{-1.465x}$$

Можно предположить, что полученная логарифмическая зависимость отражает совокупность

электронно-фононных процессов ($t \sim 0.1$ пс) и тепловых процессов плавления и испарения материала ($t < 1$ нс). Основываясь на существовании двухтемпературной модели абляции титана в нашем эксперименте, экспоненциальная функция может отражать существование абляции материала с высокой скоростью выброса материала из каверны («recast layer») [35, 39, 41–44].

На основании полученных результатов исследования абляции металлического титана при круговой поляризации излучения было показано, что изменение состояния поляризации падающего пучка в значительной степени изменяет рельеф поверхности при одинаковой мощности воздействия и различной длительности. В результате воздействия лазерных импульсов с круговой поляризацией происходит коническое формирование кратера с радиальным распределением материала вдоль боковой поверхности.

3.2. Осаждение тонкой пленки ПВС и расчет толщины

Выше было отмечено, что при лазерном воздействии на структурированную метаповерхность титана возникает нанометровая пленка окисла. С другой стороны, известно [41], что все оптические плазмонные процессы генерируются в тонких структурных пленках металл-диэлектрик. Представляло интерес нанести на лазерно-структурированную поверхность титана полимерную пленку и воздействовать на нее фемтосекундным лазерным излучением с круговой поляризацией. Оценка толщины приведена ниже:

$$m_{PVA} = \omega \times m_p; V_{PVA} = \frac{m_{PVA}}{\rho}; \delta = \frac{V}{S}, \quad (1)$$

где m_{PVA} – масса раствора ПВС, ω – молярная масса вещества, m_p – масса вещества, V_{PVA} – объ-

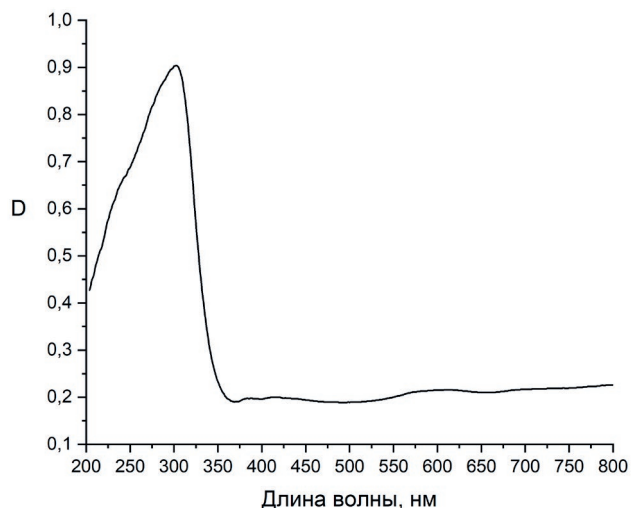


Рис. 3. Спектр оптической плотности пленки ПВС на силикатном стекле

ём ПВС, ρ – плотность вещества, S – площадь поверхности подложки, δ – толщина пленки.

Таким образом толщина пленки ПВС на поверхности структурированного титана составляет $d \sim 750$ нм.

Оптическая плотность D пленки ПВС на стекле представлена на рис. 3. Эллипсометрическим методом была определена функция диэлектрической проницаемости пленки в оптическом диапазоне от 450 до 1000 нм, которая имеет постоянное значение функций $Re(\epsilon) \approx 2.3$ и $Im(\epsilon) \approx 0.1$.

3.3. Оптические свойства Ti LIPSS после воздействия лазерного излучения с круговой поляризацией на пленку ПВС и моделирование спектральных функций

3.3.1. Моделирование лазерного воздействия с круговой поляризацией на метаповерхность титана с ПВС

На рис. 4 представлены оптические спектры действительной $Re(\epsilon)$ и мнимой $Im(\epsilon)$ диэлектрической проницаемости титана. Поверхности титана были модифицированы в виде каверн (рис. 4) в процессе структурирования лазерными пакетами фемтоимпульсов в виде каверн (рис. 4) с длительностью 100 пс и круговой поляризацией. Пленки ПВС ($d \sim 750$ нм) были нанесены на поверхность, структурированную лазерными импульсами в квадратной области площадью $2.25 \text{ мм}^2 - 1.5 \times 1.5$ (рис. 2б).

Кривые рис. 4а соответствуют экспериментальным и теоретическим спектрам функции диэлектрической проницаемости поверхности структурированного титана с ПВС.

Рассмотрим экспериментальные кривые функции диэлектрической проницаемости

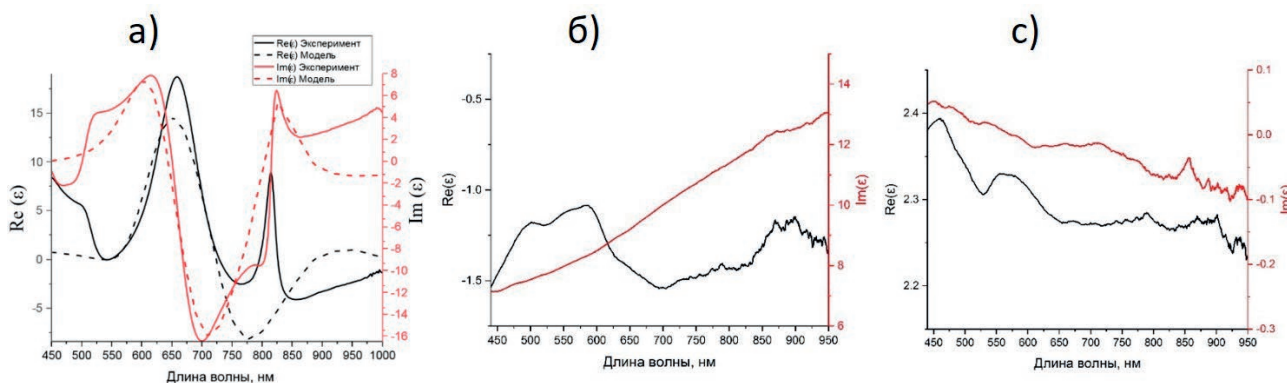


Рис. 4. Спектры действительной $Re(\epsilon)$ и мнимой $Im(\epsilon)$ диэлектрической проницаемости титана: (а) сплошная кривая – экспериментальные и пунктирная кривая – моделирование для структурированного титана с полимерной пленкой ПВС; (б) спектры диэлектрической проницаемости для гладкой титановой пластины; (в) – спектры диэлектрической проницаемости для гладкой титановой пластины с полимерной пленкой ПВС

(сплошные кривые). Так, в спектре мнимой компоненты наблюдаются максимумы на длинах волн 500, 660, 780 и 815 нм. Для данных длин волн характерно поглощение падающего излучения поверхностью. Определим области плазмонных колебаний для данной поверхности с учетом экспериментального спектра диэлектрической проницаемости, полученного для гладкой неструктурированной поверхности титана (рис. 4б). Следует отметить, что спектр, полученный для гладкой титановой пластины, соответствует литературным данным, представленным в работе [35, 47, 52] и спектральное распределение функций подчиняется классической модели Друде для свободного электронного газа. Так, ввиду наличия максимумов в спектре отрицательной $\text{Re}(\epsilon)$ компоненты диэлектрической проницаемости в диапазоне 450–700 нм область возможной генерации поверхностных плазмонов может располагаться на длинах волн 500 нм и 600 нм. Вместе с тем, диапазон положительных значений для $\text{Im}(\epsilon)$ (рис. 4а) соответствует 450–650 нм и 800–1000 нм на данных длинах волн $\text{Re}(\epsilon) \sim 0$ (450–650 нм) и $\text{Re}(\epsilon) < 0$ (800–1000 нм). Следовательно, можно утверждать, что на рассматриваемой поверхности, приготовленной при круговой поляризации лазерного излучения, в присутствии полимерной пленки возникают поверхностные плазмоны в области 500 и 600 нм. Следует заметить, что на неструктурированной поверхности титана в присутствии полимерной пленки подобных максимумов не наблюдалось и функции ϵ – оставались практически постоянными во всем рассматриваемом диапазоне длин волн 450–1000 нм (рис. 4в). Таким образом, в структуре металл-диэлектрик с тонкой полимерной пленкой ПВС [35, 41, 44–48, 50–53] происходит генерация и распространение плазмонных колебаний на шероховатостях (на 500 и 600 нм).

Рассмотрим низкочастотный диапазон с максимумом мнимой компоненты в области 800 нм (рис. 4а). Так, возникновение резонанса на этой длине волны может быть обусловлено объемными плазмонными колебаниями. Здесь необходи-

мо добавить, что этот спектр достаточно узкий с полушириной $\Delta\lambda \sim 20$ нм, что может свидетельствовать об объемных быстрых ($\tau \sim 1\text{--}2$ фс) электронных процессах в металле. Отметим, что в спектре для гладкого титана (рис. 4б) на данной длине волны никаких максимумов не наблюдается ввиду полного экранирования свободными электронами падающего излучения.

Для определения вклада различных типов электронов (свободных и связанных) в спектральный состав функций было проведено моделирование кривых $\text{Re}(\epsilon)$ и $\text{Im}(\epsilon)$ методами эллипсоидометрии. Для моделирования оптических функций структурированной поверхности титана с тонкопленочным полимерным покрытием была выбрана дисперсионная модель Друде–Лоренца.

Данная дисперсионная модель основана на сложении моделей Лоренца и Друде и учитывает вклад обоих типов электронов [44–48, 50–54]:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d\omega} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)c_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j\omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (1)$$

где ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ϵ_s – разница между ϵ_s и ϵ_∞ определяет силу осциллятора Лоренца; ω_t – резонансная частота осциллятора, чья энергия соответствует пику поглощения; Γ_0 – коэффициент затухания осциллятора Друде; f_j – сила осциллятора; ω_{0j} – резонансная частота; γ_j – параметр уширения. Где ω – плазменная частота, соответствующая позиции энергии фотона при $\epsilon(\omega) = 0$; Γ_d – величина резонансного плазмонного осциллятора ($0.4 < \Gamma_d < 4$).

Параметры дисперсионной модели представлены в табл. 1.

Моделирование спектров было проведено в 121 точке на площадке 1.5×1.5 мм² структурированной поверхности титана в присутствии полимерной пленки. Усредненный спектр представлен на рис. 4а пунктирными кривыми и показы-

Таблица 1. Параметры дисперсионной модели

ϵ_∞	ϵ_s	ω_p , эВ (λ , нм)	ω_p' , эВ (λ , нм)	Γ_0	Γ_d	f_1	$\omega_{0,1}$, эВ (λ , нм)	γ_1	f_2	$\omega_{0,2}$, эВ (λ , нм)	γ_2
1.304	1.986	1.530 (784)	1.009 (1189)	0.224	7.995	-4.308	1.988 (603)	0.666	2.881	2.110 (569)	0.519

Примечание: коэффициент согласия Пирсона χ^2 для моделирования составляет $\chi^2 = 0.000073$ и свидетельствует о возможности применения данной модели для расчета экспериментальных функций.

вает достаточно хорошее согласование с экспериментальными спектрами. Некоторое несоответствие значений силы осцилляторов $f_1 = -4308$ с теоретическим значением $f_1^{теор} < 1.0$ в модели ДрUDE–Лоренца может быть обусловлено наличием полимерной пленки ПВС, диэлектрические свойства которой могут значительно влиять в синей области спектра.

Заметим, в условиях использования комбинированной модели ДрUDE–Лоренца, плазменная частота колебаний в области 600 нм ($\omega = 2.023$) проявляется как частота колебаний с силой осциллятора 0.104 и фактором затухания 0.666. Эта модель представляет определенный интерес и может быть рассмотрена как энергоэффективная характеристика полученной поверхности с заданной геометрией поверхностных структур и диэлектрической пленкой определенной толщины. Резонансная частота в области 580 нм так же соответствует плазмонными колебаниям, однако фактор затухания при этом уменьшился до 0.519.

Вместе с тем моделирование позволило определить среднее значение (рассчитанное из 121-го измерения) толщины полимерного покрытия и сделать на основе экспериментальных данных вывод о сплошности пленки, нанесенной на структурированную поверхность титана.

Это исследование имеет важное значение для различных приложений. Так, например, методом эллипсометрии было установлено, что средняя толщина полимерного покрытия составляет (710 ± 20) нм, что примерно совпадает с предварительно рассчитанной толщиной плен-

ки ПВС – 750 нм, произведенной в настоящей статье (750 нм).

Результатом моделирования является следующее. Установлено, что спектры поверхностных и объемных плазмонов на $\lambda = 600$ и 800 нм соответственно, могут быть описаны в рамках предложенной модели. Заметим, что в экспериментальном спектре $Re(\epsilon)$ (рис. 4а – красная сплошная кривая) проявляется узкий максимум поглощения в области 815 нм, обусловленный поглощением пленки ПВС. Можно предположить, что появление этого максимума связано с диполь-дипольными процессами поглощения энергии в пленке ПВС, который так же наблюдается и на гладкой поверхности титана с ПВС (рис. 4с – красная сплошная кривая). При моделировании данный максимум смещается в ИК область и представляет собой широкий спектр с полушириной ~ 200 нм. Полученное спектральное различие может быть обусловлено тем, что в процессе моделирования функций трудно учесть физическо-химические параметры полимерного покрытия (молекулярная структура, растворимость полимерных глобул). Вместе с тем была учтена толщина пленки и оптическая плотность.

3.3.2. Коэффициенты отражения s- и p-поляризованного света от метаповерхности титана с ПВС

Представляло интерес исследовать оптические спектры отражения линейно поляризованного лазерного излучения от метаповерхности титана с пленкой ПВС (рис. 5) в диапазоне 450–

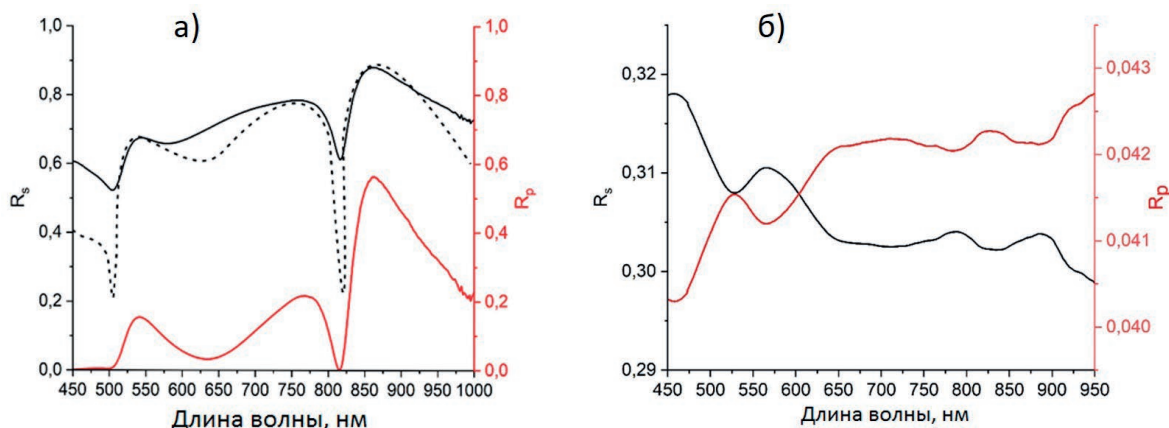


Рис. 5. (а) Коэффициенты отражения s- и p-поляризованного света от структурированной поверхности с пленкой ПВС (сплошные кривые) и спектр отражения s-поляризованного света, полученный методом моделирования по формуле (1) с пленкой ПВС (черная пунктирная кривая). (б) – Коэффициенты отражения s- и p-поляризованного света от неструктурированной поверхности с пленкой ПВС (сплошные кривые)

1000 нм, предварительно обработанной лазерным излучением с круговой поляризацией.

Коэффициенты отражения *s*- и *p*-поляризованного излучения структурированной поверхности титана представлены на рис. 5а. Показано, что функции имеют минимумы в области 450–500 нм и 815 нм. Данные длины волн совпадают с областями, показанными на рис. 4а, это подтверждает гипотезу о генерации поверхностных плазмонов в данном диапазоне длин волн. При этом больший вклад вносит именно *p*-поляризованное излучение, так как оно поглощается сильнее, чем для *s*-компоненты. Это свидетельствует о том, что разница в величинах коэффициентов отражения в локальных минимумах коэффициенты отражения *p*-поляризованного света принимает значения близкие к нулю, и в этих точках практическая имеется зеркальная поверхность. При этом коэффициенты отражения от поверхности для *s*-поляризованного излучения принимают довольно большие значения – 0.52 и 0.58 для длин волн 500 и 815 нм соответственно. Следует заметить, что при спектральном анализе рис. 4а и рис. 5а. проявляются более значительные различия в положении максимумов спектров в красной области видимого диапазона на длинах волн 650–850 нм. Возможно, это связано с поляризующими свойствами полимерной пленки, что требует дополнительных оптических экспериментов с оценкой оптической плотности пленки ПВХ от толщины.

Моделирование процессов отражения метаповерхности поверхности титана было выполнено в соответствии с формулой Френеля [45, 48, 49] для отражения *s*-поляризованного излучения:

$$R_s^F = |r_s^F|^2, r_s^F = \frac{\left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k_{\parallel}^2\right)^{1/2} - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_2 - k_{\parallel}^2\right)^{1/2}}{\left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k_{\parallel}^2\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_2 - k_{\parallel}^2\right)^{1/2}}$$

$$P_{SP} = k_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2},$$

где ϵ_1, ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость металла и среды распространения плазмонов соответственно, ω – частота внешнего воздействующего излучения, c – скорость света; k_{\parallel} – волновой вектор плазмонов.

Результат сравнения экспериментальных коэффициентов отражения и моделирования по вышеуказанным формулам представлен на

рис. 5а. Показано, что экспериментальные и теоретические данные имеют экстремумы на тех же длинах волн, что и данные, полученные экспериментальным путем. Однако стоит отметить, что величины коэффициентов отражения в минимумах не совпадают. Так, показано, что минимальное модельное значение коэффициента отражения *s*-поляризованного света равно ~ 0.2, а по экспериментальным данным коэффициент отражения принимает значение равное ~ 0.5.

Отметим, что коэффициенты отражения *s*- и *p*-поляризованного излучения, отраженного от неструктурированной поверхности титана (гладкий титан, рис. 5б) с пленкой ПВХ, значительно отличаются по величине в диапазоне длин волн 450–1000 нм, и равны $R_s = 0.33$ и $R_p = 0.04$.

4. Заключение

Проведено структурирование пластин гладкого титана лазерным фемтосекундным воздействием с линейной и круговой поляризацией с длиной волны $\lambda = 1.035$ мкм и суммарными временными воздействиями: $t_i = 25, 100, 250$ и 750 мс и длительностью $\tau = 280$ фс. При этом на поверхности формировалась точечная абляция материала с кавернами размерами < 1.0 мкм и повторный слой с поверхностной рябью («ripple») из-за ударной волны.

Выполнено моделирование спектральных функций диэлектрической проницаемости в присутствии плазмонной генерации для метаповерхности титана с пленкой ПВХ (толщиной 750 нм).

При воздействии на пластины титана лазерным излучением с круговой поляризацией и различной энергией, наблюдается совершенно другая оптическая картина появления «ripple» структур с кавернами. Так, например, при воздействии циркулярным полем формируется каверна в форме конуса с дугowymi лепестковыми, кольцевыми «ripple» нано- и микроструктурами вдоль линии воздействия импульсов лазерного луча.

Исследованы функции (логарифмическая и экспоненциальная) лазерной абляции материала, в зависимости от энергии, по боковой поверхности вдоль образующей каверны в результате электронно-фононных и тепловых процессов лазерного воздействия. При моделировании плазмонных процессов на метаповерхности титана с ПВХ было установлено практически полное совпадение спектральных параметров с небольшими смещениями максимумов в спектрах дейст-

вительных $\text{Re}(\epsilon)$ и мнимых $\text{Im}(\epsilon)$ диэлектрических проницаемостей. При этом спектральные смещения менее чем на < 20 нм в большей мере обусловлены наличием полимерной пленки ПВС на метаповерхности титана. Прodelано моделирование плазмонных процессов отражения поляризованного света с компонентами R_s и R_p от метаповерхности титана после обработки циркулярным излучением. Установлено, что амплитуда R_p поляризованного излучения значительно меньше, чем для R_s -компоненты, и спектрально принимает значения близкие к нулю в некоторых точках поверхности. Отметим, что коэффициенты отражения R_s и R_p поляризованного излучения, отраженного от неструктурированной поверхности титана (гладкий титан) с пленкой ПВС, значительно отличаются по величине в диапазоне длин волн 450–1000 нм, и равны $R_s = 0.33$ и $R_p = 0.04$.

Вместе с тем в работе установлено, что с помощью линейно-поляризованного излучения при точечном сканировании поверхности титана с шагом 100 мкм могут быть изготовлены «ripple» структуры с плотностью штрихов $N \sim 1200 \text{ мм}^{-1}$ и длиной волны блеска отраженного излучения равной 750 нм, что может иметь прикладное значение в области создания дифракционных элементов в интегральной оптике.

Заявленный вклад авторов

Концептуализация – В. Брюханов; методология – В. Слежкин; программное обеспечение – А. Ханкаев; формальный анализ – В. Слежкин; исследование – А. Ханкаев и Д. Артамонов; написание, подготовка первоначального проекта – В. Брюханов; рецензирование – А. Цибульникова; визуализация – И. Лятун и А. Ханкаев; руководство – В. Брюханов; администрирование и финансирование проекта – И. Самусев;

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Yu X., Zhang Q., Qi D., Tang S., Dai S., Zhang P., Xu Y., Shen X. Femtosecond laser-induced large area of periodic structures on chalcogenide glass via twice laser direct-writing scanning process. *Optics & Laser Technology*. 2020;124: 105977. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105977>

2. Messaddeq S. H., Vallée R., Soucy P., Bernier M., El-Amraoui M., Messaddeq Y. Self-organized periodic structures on Ge-S based chalcogenide glass induced by femtosecond laser irradiation. *Optics Express*. 2012;20(28): 29882–29889. <https://doi.org/10.1364/OE.20.029882>

3. Lim H. U., Kang J., Guo C., Hwang T. Y. Femtosecond laser-induced dual periodic structures on Ni. *Frontiers in Optics*. 2017. Washington, D.C.: OSA; 2017. <https://doi.org/10.1364/FIO.2017.JTu3A.41>

4. Simões J. G. A. B., Riva R., Miyakawa W. High-speed laser-induced periodic surface structures (LIPSS) generation on stainless steel surface using a nanosecond pulsed laser. *Surface and Coatings Technology*. 2018;344: 423–32. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.052>

5. Bonse J, Kirner S V., Krüger J. Laser-induced periodic surface structures (LIPSS). In: *Handbook of laser micro- and nano-engineering*. Springer Nature; 2020. pp. 1–59. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69537-2_17-2

6. Lorenz P., Zagoranskiy I., Ehrhardt M., Zimmer K. P. Laser-induced large area sub- μm and nanostructuring of dielectric surfaces and thin metal layer. In: *Proc. SPIE 10906, Laser-based Micro- and Nanoprocessing XIII, 109060T, 4 March 2019*. <https://doi.org/10.1117/12.2510206>

7. Silvennoinen M., Hasoň S., Silvennoinen R. Optical resonance on LIPSS sensed by polarized light. In: *Proc. SPIE 9066, Eleventh International Conference on Correlation Optics, 90660X, 17 December 2013*. <https://doi.org/10.1117/12.2047104>

8. Rathmann L., Beste L. H., Radel T. Laser based process chain to use LIPSS on forming tools. *Surface and Coatings Technology*. 2021;426: 127761. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127761>

9. Romano J. M., Garcia-Girón A., Penchev P., Dimov S. S. Durability and wear resistance of LIPSS. In: *Proc. Volume 11674, Laser-based Micro- and Nanoprocessing XV; 116740N*. 2021. p. 19. <https://doi.org/10.1117/12.2584010>

10. Karkantonis T., Gaddam A., See T. L., Joshi S. S., Dimov S. Femtosecond laser-induced sub-micron and multi-scale topographies for durable lubricant impregnated surfaces for food packaging applications. *Surface and Coatings Technology* 2020;399: 126166. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126166>

11. Gazizova M. Y., Smirnov N. A., Kudryashov S. I., ... Prokopenko N. A. Correlation of the tribological properties of LIPSS on TiN surface with 3D parameters of roughness. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021;1014(1): 012014. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012014>

12. Exir H., Weck A. Mechanism of superhydrophilic to superhydrophobic transition of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium.

Surface and Coatings Technology 2019;378: 124931. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124931>

13. Orazi L., Pelaccia R., Mishchenko O., Reggiani B., Pogorielov M. Fast LIPSS based texturing process of dental implants with complex geometries. *CIRP Annals*. 2020;69(1): 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2020.04.065>

14. Orazi L., Pogorielov M., Deineka V., ... Reggiani B. Osteoblast cell response to LIPSS-modified Ti-implants. *Key Engineering Materials*. 2019;813: 322–327. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.813.322>

15. Khorkov K. S., Kochuev D. A., Dzus M. A., Prokoshchev V. G. Wettability surface control on stainless steel by LIPSS formation. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;1822(1): 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1822/1/012010>

16. Zyubin A., Kon I., Tcibulnikova A., ... Demin M. Numerical FDTD-based simulations and Raman experiments of femtosecond LIPSS. *Optics Express*. 2021;29(3): 4547–4558. <https://doi.org/10.1364/oe.413460>

17. Vorobyev A. Y., Guo C. Femtosecond laser nanostructuring of metals. *Optics Express*. 2006;14(6): 2164. <https://doi.org/10.1364/OE.14.002164>

18. Zhang W., Cue N., Yoo K. M. Emission linewidth of laser action in random gain media. *Optics Letters*. 1995;20(9): 961. <https://doi.org/10.1364/OL.20.000961>

19. Drachev V. P., Chettiar V. K., Kildishev A. V., Yuan H.-K., Cai W., Shalaev V. M. The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials. *Optics Express*. 2008;16: 1186–1195. <https://doi.org/10.1364/OE.16.001186>

20. De Sio L., Placido T., Comparelli R., ... Bunninge T. J. Next-generation thermo-plasmonic technologies and plasmonic nanoparticles in optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*. 2015;41: 23–70. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2015.03.001>

21. Chauhan M., Kumar Singh V. Review on recent experimental SPR/LSPR based fiber optic analyte sensors. *Optical Fiber Technology*. 2021; 64. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2021.102580>

22. Misra S., Zhang D., Qi Z., ... Wang H. Morphology control of self-assembled three-phase Au-BaTiO₃-ZnO hybrid metamaterial for tunable optical properties. *Crystal Growth and Design*. 2020;20(9): 6101–8. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00801>

23. Jia X., Wang X. Optical fishnet metamaterial with negative, zero, positive refractive index and nearly perfect absorption behavior at different frequencies. *Optik*. 2019;182: 464–468. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.01.066>

24. Kim J., Han K., Hahn J. W. Selective dual-band metamaterial perfect absorber for infrared stealth technology. *Scientific Reports*. 2017;7(1): 6740. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06749-0>

25. Pralle M. U., Moelders N., McNeal M. P., Puscasu I., Greenwald A. C., Daly J. T., Johnson E. A. Photonic crystal enhanced narrow-band infrared emitters. *Applied Physics Letters*. 2002;81(25): 4685–4687. <https://doi.org/10.1063/1.1526919>

26. Sikdar D., Pendry J. B., Kornyshev A. A. Nanoparticle meta-grid for enhanced light extraction from light-emitting devices. *Light: Science and Applications*. 2020;9(1): 1–11. <http://dx.doi.org/10.1038/s41377-020-00357-w>

27. Naik G. V., Kim J., Boltasseva A. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range. *Optical Materials Express*. 2011;1(6): 1090. <https://doi.org/10.1364/OME.1.001090>

28. Sakurai A., Bo Z., Zhang Z. Prediction of the resonance condition of metamaterial emitters and absorbers using LC circuit model. In: *International Heat Transfer Conference 15, August, 10-15, 2014, Kyoto, Japan*. 2014. pp. 7067–7076. <https://doi.org/10.1615/IHTC15.rad.009012>

29. Wei D., Hu C., Chen M., ... Xie C. Optical modulator based on the coupling effect of different surface plasmon modes excited on the metasurface. *Optical Materials Express*. 2020;10(1): 105–118. <https://doi.org/10.1364/ome.382116>

30. Tao H., Bingham C. M., Strikwerda A. C., ... Averitt R. D. Highly flexible wide angle of incidence terahertz metamaterial absorber: Design, fabrication, and characterization. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2008;78: 241103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.241103>

31. Alves F., Kearney B., Grbovic D., Karunasiri G. Narrowband terahertz emitters using metamaterial films. *Optics Express*. 2012;20(19): 21025–21032. <https://doi.org/10.1364/OE.20.021025>

32. Lazzini G., Romoli L., Tantussi F., Fuso F. Nanostructure patterns on stainless-steel upon ultrafast laser ablation with circular polarization. *Optics and Laser Technology*. 2018;107: 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.06.023>

33. Khorasaninejad M., Chen W. T., Devlin R. C., Oh J., Zhu A. Y., Capasso F. Metalenses at visible wavelengths: Diffraction-limited focusing and subwavelength resolution imaging. *Science*. 2016;352(6290): 1190–1194. <https://doi.org/10.1126/science.aaf6644>

34. Öktem B., Pavlov I., Ilday S., Kalaycıoğlu H., Rybak A., Yavaş S., Erdoğan M., Ömer F. Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses. *Nature Photonics*. 2013;7(11): 897–901. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.272>

35. Dostovalov A. V., Korolkov V. P., Babin S. A. Formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on Ti films by a femtosecond IR Gaussian beam: regimes, limiting factors, and optical properties. *Applied Physics B: Lasers and Optics*.

2017;123: 30. <https://doi.org/10.1007/s00340-016-6600-z>

36. Emmony D. C., Howson R. P., Willis L. J. Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm . *Applied Physics Letters*. 1973;23(11): 598–600. <https://doi.org/10.1063/1.1654761>

37. Sipe J. E., Young J. F., Preston J. S., van Driel H. M. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Physical Review B*. 1983;27(2): 1141–1154. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1141>

38. Maier S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York: Springer; 2007. <https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1>

39. Климов В. В. *Наноплазмоника*. М: Физматлит; 2009. 480 с.

40. Inouye H., Tanaka K., Tanahashi I., Hirao K. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system. *Physical Review B*. 1998;57: 11334–11340. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.11334>

41. Grua P., Morreeuw P., Bercegol H., Jonusauskas G., Vallée F. Electron kinetics and emission for metal nanoparticles exposed to intense laser pulses. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2003;68(12): 035424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.035424>

42. Agranovich V. M., Mills D. L. *Modern problems in condensed matter sciences*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company; 1982. pp. 3–717. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-86165-8.50001-3>

43. Бродский А. М., Урбах М. И. Оптика шероховатых поверхностей металлов. *Журнал экспериментальной теоретической физики*. 1985;89(2): 680–695. Режим доступа: http://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_062_02_0391.pdf

44. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции. *Успехи физических наук*. 2002;172(3): 303–333. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203b.0301>

45. Герасименко Ю. В., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(2): 113–118. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15176043>

46. Hou Y. Q., Zhuang D. M., Zhang G., Zhao M., Wu M. S. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. *Applied Surface Science*. 2003;218(1–4): 98–106. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00569-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00569-5)

47. Макаров Е. С., Кузнецов Л. М. Кристаллическое строение и химическая природа низших окислов титана $\text{TiO}_{0-0.48}$. *Журнал структурной химии*. 1960;1(2): 170. Режим доступа: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/81236/>

48. Чибисов А. Н., Бизюк А. О. Электронная структура наночастиц диоксида титана. *Вестник Амурского государственного университета*. 2008;(43): 22–23. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19007690>

49. *Гигантское комбинационное рассеяние* / Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака. М: Мир, 1984. 408 с.

50. Gräf S., Müller F. A. Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures. *Applied Surface Science*. 2015;331: 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.056>

51. Kang M., Chen J., Wang X. L., Wang H. T. Twisted vector field from an inhomogeneous and anisotropic metamaterial. *Journal of the Optical Society of America B*. 2012;29(4): 572–576. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.29.000572>

52. Bäuerle D. *Laser processing and chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1996. 279 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03253-4>

53. Ford G. W., Weber W. H. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces. *Physics Reports*. 1984;113(4): 195–287. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(84\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0370-1573(84)90098-X)

54. Rosenberg H. M. *The solid state : an introduction to the physics of solids for students of physics, materials science, and engineering*. Oxford University Press; 1992. 315 p.

Информация об авторах

Цибульникова Анна Владимировна, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>
anna.tsibulnikova@mail.ru

Ханкаев Артемий Александрович, аспирант, техник НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0661-5228>
akhankaev@gmail.com

Артамонов Дмитрий Александрович, аспирант, техник НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

euroset2016ig98@icloud.com

Самусев Илья Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, заместитель проректора по научной работе – начальник управления научно-исследовательских работ, директор НОЦ «Фунда-

ментальная и прикладная фотоника. Нанофотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>
is.cranz@gmail.com

Слешкин Василий Анатольевич, к. х. н, доцент, Калининградский государственный технический университет (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>
vasiliy.slezhkin@klgtu.ru

Лятун Иван Игоревич, к. ф.-м. н., научный сотрудник, Лаборатория рентгеновской когерентной оптики, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>

Lyatun@kantiana.ru

Брюханов Валерий Вениаминович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанофотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>
bryukhanov_v.v@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2022; одобрена после рецензирования 17.08.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10560>

Кинетика роста анодных оксидных слоев на силицидах кобальта в растворах серной кислоты

А. Б. Шеин[✉], В. И. Кичигин

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация*

Аннотация

Целью данной работы являлось изучение кинетики роста анодных оксидных пленок на силицидах кобальта в растворах серной кислоты в потенциостатических условиях при различной предобработке поверхности электродов. Исследование проведено на силицидах с низким и высоким содержанием кремния (Co_2Si и CoSi_2) в 0.05 и 0.5 М H_2SO_4 .

Получены хроноамперограммы в интервале времени $t = 0.3\text{--}3000$ с при потенциалах формирования оксида $E_f = 0.2, 0.5$ и 1.0 В (с.в.э.). Установлено, что кинетика роста оксидных слоев на силицидах кобальта в кислых растворах заметно зависит от способа предобработки поверхности силицида (механическая полировка; предварительная катодная поляризация в растворе H_2SO_4 ; выдержка при потенциале разомкнутой цепи в растворе H_2SO_4 ; выдержка в растворе 2 М КОН; выдержка в растворе 2 % HF). В большинстве случаев при небольших t (до 30–50 с) рост оксидной пленки происходит по механизму миграции ионов в сильном электрическом поле, создаваемом в пленке при анодной поляризации.

В некоторых случаях (силицид Co_2Si с более высоким содержанием кобальта; предобработка Co_2Si в щелочном растворе, еще более обогащающая поверхность силицида кобальтом; область больших t) полученные результаты указывают на выполнение модели точечных дефектов.

Ключевые слова: силицид кобальта, пассивность, оксидная пленка, кинетика роста, модель сильного поля, модель точечных дефектов

Благодарности: исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2022 г.

Для цитирования: Шеин А.Б., Кичигин В.И. Кинетика роста анодных оксидных слоев на силицидах кобальта в растворах серной кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 559–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10560>

For citation: Shein A. B., Kichigin V. I. Growth kinetics of anodic oxide layers on cobalt silicides in sulphuric acid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 559–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10560>

✉ Шеин Анатолий Борисович, e-mail: ashein@psu.ru

© Шеин А. Б., Кичигин В. И., 2022



1. Введение

Одной из важнейших характеристик коррозионно-электрохимического поведения металлов и сплавов является склонность к анодной пассивации [1]. Практическое значение явления пассивности состоит в том, что образование пассивирующих оксидных пленок обуславливает высокую коррозионную стойкость многих материалов в средах, в которых оксидные слои трудно растворимы. В связи с этим широко исследуются различные аспекты анодной пассивности, в том числе кинетика зарождения и роста анодных оксидных пленок (АОП).

Высокую коррозионную стойкость силицидов переходных металлов [2–10] также связывают с образованием плотных пассивных пленок. Состав оксидных пленок на силицидах переходных металлов зависит, прежде всего, от состава силицида [5], потенциала электрода [3], pH раствора [3]. При увеличении содержания кремния в силициде состав оксидной пленки приближается к SiO_2 [3, 4, 11]. Согласно [12], на сплавах Fe-Si (при ≥ 21 ат.% Si) наружная часть оксидной пленки в растворе с pH 9 содержит только Fe, а при pH 5 – около 50 ат.% Fe, т.е. при понижении pH содержание Fe в слое оксида снижается. В сильно кислых растворах образуется почти чистый защитный SiO_2 , а Fe растворяется.

В работе [13] представлены результаты исследования анодных оксидных слоев на моносилицидах FeSi, CoSi, NiSi в растворе 0.5 М H_2SO_4 . Получены линейные зависимости толщины слоев от потенциала электрода E в интервале 0.5–1.1 В (с.в.э.). Рассчитанные значения удельного электрического сопротивления оксидных пленок указывают на вероятность присутствия малых количеств металла в анодном оксиде. Методом циклической вольтамперометрии показано, что после начала анодной поляризации происходит предпочтительное растворение атомов металла, т. е. на поверхности электрода накапливается кремний. Это является предпосылкой формирования оксидной пленки с высокими барьерными свойствами.

Закономерности роста АОП на сплавах сложнее, чем на чистых металлах [14–18]. Это относится и к сплавам металл-кремний. Несмотря на наличие некоторых данных по составу оксидных пленок на силицидах переходных металлов кинетика роста АОП на этих материалах не исследована. Цель данной работы – изучить кинетику формирования анодных оксидов на силицидах кобальта Co_2Si и CoSi_2 в растворах серной кис-

лоты в потенциостатических условиях при различной предобработке поверхности электродов.

2. Экспериментальная часть

В работе использовались силициды кобальта Co_2Si и CoSi_2 , полученные методом Чохральского. При изучении роста АОП перед наложением ступени потенциала поверхность электрода должна быть неокисленной [19]. Поэтому использовали различные способы, которые могли бы создать активную поверхность в начале эксперимента за счет удаления оксидов, образующихся при контакте силицида с атмосферой воздуха. При выборе этих способов учитывали возможные химические процессы, протекающие с участием оксидов кобальта и кремния, которые могут присутствовать на поверхности силицидов. Различия в состоянии поверхности силицидов при использовании различных способов предобработки будут проявляться на стадии нуклеации оксидной фазы при наложении анодного потенциала и затем скажутся на росте АОП и, соответственно, на анодном токе как функции времени.

Использовали следующие способы подготовки поверхности электродов:

1) Полировка на абразивных бумагах (финишная обработка – на бумаге марки P4000), очистка этиловым спиртом, промывка в рабочем растворе. Механическая зачистка поверхности также предшествовала другим способам подготовки.

2) Катодная активация (1 мА/см², 20 мин). Катодное восстановление оксидов часто применяется (например, [14, 20]) для удаления оксидных пленок с поверхности электродов. Здесь этот способ также используется, хотя в случае силицидов кобальта катодная активация может оказаться малоэффективной, т. к. анодные оксидные пленки на Co_2Si трудно восстанавливаются, а на CoSi_2 катодное восстановление анодных оксидов почти не протекает [21].

3) Выдержка при потенциале разомкнутой цепи E_{oc} в 0.5 М H_2SO_4 в течение 30 мин. Такая обработка практически не влияет на кремниевую составляющую оксида, но может воздействовать на оксиды кобальта.

4) Выдержка 5 мин в 2% HF при E_{oc} , промывка в деионизованной воде и в рабочем растворе. Как известно, HF эффективно растворяет SiO_2 [22], но почти не действует на кремний (возможно растворение одного монослоя атомов кремния) [23]. Раствор 2% HF может также удалять

кобальтовую составляющую оксида. Возможно, данный вид предобработки дает наиболее чистую от оксидов поверхность электрода.

В качестве варианта этого вида предобработки использовалась выдержка в 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М HF, 10 мин при E_{oc}. Предполагалось, что HF растворяет SiO₂, а присутствие серной кислоты приводит к более быстрому растворению оксидов кобальта.

5) Выдержка в 2 М КОН в течение 40 мин при E_{oc}, промывка (нейтрализация) в рабочем растворе, перенос в электрохимическую ячейку с последующей выдержкой электрода при E_{oc} или без нее. В щелочных растворах и кремний, и оксид кремния растворяются [24], поверхность силицида обогащается металлической составляющей [2]. Время выдержки было выбрано с учетом результатов работы [25], в которой показано, что самоактивация Co₂Si-электрода в 2 М КОН происходит примерно за 2000 с (~33 мин). Обработка

в растворе КОН не затрагивает оксиды кобальта (если они имеются в составе оксидной пленки). Частичное растворение оксида кобальта может происходить после переноса электрода в ячейку с раствором серной кислоты.

Измерения проведены при комнатной температуре (22–25 °С) в недеаэрированных растворах 0.5 М H₂SO₄ и 0.05 М H₂SO₄, приготовленных из реактива марки «х.ч.» и деионизованной воды (Millipore). Ход измерений: изменение потенциала от E_{oc} электрода, подготовленного по одному из описанных способов, до заданного значения потенциала E_f (в интервале 0,2–1,0 В; все потенциалы приведены относительно с.в.э.) и регистрация I,t-кривой (I – ток, t – время) в течение 50 мин. Значения E_{oc} для каждого из силицидов слабо изменялись в зависимости от способа предобработки электрода (табл. 1, 2), поэтому величина E_f – E_{oc} при данном E_f также была примерно одинаковой для различных обработок

Таблица 1. Значения $d \lg i / d \lg t$ при пассивации Co₂Si в растворах H₂SO₄

Предобработка поверхности электрода	Концентрация H ₂ SO ₄ , М	E _{oc} , В	E _f , В	d lg i / d lg t	Интервал времени, с
Полировка, Р4000	0.05	-0.266	0.5	-0.86	< 200
Полировка, Р4000	0.05	-0.266	1.0	-0.80	< 200
Полировка, Р4000	0.5	-0.232	0.5	-0.61 -0.92	1–10 50–2000
Полировка, Р4000	0.5	-0.232	1.0	-0.70	< 10
Выдержка при E _{oc} , 30 мин	0.5	-0.225	1.0	-1.0 -0.84	5–30 100–3000
Катодная поляризация	0.5	-0.233	1.0	-0.71 -0.94	< 10 30–1000
Обработка в 2 % HF	0.05	-0.270	1.0	-0.94 -0.86	1–10 500–1000
Обработка в 2 % HF	0.5	-0.235	0.2	-0.76 -0.85	1–100 200–1000
Обработка в 2 % HF	0.5	-0.235	0.5	-0.65 -1.2	1–30 500–3000
Обработка в 2 % HF	0.5	-0.235	1.0	-0.78 -1.4	0.3–20 > 1250
Обработка в 0.5 М H ₂ SO ₄ + 0.05 М HF, 10 мин	0.5	-0.233	0.5	-0.77	5–100
Обработка в 0.5 М H ₂ SO ₄ + 0.05 М HF, 10 мин	0.5	-0.235	1.0	-0.87	1–220
Обработка в 2 М КОН	0.05	-0.278	1.0	-0.57 -0.91	3–15 30–1000
Обработка в 2 М КОН	0.5	-0.223	0.5	-0.66	1–10
Обработка в 2 М КОН	0.5	-0.223	1.0	-0.64 -0.84	< 2 30–1000
Обработка в 2 М КОН, выдержка при E _{oc}	0.5	-0.21	1.0	-0.77 -0.89	< 2 10–1000

Таблица 2. Значения $d \lg i / d \lg t$ при пассивации CoSi_2 в растворах H_2SO_4

Предобработка поверхности электрода	Концентрация H_2SO_4 , М	E_{oc} , В (н.в.э.)	E_p , В	$d \lg i / d \lg t$	Интервал времени, с
Полировка	0.5	+0.12	1.0	-0.87	2–20
Обработка в 2 М КОН	0.5	-0.09	1.0	-0.67	< 10
				-0.78	10–100
				-0.84	100–1000
Обработка в 2 М КОН	0.5	-0.09	0.5	-0.64	1–10
				-0.86	100–1000
Обработка в 2% HF	0.5	-0.10	1.0	-0.83	< 10
				-1.4	200–450
Обработка в 2% HF	0.5	-0.10	0.5	-0.72	< 10
				-0.98	200–500
Обработка в 2% HF	0.5	-0.10	0.2	-0.50	10–50
				-1.0	200–1000
				-1.1	300–1000
Обработка в 2% HF	0.05	-0.145	1.0	-0.88	1–5
				-0.71	60–200
				-1.1	300–1000

поверхности. Измерения выполнены с помощью потенциостата Solartron 1287 (Solartron Analytical). Скорость сбора данных – 5 точек в секунду.

3. Результаты и обсуждение

В отдельных случаях $\lg i, \lg t$ -зависимости имеют простой вид одного прямолинейного участка (с отрицательным наклоном несколько меньше единицы) с выходом плотности тока на стационарное значение при больших t (рис. 1). Однако в большинстве случаев хроноамперограммы имеют более сложный вид – несколько линейных участков, наличие точек перегиба и др. (рис. 2). В табл. 1 даны значения наклонов $d \lg i / d \lg t$ для Co_2Si -электрода.

Предварительная катодная поляризация Co_2Si -электрода в 0.5 М H_2SO_4 очень слабо влияет на i, t -кривые (рис. 2) – слегка увеличиваются плотности тока, а форма $\lg i, \lg t$ -зависимости не изменяется. Предварительная выдержка электрода в растворе 2 М КОН оказывает более значительное влияние (рис. 2), причем при небольших временах пассивации (до $t \sim 50$ с) ход $\lg i, \lg t$ -кривых зависит от деталей предобработки поверхности электрода. Наименьшие плотности тока наблюдались, когда после выдержки в растворе КОН электрод промывался в деионизованной воде и переносился в измерительную ячейку. Более высокие плотности тока наблюдались, когда после выдержки в растворе КОН электрод промывался в растворе 0.5 М H_2SO_4 (при этом происходила быстрая нейтрализация щелочного раствора, оставшегося на электроде), а затем

переносился в измерительную ячейку. Еще более высокие плотности тока наблюдались, когда после выдержки в растворе КОН и нейтрализации в 0.5 М H_2SO_4 электрод выдерживался 30 мин при потенциале разомкнутой цепи в ячейке с рабочим раствором 0.5 М H_2SO_4 . Увеличение i при ма-

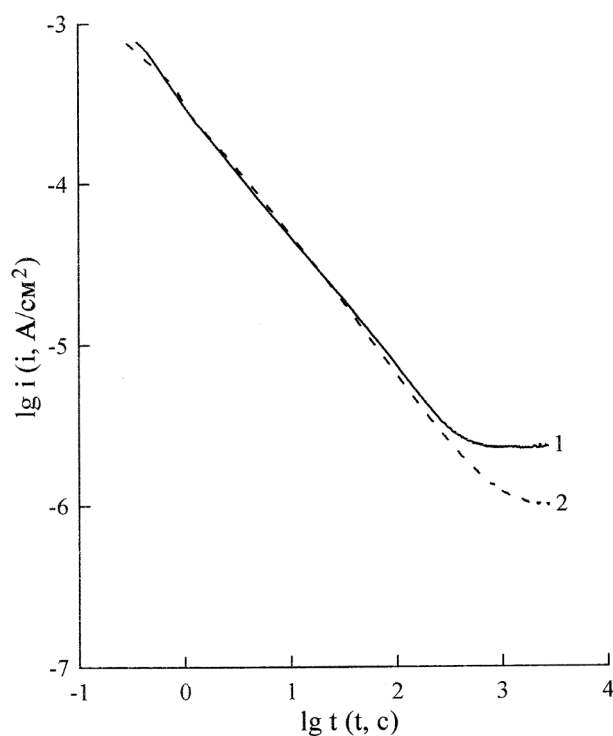


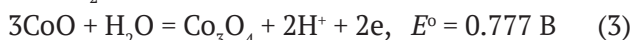
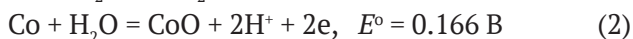
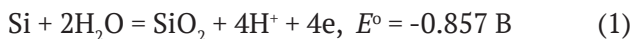
Рис. 1. Хроноамперограммы Co_2Si -электрода в 0.05 М H_2SO_4 . 1 – $E_f = 1.0$ В, 2 – $E_f = 0.5$ В. Предобработка – механическая полировка

лых t в последнем случае, вероятно, связано не с увеличением истинной поверхности (т.к. при больших t плотности тока примерно одинаковы как при наличии выдержки при E_{oc} , так и при ее отсутствии), а с более полным растворением оксидов кобальта на поверхности электрода за счет выдержки при E_{oc} . Выдержка Co_2Si_2 -электрода при потенциале разомкнутой цепи в рабочем растворе без предварительной обработки в растворе КОН дает меньшие плотности тока.

Хроноамперограммы в логарифмических координатах для $CoSi_2$ -электрода также близки к прямолинейным зависимостям (рис. 3). Как и в случае Co_2Si , меньшие плотности тока наблюдаются для электрода с механически полированной поверхностью. Данные по наклону $d \lg i / d \lg t$ для $CoSi_2$ представлены в табл. 2. Величины $d \lg i / d \lg t$ при одинаковой предобработке электрода для $CoSi_2$ немного больше, чем для Co_2Si (по крайней мере, при малых t).

Характерной особенностью пассивации силицидов кобальта является наличие перегиба на $\lg i, \lg t$ -кривой при $t = 30-100$ с при предобработке поверхности в 2 % HF (рис. 4, 5). В случае $CoSi_2$ -электрода область перегиба выражена слабее, чем в случае Co_2Si -электрода. При переходе от Co_2Si к $CoSi_2$ время t_n заметно уменьшается, а i_n изменяется слабее (t_n, i_n – координаты точки перегиба). Область перегиба становится более протяженной при повышении E_f . В случае $CoSi_2$ влияние E_f на координаты точки перегиба является более сильным, чем в случае Co_2Si . При уменьшении концентрации серной кислоты при одном и том же E_f величина t_n несколько уменьшается, i_n увеличивается. Значения t_n и i_n приведены в табл. 3. После перегиба наклон $d \lg i / d \lg t$ увеличивается.

Образование оксидных пленок на силицидах кобальта может быть связано с протеканием следующих суммарных реакций (в изученном интервале потенциалов до 1 В)



Стандартные потенциалы реакций взяты из [26]. Реакции (1) и (2) описывают непосредственно окисление компонентов силицида, а реакция (3) представляет собой возможное превращение в оксиде кобальта.

Для описания кинетики анодной пассивации предложены различные модели: модель сильно-го электрического поля [27, 28], модель точечных

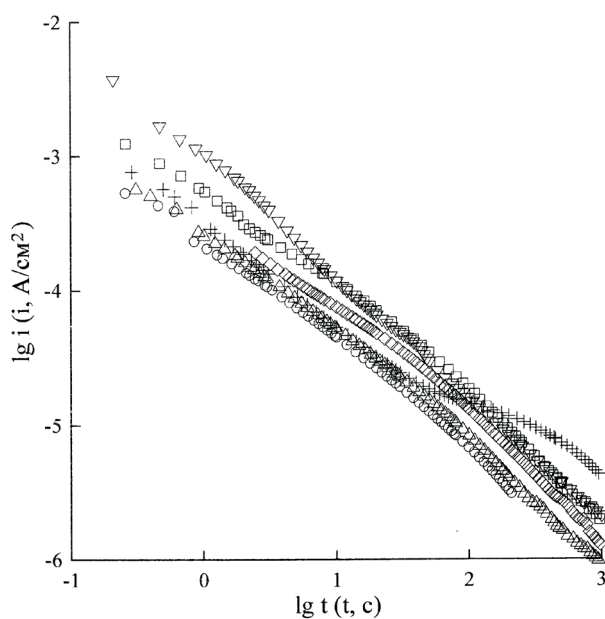


Рис. 2. Хроноамперограммы Co_2Si -электрода в 0.5 М H_2SO_4 при $E_f = 1.0$ В при различных видах предобработки поверхности электрода: (○) – механическая полировка; (△) – катодная поляризация электрода; (◇) – выдержка электрода в 2 М КОН, промывка в деионизованной воде; (□) – выдержка электрода в 2 М КОН, промывка (нейтрализация) в 0.5 М H_2SO_4 ; (▽) – выдержка электрода в 2 М КОН, промывка (нейтрализация) в 0.5 М H_2SO_4 , выдержка 30 мин при E_{oc} в 0.5 М H_2SO_4 ; (+) – травление в 2 % HF

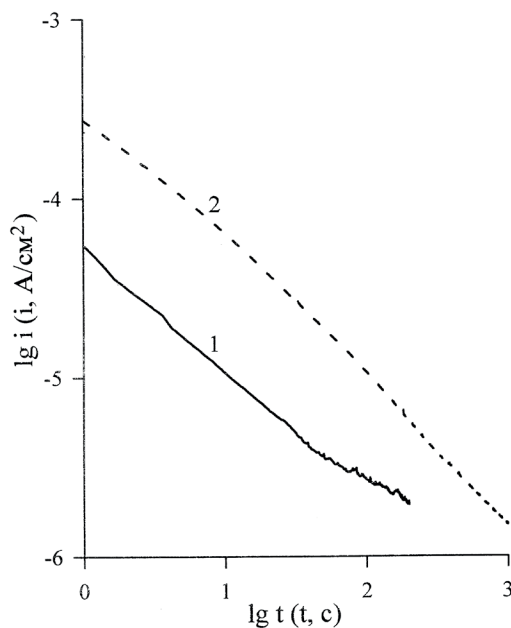


Рис. 3. Хроноамперограммы для $CoSi_2$ -электрода в 0.5 М H_2SO_4 при $E_f = 1.0$ В. 1 – механическая полировка; 2 – выдержка в 2 М КОН, 45 мин

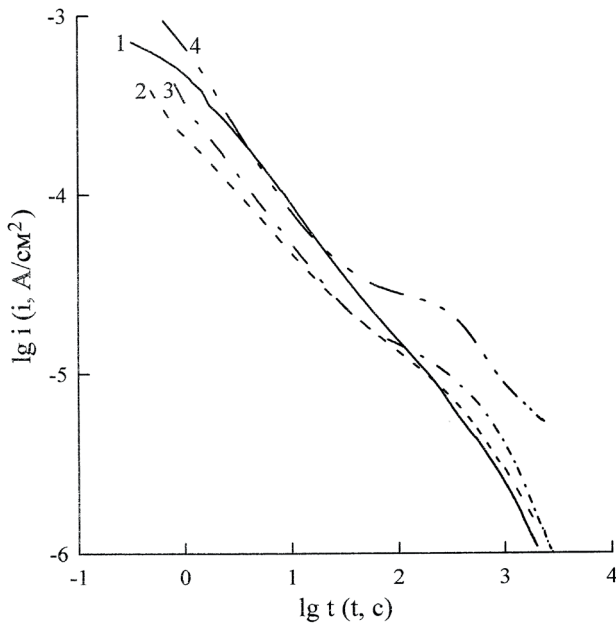


Рис. 4. Хроноамперограммы Co_2Si -электрода в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (1–3) или $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (4). Предобработка поверхности в 2 % HF. Потенциал E_p , В: 1 – 0.2; 2 – 0.5; 3, 4 – 1.0

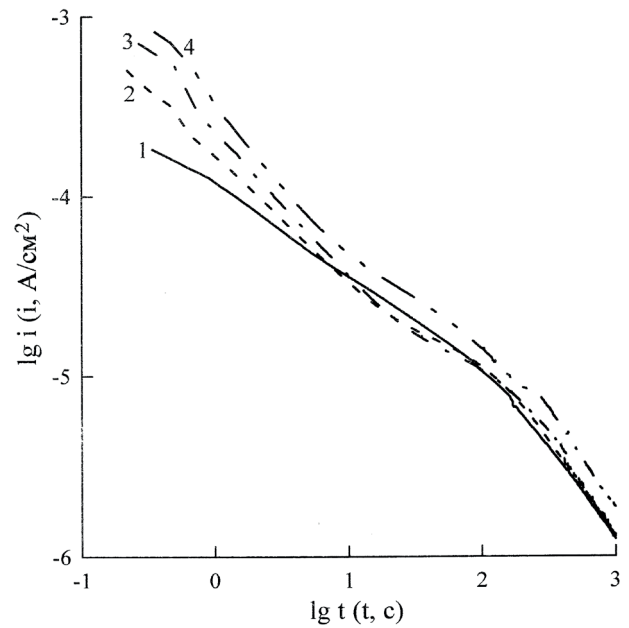


Рис. 5. Хроноамперограммы CoSi_2 -электрода в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (1–3) или $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (4). Предобработка поверхности в 2 % HF. Потенциал E_p , В: 1 – 0.2; 2 – 0.5; 3, 4 – 1.0

Таблица 3. Координаты точек перегиба (предобработка – 2 % HF)

Силицид	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, М	E_p , В	$\lg t_n$	$\lg i_n$
Co_2Si	0.05	1.0	1.95	-4.53
	0.5	0.2	1.93	-4.73
	0.5	0.5	1.94	-4.73
	0.5	1.0	2.03	-4.83
CoSi_2	0.05	1.0	1.39	-4.50
	0.5	0.2	1.34	-4.62
	0.5	0.5	1.63	-4.80
	0.5	1.0	1.74	-4.87

дефектов [20, 29–31], обобщенная модель роста [32], модель баланса массы и заряда [33]. Краткий обзор этих моделей содержится в [32, 34]. Основными моделями роста АОП, проверенными на большом числе систем, можно считать модель сильного поля (МСП) и модель точечных дефектов (МТД).

Модель сильного электрического поля – это модель, описывающая движение ионов через междоузельные положения в оксидной пленке по термически активируемому прыжковому механизму, при котором движущийся ион преодолевает некоторый потенциальный барьер, зависящий от электрического поля в пленке. По модели МСП, скорость-определяющей стадией роста оксидной пленки является миграция ионов в оксиде либо инжекция катионов в оксид на гра-

нице металл/оксид. Согласно МСП, напряженность электрического поля во время роста оксида очень высока ($> 1 \text{ МВ/см}$). Рост пленки приводит к снижению напряженности электрического поля в пленке (в потенциостатических условиях) и, следовательно, к снижению плотности анодного тока. Модель сильного поля приводит к приближенному выполнению логарифмического закона роста или обратного логарифмического закона [27].

Согласно МТД, ионный ток в АОП переносится неравновесными анионными и катионными вакансиями, которые генерируются на межфазных границах металл/оксид и оксид/электролит. Величина электрического поля в оксидной пленке может быть значительно меньше, чем в МСП [28]. Предполагается, что электрическое поле не зависит (или слабо зависит) от толщины пленки и потенциала электрода (это основное отличие МТД от МСП). Модель учитывает падения потенциала на границах металл/пленка $\phi_{m/f}$ и пленка/раствор $\phi_{f/s}$, причем $\phi_{f/s}$ является линейной функцией приложенного потенциала и pH раствора. Учитывается химическое растворение оксида. МТД дает логарифмический закон роста оксидного слоя.

Для различения механизмов, определяющих кинетику пассивации силицидов, можно воспользоваться диагностическими критериями, предложенными в работе [20]. В случае, ког-

да плотности тока $i(t)$ значительно превышают стационарную плотность тока, строится зависимость $F(i) = (-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$; здесь $i' = di/dt$ – производная от плотности тока по времени. Если величина $(-i')^{1/2}/i$ постоянна, данные согласуются с моделью точечных дефектов; если $(-i')^{1/2}/i$ линейно увеличивается с $\ln i$, применима модель роста пленки в сильном электрическом поле. Когда плотности тока становятся сопоставимыми со стационарной плотностью тока i_s , рассматривается зависимость $[-i'/i(i - i_s)]^{1/2}$ от $\ln i$ [20].

Теоретическое выражение для $(-i')^{1/2}/i$ при выполнении модели сильного поля имеет вид [20]:

$$\frac{\sqrt{-(di/dt)}}{i} = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{RTV_m}{aV} (\ln i - \ln A)} \quad (4)$$

где $A = 2FaC_M v \exp(-W/RT)$, $2a$ – расстояние перескока иона, C_M – концентрация междоузельных ионов в оксидной пленке, v – частота колебаний ионов, W – энергия активации при нулевом поле, z – заряд иона, V – падение потенциала в пленке, V_m – молярный объем оксида.

Теоретическое выражение для $(-i')^{1/2}/i$ при выполнении модели точечных дефектов имеет вид [20]:

$$\frac{\sqrt{-(di/dt)}}{i} = \sqrt{\frac{\alpha_2 \varepsilon V_m}{RT}} \quad (5)$$

где α_2 – коэффициент переноса для реакции генерации кислородных вакансий на границе металл/оксид, $\varepsilon = V/L$ – напряженность электрического поля в оксидной пленке, L – толщина пленки.

Примеры зависимостей $F(i) = (-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ показаны на рис. 6, 7. Производную в k -й точке массива данных вычисляли по формуле:

$$-i'_k = (i_{k-1} - i_{k+1}) / (t_{k+1} - t_{k-1}).$$

Как видно, во многих случаях удовлетворительно выполняется прямолинейная зависимость, т.е. можно предположить, что в этих случаях на изученных силицидах в растворах H_2SO_4 анодная оксидная пленка растет по механизму миграции ионов в сильном электрическом поле. В целом, линейные зависимости $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ хорошо выполняются при малых временах и, соответственно, малых толщинах оксидных пленок. Это находится в согласии с выводом общего характера, что модель сильного поля должна лучше выполняться для очень тонких пленок [32], т.к. в этом случае напряженность электрического поля в пленке является наиболее высокой.

В рамках модели сильного поля было получено выражение для наклона $\lg i, \lg t$ -зависимости [35]:

$$-\frac{d \ln i}{d \ln t} = -\frac{d \lg i}{d \lg t} = \frac{\ln(i/A)}{2 + \ln(i/A)} \quad (6)$$

Следствия из уравнения (6): 1) наклон $-d \lg i / d \lg t$ всегда меньше единицы и он может изменяться в широких пределах; 2) зависимость $\lg i$ от $\lg t$ не является строго прямолинейной, однако при значительных $\ln(i/A)$ и сравнительно небольшом интервале времени кривизна хроноамперограммы почти незаметна. Экспериментальные данные (рис. 1–5, табл. 1, 2) согласуются с (6), по крайней мере, при небольших t .

Экспериментальные значения наклонов зависимостей $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ приведены в табл. 4, 5. Теоретический наклон зависимости $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ для МСП, согласно (4), равен $(1/zF)(RTV_m/aV)^{1/2}$. Величины V_m и a для тех оксидов, которые могут образовываться на силицидах, можно оценить лишь приблизительно, потому что: а) свойства очень тонких оксидных пленок могут отличаться от свойств объемных оксидов [19]; б) точный состав оксидной пленки, растущей на силициде, не известен. Также есть неопределенность с величиной V , так как задаваемый потенциал электрода E_t в общем случае не совпадает с падением потенциала на оксидной пленке.

Для оксида кобальта CoO из значений молекулярной массы и плотности можно рассчитать $V_m = 11.64 \text{ см}^3/\text{моль}$, из кристаллографических данных можно оценить расстояние перескоков междоузельных ионов 0.21 нм. Поэтому теоретический наклон зависимости $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ для CoO при $V = 1 \text{ В}$ составит $8.6 (\text{Кл}/\text{см}^2)^{-1/2}$. Для диоксида кремния молярный объем равен $27.27 \text{ см}^3/\text{моль}$ [36]. Величина $2a$ близка к длине связи $Si-O$ [37], т.е. примерно 0.16 нм. Поэтому теоретический наклон для SiO_2 при $V = 1 \text{ В}$ равен $7.53 (\text{Кл}/\text{см}^2)^{-1/2}$ при $z = 4$. Таким образом, теоретические наклоны для рассмотренных оксидов различаются не очень существенно и при $V = 1 \text{ В}$ находятся в интервале $7.5-8.6 (\text{Кл}/\text{см}^2)^{-1/2}$. Эти значения удовлетворительно согласуются с результатами в табл. 4, 5, хотя в отдельных случаях есть заметные расхождения; некоторые из них связаны с отличием величины V от 1 В.

Наклон $(1/zF)(RTV_m/aV)^{1/2}$ должен увеличиваться при уменьшении падения потенциала в оксидной пленке (при одинаковом способе подготовки электрода). Это хорошо выполняется для $CoSi_2$ -электрода в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при использо-

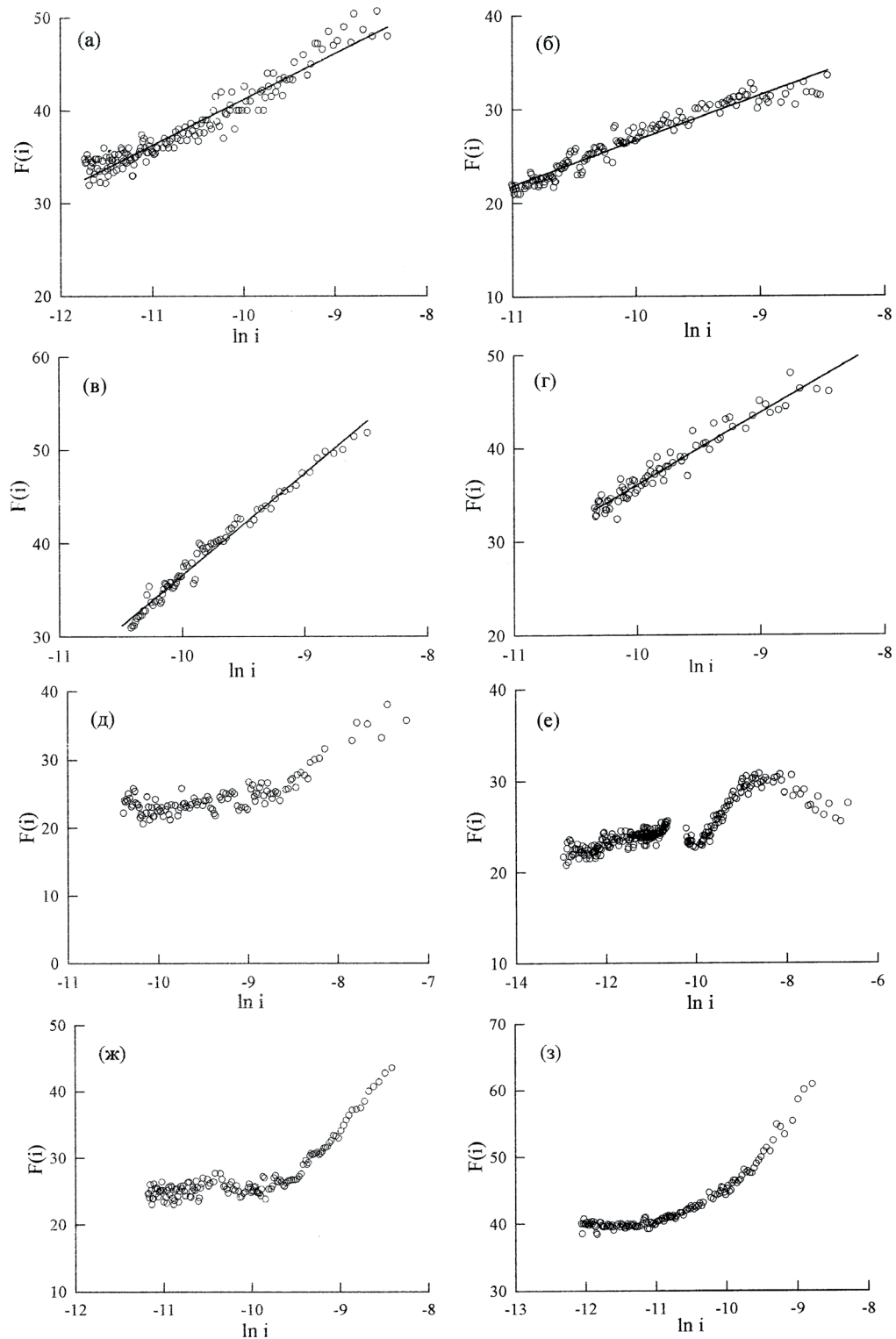


Рис. 6. Зависимость $F(i)$ от $\ln i$ для: а – $\text{Co}_2\text{Si}/0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1.0 \text{ V}$, предобработка электрода – механическая полировка; б – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 0.2 \text{ V}$, предобработка – 2 % HF; в – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 0.5 \text{ V}$, предобработка – 2 % HF; г – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1.0 \text{ V}$, предобработка – 2 % HF; д – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1.0 \text{ V}$; предобработка – 2 M KOH; е – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1.0 \text{ V}$; предобработка – 2 M KOH с последующей выдержкой 30 мин при потенциале разомкнутой цепи; ж – $\text{Co}_2\text{Si}/0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1 \text{ V}$; предобработка – 2 M KOH; з – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E = 0.5 \text{ V}$, предобработка – механическая полировка. Плотность тока i выражена в A/cm^2 , величина $F(i)$ – в $(\text{Kл}/\text{cm}^2)^{-1/2}$

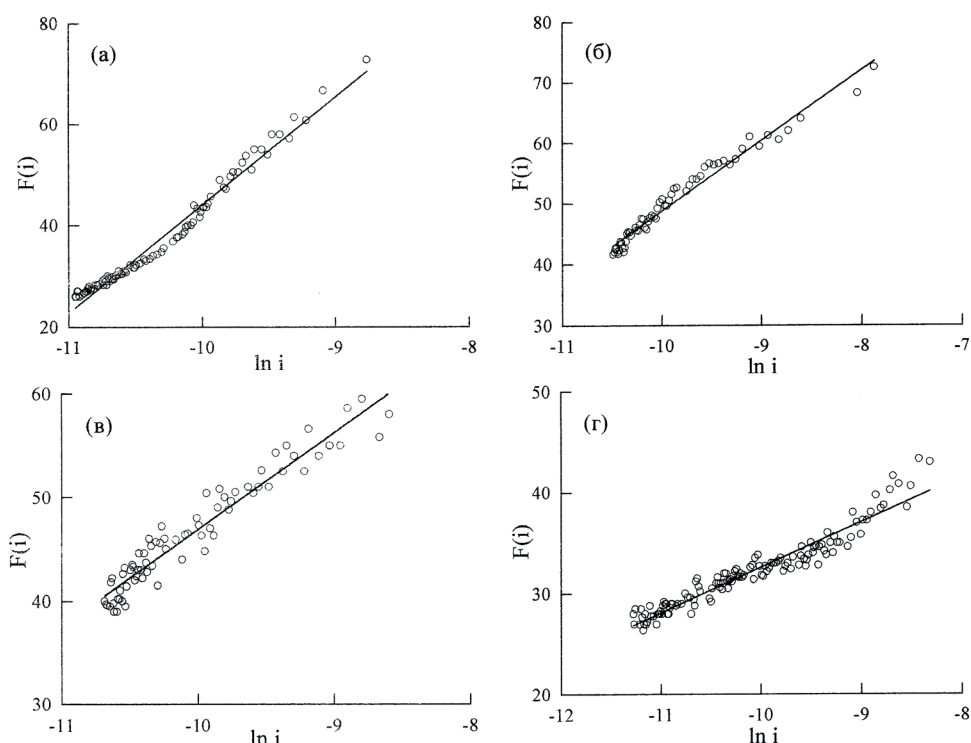


Рис. 7. Зависимость $F(i)$ от $\ln i$ для $\text{CoSi}_2/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: а – $E_f = 0.2 \text{ В}$, предобработка – 2 % HF; б – $E_f = 0.5 \text{ В}$, предобработка – 2 % HF; в – $E_f = 1.0 \text{ В}$, предобработка – 2 % HF; г – $E_f = 1.0 \text{ В}$, предобработка – 2 М КОН. Плотность тока i выражена в А/см^2 , величина $F(i)$ – в $(\text{Кл/см}^2)^{-1/2}$

Таблица 4. Значения наклонов зависимостей $(-di/dt)^{1/2}/i$ от $\ln i$ для Co_2Si -электрода

Предобработка поверхности электрода	Концентрация H_2SO_4 , моль/л	E_p В	Наклон зависимости $(-di/dt)^{1/2}/i$ от $\ln i$ $(\text{Кл/см}^2)^{-1/2}$	Интервал времени, с
Полировка, Р4000	0.05	1.0	5.0	1.5–90
Полировка, Р4000	0.5	1.0	5.4	
Полировка, Р4000	0.5	0.5	11.5 ~0	0.5–8 > 20
Катодная поляризация	0.5	1.0	6.4	
Обработка в 2 % HF	0.5	0.2	6.2	10–100
Обработка в 2 % HF	0.5	0.5	10.7	< 20
Обработка в 2 % HF	0.5	1.0	6.9	1.2–20
Обработка в 2 М КОН	0.05	1.0	15.0 ~0	1.5–10 > 15
Обработка в 2 М КОН	0.5	1.0	Слабая зависимость	> 2
Обработка в 2 М КОН, выдержка при E_{oc}	0.5	1.0	Сложная, но слабая зависимость	

вании предобработки в 2% HF – при уменьшении E_f от 1.0 до 0.2 В наклон возрастает от 9.5 до 24.5 (табл. 5). В случае Co_2Si -электрода при той же предобработке наклон увеличивается только при переходе от $E_f = 1.0 \text{ В}$ к $E_f = 0.5 \text{ В}$ (табл. 4).

Для Co_2Si -электрода прямолинейность зависимостей $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ выполняется при использовании механической полировки элект-

трода и при предобработке электрода в 2% HF (рис. 6а-г). При предобработке Co_2Si -электрода в растворе 2 М КОН, когда поверхность силицида обогащается кобальтом и на поверхности может присутствовать оксид кобальта, величина $(-i')^{1/2}/i$ в грубом приближении не зависит от плотности тока (рис. 6д, е). В некоторых случаях (рис. 6ж, з) при росте оксидной пленки наблюда-

Таблица 5. Значения наклонов зависимостей $(-di/dt)^{1/2}/i$ от $\ln i$ для CoSi_2 -электрода

Предобработка поверхности электрода	Концентрация H_2SO_4 , моль/л	E_p , В	Наклон зависимости $(-di/dt)^{1/2}/i$ от $\ln i$ (Кл/см ²) ^{-1/2}	Интервал времени, с
Полировка, Р4000	0.5	1.0	21.7	0.6–40
Обработка в 2 % HF	0.5	0.2	24.5	0.5–7.5
		0.5	14.3	7.5–42
Обработка в 2 % HF	0.5	0.5	10.8	0.4–10
Обработка в 2 % HF	0.5	1.0	9.55	1.1–19
Обработка в 2 % HF	0.05	1.0	19.1	3.5–12
Обработка в 2 М КОН	0.5	1.0	4.5	1–85
Обработка в 2 М КОН	0.5	0.5	8.0	1–48

ется переход от линейного изменения $F(i)$ с $\ln i$ (выполнение МСП) к постоянным $F(i)$ (выполнение МТД). Примерно постоянные значения $F(i)$ для Co_2Si -электродов, обработанных в щелочном растворе, при достаточно больших t составляют 22–24 (Кл/см²)^{-1/2} (рис. 6д–ж). Чтобы получить 22 (Кл/см²)^{-1/2} из соотношения (5), вытекающего из МТД, при $\alpha_2 = 0.5$, $V_m = 11.6 \text{ см}^3/\text{моль}$ (как для CoO), напряженность электрического поля в оксидной пленке должна быть $2.1 \cdot 10^5 \text{ В/см}$, что можно считать вполне вероятной величиной для МТД. В отличие от Co_2Si , для CoSi_2 -электрода, на котором оксид существенно обогащен диоксидом кремния [11], МСП выполняется и при обработке в 2 М КОН (рис. 7г).

Таким образом, при большем содержании кобальта на поверхности электрода (силицид Co_2Si с большей объемной концентрацией кобальта, предобработка поверхности Co_2Si в растворе КОН) модель точечных дефектов либо приблизительно выполняется в широком интервале t , либо начинает выполняться при сравнительно больших t . В указанных условиях анодный оксид содержит более значительные количества оксида кобальта. Основным видом точечных дефектов в CoO являются катионные вакансии [38]. Оксид Co_3O_4 также содержит стехиометрический избыток кислорода [39]. Образование точечных дефектов в SiO_2 затруднено по сравнению с CoO [40]. Эти факторы способствуют выполнению МТД для оксида, обогащенного кобальтом, и не способствуют выполнению МТД для SiO_2 .

При использовании предобработки электродов в 2 % HF наблюдались $\lg i, \lg t$ -кривые с перегибом (рис. 4, 5). Более высокие плотности тока на участке $\lg i, \lg t$ -зависимости после перегиба по сравнению с продолжением начального участка в область больших t , вероятно, свидетельствуют о протекании дополнительного процесса: а) окисление кобальта дополнительно к окисле-

нию Si с образованием двухслойной структуры; б) окисление Co(II) до более высокой степени окисления (реакция (3)). Более высокие плотности тока в 0.05 М H_2SO_4 (рис. 4, 5) можно объяснить тем, что при повышении pH равновесный потенциал реакций окисления (1)–(3) смещается в отрицательном направлении, т. е. при заданном E_f создается более высокое анодное перенапряжение, что обеспечивает повышение i в начале пассивации.

Для Co_2Si , обработанного в 2% HF, зависимости $F(i)$ от $\ln i$ для всего изученного интервала t (до 3000 с) имеют сложный вид (рис. 8): при малых t (больших i) имеется линейный участок, затем появляется минимум (соответствует области перегиба на $\lg i, \lg t$ -кривых) и далее $F(i)$ выходит на почти одинаковое постоянное значение для всех E_f . Постоянство $F(i)$ при больших t могло бы указывать на выполнение модели точечных дефектов. При больших t (сравнительно толстых оксидных пленках) величина $F(i)$ имеет то же

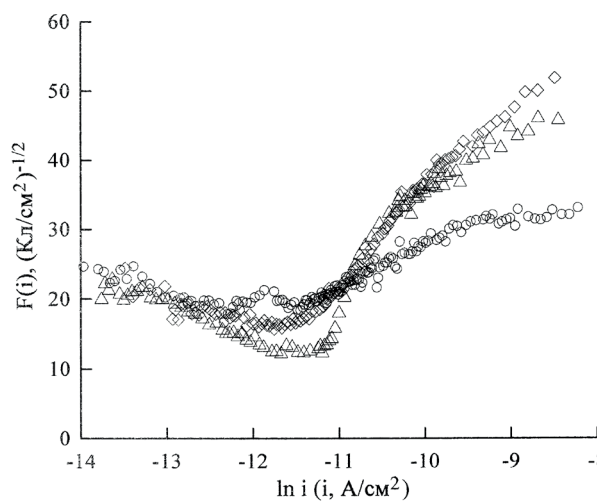


Рис. 8. Хроноамперограммы для $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ в широком интервале времени, предобработка в 2 % HF. Потенциал E_p , В: (O) – 0.2; (◇) – 0.5; (△) – 1.0

значение 22–24 (Кл/см²)^{-1/2}, что и при использовании предобработки в растворе 2 М КОН. По-видимому, при образовании более толстых пленок постепенно происходит обогащение оксида кобальтом также при предобработке электрода в 2 % HF или при этом образуются двухслойные структуры – слой SiO₂ и под ним слой, обогащенный оксидом кобальта.

4. Выводы

Проведенное исследование показало, что кинетика роста анодных оксидных пленок на силицидах кобальта в растворах серной кислоты заметно зависит от предварительной обработки поверхности электрода. Это согласуется с литературными данными, согласно которым присутствие нативной оксидной пленки и предобработка поверхности считаются важным фактором, влияющим на образование пассивных пленок [41, 42].

Показано, что многие результаты удовлетворительно описываются в рамках модели сильного поля. В первую очередь это относится к данным при небольших временах пассивации (до 30–50 с) без использования предобработки Co₂Si-электрода в щелочном растворе. Если перед началом пассивации поверхность силицида обогащена металлом (Co₂Si с предобработкой в растворе 2 М КОН), то при достаточно больших временах выполняется модель точечных дефектов.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Maurice V., Marcus P. Current developments of nanoscale insight into corrosion protection by passive oxide films. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2018;22(4): 156–167. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.05.004>
2. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
3. Schmidt C., Strehblow H.-H. The passivity of Fe/Si alloys in aqueous electrolytes at pH 5 and 9 studied by X-ray photoelectron spectroscopy and ion scatter-

ing spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(3): 834–840. <https://doi.org/10.1149/1.1838353>

4. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. Passivity of metals. In: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. P. Marcus (ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group; 2012. pp. 235–326.

5. Wolff U., Schneider F., Mummert K., Schultz L. Stability and electrochemical properties of passive layers on Fe-Si alloys. *Corrosion*. 2000;56(12): 1195–1201. <https://doi.org/10.5006/1.3280507>

6. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B. X. Corrosion and microstructure of the metal silicide (Mo_{1-x}Nb_x)₅Si₃. *Corrosion Science*. 2013;70: 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.024>

7. Tang C., Wen F., Chen H., Liu J., Tao G., Xu N., Xue J. Corrosion characteristics of Fe₃Si intermetallic coatings prepared by molten salt infiltration in sulfuric acid solution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;778: 972–981. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.198>

8. Hu L., Hu B., Gui, Y. Study on the melting and corrosion resistance of Fe-Cr-Si dual phase alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;782(2): 022031. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/782/2/022031>

9. Zhang Y., Xiao J., Zhang Y., Liu W., Pei W., Zhao A., Zhang W., Zeng, L. The study on corrosion behavior and corrosion resistance of ultralow carbon high silicon iron-based alloy. *Materials Research Express*. 2021;8(2): 026504. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdc52>

10. Шадрин К. В., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Пассивация дисилицида хрома в кислых средах. *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2021;11(3): 202–211. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2021-3-202-211>

11. Baklanov M. R., Badmaeva I. A., Donaton R. A., Sveshnikova L. L., Storm W., Maex K. Kinetics and mechanism of the etching of CoSi₂ in HF-based solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996;143(10): 3245–3251. <https://doi.org/10.1149/1.1837192>

12. Strehblow H.-H. Passivity of metals. In: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. Vol. 8. R. C. Alkire (ed.). Wiley; 2002. pp. 271–374. <https://doi.org/10.1002/3527600787.ch4>

13. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Рост анодных оксидных пленок на моносилицидах металлов триады железа в сернокислом электролите. *Электрохимия*. 2014; 50(11): 1152–1159. <https://doi.org/10.7868/S0424857014110085>

14. Behazin M., Biesinger M. C., Noël J. J., Wren J. C. Comparative study of film formation on high-purity Co and Stellite-6: Probing the roles of a chromium oxide layer and gamma-radiation. *Corrosion Science*.

- 2012;63: 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.007>
15. Lutton K., Gusieva K., Ott N., Birbilis N., Scully J. R. Understanding multi-element alloy passivation in acidic solutions using operando methods. *Electrochemistry Communications*. 2017;80: 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.05.015>
16. Lutton Cwalina K., Ha H. M., Ott N., Reinke P., Birbilis N., Scully J. R. In operando analysis of passive film growth on Ni–Cr and Ni–Cr–Mo alloys in chloride solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 2019;166(11): C3241–C3253. <https://doi.org/10.1149/2.0261911jes>
17. Wang Z., Di-Franco F., Seyeux A., Zanna S., Maurice V., Marcus P. Passivation-induced physico-chemical alterations of the native surface oxide film on 316L austenitic stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society*. 2019;166(11): C3376–C3388. <https://doi.org/10.1149/2.0321911jes>
18. Choudhary S., Thomas S., Macdonald D. D., Birbilis N. Growth kinetics of multi-oxide passive film formed upon the multi-principal element alloy Al-TiVCr: Effect of transpassive dissolution of V and Cr. *Journal of the Electrochemical Society*. 2021;168: 051506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac0018>
19. Burstein G. T. Passivity and localized corrosion. In: *Corrosion. Vol. 1. Metal/Environment Reactions*. L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein (eds.). Oxford: Butterworth–Heinemann; 1994. pp. 1:118–1:150. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-052351-4.50013-3>
20. Zhang L., Macdonald D. D., Sikora E., Sikora J. On the kinetics of growth of anodic oxide films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(3): 898–905. <https://doi.org/10.1149/1.1838364>
21. Кичигин В. И., Шеин А. Б. Влияние анодирования на кинетику выделения водорода на силицидах кобальта в растворе серной кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(3): 359–367. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/212>
22. Liu D. Q., Blackwood D. J. Mechanism and dissolution rates of anodic oxide films on silicon. *Electrochimica Acta*. 2013;105: 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.024>
23. Thissen P., Seitz O., Chabal Y. J. Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon. *Progress in Surface Science*. 2012;87(9–11): 272–290. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2012.10.003>
24. Seidel H., Csepregi L., Heuberger A., Baumgärtel H. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. I. Orientation dependence and behavior of passivation layers. *Journal of the Electrochemical Society*. 1990;137(11): 3612–3626. <https://doi.org/10.1149/1.2086277>
25. Кичигин В. И., Шеин А. Б. Анодное поведение Co_2Si в растворах гидроксида калия. *Вестник Пермского ун-та. Серия «Химия»*. 2011;1(3): 4–14. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17563295>
26. Сухотин А. М. (ред.). *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия, 1981. 488 с.
27. Lohrengel M. M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 1993;11(6): 243–294. [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(93\)90005-N](https://doi.org/10.1016/0927-796X(93)90005-N)
28. Vanhumbecq J. F., Proost J. Current understanding of Ti anodisation: fundamental, morphological, chemical and mechanical aspects. *Corrosion Reviews*. 2009;27: 117–204. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2009.27.3.117>
29. Macdonald D. D. The point defect model for the passive state. *Journal of the Electrochemical Society*. 1992;139(12): 3434–3449. <https://doi.org/10.1149/1.2069096>
30. Roh B., Macdonald D. D. Passivity of titanium: part II, the defect structure of the anodic oxide film. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019;23: 1967–1979. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04254-0>
31. Bösing I., La Mantia F., Thöming J. Modeling of electrochemical oxide film growth - a PDM refinement. *Electrochimica Acta*. 2022;406: 139847. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139847>
32. Seyeux A., Maurice V., Marcus P. Oxide film growth kinetics on metals and alloys. I. Physical model. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013;160(6): C189–C196. <https://doi.org/10.1149/2.036306jes>
33. Momeni M., Behazin M., Wren J. C. Mass and charge balance (MCB) model simulations of current, oxide growth and dissolution during corrosion of Co-Cr alloy Stellite-6. *Journal of the Electrochemical Society*. 2016;163(3): C94–C105. <https://doi.org/10.1149/2.0721603jes>
34. Lutton K., Scully J. R. Kinetics of oxide growth of passive films on transition metals. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry*. 2018;284–290. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13576-0>
35. Burstein G. T., Davenport A. J. The current-time relationship during anodic oxide film growth under high electric field. *Journal of the Electrochemical Society*. 1989;136(4): 936–941. <https://doi.org/10.1149/1.2096890>
36. Franssila S. *Introduction to Microfabrication*. John Wiley & Sons; 2010. 518 p. <https://doi.org/10.1002/9781119990413>
37. Nascimento M. L. F., Zanotto E. D. Diffusion processes in vitreous silica revisited. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2007;48(4): 201–217. Режим доступа: <https://www.ingentaconnect.com/contentone/sgt/ejgst/2007/00000048/00000004/art00001>

38. Koel G. J., Gellings P. J. The contribution of different types of point defects to diffusion in CoO and NiO during oxidation of the metals. *Oxidation of Metals*. 1972;5: 185–203. <https://doi.org/10.1007/BF00609658>

39. Разина Н. Ф. *Оксидные электроды в водных растворах*. Алма-Ата: Наука, 1982. 160 с.

40. Deml A. M., Holder A. M., O'Hayre R. P., Musgrave C. B. Intrinsic material properties dictating oxygen vacancy formation energetics in metal oxides. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015;6(10): 1948–1953. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00710>

41. Vargas R., Carvajal D., Galavis B., Maimone A., Madriz L., Scharifker B. R. High-field growth of semi-conducting anodic oxide films on metal surfaces for photocatalytic application. *International Journal of Photoenergy*. 2019: 2571906. <https://doi.org/10.1155/2019/2571906>

42. Ma L., Pascalidou E.-M., Wiame F., Zanna S., Maurice V., Marcus P. Passivation mechanisms and

pre-oxidation effects on model surfaces of FeCrNi austenitic stainless steel. *Corrosion Science*. 2020;167: 108483. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108483>

Информация об авторах

Шеин Анатолий Борисович, д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

Кичигин Владимир Иванович, к. х. н., с. н. с. кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>
kichigin@psu.ru.

Поступила в редакцию 27.05.2022; одобрена после рецензирования 04.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.216.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10561>**Анодно-оксидные покрытия с иерархической микронаноструктурой на спеченных порошках титана****Н. М. Яковлева¹✉, А. М. Шульга¹, И. В. Лукиянчук², К. В. Степанова¹, А. Н. Кокатев¹,
Е. С. Чубиева¹**¹Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина, 33, Петрозаводск 185910, Российская Федерация²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Российская Федерация**Аннотация**

Нанотрубки TiO_2 , полученные электрохимическим анодированием Ti (титановой фольги), как правило, рентгеноаморфны. Для улучшения функциональных свойств их обычно преобразуют в кристаллические отжигом при $T \approx 400\text{--}500$ °С. Кроме того, при определенных условиях анодирования во фторсодержащих электролитах на титановой фольге могут быть сформированы оксидные пленки с иерархической микронаноструктурой, в состав которых входят наноструктурированные микроконусы с атомной структурой, соответствующей анатазу ($\alpha\text{-TiO}_2$). Представляет интерес установление возможности формирования анодных оксидных покрытий с иерархической микронаноструктурой на поверхности спеченных порошков губчатого титана, что должно привести к заметному увеличению удельной поверхности и расширению спектра применений. Целью статьи является изучение процесса анодирования пористых образцов из спеченных порошков губчатого титана в водном электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ мас.}\% \text{ HF}$.

Объектами исследования являлись спеченные порошки титана в виде образцов пористых порошковых материалов с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$. Анодирование проводилось в электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ мас.}\% \text{ HF}$ при различных значениях плотности тока (j_m). Морфология поверхности до и после анодирования изучалась методами сканирующей электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии. Для исследования фазового состава применялся метод дифракции рентгеновских лучей.

Было изучено влияние условий гальваностатического анодирования образцов пористых порошковых материалов из губчатого титана на рост, морфологию и атомную структуру анодных оксидных покрытий. Впервые показано, что анодирование при больших значениях плотности тока $j_m = (230\div 1890) \text{ мА/г}$ вызывает появление наноструктурированных микроконусов $\alpha\text{-TiO}_2$ (с диаметрами оснований и высотой до 4 мкм) в аморфной нанопористой/нанотрубчатой оксидной матрице (с эффективным диаметром пор/трубок порядка 50 нм). Такие покрытия, обладающие высокой удельной поверхностью и иерархической микронаноструктурой, перспективны для применения в дизайне устройств фотокаталитической очистки окружающей среды и для получения супергидрофобных поверхностей.

Ключевые слова: спеченные порошки, пористые порошковые материалы, губчатый титан, анодные оксидные покрытия, иерархия структуры, микроконусы, кристаллический, наноструктурированный диоксид титана, сканирующая электронная микроскопия, атомная силовая микроскопия

Источник финансирования: исследование выполнено в рамках реализации Программы поддержки НИОКР студентов и аспирантов ПетрГУ, финансируемой Правительством Республики Карелия (соглашение КТРК-21/Н2-05 от 30.03.2022 г.), и частично из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания Института химии ДВО РАН (тема № FWFN(0205)-2022-0001).

✉ Яковлева Наталья Михайловна, e-mail: nmyakov@gmail.com

© Яковлева Н. М., Шульга А. М., Лукиянчук И. В., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Чубиева Е. С., 2022



Благодарности: исследования методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Центров коллективного пользования КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) и Института химии ДВО РАН (г. Владивосток) соответственно.

Для цитирования: Яковлева Н. М., Шульга А. М., Лукиянчук И. В., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Чубиева Е. С. Анодно-оксидные покрытия с иерархической микронаноструктурой на спеченных порошках титана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022; 24(4): 572–583. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10561>

For citation: Yakovleva N. M., Shulga A. M., Lukianchuk I. V., Stepanova K. V., Kokatev A. N., Chubieva E. S. Anodic oxide coatings with a hierarchical micronanostructure on sintered titanium powders. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 572–583. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10561>

1. Введение

Электрохимическое анодирование позволяет формировать пленки TiO_2 непосредственно на титановых подложках. В зависимости от параметров процесса, таких как состав и концентрация электролита, напряжение/ток, а также продолжительность анодирования, можно создавать анодные оксидные покрытия (АОП) с разной морфологией и атомной структурой.

При анодировании Ti во фторсодержащих электролитах происходит формирование самоорганизованных нанотрубчатых или нанопористых АОП, содержащих регулярно расположенные наноразмерные структурные элементы (трубки или поры) [1–7]. Нанотрубки TiO_2 , полученные электрохимическим анодированием, обычно рентгеноаморфны. Во многих случаях аморфные нанотрубчатые АОП преобразуют в кристаллические отжигом при $T \approx 400\text{--}500$ °C для улучшения их функциональных свойств (каталитической активности, электронной проводимости или механической прочности), расширяя спектр их применения [1, 2, 6]. В связи с этим актуально формирование анодных нанотрубок TiO_2 с кристаллической структурой без использования дополнительной термообработки. Был предложен ряд методик анодирования Ti , позволяющих получить при комнатной температуре нанотрубки TiO_2 с кристаллической компонентой в виде анатаза (далее, $\alpha\text{-TiO}_2$) и полностью кристаллические нанотрубки $\alpha\text{-TiO}_2$ при $T = 60$ °C [3, 8, 9]. В частности, сообщалось об одностадийном синтезе массивов кристаллических нанотрубок $\alpha\text{-TiO}_2$ при комнатной температуре анодированием с использованием полиолов [10]. Несмотря на определенные технологические сложности, активно развивается и способ преобразования аморфных нанотрубок TiO_2 в кристаллические со структурой $\alpha\text{-TiO}_2$ с помощью обработки водой или водяным паром [11–13].

За последние 10 лет в ряде работ [14–20] было показано, что при определенных условиях анодирования титановой фольги во фторсодержа-

щих водных электролитах могут быть сформированы оксидные покрытия, в аморфной матрице которых присутствуют микроконусные образования $\alpha\text{-TiO}_2$. Так, в 2011 году в работе Вон С. (Wang C.) с соавторами [14] сообщалось о методике анодирования фольги Ti (99.6 %) в водных растворах NH_4F при комнатной температуре с формированием АОП, на поверхности которых присутствуют однородно распределенные конусовидные образования микронных размеров со структурой $\alpha\text{-TiO}_2$. По мнению авторов форма кристаллических образований подобна цветку (flower-like), хотя целесообразнее было бы называть их «микроконусами», учитывая геометрическую форму и размерные параметры. Каждый микроконус в свою очередь является наноструктурированным, представляя собой совокупность слоев толщиной порядка 20 нм. Необходимо отметить, что подобные структуры $\alpha\text{-TiO}_2$ также были обнаружены при изучении формирования АОП на титановой фольге в водных растворах кислот (серной, ортофосфорной) без добавления фтора [21–25].

Позднее сообщалось о получении аналогичных оксидных пленок на Ti в водных растворах кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4 и $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) с добавкой HF [17–20]. Было установлено, что критическими параметрами, влияющими на появление микроконусов $\alpha\text{-TiO}_2$ в аморфной оксидной матрице, являются величина приложенного потенциала и концентрация фторсодержащей добавки (NH_4F [14–16] или HF [17–20]). Высокая площадь поверхности, морфологическая регулярность, а также кристаллическая структура делают иерархические микронаноструктуры $\alpha\text{-TiO}_2$, получаемые непосредственно на титановой подложке при комнатной температуре, привлекательными для различных применений. Так, они перспективны для фотоэлектролиза воды, преобразования солнечной энергии [14], а также для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов [20, 26, 27]. В настоящее время выдвинуты только первые предположения о механизме образования микроконусов анатаза при аноди-

ровании титановой фольги в водных растворах с добавкой ионов фтора, что диктует необходимость продолжения исследований.

Пористые порошковые материалы (ППМ), получаемые методами обработки давлением и спеканием порошков губчатого Ti, характеризуются комплексом уникальных физико-химических свойств, среди которых бактерицидный эффект, ускоренная остеоинтеграция с костной тканью и другие [28, 29]. Формирование наноструктурированных АОП на поверхности частиц спеченных порошков должно приводить к заметному увеличению удельной поверхности образца и расширению спектра функциональных применений. В работе [7] впервые было показано, что при определенных условиях анодирования образцов ППМ из губчатого титана (далее, ППМ ГТ) в водном электролите 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF на поверхности микрочастиц спеченного порошка образуется рентгеноаморфная пленка TiO_2 толщиной порядка 300 нм, характеризующаяся присутствием регулярно расположенных открытых пор/трубок с эффективными диаметрами от 30 до 70 нм. Причем на микроненормированной поверхности анодированных образцов наряду с участками, характеризующимися наличием пор, обнаружены и области, имеющие трубчатое строение. Информации о формировании анодных оксидных покрытий (АОП) с иерархической микронаноструктурой на поверхности спеченных порошков губчатого титана, не обнаружено, поэтому установление возможности получения покрытий такого типа является актуальной задачей. С этой целью в данной работе был изучен процесс анодирования пористых материалов из спеченных порошков губчатого Ti в водном электролите 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись спеченные порошки титана в виде образцов пористых порошковых материалов (ППМ). Образцы ППМ были изготовлены из губчатого порошка технически чистого титана фракции 0.63–1.0 мм пресованием при давлениях 100–120 МПа с последующим спеканием в вакууме при температуре 1090 °С в течение 70 минут. В результате получали образцы в форме дисков диаметром 20–30 мм и толщиной 3 мм с удельной поверхностью $S_{уд} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$ [7, 28, 30].

Предварительно образцы очищались в ацетоне и этиловом спирте в ультразвуковой ван-

не, промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе. Анодирование проводилось в трехэлектродных электрохимических ячейках с танталовым катодом и платиновым противоелектродом в водном электролите 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF при комнатной температуре в гальваностатическом режиме (ГСР). При гальваностатическом анодировании спеченных порошков для определения тока на ячейке необходимо знать площадь поверхности образца, которая может быть найдена, если известна величина удельной поверхности, $S_{уд}$. Так, проведение анодирования при значении плотности тока $j_a = 0.15 \text{ мА}/\text{см}^2$ образца ППМ ГТ массой $m = 1 \text{ г}$ с $S_{уд} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$ требует установки тока на ячейке величиной $I_a \approx 202 \text{ мА}$. При анодировании образцов спеченных порошков различного размера (массы) в гальваностатических условиях процесса целесообразно проводить сравнение зависимостей напряжения на электролитической ячейке от времени, $U_a(t)$, полученных при постоянных значениях тока, приходящегося на единицу массы образца $j_m = I_a/m$ (мА/г) [31].

В данной работе анодирование проводилось при значениях $j_m = 202, 230, 405$ и $1890 \text{ мА}/\text{г}$. Как правило, продолжительность процесса составляла $t_a = 1$ час. При $j_m = 1890 \text{ мА}/\text{г}$ было изучено анодирование в течение $t_a = 45, 60$ и 90 мин. Зависимости напряжения от времени, $U_a(t)$, регистрировались в процессе роста АОП с помощью электронного самописца ЭРБИИ-7115, связанного с компьютером. Подробно методика анодирования описана в работах [7, 31–33].

Для исследования морфологии, элементного состава и атомной структуры образцов использовались методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомной силовой микроскопии (АСМ) и рентгенографии. Морфология поверхности до и после анодирования исследовалась методом СЭМ на высокоразрешающих микроскопах Mira (Tescan, Чехия) и S-55009 (Hitachi, Япония). Элементный состав оценивался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью приставки Thermo Scientific (США). Сбор данных проводился для 5–10 участков как микроскопических размеров (до $50 \times 50 \text{ мкм}^2$), так «точек» – $50 \times 50 \text{ нм}^2$ и $10 \times 10 \text{ нм}^2$. Участки выбирались по предварительно полученным СЭМ-изображениям поверхности с последующим количественным анализом элементного состава.

Исследования методом АСМ проводили на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Сол-

вер Некст (ЗАО «НТ МДТ», Россия) в полуконтактном режиме на воздухе. Использовались высококоразрезающие алмазоподобные кантилеверы (NSG01) длиной 125 мкм, резонансной частотой 87–230 кГц и радиусом кривизны иглы 10 нм. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 1 до 25 мкм². Сканировалось от 2 до 5 участков поверхности. Толщина оксидных пленок оценивалась по АСМ-изображениям образцов [7]. Последовательность обработки АСМ-изображений описана в работе [32].

Для исследования фазового состава применялся метод дифракции рентгеновских лучей. Рентгенографирование образцов до и после анодирования проводилось на автоматическом дифрактометре *D8 ADVANCE* (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов $2\theta = (10-90)^\circ$ с шагом 0.02° . Идентификация фазового состава АОП выполнялась путем сравнения совокупности межплоскостных расстояний, рассчитанных из экспериментальных данных, с соответствующими значениями для Ti и кристаллических модификаций оксидов титана.

3. Результаты и их обсуждение

На первом этапе изучения процесса гальваностатического анодирования пористых образцов из спеченных порошков губчатого Ti в водном электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ мас.}\% \text{ HF}$ исследовалась кинетика роста анодно-оксидных покрытий (АОП) при постоянных значениях тока, приходящегося на единицу массы образца, j_m , равных $j_m = 202, 230, 405$ и 1890 mA/g . На рис. 1 представлены зарегистрированные в процессе роста АОП зависимости напряжения на электролитической ячейке от времени, $U_a(t)$. Видно, что с ростом величины тока вид $U_a(t)$ заметно меняется.

При значениях $j_m = 202$ и 230 mA/g ход кинетических зависимостей (рис. 1, кривые 1 и 2) в течение первых 30 минут процесса хорошо соответствует росту самоорганизованных пористых/трубчатых АОП [2,7,32], характеризуясь значениями стационарного напряжения от 5 до 9 В. На кривых $U_a(t)$ последовательно выделяются участки, обычно интерпретируемые как соответствующие различным стадиям формирования самоорганизованных оксидных пленок: росту барьерного слоя, зарождению и самоорганизации пор, стационарному росту пористого/трубчатого слоя. Однако в дальнейшем начинается рост напряжения, достигая значений по-

рядка 20 В ($j_m = 202 \text{ mA/g}$) и 30 В ($j_m = 230 \text{ mA/g}$) в конце процесса ($t_a = 1 \text{ ч}$).

Ход зависимостей $U_a(t)$ (рис. 1, кривые 3–6), зарегистрированных при больших значениях тока $j_m = 405 \text{ mA/g}$ и $j_m = 1890 \text{ mA/g}$, также близок к типичным кривым гальваностатического роста самоорганизованных пористых/трубчатых АОП. Однако величина стационарного напряжения в таких условиях заметно выше и близка к значению $U_a^{\text{стац}} \sim (25-27) \text{ В}$. Также, если при $j_m = 405 \text{ mA/g}$ (рис. 1, кривая 3) для выхода на стадию стационарного роста необходимо 60 мин анодирования, то при $j_m = 1890 \text{ mA/g}$ для этого достаточно 40 мин (рис. 1, кривые 4–6). Видно, что при $j_m = 1890 \text{ mA/g}$ варьирование времени анодирования от 45 до 90 мин практически не вызывает изменения хода $U_a(t)$. Необходимо отметить, что для $U_a(t)$, полученных как при $j_m = 405 \text{ mA/g}$ так и $j_m = 1890 \text{ mA/g}$, характерно присутствие многочисленных скачков напряжения на стадии самоорганизации и стационарного роста пор (рис. 1, кривые 3 и 4). Подобное поведение напряжения может быть обусловлено многократным локальным пробоем барьерного слоя [21, 34, 35]. Анализ начальных участков зависимостей $U_a(t)$ для всех использованных значений j_m , за исключением $j_m = 202 \text{ mA/g}$ показал [31], что на начальных участках, спустя несколько секунд после начала анодирования, наблюдается изменение наклона $U_a(t)$, что обычно связывают с появлением кристаллической компоненты $\alpha\text{-TiO}_2$ в составе аморфного оксидного слоя [34].

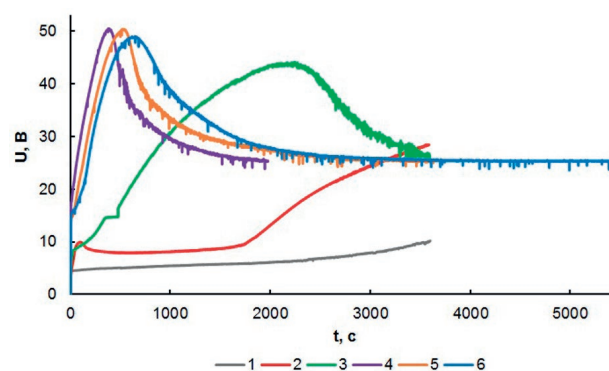


Рис. 1. Зависимости напряжения от времени $U_a(t)$, полученные при анодировании образцов пористых порошковых материалов из губчатого Ti в электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ мас.}\% \text{ HF}$ при различных значениях тока j_m : 202 mA/g (кривая 1, $t_a = 60$ мин); 230 mA/g (кривая 2, $t_a = 60$ мин); 405 mA/g (кривая 3, $t_a = 60$ мин); 1890 mA/g (кривые 4–6, $t_a = 45, 60, 90$ мин)

На следующем этапе было выполнено микроскопическое исследование морфологии поверхности образцов до и после анодирования методом СЭМ. Согласно данным [7], рельеф поверхности образца до анодирования свидетельствует о достаточно развитой структуре, характерной для титановой губки [28, 36]. Анализ элементного состава образцов до анодирования показал, что основным элементом является Ti ($C_{Ti} \approx 90\text{--}100$ мас.%), установлено также наличие C от 5.5 до 9 мас.%. На некоторых участках были замечены отдельные дефекты – включения микронных размеров, в составе которых присутствуют Si, Ca, Al, а также O (до 20 мас.%), что соответствует ГОСТу 17746-96 Титан губчатый.

Из рис. 2 следует, что на поверхности образцов ППМ ГТ после анодирования при $j_m = 202$ мА/г присутствует самоорганизованная АОП с открытыми порами с эффективными диаметрами от 40 до 60 нм, что хорошо соответствует результатам [7]. Оценка, сделанная исходя из размера пор и толщины оксидного слоя [7], показывает, что в результате анодирования при таких условиях будет происходить увеличение площади поверхности образцов ППМ ГТ примерно в 10 раз.

При изучении морфологии АОП после анодирования при $j_m = 230$ мА/г ($t_a = 1$ ч) были выявлены в основном области с регулярно-пористым рельефом, аналогичным показанному на рис. 2. Также обнаружены отдельные участки, содержащие совокупность округлых образований размером от 0.2 до 2.0 мкм (рис. 3 а,б), ко-

торые согласно результатам [3,34,35] могут быть интерпретированы как зародыши кристаллических образований со структурой $\alpha\text{-TiO}_2$ (анатаза).

После анодирования при $j_m = 405$ мА/г на поверхности всех исследованных участков пористого оксидного слоя наблюдаются неравномерно распределенные округлые образования «шишкоподобной» морфологии (рис. 4). По форме они близки к коническим, оценка диаметров оснований дает значения от 0.7 до 3.5 мкм, а высоты – от 0.3 до 3.0 мкм (рис. 4 б,в), что позволяет назвать их микроконусами (МКК). Каждое образование, в свою очередь, представляет собой совокупность неоднородных слоев толщиной порядка 20–35 нм (рис. 4в), т. е. является наноструктурированным. Вокруг «шишкоподобных» МКК присутствуют трещины, отмечается наличие отдельных углублений – «кратеров» (рис. 4б). Можно предположить, что в кратерах ранее располагались МКК. Т. е., если после анодирования в течение $t_a = 60$ мин при $j_m = 230$ мА/г многослойные образования только начинают появляться на поверхности пористой/трубчатой оксидной пленки, то при $j_m = 405$ мА/г наблюдается увеличение их числа и размера.

На заключительном этапе выполнялось исследование поверхности АОП, полученных при $j_m = 1890$ мА/г. Несмотря на использование перемешивания электролита барботированием, к концу процесса анодирования имело место увеличение температуры вблизи поверхности образца на 15–20 °С. В результате анодирования при $j_m = 1890$ мА/г в течение 45 мин (рис. 5а) на

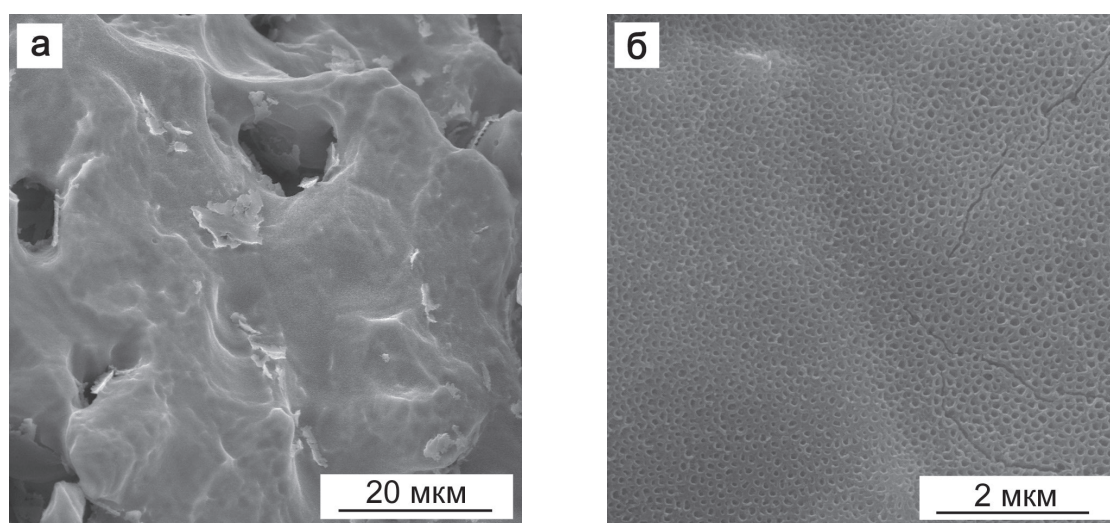


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов пористых порошковых материалов из губчатого Ti после анодирования в 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF в течение 1 часа при значении тока $j_m \approx 202$ мА/г. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях (а, б)

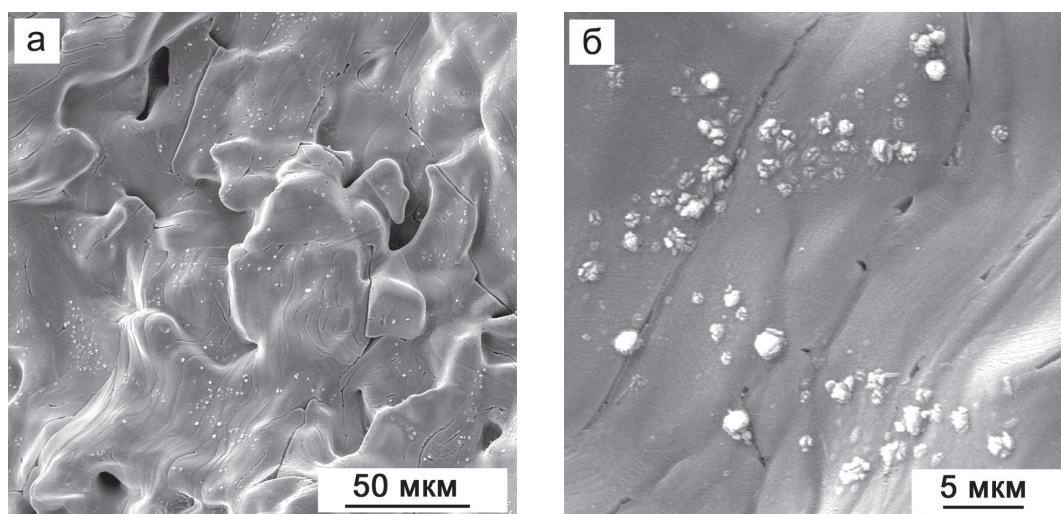


Рис. 3. СЭМ-изображения участков поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 M H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF в течение 60 мин при значении тока $j_m \cong 230$ мА/г. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях (а, б)

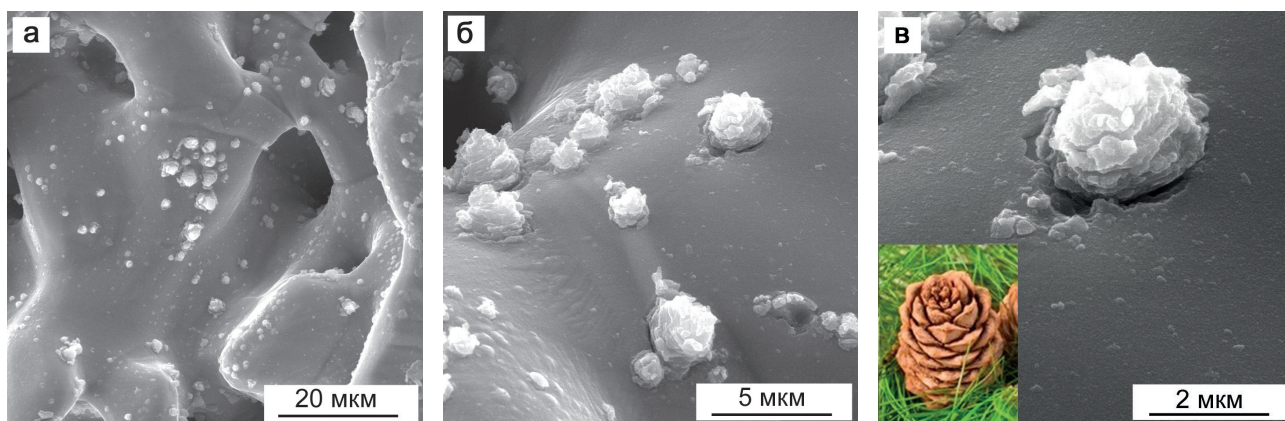


Рис. 4. СЭМ-изображения участка поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 M H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF в течение 60 мин при значении тока $j_m \cong 405$ мА/г. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях (а, б, в)

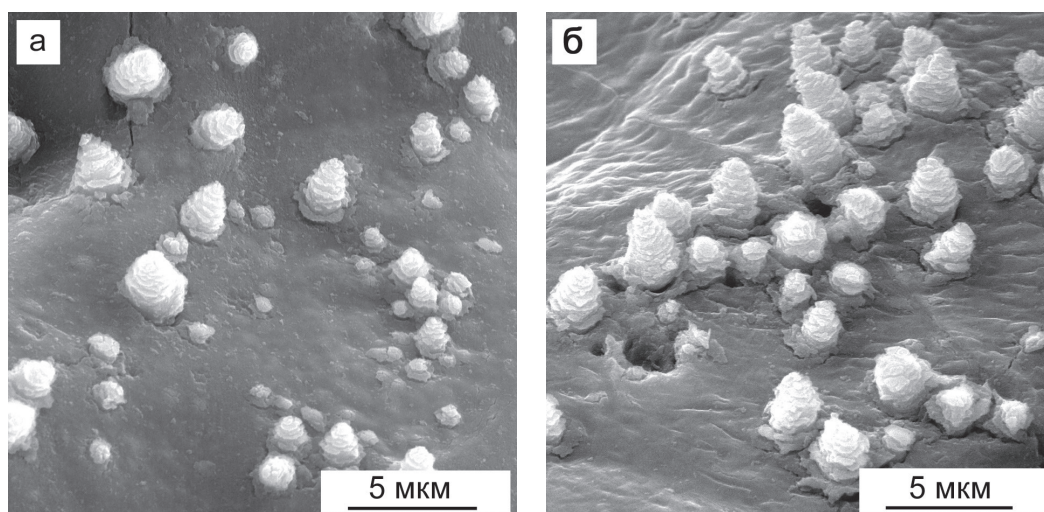


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности образцов пористых порошковых материалов из губчатого Ti после анодирования в 1 M H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF в течение 45 (а) и 60 мин (б) при значении тока $j_m \cong 1890$ мА/г

поверхности образцов на фоне пористой/трубчатой АОП наблюдаются неравномерно распределенные по поверхности АОП многослойные конические образования различных размеров. Значения диаметров оснований варьируются от 0.8 до 3.0 мкм, а высота – от 0.8 до 4.0 мкм. Толщина слоев порядка 30 нм. По сравнению с МКК, формируемыми в результате анодирования при $j_m = 405$ мА/г (рис. 4), МКК становятся более вытянутыми, высота в большинстве случаев превосходит диаметр основания. Анализ СЭМ-изображений, полученных при большем увеличении, позволяет предполагать, что сами слои МКК являются нанопористыми, что согласуется с данными работы [26]. На всех исследованных участках для большинства МКК характерно наличие трещин вокруг оснований шириной ~90–150 нм, появляются трещины и в областях между МКК, а также увеличивается число кратеров с диаметрами от 1.0 до 2.5 мкм. Увеличение времени анодирования до $t_a = 60$ мин не приводит к заметному изменению вида поверхности АОП. Многослойные МКК неравномерно распределены по поверхности АОП и имеют диаметры оснований в диапазоне от 0.8 до 3.0 мкм и высоту – от 1.9 до 4.1 мкм (рис. 5б), увеличивается количество кратеров, трещин между микроконусными образованиями. Методом АСМ были изучены детали рельефа поверхности участков АОП между крупными микроконусными образованиями. Видно (рис. 6а, б), что наряду с участками поверхности, характеризующимися наличием регулярных открытых пор/трубок ($d_p \sim 20\text{--}30$ нм), присутствуют неравномерно расположенные конусовидные образования с диаметрами оснований в ин-

тервале от 50 до 200 нм и высотой, не превышающей 200 нм. Отсюда следует, что после анодирования при значении тока $j_m = 1890$ мА/г в течение $t_a = 60$ мин на микрочастицах пористых порошковых образцов формируется нанопористое/нанотрубчатое оксидное покрытие, включающее многослойные образования конической формы с диаметрами оснований и высотами, изменяющимися в широком диапазоне.

После $t_a = 90$ мин на исследованных участках поверхности АОП присутствуют многослойные МКК, имеющие диаметры оснований от 0.6 до 3.9 мкм и высоты от 1.7 до 4.5 мкм, обнаруживается резкое возрастание числа кратеров, оценка диаметров которых дает значения от 0.3 до 3.0 мкм (рис. 7). Для различных областей АОП, сформированных в течение $t_a = 90$ мин, был изучен элементный состав: I – в пределах микроконусов, II – между кратерами/микроконусами, III – в области сопряжения кратеров и поверхности АОП, а также IV – на дне кратеров (табл. 1). Из полученных данных следует, что в состав МКК входят Ti и O. Значения массовых долей элементов $C_{Ti} \approx 60$ мас.%, $C_O \approx 40$ мас.%, что достаточно хорошо соответствует TiO_2 . Дополнительно в некоторых микроконусах обнаружено незначительное количество F (до 4 мас.%). Элементный состав АОП вне конусов и кратеров также соответствует TiO_2 , отмечаются следы серы S (менее 0.2 мас.%). Наличие S может быть обусловлено включением анионов SO_4^{2-} в пористый оксидный слой АОП в процессе его роста [36]. Для всех исследованных участков поверхности отмечается наличие от 2 до 10 мас.% углерода. Обнаружено, что на дне кратеров присутствует только титан.

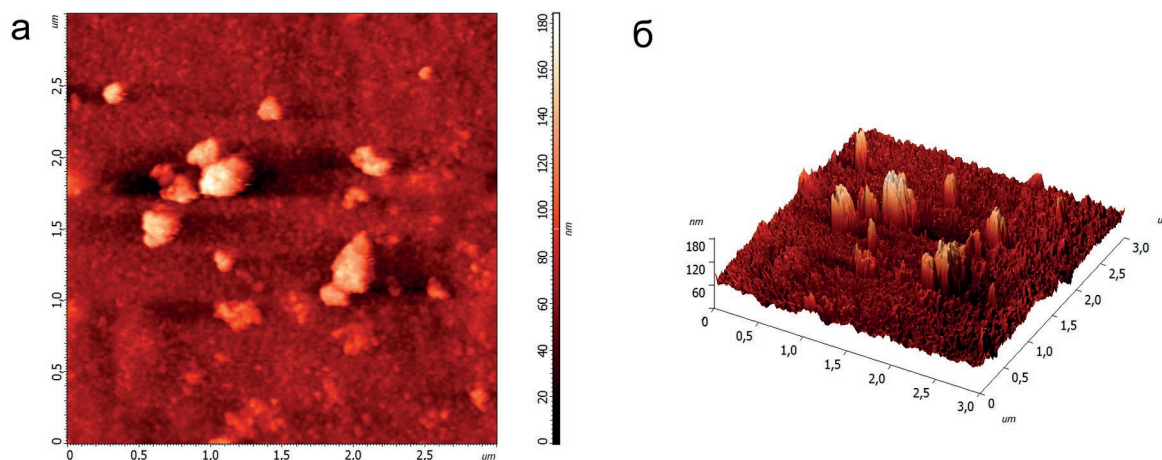


Рис. 6. АСМ-изображения (2Д – а, 3Д – б) поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF в течение 60 мин при значении тока $j_m \cong 1890$ мА/г

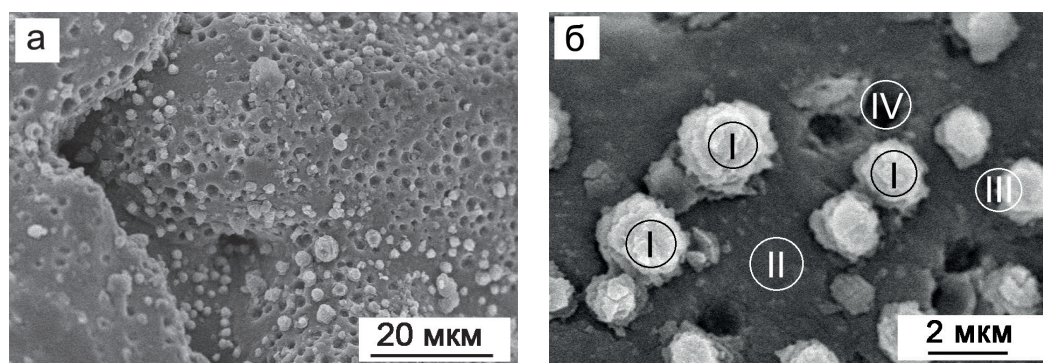


Рис. 7. СЭМ-изображения участка поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 М H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF в течение 90 мин при значении тока $j_m \cong 1890$ мА/г. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях (а, б). Результаты ЭДС анализа элементного состава участков I–IV (б) представлены в табл. 1

Таблица 1. Основной элементный состав областей I–IV (рис. 7б) поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 М H₂SO₄ + 0.15 мас. % HF в течение 90 мин при значении тока $j_m = 1890$ мА/г

Элемент	Массовая доля элемента, С, мас.%			
	I	II	III	IV
C	10.0±1.9	5.3±1.3	6.9±1.8	–
O	35.2±3.2	41.4±2.9	33.5±3.3	–
Ti	54.8±1.8	53.2±0.3	59.6±3.5	100.0±1.8

Далее было выполнено рентгенографическое исследование фазового состава образцов до и после анодирования при $j_m = 1890$ мА/г в течение 60 и 90 мин. На рентгенограммах исследованных образцов после анодирования помимо отражений от титановой подложки появляется несколько дополнительных линий малой интенсивности. На рис. 8 представлена типичная рентгенограмма образца после анодирования в 1 М H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF при значении тока $j_m = 1890$ мА/г в течение $t_a = 90$ мин. Идентификация дифракционных линий на рентгенограммах порошковых образцов представляет весьма сложную задачу, во-первых, из-за малой интенсивности, а во-вторых, совпадающего положения ряда брэгговских пиков. Отсюда следует необходимость многократного рентгенографирования образцов, соблюдения строгих требований к точности юстировки исследуемого объекта. В результате, были выявлены отдельно стоящие линии, соответствующие брэгговским пикам (101) и (200) для α -TiO₂ с межплоскостными расстояниями: $d_1 = 0.351$ нм (101), $d_2 = 0.189$ нм (200). Кроме того, асимметрия линии (002) Ti ($d = 0.234$ нм) может свидетельствовать [17] о присутствии отражения, соответствующего отражению (004) для α -TiO₂ с $d_3 = 0.239$ нм. Данный

факт позволяет предположить, что фазовый состав микроконусных образований, входящих в рентгеноаморфную нанопористую/нанотрубчатую титаноксидную матрицу, соответствует кристаллической модификации TiO₂ – анатазу. Следует также подчеркнуть, что результаты качественного фазового анализа коррелируют с данными работ [16–18], посвященных комплексному исследованию атомной структуры микроконусных образований в АОП на титановой фольге с применением рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Как уже указывалось выше, к настоящему моменту предложены лишь качественные модели образования таких микроструктур. Так, обсуждая причины образования микроконусов анатаза при анодировании компактного титана в водных растворах кислот с добавкой ионов фтора, авторы [14] выдвигают в соответствии [21–23] механизм роста микрокристаллитов анатаза за счет развития наноразмерных кристаллических зародышей, образующихся в дефектных местах на границе металл/оксид под действием высокой локальной плотности тока, не описывая влияние ионов фтора. Считается [22,23], что рост кристаллической компоненты обусловлен, во-первых, локальным нагревом, во-вторых, существовани-

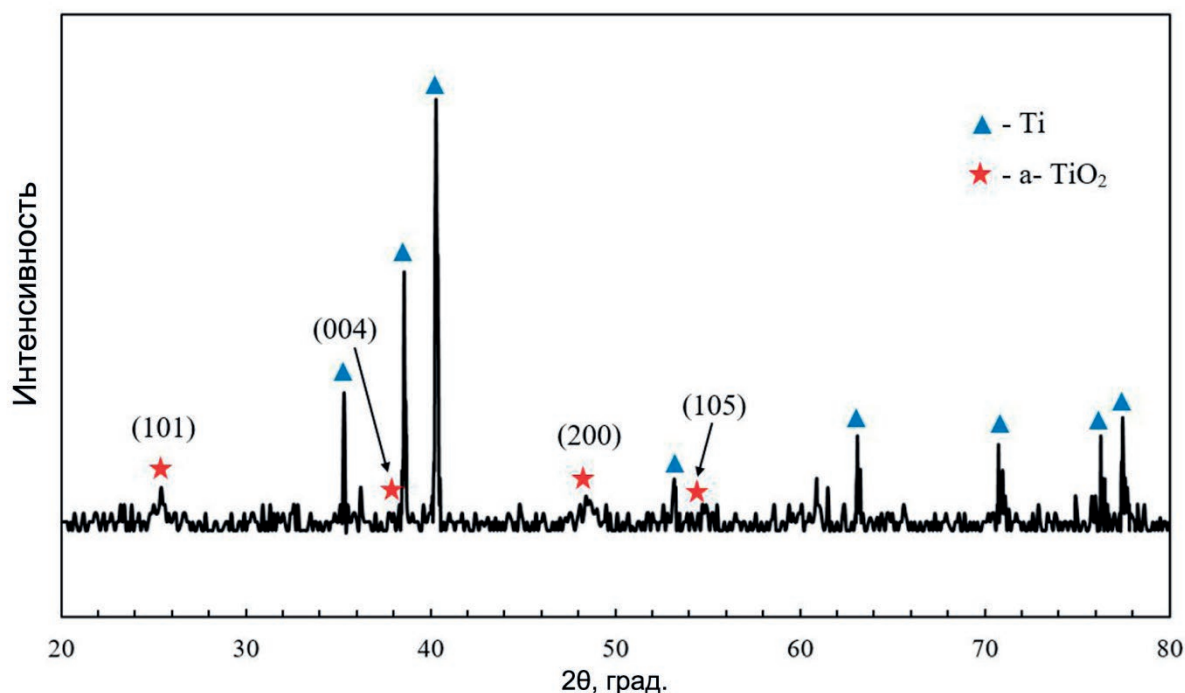


Рис. 8. Рентгенограмма образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15\text{ мас.}\% \text{ HF}$ при значении тока $j_m = 1890\text{ mA/g}$, $t_a = 90\text{ мин}$

ем сжимающих напряжений на границе раздела металл/оксид. Указывается также, что одной из причин «цветочноподобной» формы микроконусов анатаза может быть и реакция выделения кислорода [38, 39]. При объяснении образования МКК анодированием титановой фольги в электролите $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{ об.}\% \text{ HF}$ авторами [18] представлена модель, в которой определяющим фактором считается существование внутренних сжимающих напряжений, приводящих к отслоению оксидной пленки и появлению полых микроконусных образований. Однако достоверного обоснования модели авторами не было дано.

С учетом имеющихся сведений о росте микроконусных образований анатаза при анодировании компактного титана [14, 18, 21, 23] можно предположить, что на формирование иерархических микроструктур $\alpha\text{-TiO}_2$ на поверхности ППМ ГТ также оказывает влияние неоднородный рельеф поверхности губчатого титана и кислородсодержащих включений. Причем их воздействие на процесс кристаллизации должно возрастать с увеличением плотности тока гальваностатического процесса, что хорошо коррелирует с результатами исследования атомной структуры и морфологии.

Таким образом, в результате изучения роста, морфологии и атомной структуры установлено,

что предлагаемые условия обработки пористых материалов из спеченных порошков губчатого Ti позволяют сформировать иерархически микроструктурированные анодно-оксидные покрытия, характеризующиеся нанопористой аморфной матрицей, содержащей наноструктурированные микроконусы анатаза.

4. Заключение

Изучение влияния условий гальваностатического процесса на рост анодно-оксидных покрытий на образцах пористых порошковых материалов из губчатого титана в электролите $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15\text{ мас.}\% \text{ HF}$ показало, что анодирование при плотности тока $j_m \approx 202\text{ mA/g}$ приводит к формированию рентгеноаморфного слоя TiO_2 толщиной порядка $250\text{--}350\text{ нм}$ с регулярно расположенными порами/трубками с эффективным диаметром $(50 \pm 20)\text{ нм}$. Анодирование при больших значениях тока j_m в диапазоне от 230 до 1890 mA/g вызывает появление наноструктурированных микроконусов $\alpha\text{-TiO}_2$ с диаметрами оснований и высотой до $4\text{--}4.5\text{ мкм}$, неравномерно располагающиеся в рентгеноаморфной оксидной матрице. Полученные покрытия на поверхности пористых материалов из спеченных порошков губчатого титана с высокой удельной поверхностью и иерархической микро/на-

ноструктурой перспективны для целого спектра применений, в частности, в дизайне устройств фотокаталитической очистки окружающей среды и для получения супергидрофобных поверхностей, что может явиться направлением дальнейших исследований.

Заявленный вклад авторов

Яковлева Н. М. – научное руководство, концепция исследования, написание текста, итоговые выводы. Шульга А. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н. – проведение исследования кинетики роста, морфологии методом атомной силовой микроскопии, обобщение результатов, написание текста. Лукиянчук И. В. – проведение исследований морфологии, элементного состава, атомной структуры, научное редактирование текста. Чубиева Е. С. – обработка микроскопических изображений, подготовка рисунков.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Riboni F., Nguyen N. T., So S., Schmuki P. Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties. *Nanoscale Horizons*. 2016;1: 445–466. <https://doi.org/10.1039/C6NH00054A>
- Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Шульга А. М., Васильев С. Г. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 6–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25946608>
- Lee K., Mazare A., Schmuki P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chemical Reviews*. 2014;114(1): 9385–9454. <https://doi.org/10.1021/cr500061m>
- Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2007;11: 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>
- Kulkarni M., Mazare A., Gongadze E., Perutkova Š., Kralj-Iglic V., Milošev I., Schmuki P., Iglic A., Mozetic M. Titanium nanostructures for biomedical applications. *Nanotechnology*. 2015;26: 1–18. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/6/062002>
- Kowalski D., Kim D., Schmuki P. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. *Nano Today*. 2013;8(3): 235–264. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.04.010>
- Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлева Н. М., Толстик В. Е., Шелухина А. И., Шульга А. М. Самоорганизация биоактивного наноструктурированного оксидного слоя на поверхности спеченного порошка губчатого титана при электрохимическом анодировании. *Журнал технической физики*. 2018;88(9): 1377–1383. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.09.46424.25-18>
- Yoriya S., Mor G. K., Sharma S., Grimes C. A. Synthesis of ordered arrays of discrete, partially crystalline titania nanotubes by Ti anodization using diethylene glycol electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18(28): 3332–3336. <https://doi.org/10.1039/B802463D>
- Xiao X. F., Ouyang K. G., Liu R. F., Liang J. H. Anatase type titania nanotube arrays direct fabricated by anodization without annealing. *Applied Surface Science*. 2008;255(6): 3659–3663. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.014>
- Allam N. K., Grimes C. A. Room temperature one-step polyol synthesis of anatase TiO₂ nanotube arrays: photoelectrochemical properties. *Langmuir*. 2009;25(13): 7234–7240. <https://doi.org/10.1021/la9012747>
- Liao Y., Wang X., Ma Y., Li J., Wen T., Jia L., Zhong Z., Wang L., Zhang D. New mechanistic insight of low temperature crystallization of anodic TiO₂ nanotube array in water. *Crystal Growth & Design*. 2016;16(4): 1786–1791. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01234>
- Lamberti A., Chiodoni A., Shahzad N., Bianco S., Quaglio M., Pirri C. F. Ultrafast room-temperature crystallization of TiO₂ nanotubes exploiting water-vapor treatment. *Scientific Reports*. 2015;5(1): 7808–7013. <https://doi.org/10.1038/srep07808>
- Wang X., Zhang D., Xiang Q., Zhong Z., Liao Y. Review of water-assisted crystallization for TiO₂ nanotubes. *Nano-Micro Letters*. 2018;10(4): 77–105. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0230-4>
- Wang C., Wang M., Xie K., Wu Q., Sun L., Lin Z., Lin C. Room temperature one-step synthesis of microarrays of N-doped flower-like anatase TiO₂ composed of well-defined multilayer nanoflakes by Ti anodization. *Nanotechnology*. 2011;22(30): 305607. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/30/305607>
- Huang J., Lai Y., Wang L., Li S., Ge M., Zhang K., Fuchs H., Chi L. Controllable wettability and adhesion on bioinspired multifunctional TiO₂ nanostructure surfaces for liquid manipulation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(43): 8531–18538. <https://doi.org/10.1039/C4TA04090B>

16. Li S., Li Y., Wang J., Nan Y., Ma B., Liu Z., Gu J. Fabrication of pinecone-like structure superhydrophobic surface on titanium substrate and its self-cleaning property. *Chemical Engineering Journal*. 2016;290: 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.014>
17. Rhee O., Lee G., Choi J. Highly ordered TiO₂ microcones with high rate performance for enhanced lithium-ion storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;8(23): 14558–14563. <https://doi.org/10.1021/acsaami.6b03099>
18. Park J., Lee G., Choi J. Key anodization factors for determining the formation of TiO₂ microcones vs nanotubes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017;164(9): D640–D644. <https://doi.org/10.1149/2.1601709jes>
19. Park J., Choi J. Formation of well dispersed TiO₂ microcones; the 20% surface occupation. *Applied Surface Science*. 2018;448: 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.033>
20. Park J., Kim S., Lee G., Choi J. RGO-coated TiO₂ microcones for high-rate lithium-ion batteries. *ACS Omega*. 2018;3(8): 10205–10210. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00926>
21. Xing J., Xia Z., Hu J., Zhang Y., Zhong L. Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode. *Corrosion Science*. 2013;75: 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.004>
22. Xing J., Li H., Xia Z., Hu J., Zhang Y., Zhong L. Formation and crystallization of anodic oxide films on sputter-deposited titanium in potentiostatic and potential-sweep modes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013;160(10): C503–C510. <https://doi.org/10.1149/2.066310jes>
23. Xing J.-H. Xia Z.-B., Hu J.-F., Zhang Y.-H., Zhong L. Growth and crystallization of titanium oxide films at different anodization modes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013;160(6): 239–246. <https://doi.org/10.1149/2.070306jes>
24. Palma D. P. da S., Nakazato R. Z., Codaro E. N., Acciari H. A. Morphological and structural variations in anodic films grown on polished and electropolished titanium substrates. *Materials Research*. 2019;22: 1–98. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0362>
25. Zhang L., Duan Y., Gao R., Yang J., Wei K., Tang D., Fu T. The effect of potential on surface characteristic and corrosion resistance of anodic oxide film formed on commercial pure titanium at the potentiodynamic-aging mode. *Materials*. 2019;12(3): 370. <https://doi.org/10.3390/ma12030370>
26. Yoo H., Lee G., Choi J. Binder-free SnO₂-TiO₂ composite anode with high durability for lithium-ion batteries. *RSC Advances*. 2019;9: 6589–6595. <https://doi.org/10.1039/C8RA10358E>
27. Kim Y.-T., Youk J. H., Choi J. Inverse-direction growth of TiO₂ microcones by subsequent anodization in HClO₄ for increased performance of lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*. 2020;7(5): 1057–1285. <https://doi.org/10.1002/celec.202000114>
28. Савич В. В., Бобровская А. И., Тарайкович А. М., Беденко С. А. Микро- и наноструктура поверхности губчатых частиц порошка титана и ее влияние на свойства пористых материалов из них. *Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ-12): труды международной научно-технической конференции, 27–29 июня 2012, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство Политехнического университета; 2012. с. 523–529.
29. Савич В. В. Методы регулирования пористой структуры спеченных материалов из губчатых порошков титана. *Порошковая металлургия*. 2016; 70–76. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=37590838>
30. Шелухина А. И., Степанова К. В., Кокачев А. Н., Толстик В. Е. Модификация поверхности пористых материалов из губчатого порошка титана методом анодного оксидирования. *Порошковая металлургия*. 2015;38: 180–184.
31. Яковлева Н. М., Шульга А. М., Лукиянчук И. В., Степанова К. В., Кокатев А. Н. Рост и кристаллизация анодно-оксидных пленок на спеченных порошках титана. *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. Сборник докладов 12-го Международного симпозиума, 7–9 апреля. Минск, 2021. В 2 ч. Ч. 2*. Минск: Издательство Белорусская наука; 2021. с. 421–429.
32. Яковлева Н. М., Шульга А. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Руднев В. С., Лукиянчук И. В., Куравый В. Г. Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1):124–134. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2536>
33. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокачев А. Н., Петтерссон Х. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti–Al. *Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия Естественные и технические науки*. 2015;147(2): 81–86. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23306599>
34. Habazaki H., Uozumi M., Konno H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G. E. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. *Corrosion Science*. 2003;45: 2063–2073. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00040-4)
35. Habazaki H., Uozumi H., Konno H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G. E., Wood G. C. Breakdown of anodic films on titanium and its suppression by alloying. *Journal of Corrosion Science and Engineering*. 2003;6: 107. Available at: <https://www.jcse.org/view-Paper/ID/206/fajeUDexa2dF4qbiP7Hh6yvJ8mTNE>

36. Nagesh Ch. R. V. S., Ramachandran C. S., Subramanyam R. B. Methods of titanium sponge production. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2008;61(5): 341–348. <https://doi.org/10.1007/s12666-008-0065-7>

37. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003;6(3): 12–14. <https://doi.org/10.1149/1.1545192>

38. Mazzarolo A., Curioni M., Vicenzo A., Skeldon P., Thompson G. E. Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution. *Electrochimica Acta*. 2012;75: 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.114>

39. Liu Z. J., Zhong X., Walton J., Thompson G. E. Anodic Film Growth of Titanium Oxide Using the 3-Electrode Electrochemical Technique: Effects of Oxygen Evolution and Morphological Characterizations. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016;163(3): E75–E82. <https://doi.org/10.1149/2.0181603jes>

Информация об авторах

Яковлева Наталья Михайловна, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>

nmyakov@petrsu.ru, nmyakov@gmail.com

Шульга Алиса Михайловна, инженер, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3844-7110>

shulga.alisa@gmail.com

Лукиянчук Ирина Викторовна, к. х. н., с. н. с., Институт химии ДВО РАН (Владивосток, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

lukiyanchuk@ich.dvo.ru

Степанова Кристина Вячеславовна, к. т. н., доцент, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4737-497X>

lady.cristin4ik@yandex.ru

Кокатев Александр Николаевич, к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9449-1482>

nelan-oksid@bk.ru

Чубиева Елена Сергеевна, инженер, Петрозаводский государственный университет, (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6782-8089>

echubieva07@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2022; одобрена после рецензирования 20.10.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.



Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Кафедре физической химии Воронежского государственного университета – 90 лет

Кафедра физической химии как самостоятельное структурное подразделение Воронежского государственного университета (ВГУ) образована в 1932 году. Первым заведующим кафедрой был профессор Н. В. Култашев – известный ученый, прошедший научную школу крупнейшего физикохимика Густава Таммана в Юрьевском университете. Под руководством Н. В. Култашева в ВГУ с 1924 года была организована учебная работа и развернуты широкие научные исследования в области физической химии. Изучение процессов вакуумного испарения цинка из сплавов с серебром и медью для получения металлических мембран завершилось защитой кандидатской диссертации доцентом Ф. А. Санталовым, который руководил кафедрой с 1938 г. по 1939 г. В период с 1942 г. по 1954 г. заведующим объединенной тогда кафедрой физической и коллоидной химии был доцент С. А. Кретинин.

Начиная с 1939 г. на кафедре физической химии ВГУ развивается коррозионно-электрохимическое направление научных исследований. Ассистентом А. Я. Шаталовым под научным руководством проф. Н. В. Култашева впервые были проведены измерения электродных потенциалов сурьмы и других металлов. Прерванные в период Великой Отечественной войны исследования были возобновлены доцентом А. Я. Шаталовым в 1950 г. Изучено коррозионное поведение металлов в растворах различной кислотности. Защита А. Я. Шаталовым докторской диссертации в Институте физической химии АН СССР (г. Москва) стала заметным событием, которое подтверждало плодотворность применения теории электрохимической кинетики для описания коррозионных процессов на металлах в растворах электролитов. С 1956 г. под руководством профессора А. Я. Шаталова на кафедре физической химии интенсивно проводятся исследования по проблемам электрохимической коррозии металлов.

В 1979 г. заведующим кафедрой становится профессор И. К. Маршаков, широким фронтом развернувший начатые им еще в 1958 г. систематические исследования по анодному растворению и селективной коррозии сплавов. Профессор И. К. Маршаков – один из основоположников нового направления в коррозионной науке – «Электрохимия и коррозия сплавов».

Заметный вклад в построение общей теории растворения сплавов с аналитическим описанием кинетических закономерностей сделан в докторской диссертации А. В. Введенского, который руководил кафедрой с 2000 г. по 2019 г. В ней впервые представлена достаточно полная и последовательная физико-химическая модель анодного растворения гомогенного сплава. Профессор А. В. Введенский продолжает активную работу на кафедре, является председателем диссертационного совета по физической химии, неорганической химии и электрохимии.

В настоящее время заведующим кафедрой физической химии ВГУ является доктор химических наук, доцент О. А. Козадеров. В его диссертации (2016 г.) установлены физико-химические закономерности формирования и развития неравновесного поверхностного слоя на границе раздела сплав/раствор в условиях одновременного протекания нестационарных процессов диффузии, фазовых превращений и изменений морфологии поверхности.

Основное научное направление кафедры физической химии ВГУ – «Термодинамика и кинетика гетерогенных процессов в металлических и металл-полимерных системах с электрохимическими, химическими, адсорбционными и транспортными стадиями как научная основа создания новых принципов управления электрокаталитическими реакциями, получения высокоактивных электродных материалов и подавления коррозии на металлах и сплавах». Фонда-



ментальные исследования проводятся в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования вузам в сфере научной деятельности, грантовых проектов Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований, Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры и других программ поддержки научных исследований.

В составе кафедры функционируют учебно-научные лаборатории по электрохимии и коррозии металлов и сплавов, фотоэлектрохимии, физикохимии металл/полимерных систем, электрокатализу, электроосаждению металлов и сплавов. Рабочие места научных сотрудников, преподавателей и студентов оборудованы современными электрохимическими станциями (IPC-Compact, IPC-Pro L, IPC-Pro MF, P-20X, P-40X и др.) и компьютерной техникой со специализированным программным обеспечением (Comsol Multiphysics, Mathematica, Matlab), которые позволяют проводить научные исследования на высоком уровне.

Успешно развивается академическое сотрудничество между кафедрой физической химии ВГУ и научными российскими и зарубежными организациями. Создана совместная лаборатория ВГУ и Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН «Сопряженные процессы в электрохимии и коррозии металлов». Международные проекты с Высшей школой химии в Париже (Франция) и Национальным технологическим институтом г. Куррукшетра (Индия) поддерживаются национальными правительствами. Налажено взаимодействие с предприятиями реального сектора экономики,

по запросам которых выполняются хозяйственные НИР. Результаты фундаментальных и прикладных исследований используются при решении актуальных проблем в области электрохимической и водородной энергетики, при синтезе функциональных покрытий для микро- и наноэлектроники, при разработке эффективных методов противокоррозионной защиты.

Подготовка кадров для профильных отраслей экономики ведется на кафедре в рамках учебных курсов и практик по физической химии и электрохимии, химическим источникам тока и электрохимическим технологиям, квантовой химии и компьютерному моделированию электрохимических систем, физикохимии процессов адсорбции и термодинамике необратимых процессов, методам защиты от коррозии. Выпускники кафедры работают на предприятиях электронной, энергетической и пищевой промышленности (ОАО «Концерн СОЗВЕЗДИЕ», ОАО НИИПМ, АО НИИЭТ, АО ВЗПП-Микрон, Нововоронежская атомная электростанция, ГК «ЭФКО» и др.), в медицинских организациях, фармацевтических компаниях и экологических лабораториях (Роспотребнадзор, АО Бинергия, Биннофарм групп, ООО «ДНК-Технологии» и др.), преподают в школах и вузах, проводят исследования в научных организациях (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина и другие институты РАН).

Кафедра физической химии сегодня представляет собой ядро динамично развивающейся, достаточно самобытной Воронежской школы электрохимиков и коррозионистов. Поздравляем коллектив кафедры физической химии ВГУ с 90-летним юбилеем и желаем успехов на ниве образования и новых научных достижений!

Редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»



Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Аннотации на английском языке

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10549>

Thermodynamics, kinetics, and technology of synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon by coordinated substitution of atoms, and its unique properties. A review

S. A. Kukushkin[✉], A. V. Osipov

*Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences,
61 Bolshoi Prospekt V.O., St. Petersburg 199178, Russian Federation*

Abstract

This review covers studies dedicated to the search for and development of sorbents for the extraction of the caesium-137. The review analyses a new method for growing SiC epitaxial films on Si, which is based on the coordinated substitution of some silicon atoms in the Si crystal lattice with carbon atoms. The main idea and theory of the new method is presented. This method significantly differs from classical growth schemes of thin films. The developed method consists in replacing some Si atoms with C directly inside the silicon matrix and not in depositing atoms on the substrate surface. The method allows us to solve one of the main problems of heteroepitaxy, namely, to synthesise low-defect and unstrained epitaxial films with a large difference between the lattice parameters of the film and the substrate. For the first time in the world, a method of the coordinated substitution of atoms of one sort for atoms of another sort has been implemented right inside the original crystal without destruction of the crystal structure. The method resembles the “genetic synthesis” of protein structures in biology. The structural quality of layers obtained by this method significantly exceeds the quality of silicon carbide films grown on silicon substrates by the world’s leading companies. The method is cheap and technologically advanced. The new growth method is compared with classical thin-film growth methods. The thermodynamic and kinetic analysis of the process of substitution of atoms in the solid phase is presented. Using the example of SiC formation, the mechanisms of a wide class of heterogeneous chemical reactions between the gas phase and a solid are described. The review describes a new method for the synthesis of epitaxial SiC layers on single-crystal sapphire substrates, which is based on the method of coordinated substitution of atoms. It is shown that an interface layer with non-standard optical and electrophysical properties appears at the SiC/Si interface formed by this growth method. The unusual properties are caused by a collapse (shrinkage) of the material at which silicon carbide, as a new phase, separates from the silicon matrix. The silicon is subjected to abnormally strong compression. As a result of such shrinkage, every fifth SiC chemical bond is fully consistent with every fourth Si bond, while the remaining bonds are deformed. The latter leads to a change in the structure of the SiC surface zones adjacent to Si and to a transformation of SiC into a “magnetic semimetal”. The epitaxy of SiC films on Si due to the coordinated substitution of half of the Si atoms by C atoms results in absence of lattice misfit dislocations and thus ensures the high crystalline perfection of the SiC films. A description is given for two quantum effects observed in the SiC/Si structures at room temperature in weak magnetic fields: the Meissner–Ochsenfeld effect and the effect of the generation of the Aharonov–Bohm oscillations in the field dependences of the static magnetic susceptibility. A description is given for a discovered phenomenon of phase transition of charge carriers into a coherent state with the simultaneous appearance of a giant value of diamagnetism of the order of $1/4\pi$ in weak magnetic fields, which has been associated with the appearance of a superconducting state.

Keywords: Silicon carbide on silicon, Solid-state reactions, Heterostructures, Epitaxial films, GaN, AlN, ZnO, Spintronics, Wide-bandgap semiconductors, Heat-resistant coatings, Superconductivity, Meissner–Ochsenfeld effect, Aharonov–Bohm effect, LEDs

Funding: The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the framework of the state task for the Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences (FFNF-2021-0001).

Acknowledgements: This work was carried out using the equipment of the unique scientific facility “Physics, Chemistry and Mechanics of Crystals and Thin Films” of the Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences (St.-Petersburg). The authors would like to express their profound gratitude to T. V. Lavrova for her help with manuscript preparation. The authors express special gratitude to R. S. Telyatnik for the great work on editing the English text of this paper. The authors are especially grateful to the editorial board of the journal “Condensed Matter and Interphases” for the invitation to write and publish this review in this journal.

For citation: Kukushkin S. A., Osipov A. V. Thermodynamics, kinetics, and technology of synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon by coordinated substitution of atoms, and its unique properties. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 407–458. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10549>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10550>**Influence of pore geometry on the state of bulk pore water in the pressure-temperature phase space**G. S. Bordonskiy[✉]*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 16a Nedorezova str., Chita 672002, Russian Federation***Abstract**

In recent years, the existence of a second critical point of the liquid-liquid transition of water has been proven. In the pressure-temperature phase space, this point is located in the temperature range $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ and at pressure $\sim 100\text{ MPa}$. The exact position of this point is not yet known due to experimental difficulties in achieving the deep supercooling of bulk water. The Widom line, the locus of increased fluctuations in entropy and density, is associated with the second critical point. When approaching the Widom line, a sharp increase in a number of physical quantities was established: heat capacity at constant pressure, isothermal compressibility, volume expansion coefficient. However, the practical significance of these features is not clear, since for pressures close to atmospheric, the temperature on it is $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. At the same time, it is known that at temperatures below $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ (homogeneous nucleation temperature), chemically pure supercooled bulk water is unstable due to the very rapid formation of ice crystal nuclei. Nevertheless, supercooling of bulk water to $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in nanometre-sized pores is known.

In the present study, we investigated the possibility of reaching the state on the Widom line at negative pressures, for which, theoretically, the temperature of such a state becomes higher than $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ and can reach it positive values at a pressure of -100 MPa . Such a state, in this study, is assumed in the cylindrical hydrophilic pores with a diameter of several nanometres. For the investigation of this possibility and the achievable values of negative pressure (and high temperatures on the Widom line), we measured the low-frequency impedance of a cooled capacitive cell filled with a moistened MCM-41 nanoporous material. In addition, the thermal characteristics were measured in the form of a temperature response of the medium from a pulsed spot heater at a certain distance from it. The position of the Widom line, associated with the second critical point of water, was determined based on the anomalies of the measured physical values in the temperature range $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \dots +10\text{ }^{\circ}\text{C}$. For MCM-41 with an average pore diameter of 3.5 nm , dielectric and thermal extrema were found near $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, which corresponds to a pressure of about -65 MPa .

Thus, the performed experiments have shown the possibility of reaching the state on the Widom line at temperatures characteristic of ordinary conditions. Consequently, a significant change in the physicochemical characteristics of dispersed moistened media in various natural and artificial objects is possible. The study of other sorbents with cylindrical pores in order to achieve positive temperatures on the Widom line is of interest.

Keywords: Supercooled water, Second critical point, Widom line, Negative pressure, Nanoporous media**For citation:** Bordonskiy G. S. Influence of pore geometry on the state of bulk pore water in the pressure-temperature phase space. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 459–465. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10550>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10551>**Computer model of Cu-Ni-Mn isobaric phase diagram: verification of crystallisation intervals and change of the three-phase reaction type**A. E. Zelenaya[✉], V. I. Lutsyk, V. D. Baldanov*Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 8 Sakhyanovoy str., Ulan-Ude 670047, Russian Federation***Abstract**

The purpose of article was to show the possibilities of spatial computer models of phase diagrams in solving of the problems of digitalization of materials science. The study of the high-temperature part of the isobaric phase diagram for the Cu–Ni–Mn system was carried out taking into account two polymorphic modifications of manganese (δMn and γMn). For a better understanding of the phase diagram structure, at the first stage, its prototype was developed with increased temperature and concentration intervals between binary points with the preservation of topological structure, which is then modified into the model of phase diagram corresponding to the real system. The phase diagram of Cu–Mn–Ni system above $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ was formed by three pairs of liquidus, solidus, and transus surfaces and three ruled surfaces with a horizontal arrangement of the forming segment.

Experimental part: the effect of changing the peritectic equilibrium ($L + \delta\text{Mn} \rightarrow \gamma\text{Mn}$) to the metatectic one ($\delta\text{Mn} \rightarrow L + \gamma\text{Mn}$) was revealed. The crystallisation features at the change of three-phase transformation type were considered, the surface of change of melt mass increment sign and the vertical mass balances for the three-phase region $L + \delta\text{Mn} + \gamma\text{Mn}$ were constructed. The surface of two-phase reaction, on which the change of three-phase reaction type occurs, is a ruled surface and is determined, using the algorithm for calculating the change in sign of the mass increment of liquid phase. Three-phase region, taking into account the surface of type change of three-phase reaction, is divided into six concentration fields when projecting into the triangle of compositions. Four concentration fields differ in the crystallisation stages and the formed set of microstructures. Isothermal sections were calculated in the temperature range between two minimum points arranged in the Cu–Mn and Mn–Ni systems at zero crystallisation interval between the valleys of the liquidus and solidus surfaces and taking into account the crystallisation interval.

The spatial model of phase diagram greatly expands the possibilities of computer-aided design of materials. In particular, a solution for the problem of type changing of three-phase reaction was obtained, which cannot be realised either by thermodynamic calculations or by calculations from first principles.

Keywords: Phase diagram, Computer simulation, Cu–Ni–Mn system, Change of three-phase reaction type, Crystallisation interval, Microstructure**Funding:** This work was performed under the program of fundamental research IPMS SB RAS, project No. 0270-2021-0002.**For citation:** Zelenaya A. E., Lutsyk V. I., Baldanov V. D. Computer model of Cu–Ni–Mn isobaric phase diagram: verification of crystallisation intervals and change of three-phase reaction type. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 466–474. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10551>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10552>**Migration of an incommensurate intercrystalline boundary and boundary self-diffusion**V. G. Kul'kov[✉]*Volzhsk Branch of Moscow Power Engineering Institute,
69 Lenina prospect, Volzhsky 404101, Russian Federation***Abstract**

Most grain boundaries found in polycrystalline metals are not special. The angle of their mutual disorientation is an arbitrary value, and the axis of rotation is arbitrarily oriented to the plane of the boundary. Periodic atomic structures such as lattices of coincident nodes, alternating polyhedra, and others do not arise within such boundaries. They are called boundaries of a general type, non-special, arbitrary, or incommensurate. The general theory of relaxation processes at such boundaries has not yet been sufficiently developed. The aim of the study was the development of the model of migration of an incommensurate intercrystalline boundary at the atomic level and the description of the process of self-diffusion along it.

A circle called the main region is described around each boundary lattice node of one of the crystallites. If there is an atom in the node, then an atom of another crystallite is excluded from entering it. In the case of a vacant node in the main region, such an atom can be located. An atom in a planar picture means an atomic series in the three-dimensional case. The distribution of vacant nodes of the growing crystallite is uniform over the flat reduced main region. The migration mechanism involves the implementation of the following main processes: local rearrangement of atomic configurations and self-diffusion of atoms in the transverse direction of the slope axis.

The characteristic times of these processes and the expression for the migration rate were found. The migrating boundary contains a large number of delocalised vacancies. This leads to the high diffusion mobility of atoms. Most vacancies in the boundary are not of thermal origin, but are determined only by the geometric atomic structure of the boundary. In this case, the expression for the boundary self-diffusion coefficient does not contain a multiplier depending on the activation energy of vacancy formation. This leads to the fact that the coefficient of self-diffusion along the migrating boundary is significantly higher than in the stationary boundary. The model of an incommensurate boundary allows us to describe its migration and calculate the self-diffusion coefficient.

Keywords: Incommensurate intercrystalline boundaries, Delocalised vacancies, Boundary self-diffusion, Migration mobility

For citation: Kul'kov V. G. Migration of an incommensurate intercrystalline boundary and boundary self-diffusion. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 475–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10552>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10553>**Mathematical modelling of vortex structures in the channel of an electro dialysis cell with ion-exchange membranes of different surface morphology**K. A. Lebedev^{1✉}, V. I. Zabolotsky¹, V. I. Vasil'eva², E. M. Akberova²¹*Kuban State University,
149 Stavropolskaya ul., Krasnodar 350040, Russian Federation*²*Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation***Abstract**

One of the ways to obtain membranes with electroconvection as the dominant mechanism of ion transport is to optimise the surface of known brands of commercial heterogeneous membranes by changing their manufacturing technology. For example, the degree of dispersion of the ion-exchanger or the volume ratio of the ion-exchanger to inert binder can be changed. The aim of this study was to determine and theoretically analyse the fundamental correlations between the intensity of electroconvection and the surface morphology of ion-exchange membranes with different ion-exchanger particle content.

The article presents a mathematical model of ion transport across the ion-exchange membrane/solution interface in the channel of an electro dialysis cell. The phenomenon of electroconvection in electromembrane systems (EMS) was modelled by solving two-dimensional Navier-Stokes equations for an incompressible liquid with no-slip boundary conditions and a set distribution of the electric body force. The body force distribution was set taking into account the real size of ion-exchanger particles and the distance between them that determine the electrical heterogeneity of the surface of experimental ion-exchange membranes with different mass fractions of ion-exchange resin.

It was determined that in the numerical modelling, the most important parameters were the size of the sections of electrical heterogeneity of the membrane surface, the current density, and the length of the space charge region (SCR). Numerical calculations were presented to determine the vortex size depending on the current density and the degree of electrical heterogeneity of the membrane surface.

It was shown that an increase in the mass fraction of ion-exchange resin in the production of heterogeneous sulphocation-exchange membranes resulted in a decrease in the step of electrical surface heterogeneity and promoted the formation of electroconvective vortices interacting with each other. Within the boundary conditions and approximations of the mathematical model, the vortex sizes reach their maximum value in the middle of the heterogeneity section L_σ .

Keywords: Mathematical modelling, Electroconvection, Vortex structures, Heterogeneous ion-exchange membrane, Surface morphology, Electrical heterogeneity of surface

Funding: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 21-19-00397, <https://rscf.ru/en/project/21-19-00397/>

For citation: Lebedev K. A., Zabolotsky V. I., Vasil'eva V. I., Akberova E. M. Mathematical modelling of vortex structures in the channel of an electro dialysis cell with ion-exchange membranes of different surface morphology. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 483–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10553>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>**The effect of solution-combustion mode on the structure, morphology and size-sensitive photocatalytic performance of MgFe₂O₄ nanopowders**L. A. Lebedev[✉], M. I. Tenevich, V. I. Popkov

Ioffe Institute,

26 Politekhnikeskaya str., Saint Petersburg 194021, Russian Federation

Abstract

Ferrites play a significant role in a number of applications from magnetic ceramic to multifunctional catalytic and antimicrobial material. As a catalytic material, it is crucial to have not only high activity but also be made from abundant elements via energy-efficient techniques, to make it valuable for industrial application. Magnesioferrite nanocrystalline powder series were prepared via solution-combustion route while varying fuel/oxidizer ratio. They were investigated by XRD, BET, SEM, DRS, and Fenton-like photocatalytic activity. Temperature-time profiles were measured for the combustion reaction of all mixtures. Results show a strong correlation between fuel content and temperature, structure, and morphology. But despite average surface area and crystallite size, the sample synthesized with excess fuel showed high dye adsorption capacity and catalytic activity.

Keywords: Photocatalyst, Ferrites, Spinel, Solution-combustion synthesis, Fenton-like process**Acknowledgments:** The XRD and SEM studies were performed on the equipment of the Engineering Center of Saint Petersburg State Institute of Technology.**For citation:** Lebedev L. A., Tenevich M. I., Popkov V. I. The Effect of solution-combustion mode on the structure, morphology and size-sensitive photocatalytic performance of MgFe₂O₄ nanopowders. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 496–505. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10554>**The influence of acid activation of bentonite in the composition of a bipolar membrane on the characteristics of the electro dialysis conversion of sodium sulphate**S. I. Niftaliev¹, O. A. Kozaderova¹, K. B. Kim^{1✉}, P. E. Belousov², V. V. Krupskaya², A. V. Timkova¹¹Voronezh State University of Engineering Technologies,

19 Revolutsii pr., Voronezh 394036, Russian Federation

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences,

35 Staromonetny per., Moscow 119017, Russian Federation

Abstract

The effect on the characteristics of the electro dialysis process of the acid activation of bentonite included in the cation-exchange layer of an experimental bipolar membrane obtained by applying a liquid LF-4SK cation-exchange layer containing bentonite particles onto an anion-exchange membrane-substrate MA-41 was studied.

Acid activation of bentonite was carried out with nitric acid ($C = 1$ and 4 mol/dm^3) for 6 hours at temperatures of 20 and 90 °C. The conversion of sodium sulphate ($C = 0.5 \text{ mol/dm}^3$) was carried out in a six-section electro dialysis apparatus with experimental bipolar membranes containing bentonite in its original form and after acid activation. It has been shown that the addition of bentonite treated with nitric acid ($C = 4 \text{ mol/dm}^3$, $t = 90 \text{ °C}$, $\tau = 6 \text{ h}$) to the cation-exchange layer of a bipolar membrane leads to an increase in productivity, current efficiency and a decrease in energy costs compared to a membrane containing bentonite in its original form.

Experimental bipolar membranes made on the basis of MA-41 and a liquid sulphonic cation exchanger containing acid-activated bentonite clays make it possible to obtain an acid and alkali performance comparable to that of the MB-3 bipolar membrane.

Keywords: Electro dialysis, Bipolar membrane, Acid activation, Bentonite, Sodium sulphate, Acid, Alkali**Funding:** The work was carried out within the framework of the grant of the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists - candidates of science (MK-685.2021.1.3).**For citation:** Niftaliev S. I., Kozaderova O. A., Kim K. B., Belousov P. E., Krupskaya V. V., Timkova A. V. The influence of acid activation of bentonite in the composition of a bipolar membrane on the characteristics of the electro dialysis conversion of sodium sulphate. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 504–510. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10554>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10555>**Photosensitisation of reactive oxygen species with titanium dioxide nanoparticles decorated with silver sulphide quantum dots**O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, A. S. Perepelitsa[✉], S. V. Aslanov[✉], A. P. Gureev, V. N. Popov, F. A. Tsybenko, A. M. H. Hussein

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russian Federation

Abstract

At present, the development of methods for sensitisation to the visible and IR spectral regions of systems for the photocatalytic production of reactive oxygen species based on titanium dioxide nanoparticles is of great interest. The purpose of this work was to establish the regularities of the photogeneration of reactive oxygen species during the formation of TiO₂ nanoparticle – Ag₂S quantum dots nanoheterosystems under the action of radiation in visible and near-infra-red spectral regions.

The paper analyses the photocatalytic properties of anatase nanoparticles 10–15 nm in size decorated with colloidal Ag₂S quantum dots with an average size of 2.5 nm passivated with thioglycolic and 2-mercaptopropionic acids. Selective sensor dyes were used to estimate the effectiveness of sensitisation of various reactive oxygen species with the studied photocatalysts under excitation in the UV and visible region. It was shown that decorating TiO₂ nanoparticles with quantum dots leads to an increased efficiency of the production by the system of hydroxyl radical, superoxide anion, and hydrogen peroxide under photoexcitation in the TiO₂ absorption region (UV range). Sensitisation of the production of reactive oxygen species by nanosystems was detected during excitation by radiation in the visible spectral region (outside the intrinsic TiO₂ absorption band). It was also found that there is an increase in the efficiency of the production of reactive oxygen species (up to 1.5 times) when thioglycolic acid is replaced with 2-mercaptopropionic acid as a passivator of Ag₂S quantum dots.

The obtained data were used to develop a schematic diagram of photoprocesses in the system.

Keywords: Reactive oxygen species, Photocatalysis, Nanoparticles, Titanium dioxide, Quantum dots, Silver sulphide, Photosensitisation

Funding: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research grant No. 20-32-90167 “Postgraduate students”.

Acknowledgements: The studies of structural properties conducted by the methods of transmission electron microscopy and X-ray diffractometry were carried out using the equipment of the VSU Centre for Collective Use of Scientific Equipment.

For citation: Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Perepelitsa A. S., Aslanov S. V., Gureev A. P., Popov V. N., Tsybenko F. A., Hussein A. M. H. Photosensitisation of reactive oxygen species with titanium dioxide nanoparticles decorated with silver sulphide quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 511–522. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10555>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10556>

Study of the proteolytic activity of ficin associates with chitosan nanoparticles

S. S. Olshannikova¹, Yu. A. Redko¹, M. S. Lavlinskaya^{1,2}, A. V. Sorokin^{1,2}, M. G. Holyavka^{1,2}, N. E. Yudin¹, V. G. Artyukhov¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Sevastopol State University,

33 Universitetskaya ul., Sevastopol 299053, Russian Federation

Abstract

The purpose of the research was to develop and study biocatalysts based on ficin associates with chitosan nanoparticles. We obtained medium and high molecular weight chitosan nanoparticles with the addition of ascorbic acid and without it. The zeta potential of all types of nanoparticles was 0 mV. The associates of ficin and chitosan nanoparticles formed with the addition of ascorbic acid exhibited higher proteolytic activity. While determining the stability of the associates of chitosan and ficin nanoparticles, we noticed a decrease in the proteolytic activity of the samples within seven days. Medium and high molecular weight chitosan nanoparticles obtained using ascorbic acid differed significantly in size from the nanoparticles produced without ascorbic acid. The proposed biocatalysts have high prospects for use in cosmetology, biomedicine, and pharmacy.

Keywords: Nanoparticles, Ficin, Chitosan, Association

Funding: The study was founded by the Priority-2030 programme of Sevastopol State University, strategic project No.3 (production of chitosan nanoparticles), and by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the government order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2020-2022, project No. FZGU-2020-0044 (complexation of nanoparticles with enzymes).

For citation: Olshannikova S. S., Redko Yu. A., Lavlinskaya M. S., Sorokin A. V., Holyavka M. G., Yudin N. E., Artyukhov V. G. Study of the proteolytic activity of ficin associates with chitosan nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 523–528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10556>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10557>

Deposition of zinc sulphide films from thiourea complexes and a study of their optical properties

T. V. Samofalova[✉], V. N. Semenov, P. V. Seredin, D. L. Goloshchapov, N. S. Buylov

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

This work presents the results of a study of zinc sulphide films deposited by aerosol pyrolysis from aqueous solutions of thiourea complex compounds $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ in the temperature range of 350–500 °C.

The IR and Raman spectra of zinc complexes were studied. It was determined that in the studied complexes, the thiourea molecule was coordinated to the metal cation through the sulphur atom. In the low-frequency Raman region ($\nu < 400 \text{ cm}^{-1}$), we recorded the bands characterising the vibrations of the zinc-sulphur and zinc-chlorine (bromine) bonds of the studied complex compounds in the Raman scattering spectra. The optical properties of zinc sulphide films were studied using optical spectrophotometry. Based on the absorption spectra, the optical band gap of ZnS films was determined. It was 3.67–3.74 eV and 3.63–3.70 eV for the samples deposited from $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ complexes, respectively. We recorded a decrease in the band gap of the synthesised layers upon an increase in the deposition temperature. It is due to changes in their defect structure.

One of the main types of defects in the ZnS films deposited from $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ complexes is a halogen atom in the anion sublattice of the sulphide (Cl_s^- , Br_s^-). As the deposition temperature increases, the content of these defects in the films decreases due to the complete destruction of Zn–Cl and Zn–Br bonds and volatilisation of halogen during the thermolysis of the complexes. Oxygen (O_s^{2-}) occupies the vacated places of Cl_s^- , Br_s^- . The films contained oxygen as they were synthesised in an oxidising atmosphere and due to partial hydrolysis of the initial zinc salt. An increase of oxygen content in the samples upon an increase of the deposition temperature results in a decrease of the optical band gap of the ZnS films.

Keywords: Thiourea complex compounds, Aerosol pyrolysis, Zinc sulphide, Films, Optical band gap

Funding: The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2022-2024, project No. FZGU-2022-0003

For citation: Samofalova T. V., Semenov V. N., Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Buylov N. S. Deposition of zinc sulphide films from thiourea complexes and study of their optical properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 529–536. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10557>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>

The conditions for the solid state synthesis of solid solutions in zirconia and hafnia systems with the oxides of rare earth elements

P. P. Fedorov[✉], E. V. Chernova

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilova str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

The goal of this work was to study the specific features of obtaining $(\text{Zr,Hf})_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-0.5x}$ solid solutions through solid-phase sintering and to analyse the correctness of the existing variants of phase diagrams for $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ zirconia and hafnia systems with the oxides of rare earth elements.

We analysed the existing data on the duration of annealing used to study phase equilibria in zirconia and hafnia systems with the oxides of rare earth elements. The “annealing time logarithm – reciprocal temperature” dependences were constructed. It was shown that the effective diffusion coefficient upon annealing was at least 200 kJ/mol. The time of annealing required for the achievement of equilibrium at 1300 °C was no less than 6 months. The annealings for one year did not allow receiving reliable information on phase equilibria in these systems with temperatures lower than 1250 °C. All the data on phase diagrams presented in earlier studies for lower temperatures did not characterise the equilibrium state of systems. Apart from low-temperature phases of variable compositions presented in phase diagrams, among the characteristics of non-equilibrium states there were violations of the Hume-Rothery rule and observations of diffusionless processes of ordering of solid solutions, including those occurring upon “fluorite-pyrochlore” solid state transitions. Probable schemes of low temperature phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ systems were presented taking into account the third law of thermodynamics.

The obtained results are fundamental and will be useful for the assessment of the stability of thermal barrier coatings and fuel cells based on zirconium and hafnium oxides with the oxides of rare earth elements.

Keywords: Zirconia, Hafnia, Zirconium oxide, Hafnium oxide, Oxides of rare earth elements, Solid solutions, Ordering, Phase diagrams, Sintering

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation grant No. 22-13-00167 <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>

For citation: P. P. Fedorov, E. V. Chernova. The conditions for the solid state synthesis of solid solutions in zirconia and hafnia systems with the oxides of rare earth elements. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10559>

Modelling optical polarization processes on laser modified titanium with a polyvinyl alcohol film

A. V. Tsibulnikova[✉], A. A. Khankaev¹, D. A. Artamonov¹, I. G. Samusev¹, V. A. Slezhkin², I. I. Lyatun¹, V. V. Bryukhanov¹

¹Immanuel Kant Baltic Federal University,
14 A. Nevskogo ul., Kaliningrad 236016, Russian Federation

²Kaliningrad State Technical University,
1 Sovetsky pr., Kaliningrad 236022, Russian Federation

Abstract

The article presents the results of research of optical spectra of surface plasmon polaritons on laser modified titanium with a deposited micron polymer polyvinyl alcohol (PVA) film.

The metasurface of titanium was created by means of femtosecond laser treatment with $\lambda = 1.035 \mu\text{m}$ and the duration $\tau = 280 \text{ fs}$ with linear and circular radiation polarization. Sets of laser pulses were applied pointwise to the surface with a step of 100 μm with the interval $t_i = 25\text{--}750 \text{ ms}$. In the case of linear radiation polarization, tracks of ripple structures with a line density of up to $N \sim 1,200 \text{ mm}^{-1}$ appeared on the scribed titanium surface. It was found that when titanium is exposed to circular polarization radiation, occasional ablation cavities with lobed circular ripple nano-microstructures appear along the line of beam pulse propagation.

Mathematical modelling of real $\text{Re}(\epsilon)$ and imaginary $\text{Im}(\epsilon)$ permittivity established that the spectral parameters in the reflectance spectra of polarized radiation almost fully matched. The analysis of the spectra also established that the maximum absorption was in the IR region due to the presence of a PVA film.

Keywords: Plasmon resonance, Laser structuring, Circular polarization, Metasurface, PVA film

Funding: The study received financing within the framework of project No. FZWM-2020-0003 supported by the Ministry of Science and Higher Education.

For citation: Tsibulnikova A. V., Khankaev A. A., Artamonov D. A., Samusev I. G., Slezhkin V. A., Lyatun I. I., Bryukhanov V. V. Modelling optical polarization processes on laser modified titanium with a polyvinyl alcohol film. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 545–558. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10559>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10560>

Growth kinetics of anodic oxide layers on cobalt silicides in sulphuric acid solutions

A. B. Shein[✉], V. I. Kichigin

Perm State National Research University,
15 Bukireva ul., Perm 614990, Russian Federation

Abstract

The aim of this research was to study the growth kinetics of anodic oxide films on cobalt silicides in sulphuric acid solutions under potentiostatic conditions with various pretreatment of the electrode surface. For the study, we used low and high silicon silicides (Co_2Si and CoSi_2) in 0.05 and 0.5 M H_2SO_4 .

We obtained the chronoamperograms in the time interval $t = 0.3\text{--}3000 \text{ s}$ with the oxide formation potentials of $E_f = 0.2, 0.5, \text{ and } 1.0 \text{ V (SHE)}$. It was determined that the kinetics of the growth of oxide layers on cobalt silicides in acidic solutions greatly depends on the method of the silicide surface pretreatment (mechanical polishing; cathodic pre-polarisation in a H_2SO_4 solution; exposure to H_2SO_4 solution at the open circuit potential; exposure in a 2 M KOH solution; and exposure to 2% HF solution). In most cases, at low t (up to 30–50 s), the

oxide films grew due to the ion migration in the strong electric field generated in the film during anodic polarisation.

In some cases (Co_2Si silicide with higher cobalt content; pretreatment of Co_2Si in alkaline solution, further enriching the silicide surface with cobalt; and the region of high values of t), the point defect model seemed to be executed.

Keywords: Cobalt silicide, Passivity, Oxide film, Growth kinetics, High field model, Point defect model

Acknowledgements: The research was supported by Perm Scientific and Educational Centre “Rational use of mineral resources”, 2022.

For citation: Shein A. B., Kichigin V. I. Growth kinetics of anodic oxide layers on cobalt silicides in sulphuric acid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 559–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10560>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10561>

Anodic oxide coatings with a hierarchical micronanostructure on sintered titanium powders

N. M. Yakovleva^{1✉}, A. M. Shulga¹, I. V. Lukianchuk², K. V. Stepanova¹, A. N. Kokatev¹, E. S. Chubieva¹

¹Petrozavodsk State University,

33 Lenina prospekt, Petrozavodsk 185910, Russian Federation

²Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,

159 100-Letiya Oktyabrya ul., Vladivostok 690022, Russian Federation

Abstract

TiO_2 nanotubes formed by electrochemical anodising of Ti (titanium foil) are normally X-ray amorphous. To improve their functional properties, they are usually converted into crystalline nanotubes by annealing at $T \approx 400\text{--}500$ °C. What is more, under certain conditions, oxide films with a hierarchical micronanostructure can be formed on titanium foil by anodising in fluorine-containing electrolytes. Such films contain nanostructured microcones whose atomic structure corresponds to anatase ($\alpha\text{-TiO}_2$). It is interesting to find out whether it is possible to form anodic oxide coatings with a hierarchical micronanostructure on the surface of sintered powders of titanium sponge, which should have much larger specific surfaces and a wider range of applications. This paper is aimed at the study of the process of anodising porous samples of sintered powders of titanium sponge in an aqueous electrolyte (1 M H_2SO_4 + 0.15 wt % HF).

The object of our study were sintered titanium powders in the form of samples of porous powder materials with a specific area of $S_{sp} = 1,350$ cm^2/g . Anodising was conducted in a 1 M H_2SO_4 + 0.15 wt % HF electrolyte at various values of current density (j_m). Surface morphology before and after anodising was investigated by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. X-ray diffractometry was used to study the phase composition.

The research involved the study of the influence of conditions for the galvanostatic anodising of samples of porous powder materials made from titanium sponge on the growth, morphology, and atomic structure of anodic oxide coatings. For the first time, it was shown that anodising at the values of current density $j_m = (230 \div 1,890)$ mA/g leads to the appearance of nanostructured $\alpha\text{-TiO}_2$ microcones (with base diameters and heights of up to 4 μm) in an amorphous nanoporous/nanotube oxide matrix (with an effective pore/tube diameter of about 50 nm). Since such coatings have a high specific area and a hierarchical micronanostructure, they are promising for the design of devices for photocatalytic environment purification and production of superhydrophobic surfaces.

Keywords: Sintered powders, Porous powder materials, Titanium sponge, Anodic oxide coatings, Structure hierarchy, Microcones, Crystalline, Nanostructured titanium dioxide, Scanning electron microscopy, Atomic force microscopy

Funding: The study was carried out within the framework of the R&D Support Programme for Undergraduate and Postgraduate Students of Petrozavodsk State University funded by the Government of the Republic of Karelia (agreement KGRK-21/H2-05 dated of 30.03.2022) and partially by the federal budget funds allocated for the implementation of the state assignment for the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (topic No. FWFN (0205) -2022-0001).

Acknowledgements: X-ray diffraction and scanning electron microscopy were performed using the equipment of the centres for collective use of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences (Petrozavodsk) and the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Vladivostok), respectively.

For citation: Yakovleva N. M., Shulga A. M., Lukianchuk I. V., Stepanova K. V., Kokatev A. N., Chubieva E. S. Anodic oxide coatings with a hierarchical micronanostructure on sintered titanium powders. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 572–583. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10561>

Для цитирования: Яковлева Н. М., Шульга А. М., Лукианчук И. В., Степанова К. В., Кокатева А. Н., Чубиева Е. С. Анодно-оксидные покрытия с иерархической микронаноструктурой на спеченных порошках титана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022; 24(4): 572–583. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10561>