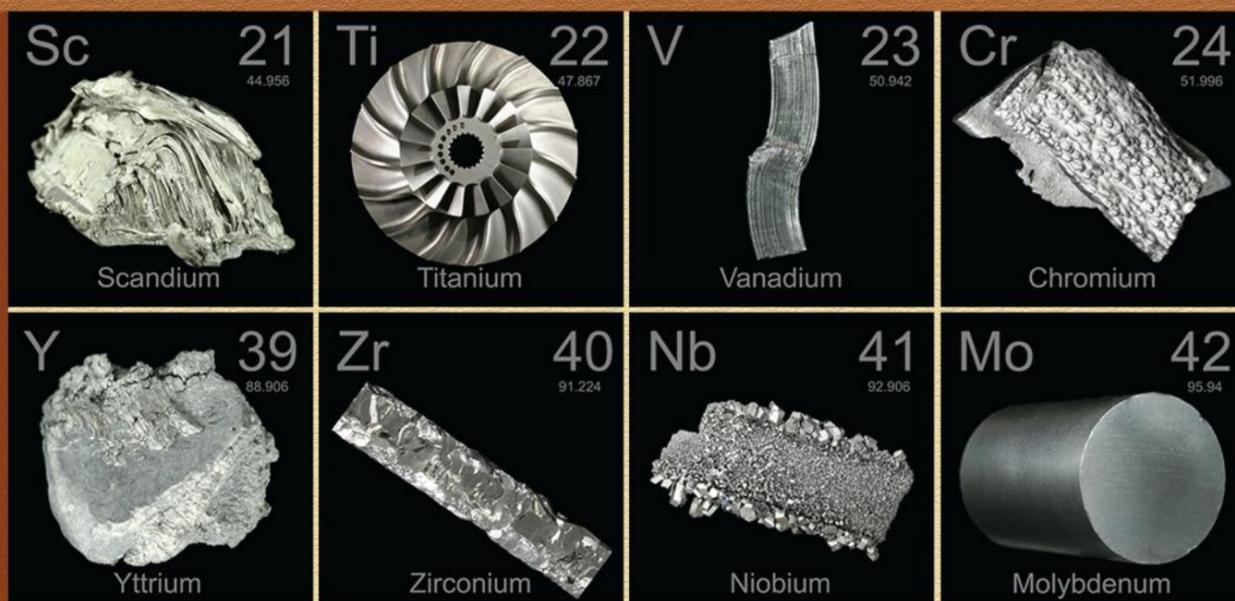


КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

CONDENSED MATTER AND INTERPHASES

ТОМ 21, № 2
2019 г.



Научный журнал по проблемам конденсированного состояния
и физико-химическим процессам
на границах раздела фаз и в их объеме

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

Научный журнал
Выпускается 4 раза в год

Том 21, № 2, 2019

ISSN 1606-867X

УЧРЕДИТЕЛИ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государствен-
ный университет»

ФГАОУ ВО «Белгородский государствен-
ный национальный исследовательский
университет»

Журнал основан доктором физ.-мат. наук,
доктором хим. наук, проф. А. М. Ховивым
в 1999 г. при поддержке Института общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Зарегистрирован Федеральной службой
по надзору за соблюдением законода-
тельства в сфере массовых коммуникаций
и охране культурного наследия
Свидетельство регистрации
ПИ № ФС 77-28318 от 15.06.2007 г.

Журнал включён в Перечень ведущих
рецензируемых научных журналов
и изданий ВАК, в которых должны быть
опубликованы основные научные резуль-
таты диссертаций на соискание ученых
степеней доктора и кандидата наук
по химическим и физико-математиче-
ским наукам.

специальности: 02.00.01 – Неорганичес-
кая химия, 02.00.04 – Физическая химия,
02.00.05 – Электрохимия, 02.00.21 – Химия
твёрдого тела, 01.04.07 – Физика конден-
сированного состояния

Индексируется:
РИНЦ (Science Index)
RSCI
Chemical Abstract

Редакция
394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (432) 2208445
<http://www.kcmf.vsu.ru>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 25.06.2019

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 20,1.
Тираж 50 экз. Заказ 421

Отпечатано с готового оригинала-макета
в типографии Издательского дома ВГУ
394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная
Подпись по каталогу «Роспечать»,
подписной индекс 80568
При перепечатке ссылка
на «Конденсированные среды
и межфазные границы» обязательна

© Воронежский государственный
университет, 2019

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

В. Н. Семенов, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

В. А. Кецко, д-р хим. наук (Москва)

Э. П. Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Н. Н. Афонин, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

А. В. Введенский, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

Е. Г. Гончаров, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. В. Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Санкт-Петербург)

В. Е. Гутерман, д-р хим. наук, профессор (Ростов-на-Дону)

Б. М. Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

И. Д. Зарцын, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. П. Зломанов, д-р хим. наук, профессор (Москва)

В. М. Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН (Москва)

А. Д. Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Москва)

А. Н. Латышев, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

А. И. Маршаков, д-р хим. наук, профессор (Москва)

И. Я. Миттова, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

Г. Ф. Новиков, д-р физ. мат. наук, профессор (Черноголовка)

С. Н. Салтыков, д-р хим. наук (Липецк)

В. Ф. Селеменев, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. А. Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

Е. А. Тутов, д-р хим. наук, (Воронеж)

П. П. Федоров, д-р хим. наук, профессор (Москва)

В. А. Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

В. А. Шапошник, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

А. Б. Ярославцев, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Москва)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

М. Б. Бабанлы, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА (Баку, Азербайджан)

Т. Беллецце, д-р наук (Анкона, Италия)

П. М. Волович, д-р наук, профессор (Париж, Франция)

В. Б. Горфинкель, д-р наук (Стоуни-Брук, США)

Р. М. Мане, д-р наук (Колхатур, Индия)

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

В. В. Паньков, д-р хим. наук, профессор (Минск, Беларусь)

Ф. Шольц, д-р наук, профессор (Грейфсвальд, Германия)

М. Виккледер, д-р наук, профессор (Кёльн, Германия)

Ответственный секретарь

В. А. Логачева, канд. хим. наук (Воронеж)

CONDENSED MATTER AND INTERPHASES (KONDENSIROVANNYE SREDY I MEZHFAZNYE GRANITSY)

Pre-reviewed scientific journal

Issued quarterly

Volume 21, No. 2, 2019

ISSN 1606-867X

FOUNDERS:

Voronezh State University
Belgorod State University

Condensed Matter and Interphases was founded by Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Chem.), Prof. A. M. Khoviv (Voronezh) under the support of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS (Moscow) in January 1999

Registered by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology and Mass Media (Roskomnadzor).

Certificate of registration
ПН No ФС 77-28318 from 15.06.2007

The journal is included in the List of Russian Peer-Reviewed Scientific Journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Russian Ministry of Education and Science that publishes dissertation abstracts submitted as partial fulfillment of the requirements for the degrees of Candidate and Doctor of Chemical Sciences, Physics Sciences (as per Russian classification of graduate degrees)

Condensed Matter and Interphases is indexed:
Science Index
RSCI
Chemical Abstract

Editorial Board Office:
1, Universitetskaya pl., 394018
Voronezh,
Russian Federation
Telephone: +7 (473) 2208445
<http://www.kcmf.vsu.ru>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

The price – free.
Date of publication 25.06.2019.

Pass-through copyright. Advertising providers are liable for the truthfulness of information in advertising materials.

© Voronezh State University, 2019

EDITOR-IN-CHIEF

V. N. Semenov, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh)

DEPUTY-EDITORS-IN-CHIEF:

V. A. Ketsko, Dr. Sci. (Chem.) (Moscow)
E. P. Domashevskaya, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh)

EDITORIAL BOARD:

N. N. Afonin, Dr. Sci. (Chem.) (Voronezh)
A. V. Vvedenskii, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh)
E. G. Goncharov, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh)
V. V. Gusarov, Dr. Sci. (Chem.), Corresponding Member of the RAS (St. Petersburg)
V. E. Guterman, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Rostov-on-Don)
B. M. Darinskii, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh)
I. D. Zartsyn, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh)
V. P. Zlomanov, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Moscow)
V. M. Ievlev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Academician of RAS (Moscow)
A. D. Izotov, Dr. Sci. (Chem.), Corresponding Member of the RAS (Moscow)
A. N. Latyshev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh)
A. I. Marshakov, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Moscow)
I. Ya. Mittova, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh)
G. F. Novikov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Chernogolovka)
S. N. Saltykov, Dr. Sci. (Chem.), Associate Prof. (Lipetsk)
V. F. Selemenev, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh)
V. A. Terekhov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh)
E. A. Tutov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Prof., (Voronezh)
P. P. Fedorov, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Moscow)
V. A. Khonik, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh)
V. A. Shaposhnik, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh)
A. B. Yaroslavtsev, Dr. Sci. (Chem.), Corresponding Member of the RAS, (Moscow)

International members of editorial board:

M. B. Babanly, Dr. Sci. (Chem.), Corresponding Member of the NASA (Baku, Azerbaijan)
T. Bellezze, Dr. Sci. (Ancona, Italy)
P. M. Volovitch, Prof. (Paris, France)
V. B. Gorfinkel, Dr. Sci., Associate Prof., (Stony Brook, USA)
R. M. Mane, Dr. Sci. (Kolhapur, India)
Nguyen Anh Tien, PhD Associate Prof. (Ho Chi Minh City, Vietnam)
V. V. Pan'kov, Dr. Sci., Prof. (Minsk, Belarus)
F. Scholz, Dr. Sci., Prof. (Greifswald, Germany)
M. S. Wickleder, Dr. Sci., Prof. (Kuln, Germany)

Responsible secretary

V. A. Logacheva, Cand. Sci. (Chem.) (Voronezh)

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ	ORIGINAL ARTICLES
Байков, Н. И. Петров, М. И. Тимошина, Е. В. Акимов Особенности микрокристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны в диффузионно-релаксационном режиме	Yu. A. Baikov, N. I. Petrov, M. I. Timoshina, E. V. Akimov The binary 50 % metallic melts' micro crystallization peculiarities in diphase transitional zone model (DTZ) within a diffusive-relaxation procedure
164	
Н. А. Борщ, С. И. Курганский Влияние переходных металлов IIIB-группы на формирование замкнутых германиевых кластеров: компьютерный эксперимент в рамках теории функционала плотности	N. A. Borshch, S. I. Kurganskii The effect of group IIIB transition metals on the formation of closed-structure germanium clusters: a computer-aided experiment conducted in the framework of the density functional theory
182	
А. Ю. Герасименко, Д. И. Рябкин Структурные и спектральные особенности композитов на основе белковых сред с одностенными углеродными нанотрубоками	A. Yu. Gerasimenko, D. I. Ryabkin Structural and spectral characteristics of composites based on protein conditions with single-walled carbon nanotubes
191	
Л. Ю. Коваленко, В. А. Бурмистров Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия	L. Yu. Kovalenko, V. A. Burmistrov Dielectric relaxation and proton conductivity of polyantimonic acid doped with vanadium ions
204	
В. Ф. Кострюков, И. Я. Миттова, Б. В. Сладкопевцев, А. С. Паршина, Д. С. Балашева Роль BiPO_4 , вводимого через газовую фазу, в процессе создания тонких пленок на поверхности InP	V. F. Kostryukov, I. Ya. Mittova, B. V. Sladkopevtsev, S. Parshina, D. S. Balasheva The role of BiPO_4 introduced through the gas phase in the process of creating thin films on the surface of InP
215	
А. Е. Кузмак, Н. Е. Есипова, А. В. Кожеуров Опыт кулонометрической оценки коррозион- ноактивной поверхности аустенитной стали в агрессивном электролите при знакоперемен- ной деформации	A. E. Kuzmak, N. E. Esipova, A. V. Kozheurov Experience of the coulometric estimation of the corrosion-active surface of austenitic steel in an aggressive electrolyte at convertible deformation
225	
В. А. Кузнецов, М. С. Лавлинская, А. В. Сорокин Синтез графт-сополимеров натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с <i>N</i> -винилимидазолом и исследование свойств их водных дисперсий	V. A. Kuznetsov, M. S. Lavlinskaya, A. V. Sorokin Synthesis of carboxymethyl cellulose sodium salt and <i>N</i> -vinylimidazole graft copolymers and their aqueous solutions property researching
231	
В. Н. Семенов, Т. В. Самофалова, А. В. Наумов, Н. М. Овечкина Осаждение слоев сульфидов кадмия и свинца из тиосульфатно-тиомочевинных комплексов и исследование их свойств	V. N. Semenov, T. V. Samofalova, A. V. Naumov, N. M. Ovechkina The deposition of layers of sulfides of cadmium and lead from thiosulfate-tiourea complexes and their properties
240	
Г. В. Семенова, Т. А. Леонтьева, Т. П. Сушкова Анализ фазовых равновесий в тройной системе Ge–P–Sn	G. V. Semenova, T. A. Leontyeva, T. P. Sushkova Analysis of phase equilibria in the Ge–P–Sn ternary system
249	
П. В. Середин, Д. Л. Голощанов, В. М. Кашкаров, К. А. Никитков, В. Н. Бартнев, Ю. А. Ипполитов, Jitraporn (Pimm) Vongsvivut Применение синхротронной ИК-микроспектро- скопии для анализа интеграции биомимети- ческих композитов с нативной твердой тканью зуба человека	P. V. Seredin, D. L. Goloshchapov, V. M. Kashkarov, K. A. Nikitkov, V. N. Bartenev, Y. A. Ippolitov, Jitraporn (Pimm) Vongsvivut Application of synchrotronic IR-microspectroscopy for analysis of integration of biomimetic composites with native dental tissues
262	

А. К. Субанакон, Е. В. Ковтунец, С. Ж. Чойдонов, С. Г. Доржиева, Б. Г. Базаров	278	A. K. Subanakov, E. V. Kovtunets, S. Zh. Choydonov, S. G. Dorzhieva, B. G. Bazarov	New double borate $Rb_3HoB_6O_{12}$: synthesis and characterization
Т. П. Сушкова, А. В. Швеллюхина, Г. В. Семенова, Е. Ю. Проскурина	287	T. P. Sushkova, A. V. Sheveljuhina, G. V. Semenova, E. Yu. Proskurina	The SnAs–P polythermic section of Sn–As–P ternary system
О. С. Тарасова, А. И. Донцов, Б. В. Сладкопеевцев, И. Я. Миттова	296	O. S. Tarasova, A. I. Dontsov, B.V. Sladkopevtsev, I. Ya. Mittova	The effect of sulphur vapour treatment on the speed of InP thermal oxidation, composition, surface morphology, and properties of films
Е. В. Томина, Н. А. Куркин, С. А. Мальцев Микроволновый синтез ортоферрита иттрия и допирование его никелем	306	E. V. Tomina, N. A. Kurkin, S. A. Mal'tsev	Microwave synthesis of yttrium orthoferrite doped with nickel
О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко Влияние термического и анионно-примесного факторов на электрополевою коалесценцию атомов серебра в микрокристаллах его галогенидов	313	O. N. Shishkanov, A. P. Boychenko	The effect of thermal and anion-impurity factors on the electro-field coalescence of silver atoms in its halide microcrystals
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ		SHORT COMMUNICATIONS	
З. М. Мухтарова Фазовые равновесия в системе Sm_2Te_3 –GeTe	328	Z. M. Mukhtarova	Phase equilibrium in system Sm_2Te_3 –GeTe

УДК 669.017.3:536.421.4

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/755>

Поступила в редакцию 30.11.2018

Подписана в печать 15.05.2019

ОСОБЕННОСТИ МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ 50 % ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В МОДЕЛИ ПЕРЕХОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ В ДИФФУЗИОННО-РЕЛАКСАЦИОННОМ РЕЖИМЕ

© 2019 Ю. А. Байков¹, Н. И. Петров¹✉, М. И. Тимошина², Е. В. Акимов²

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Миусская пл., 9, 125047 Москва, Российская Федерация

²Московский технический университет связи и информатик
Авиамоторная ул., 8а, 111024 Москва, Российская Федерация

Аннотация. В диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны оценены термодинамические параметры, при которых возможно образование полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической элементарной решеткой стехиометрического состава. Исследована область вблизи точки разупорядочения кристаллической фазы и установлен закон стремления параметра дальнего порядка к нулю при достижении критической температуры (переохлаждения) системы двухкомпонентный расплав-кристалл. Установлены кинетические особенности роста кристаллической фазы в точке разупорядочения. Установлен закон восстановления упорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы во времени. Оценены возможные значения времен релаксации при переходе из разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической элементарной ячейкой к полностью упорядоченной. Установлены кинетические особенности образования полностью упорядоченного двухкомпонентного кристалла.

Ключевые слова: переходная двухфазная зона, концентрации мономеров роста, параметр дальнего порядка в двухкомпонентных кубических элементарных ячейках, скорости кристаллизации металлических расплавов.

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы изучения фазовых превращений в концентрированных средах были и остаются весьма актуальными как с научной, так и с практической точек зрения. Одной из этих проблем в настоящее время являются процессы типа порядок-беспорядок и обратного типа беспорядок-порядок, возникающие при кристаллизации, например, 50 % двухкомпонентных металлических расплавов с образованием кристаллической фазы с простой кубической элементарной ячейкой и стехиометрического состава. Особенно это актуально при изменении режима кристаллизации подобных двухкомпонентных расплавов. В работах [1–7] были изучены вопросы

разупорядочения 50 % двухкомпонентных кристаллических фаз с простой кубической элементарной ячейкой и связанные с ними кинетические особенности роста подобных фаз в кинетическом режиме кристаллизации, в котором отсутствовали диффузионные процессы.

Экспериментальные факты получения полностью или частично разупорядоченных двухкомпонентных металлических кристаллических фаз были представлены на примере сплавов Au–Ag при их росте из соответствующих расплавов в работах [8–9]. Эти сплавы в кристалле обладают ОЦК – решеткой, которая, как известно, может быть представлена совокупностью двух подрешеток элементарной кубической сингонии. Процессы передачи хаоса двухкомпонентных

✉ Петров Николай Иванович, e-mail: nik_petrov@mail.ru

расплавов подобных систем могут быть объяснены при наличии кинетического (бездиффузионного) режима кристаллизации, описанного в модели переходной двухфазной зоны в цитированных работах [4–7]. В работах [8–9] получение разупорядоченных двухкомпонентных кристаллов наблюдалось в области температур, меньших температуры Кюри T_c , когда по представлениям классической термодинамики должна существовать полностью упорядоченная двухкомпонентная кристаллическая система. Положение коренным образом меняется при смене режима кристаллизации, то есть переход типа порядок-беспорядок возможен и в новом диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации. Этот процесс описания восстановления упорядоченной кристаллической двухкомпонентной фазы в модели переходной двухфазной зоны (ПДЗ) является весьма актуальным. В настоящей работе исследуется возможность восстановления полностью упорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической элементарной ячейкой и стехиометрического состава при переходе от кинетического к диффузионно-релаксационному режиму кристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов. Это стало возможным при создании флуктуационной теории нормального роста кристаллов в модели ПДЗ, описанной в работах [1, 5–7].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В модели переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций мономеров роста обоих агрегатных состояний (расплав и кристалл) найти значения термодинамических параметров, связанных с энергиями взаимодействия мономеров роста в приближении ближайших соседей и температурой кристаллизующейся системы расплав–кристалл, при которых наступает полное разупорядочение двухкомпонентной кристаллической фазы с элементарной кубической ячейкой и стехиометрического состава. Исследовать окрестность точки разупорядочения, установить закон, по которому параметр дальнего порядка стремится к нулю непрерывным образом, опре-

делить особенности кинетики роста полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы. Оценить время релаксации, при котором происходит процесс полного упорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы, установить закон, по которому параметр дальнего порядка стремится к своему максимальному значению ($\eta = 1$) при временах, больших этого времени релаксации. Установить особенности кинетики кристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов при образовании полностью упорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы с элементарной кубической ячейкой и стехиометрического состава.

На рис. 1а, б представлены схемы ПДЗ в пространстве концентраций мономеров роста для случаев полностью упорядоченной а) двухкомпонентной кристаллической фазы, кристаллизующейся из расплава 50% двухкомпонентных сплавов, с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава и полностью разупорядоченной б) двухкомпонентной кристаллической фазы. Как видно из этого рисунка, в модели ПДЗ в пространстве концентраций мономеров роста граница раздела двух соприкасающихся массивных фаз носит «ступенчатый» характер и является подобием модели поверхности кристалла Косселя–Странского.

Наличие ступеней с изломами, в которых происходят акты обмена мономерами роста αN^{-1} , βN^{-1} ($\alpha, \beta = A, B$), где N – общее количество мономеров роста обоих агрегатных состояний в каждом монокристаллическом слое ПДЗ, с соответствующими частотами присоединения мономера роста βN^{-1} из расплава к мономеру роста αN^{-1} в кристалле и отрыва мономера роста γN^{-1} в кристалле от мономера роста βN^{-1} , обозначаемых как $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ и $\omega_{-\beta\gamma}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ в конфигурации с высотами изломов K_i слева и K_{i+1} справа от столбика « i » ($i = 1, 2, \dots, n_0$), позволяет описать эволюцию во времени развития ПДЗ конечной протяженности в диффузионно-релаксационном режиме. Эта эволюция описывается следующим дифференциально-разностным кинетическим уравнением

$$\begin{aligned} \frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t)}{dt} = & \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}, t) + \\ & + \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha\beta\gamma}^{(jk)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}, t) - \\ & - \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}, t) - \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}, t) = - \frac{X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t)}{\tau_{pi}}. \end{aligned} \quad (1)$$

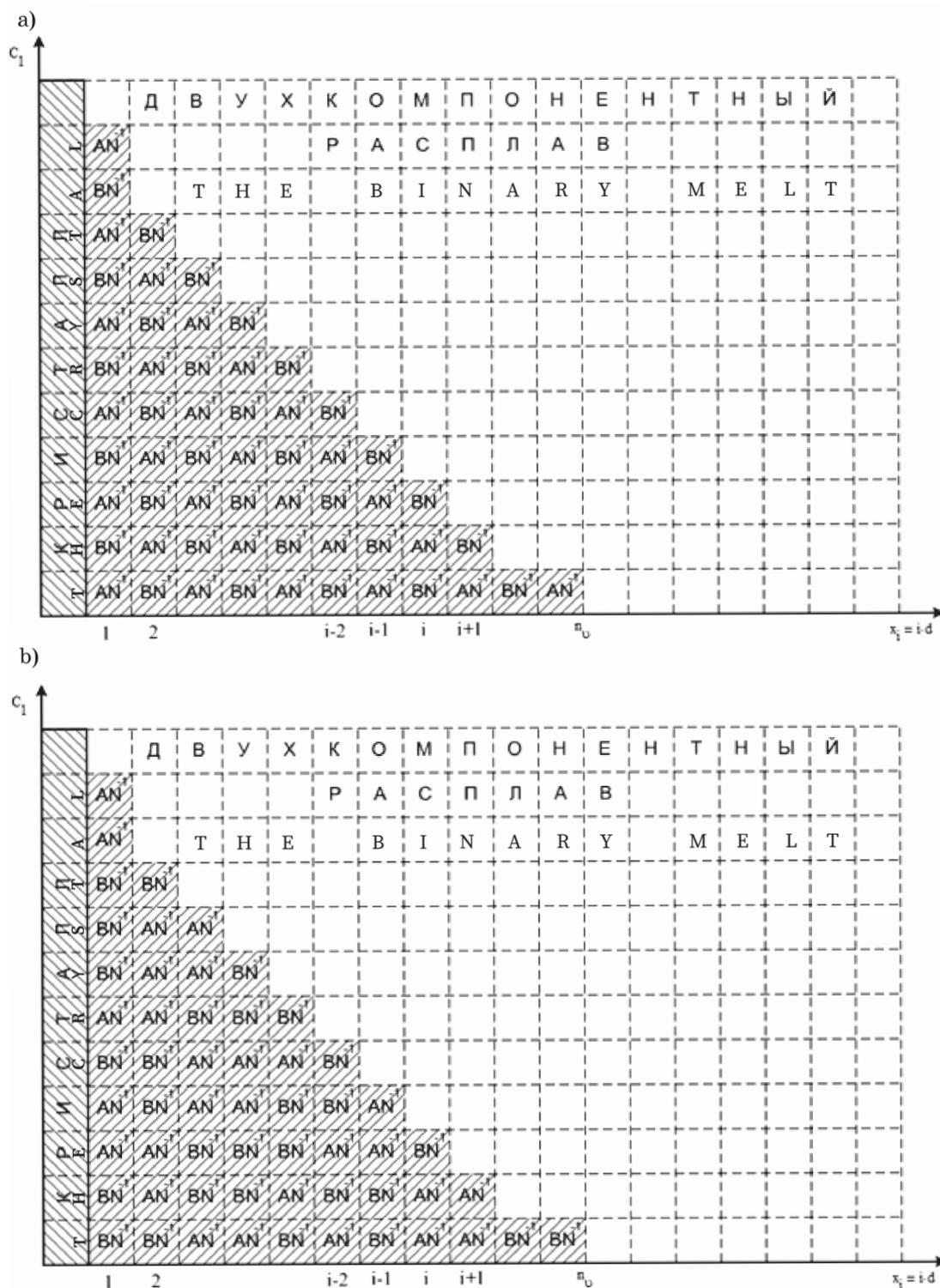


Рис. 1. Модель ПДЗ «ступенчатой» формы: *a* – для упорядоченной кристаллической двухкомпонентной фазы; *b* – для разупорядоченной кристаллической двухкомпонентной фазы
 [Fig. 1. The step-like (DTZ) model: *a* – in the case of ordered binary crystalline phase; *b* – in the case of disordered binary crystalline phase]

Здесь $K_i = \bar{C}_i - \bar{C}_{i-1}$, $K_{i+1} = \bar{C}_{i+1} - \bar{C}_i$ – высоты изломов ступени Коссея–Странского, то есть перепады средних концентраций мономеров роста кристаллической фазы на границе монослоев $(i, i-1)$ и $(i+1, i)$ соответственно; $X_\alpha^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}, t)$, $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}, t)$, $X_{\alpha\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}, t)$, $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t)$ – меняющиеся со временем структурные функции, описывающие вероятности найти столбики мономеров роста кристаллической фазы в соответствующей конфигурации всей ПДЗ (см. [1–4]). Минимальный перепад усредненных концентраций мономеров роста кристаллической фазы в монослоях с индексами $(i-1)$ и $(i+1)$ равен $\Delta_i = \bar{C}_{i-1} - \bar{C}_{i+1} = 2N^{-1}$. Величина τ_{pi} есть среднее время релаксации в i -м монослое ПДЗ ($i = 1, 2, \dots, n_0$) при переходе двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической ячейкой из полностью разупорядоченного состояния в частично упорядоченное состояние, когда параметр разупорядоченности $\Delta\eta(t) = 1 - \eta(t)$ уменьшается в « e » раз, η – параметр дальнего порядка. При введении новых функций $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) = X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, 0)$ дифференциально-разностное уравнение (1) в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации ПДЗ переходит в следующее выражение, описывающее структуру ПДЗ в начальный момент ее эволюции:

$$\begin{aligned} & \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{C}_{i+1}-\bar{C}_{i-1})<0} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) Z_\alpha^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) + \\ & + \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{C}_{i+1}-\bar{C}_{i-1})<0} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) Z_{\alpha\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{C}_{i+1}-\bar{C}_{i-1})<0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{C}_{i+1}-\bar{C}_{i-1})<0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = - \frac{Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)}{\tau_{pi}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь верхние индексы (jk) , (kj) величин $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1})$, $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$, $\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1})$, $\omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1})$, $\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$, $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ и так далее отмечают номера подрешеток « j » и « k », к которым относятся мономеры роста αN^{-1} , βN^{-1} соответственно ($\alpha, \beta, \gamma = A, B$), ($j, k = 1, 2$) и так далее. В данной модели ПДЗ элементарная кубическая ячейка состоит из двух подрешеток с чередующимися узлами.

Структурные функции $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$, $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$ определяют вероятность либо в момент времени $t = 0$ между изломами K_i и K_{i+1} найти мономеры роста αN^{-1} , βN^{-1} , принадлежащие узлам подрешеток « j » и « k » соответственно (см.

рис. 1 *a, b*), либо при тех же условиях в конфигурации у любого излома высоты K_i найти столбик, замыкаемый мономерами роста αN^{-1} , βN^{-1} . Здесь $\alpha, \beta = A, B$; $j, k = 1, 2$, величины изломов отвечают требованиям «ступенчатой» формы границы раздела фаз расплав-кристалл $K_i \leq 0$, $K_{i+1} \leq 0$. Корреляции высот изломов отвечают условиям:

$$Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \frac{Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_{i+1})}{Z_{\alpha\beta}^{(jk)}},$$

где

$$Z_{\alpha\beta}^{(jk)} = \sum_{K_i=0}^{(\bar{C}_{i+1}-\bar{C}_{i-1})<0} Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i),$$

а структурные функции $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$ и им подобные были определены в классе произведений

$$Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) = \begin{cases} Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) \lambda^{K_i} & \text{при } K_i \geq 0; \\ Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) \lambda^{|K_i|} & \text{при } K_i < 0, \end{cases}$$

λ – параметр «шероховатости» границы фаз, заключенный в интервале $0 < \lambda \leq 1$, $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)$ – вероятность найти столбик кристаллической фазы, замыкаемый мономерами роста αN^{-1} и βN^{-1} в узлах подрешеток « j » и « k » соответственно у излома высоты $K_i = 0$. В этих условиях кинетическое уравнение эволюции переходной двухфазной зоны (2) при $\alpha = A$, $\beta = B$, $j = 1$, $k = 2$ переходит в следующую систему независимых уравнений относительно шести переменных $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)$, λ и η :

$$\begin{cases} a_1 Z_{AA}^{(12)}(0) + a_5 Z_{AB}^{(12)}(0) & = 0 \\ a_5 Z_{AA}^{(12)}(0) + a_2 Z_{AB}^{(12)}(0) & = 0 \\ a_5 Z_{BA}^{(12)}(0) + a_5 Z_{BB}^{(12)}(0) & = 0 \\ a_5 Z_{BA}^{(12)}(0) + a_4 Z_{BB}^{(12)}(0) & = 0 \\ b_1 Z_{AA}^{(12)}(0) & + b_3 Z_{BA}^{(12)}(0) - b_5 Z_{BB}^{(12)}(0) = R \lambda^{N^{-1}} \\ -b_6 Z_{AA}^{(12)}(0) + b_2 Z_{AB}^{(12)}(0) & + b_4 Z_{BB}^{(12)}(0) = R \lambda^{N^{-1}} \end{cases} \quad (3)$$

В уравнениях системы (3) параметр «шероховатости» границы раздела фаз расплав-кристалл неявным образом зависит от меняющегося во времени параметра дальнего порядка $\eta(t)$

и параметра $q_2 = \exp\left[-\frac{2\varepsilon_{AA}^{12}}{T}\right]$, где ε_{AA}^{12} – взятая с

обратным знаком энергия связи мономеров роста $A - A$, находящихся в кристаллической и жидкой фазах, T – температура кристаллизующейся двухкомпонентной системы, отсчитываемая от температуры линии ликвидус T_L двухкомпонентной системы расплав-кристалл. Ниже введены

параметры $R = (v_+ / v) q_2$, $R_1 = (v_+ / v) q_2^{1/2}$, где v_+ и v – частоты колебаний мономеров роста около положений равновесия в расплаве и кристалле соответственно. Коэффициенты a_i ($i = 1, \dots, 5$) и b_j ($j = 1, \dots, 6$) представляют собой некоторые комбинации параметров «шероховатости» $\lambda(q_2, \eta)$, R , R_1 , N , времени релаксации τ_{pi} , а также структурных коэффициентов $S_{\alpha\beta}^{(jk)}(\eta, m)$, где $p = (1, 2, 3)$, зависящих от параметра дальнего порядка $\eta(t)$ и числа « m », фигурирующего в уравнении связи $\epsilon_{AB}^{11} = m\epsilon_{AA}^{11}$. Обычно $m \geq 1$, поскольку, как правило, энергии связи частиц одного сорта в кристалле меньше по модулю соответствующих энергий мономеров роста разных сортов. Все коэффициенты a_i , b_j , $S_{\alpha\beta}^{(jk)}$ отвечают требованиям симметрии уравнений, в которых они фигурируют, таким образом, что система уравнений инвариантна относительно переобозначений $A \rightleftharpoons B$, то есть относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$.

РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ДИФфуЗИОННО-РЕЛАКСАЦИОННОМ РЕЖИМЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Для полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы, когда при $\eta = 0$, все функции $Z_{AA}^{(12)}(0)$ отвечают условиям $Z_{AA}^{[0](12)}(0) = Z_{BB}^{[0](12)}(0)$, $Z_{AB}^{[0](12)}(0) = Z_{BA}^{[0](12)}(0)$, система уравнений (3) переходит в систему уравнений

$$\begin{cases} a_1^{[0]} Z_{AA}^{[0](12)}(0) + a_5^{[0]} Z_{AB}^{[0](12)}(0) = 0 \\ a_5^{[0]} Z_{AA}^{[0](12)}(0) + a_2^{[0]} Z_{AB}^{[0](12)}(0) = 0 \\ (b_1^{[0]} - b_5^{[0]}) Z_{AA}^{[0](12)}(0) - b_2^{[0]} Z_{AB}^{[0](12)}(0) = R(\lambda^{[0]})^{N-1} \end{cases} \quad (4)$$

Расширенная матрица системы (4) есть

$$\begin{pmatrix} a_1^{[0]} & a_5^{[0]} & 0 \\ a_5^{[0]} & a_2^{[0]} & 0 \\ (b_1^{[0]} - b_5^{[0]}) & b_2^{[0]} & R(\lambda^{[0]})^{N-1} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} a_1^{[0]} & a_5^{[0]} & 0 \\ 0 & \left[b_2^{[0]} - \left(\frac{a_5^{[0]}}{a_1^{[0]}} \right) (b_1^{[0]} - b_5^{[0]}) \right] & R(\lambda^{[0]})^{N-1} \\ 0 & a_2^{[0]} - \left(\frac{a_5^{[0]}}{a_1^{[0]}} \right)^2 & 0 \end{pmatrix}$$

Условие совместности уравнений системы (4) приводит к равенству

$$a_1^{[0]} a_2^{[0]} = (a_5^{[0]})^2.$$

Коэффициенты для полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы есть

$$a_1^{[0]} = a_2^{[0]} \approx R(\lambda^{[0]})^{2N-1} + \left(\left(\frac{1}{v\tau_{pi}} \right) - 2R \right) (\lambda^{[0]})^{N-1};$$

$$a_5^{[0]} = R(\lambda^{[0]})^{2N-1}; \quad b_1^{[0]} = b_2^{[0]} \approx 2R_1 - \left(\frac{1}{v\tau_{pi}} \right);$$

$$b_5^{[0]} = (\lambda^{[0]})^{N-1} \left[q_1^{m+2} + (\lambda^{[0]})^{N-1} q_1^{(1/2)(5m+1)} \right];$$

$$b_2^{[0]} - \left(\frac{a_5^{[0]}}{a_1^{[0]}} \right) (b_1^{[0]} - b_5^{[0]}) \approx 4R_1 - \left(\frac{R}{v\tau_{pi}} \right) \left(1 + \left(\frac{R_1}{R} \right) \right).$$

Поскольку $\left(\frac{a_5^{[0]}}{a_1^{[0]}} \right) = \left(\frac{a_2^{[0]}}{a_5^{[0]}} \right) = \left(\frac{1}{Rv\tau_{pi}} \right) - 1$, то естественные требования $Z_{AA}^{[0](12)} > 0$, $Z_{AB}^{[0](12)} > 0$ приводят к следующему условию, накладываемому на время релаксации $\tau_{pi} > \left(\frac{1}{Rv} \right) = \left(\frac{1}{v_+ q_1} \right) = \left(\frac{1}{v_+ q_2} \right)$,

где $q_1 = \exp \left[-\frac{\epsilon_{AA}^{11}}{T} \right]$. При этом $q_1 = q_2$, когда число « n », фигурирующее в уравнении связи энергий взаимодействий мономеров роста $\epsilon_{AA}^{12} = \epsilon_{AB}^{12} = n\epsilon_{AA}^{11} = n\epsilon_{BB}^{11}$, равно $n = 1/2$.

Решение системы уравнений (4) при соответствующих временах релаксации дает для функций $Z_{\alpha\beta}^{[0](12)}(0)$ ($\alpha, \beta = A, B$) следующие выражения:

Решение системы уравнений (4) при соответствующих временах релаксации дает для функций $Z_{\alpha\beta}^{[0](12)}(0)$ ($\alpha, \beta = A, B$) следующие выражения:

Решение системы уравнений (4) при соответствующих временах релаксации дает для функций $Z_{\alpha\beta}^{[0](12)}(0)$ ($\alpha, \beta = A, B$) следующие выражения:

$$Z_{AA}^{[0](12)}(0) = Z_{BB}^{[0](12)}(0) = \frac{R \left[1 - \left(\frac{1}{Rv\tau_{pi}} \right) \right]}{4R_1 - \left(\frac{2}{v\tau_{pi}} \right) \left[1 + \left(\frac{R_1}{R} \right) \right]}, \quad (5)$$

$$Z_{AB}^{[0](12)}(0) = Z_{BA}^{[0](12)}(0) = \frac{R}{4R_1 - \left(\frac{2}{v\tau_{pi}} \right) \left[1 + \left(\frac{R_1}{R} \right) \right]}.$$

При следующих значениях термодинамических параметров $\epsilon_{AA}^{11} = 10^{-1}$ эВ; $T = 500$ К; $q_2 = 0.13$; $R_1 / R = 2, 5$; $R = 0.13$; $v \approx v_+ = 10^{15}$ Гц и времени релаксации

$$\tau_{pi} = 10^{-11} \text{ сек} > \frac{1}{Rv}$$

имеем следующие оценки для структурных функций $Z_{AA}^{[0](12)}(0) = Z_{BB}^{[0](12)}(0)$, $Z_{AB}^{[0](12)}(0) = Z_{BA}^{[0](12)}(0)$ для полностью разупорядоченной двухкомпонентной фазы

$$Z_{AA}^{[0](12)}(0) = Z_{BB}^{[0](12)}(0) \approx Z_{AB}^{[0](12)}(0) = Z_{BA}^{[0](12)}(0) = 0.1.$$

Порядок параметра «шероховатости» границы раздела фаз в модели ПДЗ для полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы можно оценить из условий нормировки функций $Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(K_i)$:

$$\sum_{\alpha,\beta} \sum_{K_i=0}^{(\bar{C}_{i+1}-\bar{C}_{i-1})<0} Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(K_i) = \sum_{\alpha,\beta} Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(0) \sum_{K_i=0}^{(\bar{C}_{i+1}-\bar{C}_{i-1})<0} \lambda^{|K_i|} = Z^{||0||}(0) \frac{1 - (\lambda^{||0||})^{N^{-1} + \bar{C}_{i-1} - \bar{C}_{i+1}}}{1 - (\lambda^{||0||})^{N^{-1}}} = 1. \quad (6)$$

Если положить

$$Z^{||0||}(0) = \sum_{\alpha,\beta} Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(0) = 0.4,$$

тогда из (6) следует, что при $\Delta_i = \bar{C}_{i-1} - \bar{C}_{i+1} = 2N^{-1}$ – минимальное значение разности высот изломов в монослоях $(i-1)$ и $(i+1)$ ПДЗ, величина параметра «шероховатости» $\lambda^{||0||}$ определяется решением уравнения

$$(\lambda^{||0||})^{2N^{-1}} + (\lambda^{||0||})^{N^{-1}} - 1.5 = 0, \quad (\lambda^{||0||})^{N^{-1}} \approx 0.8$$

и следовательно

$$\lambda^{||0||} \approx (0.8)^N \ll 1. \quad (7)$$

Для полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы коэффициенты $S_{2\alpha\beta}^{||0||(12)} = S_{2\alpha\beta}^{||0||11}$, $S_{3\alpha\beta}^{||0||(12)} = S_{3\alpha\beta}^{||0||11}$ имеют вид:

$$\begin{aligned} S_{2AA}^{||0||(12)} &= S_{2AA}^{||0||11} = S_{2BB}^{||0||11} = q_1^{m+2}; \\ S_{2AB}^{||0||(12)} &= S_{2AB}^{||0||11} = S_{2BA}^{||0||11} = q_1^{2m+1}; \\ S_{3AA}^{||0||(12)} &= S_{3AA}^{||0||11} = S_{3BB}^{||0||11} = q_1^{(1/2)(5m+5)}; \\ S_{2AB}^{||0||(12)} &= S_{2AB}^{||0||11} = S_{2BA}^{||0||11} = q_1^{(1/2)(5m+3)}. \end{aligned}$$

Для средней приведенной скорости кристаллизации ПДЗ в случае полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы имеем выражение в диффузионно-релаксационном режиме в момент времени $t = 0$

$$\overline{V}(0) = \frac{V(0)}{v} = \sum_{i=1}^{n_0} \overline{V}_i(0),$$

где

$$\begin{aligned} \overline{V}_i(0) &= F_i(R, R_1, \lambda^{||0||}) - \sum_{\alpha,\beta} S_{3\alpha\beta}^{||0||11} Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(0) - \\ &- (\lambda^{||0||})^{N^{-1}} \left(\frac{1 - (\lambda^{||0||})^{\Delta_i}}{1 - (\lambda^{||0||})^{N^{-1}}} \right) \sum_{\alpha,\beta} S_{2\alpha\beta}^{||0||11} Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(0) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} F_i(R, R_1, \lambda^{||0||}) &= \\ &= \left[\frac{2}{(\lambda^{||0||})^{\Delta_i + N^{-1}}} \right] \left[R (\lambda^{||0||})^{N^{-1}} (1 - (\lambda^{||0||})^{\Delta_i}) + R_1 (1 - (\lambda^{||0||})^{N^{-1}}) \right]. \end{aligned}$$

При $\Delta_i = 2N^{-1}$, вышеприведенных термодинамических параметрах и значении для параметра «шероховатости» (7) имеем оценочно $F_i(R, R_1, \lambda^{||0||}) \approx 0.5$;

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha,\beta} S_{3\alpha\beta}^{||0||11} Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(0) &\approx 0.2 q_1^{(11/2)}; \\ (\lambda^{||0||})^{N^{-1}} \left[1 + (\lambda^{||0||})^{2N^{-1}} \right] \sum_{\alpha,\beta} S_{2\alpha\beta}^{||0||11} Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(0) &\approx 3 q_1^5 \end{aligned}$$

при $m = 2$.

Кинетическое равновесие для системы неупорядоченная двухкомпонентная кристаллическая фаза – 50 % двухкомпонентный металлический расплав наступает при условии $\overline{V}_i(0) = 0$, то есть имеет место равенство

$$\begin{aligned} \frac{2}{1 + (\lambda^{||0||})^{N^{-1}} + (\lambda^{||0||})^{2N^{-1}}} \left[R_1 + R (\lambda^{||0||})^{N^{-1}} (1 + (\lambda^{||0||})^{N^{-1}}) \right] - \\ - \left[(\lambda^{||0||})^{N^{-1}} (1 + (\lambda^{||0||})^{N^{-1}}) \right] \sum_{\alpha,\beta} S_{2\alpha\beta}^{||0||11} Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(0) + \\ + \sum_{\alpha,\beta} S_{3\alpha\beta}^{||0||11} Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(0) = 0. \end{aligned}$$

В приведенных оценках термодинамических параметров для параметра q_{1e} , при котором реализуется кинетическое равновесие между неупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазой с элементарной кубической ячейкой и 50% двухкомпонентным металлическим расплавом, имеем уравнение:

$$0.5 - 3q_{1e}^5 = 0,$$

что определяет

$$q_{1e} \approx \sqrt[5]{0.17} \approx 0.7. \quad (8)$$

Для определения критического параметра q_{1k} , при достижении которого наступает полное разупорядочение двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической решеткой и стехиометрического состава, необходимо воспользоваться методикой линеаризации исходной системы (3), учитывающей диффузионно-релаксационные процессы в кристаллической фазе ПДЗ. Эта методика, использованная в кинетическом режиме кристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов и описанная в работах [1, 7–9], применима и в диффузионно-релаксационном режиме. Поскольку в уравнениях системы (3) все коэффициенты $a_i(\eta, m, q_1)$ ($i = 1, \dots, 5$), $b_j(\eta, m, q_1)$ ($j = 1, \dots, 6$) и структурные функции $Z_{\alpha\beta}^{||0||(12)}(0)[\eta, q_1]$ являются функциями параметров η , q_1 и числа m , то в окрестностях точки разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы (при критическом переохлаждении $\Delta T = T_L - T_k$ системы рас-

плав-кристалл, где T_L – температура линии ликвидус) можно ввести параметры малости:

$$\begin{aligned} \Delta x_1(\eta) &= Z_{AA}^{(12)}(0) - Z_{AA}^{||0||}(0); \\ \Delta x_2(\eta) &= Z_{BB}^{(12)}(0) - Z_{BB}^{||0||}(0); \\ \Delta x_3(\eta) &= Z_{AB}^{(12)}(0) - Z_{AB}^{||0||}(0); \\ \Delta x_4(\eta) &= Z_{BA}^{(12)}(0) - Z_{BA}^{||0||}(0); \end{aligned}$$

$$\Delta x_5(\eta) = \lambda(\eta) - \lambda^{||0||}; \beta_0 = |(m-1) \ln q_1| \eta$$

и шесть новых коэффициентов:

$$\begin{aligned} K_1 &= \gamma_1 Z_{AA}^{||0||}(0) + \gamma_3 Z_{AB}^{||0||}(0); K_2 = \delta_1 Z_{AA}^{||0||}(0); \\ K_3 &= \gamma_2 Z_{AB}^{||0||}(0) + \gamma_3 Z_{AA}^{||0||}(0); K_4 = \delta_2 Z_{AA}^{||0||}(0); \\ K_5 &= (\gamma_4 - \gamma_6) Z_{AA}^{||0||}(0) + \gamma_5 Z_{AB}^{||0||}(0) - \left(\frac{R}{N}\right); \\ K_6 &= (\delta_3 - \delta_5) Z_{AA}^{||0||}(0) + \delta_4 Z_{AB}^{||0||}(0), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \delta_1 &= 0.3q_1^{\frac{1}{2}(3m+5)}; \delta_2 = 0,3q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)}; \\ \delta_3 &= 0.8q_1^{m+2} + 1.5q_1^{\frac{1}{2}(3m+5)}; \\ \delta_4 &= 1.5q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)} - 0,32q_1^{\frac{1}{2}(3m+1)}; \\ \delta_5 &= 0.8q_1^{m+2} + 0.32q_1^{\frac{1}{2}(m+3)}; \\ \gamma_1 &= \left(\frac{1}{N}\right) \left[\left(\frac{1}{v\tau_{pi}}\right) - 0.4R - q_1^{\frac{1}{2}(3m+5)} \right]; \\ \gamma_2 &= \left(\frac{1}{N}\right) \left[1.6R - q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)} \right]; \\ \gamma_3 &= \left(\frac{1,6R}{N}\right); \gamma_4 = \left(\frac{q_1^{m+2}}{N}\right); \gamma_5 = \left(\frac{1,6}{N}\right); \\ \gamma_6 &= \left(\frac{1}{N}\right) \left[q_1^{m+2} + 1.6q_1^{\frac{1}{2}(m+3)} \right]. \end{aligned}$$

В таком случае система уравнений в линеаризованном виде относительно шести параметров $\Delta x_i(\eta) \ll 1$ и $\beta_0 \ll 1$ принимает следующий вид:

$$\begin{cases} a_1^{||0||} \Delta x_1 + a_5^{||0||} \Delta x_3 + K_1 \Delta x_5 - K_2 \beta_0 = 0 \\ a_1^{||0||} \Delta x_2 + a_5^{||0||} \Delta x_4 + K_1 \Delta x_5 + K_2 \beta_0 = 0 \\ a_1^{||0||} \Delta x_1 + a_5^{||0||} \Delta x_3 + K_3 \Delta x_5 + K_4 \beta_0 = 0 \\ a_5^{||0||} \Delta x_2 + a_2^{||0||} \Delta x_4 + K_3 \Delta x_5 - K_4 \beta_0 = 0 \\ b_1^{||0||} \Delta x_1 - b_5^{||0||} \Delta x_2 + b_2^{||0||} \Delta x_4 + K_5 \Delta x_5 - K_6 \beta_0 = 0 \\ -b_1^{||0||} \Delta x_1 + b_1^{||0||} \Delta x_2 + b_2^{||0||} \Delta x_3 + K_5 \Delta x_5 + K_6 \beta_0 = 0 \end{cases} \quad (9)$$

В силу свойств симметрии $\lambda(\eta)$ и структурных функций $Z_{\alpha\beta}^{(12)}(0)[\eta, q_1]$, зависящих от параметра дальнего порядка, малые параметры

$\Delta x_i(\eta)$ можно представить в виде разложения по параметру $\eta \ll 1$ с точностью до третьего порядка малости:

$$\begin{aligned} \Delta x_1(\eta) &\approx c_1 \eta + c_2 \eta^2 + c_3 \eta^3; \\ \Delta x_2(\eta) &\approx -c_1 \eta + c_2 \eta^2 - c_3 \eta^3; \\ \Delta x_3(\eta) &\approx d_1 \eta + d_2 \eta^2 + d_3 \eta^3; \\ \Delta x_4(\eta) &\approx -d_1 \eta + d_2 \eta^2 - d_3 \eta^3; \Delta x_5(\eta) \approx c_4 \eta^2, \end{aligned}$$

где $c_1, c_2, c_3, c_4, d_1, d_2, d_3$ – некоторые константы. В силу того обстоятельства, что при росте функции $Z_{AA}^{(12)}(0)[\eta, q_1]$ функция $Z_{AB}^{(12)}(0)[\eta, q_1]$ убывает и в силу инвариантности средней скорости кристаллизации $V(\eta) = V(-\eta)$ относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$, имеет место равенство $c_1 = -d_1$. Если последовательно вычесть из первого уравнения системы (9) второе уравнение, из третьего уравнения четвертое уравнение, из пятого уравнения шестое уравнение, то можно получить совокупность трех уравнений

$$A_1 \eta + B_1 \eta^3 = 0; A_2 \eta + B_2 \eta^3 = 0; A_3 \eta + B_3 \eta^3 = 0$$

или ввиду условия $\eta \neq 0$ в окрестности точки разупорядочения имеем окончательно:

$$\begin{cases} A_1 + B_1 \eta^2 = 0; A_2 + B_2 \eta^2 = 0; A_3 + B_3 \eta^2 = 0 \\ \text{где } A_1 = \alpha_1^{||0||} c_1 + \alpha_5^{||0||} d_1 - K_2(m-1) \ln q_1; \\ B_1 = \alpha_1^{||0||} c_3 + \alpha_5^{||0||} d_3; \\ A_2 = \alpha_5^0 c_1 + \alpha_2^0 d_1 + K_4(m-1) \ln q_1; \\ B_2 = \alpha_5^0 c_3 + \alpha_2^0 d_3; \\ A_3 = (b_1^0 + b_5^0) c_1 - b_2^0 d_1 - K_6(m-1) \ln q_1; \\ B_3 = (b_1^0 + b_5^0) c_3 - b_2^0 d_3. \end{cases} \quad (10)$$

Если ввести новые функции, зависящие от меняющегося со временем параметра дальнего порядка $\eta(t)$:

$$\begin{aligned} f_1(\eta) &= A_1 + B_1 \eta^2; f_2(\eta) = A_2 + B_2 \eta^2; \\ f_3(\eta) &= A_3 + B_3 \eta^2, \end{aligned}$$

то условием общего решения уравнений:

$$\begin{aligned} f_1(\eta) = 0, f_2(\eta) = 0; f_1(\eta) = 0, f_3(\eta) = 0; \\ f_2(\eta) = 0, f_3(\eta) = 0 \end{aligned}$$

является равенство нулю трех соответствующих результатов:

$$\begin{aligned} R_1[f_1(\eta), f_2(\eta)] &= \begin{vmatrix} B_1 & 0 & A_1 & 0 \\ 0 & B_1 & 0 & A_1 \\ B_2 & 0 & A_2 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 & A_2 \end{vmatrix} = \\ &= (B_1 A_2 - A_1 B_2)^2 = 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{A_1}{A_2}\right) &= \left(\frac{B_1}{B_2}\right) = \Omega_1; \\ R_2[f_1(\eta), f_3(\eta)] &= \begin{vmatrix} B_1 & 0 & A_1 & 0 \\ 0 & B_1 & 0 & A_1 \\ B_3 & 0 & A_3 & 0 \\ 0 & B_3 & 0 & A_3 \end{vmatrix} = \\ &= (B_1 A_3 - A_1 B_3)^2 = 0; \\ \left(\frac{A_1}{A_3}\right) &= \left(\frac{B_1}{B_3}\right) = \Omega_2; \\ R_3[f_2(\eta), f_3(\eta)] &= \begin{vmatrix} B_2 & 0 & A_2 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 & A_2 \\ B_3 & 0 & A_3 & 0 \\ 0 & B_3 & 0 & A_3 \end{vmatrix} = \\ &= (B_2 A_3 - A_2 B_3)^2 = 0; \\ \left(\frac{A_2}{A_3}\right) &= \left(\frac{B_2}{B_3}\right) = \Omega_3, \end{aligned}$$

где $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ некоторые неизвестные величины. Откуда следуют две новые системы из трех уравнений каждая:

$$\begin{cases} A_1 - \Omega_1 A_2 = 0; \\ A_1 - \Omega_2 A_3 = 0; \\ A_2 - \Omega_3 A_3 = 0; \end{cases} \text{ и } \begin{cases} B_1 - \Omega_1 B_2 = 0; \\ B_1 - \Omega_2 B_3 = 0; \\ B_2 - \Omega_3 B_3 = 0. \end{cases}$$

Введя коэффициенты $\alpha_1^{||ol}, \alpha_2^{||ol}, \alpha_3^{||ol}, b_1^{||ol}, b_2^{||ol}, b_3^{||ol}, K_2, K_4, K_6$ эти две системы уравнений эквивалентны новым системам уравнений при условии $c_1 = -d_1, \mu = \left(\frac{c_3}{d_3}\right)$

$$\begin{cases} E_1 - \Omega_1 E_2 = 0; \\ D_1 - \Omega_1 D_2 = 0; \end{cases} \begin{cases} E_1 - \Omega_2 E_3 = 0; \\ D_1 - \Omega_2 D_3 = 0; \end{cases} \begin{cases} E_2 - \Omega_3 E_3 = 0; \\ D_2 - \Omega_3 D_3 = 0; \end{cases} \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} E_1 &= (\alpha_1^{||ol} - \alpha_5^{||ol})c_1 - K_2(m-1)\ln q_1, \\ E_2 &= (\alpha_5^{||ol} - \alpha_2^{||ol})c_1 + K_4(m-1)\ln q_1, \\ E_3 &= (b_1^{||ol} + b_2^{||ol} + b_5^{||ol})c_1 - K_6(m-1)\ln q_1, \\ D_1 &= \alpha_1^{||ol}\mu + \alpha_5^{||ol}, \quad D_2 = \alpha_5^{||ol}\mu + \alpha_2^{||ol}, \\ D_3 &= (b_1^{||ol} + b_5^{||ol})\mu - b_2^{||ol}. \end{aligned} \quad (12)$$

В уравнениях систем (11) третья неизвестная величина $\Omega_3 = \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\right)$ выражается через другие неизвестные величины. Введем две пары новых функций:

$$g_1(\Omega_1) = E_1 - E_2\Omega_1; \quad g_2(\Omega_1) = D_1 - D_2\Omega_1;$$

$$g_3(\Omega_2) = E_1 - E_3\Omega_2; \quad g_4(\Omega_2) = D_1 - D_3\Omega_2.$$

Условием общего решения уравнений $g_1(\Omega_1) = 0, g_2(\Omega_1) = 0$ является равенство нулю их результата, то есть

$$\begin{aligned} R_1[g_1(\Omega_1), g_2(\Omega_1)] &= \begin{vmatrix} E_2 & 0 & E_1 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & E_1 \\ D_2 & 0 & D_1 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 & D_1 \end{vmatrix} = \\ &= (E_2 D_1 - E_1 D_2)^2 = 0 \end{aligned}$$

или

$$R_1 E_1 D_2 = E_2 D_1.$$

С учетом определений величин E_1, E_2, D_1, D_2 из равенства $R_1[g_1(\Omega_1), g_2(\Omega_1)] = 0$ получаем выражение для величины μ через соответствующие коэффициенты:

$$\mu = -\frac{\alpha_2^{||ol} K_2 + \alpha_5^{||ol} K_4}{\alpha_1^{||ol} K_4 + \alpha_5^{||ol} K_2} \quad (13)$$

Отсюда следует, что коэффициент

$$d_3 = \frac{c_3}{\mu} = -\frac{\alpha_1^{||ol} K_4 + \alpha_5^{||ol} K_2}{\alpha_2^{||ol} K_2 + \alpha_5^{||ol} K_4}$$

и коэффициент $B_1 = \alpha_1^{||ol} c_3 + \alpha_5^{||ol} d_3 = 0$ при условии $\alpha_1^{||ol} \alpha_2^{||ol} = (\alpha_5^{||ol})^2$ - совместности системы (4). Аналогичным образом имеем: $B_2 = \alpha_5^{||ol} c_3 + \alpha_2^{||ol} d_3 = 0$. Для коэффициентов A_3 и B_3 , фигурирующих в (10), получаем выражения:

$$\begin{aligned} A_3 &= (b_1^{||ol} + b_2^{||ol} + b_5^{||ol})c_1 - K_6(m-1)\ln q_1, \\ B_3 &= c_3 \frac{(b_1^{||ol} + b_5^{||ol})(\alpha_2^{||ol} K_2 + \alpha_5^{||ol} K_4) + b_2^{||ol}(\alpha_1^{||ol} K_4 + \alpha_5^{||ol} K_2)}{\alpha_2^{||ol} K_2 + \alpha_5^{||ol} K_4} = \\ &= c_3 \left(b_1^{||ol} + b_5^{||ol} - \frac{b_2^{||ol}}{\mu} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Условием равенства нулю результата $R_2[g_3(\Omega_2), g_4(\Omega_2)] = 0$ определяется совместность уравнений $g_3(\Omega_2) = 0, g_4(\Omega_2) = 0$.

$$\begin{aligned} R_2[g_3(\Omega_2), g_4(\Omega_2)] &= \begin{vmatrix} E_3 & 0 & E_1 & 0 \\ 0 & E_3 & 0 & E_1 \\ D_3 & 0 & D_1 & 0 \\ 0 & D_3 & 0 & D_1 \end{vmatrix} = \\ &= (E_3 D_1 - E_1 D_3)^2 = 0 \end{aligned}$$

или

$$E_3 D_1 = E_1 D_3$$

С учетом выражения (13) имеем величину

$$\mu + 1 = -\frac{(\alpha_5^{||ol} - \alpha_2^{||ol})K_2 + (\alpha_1^{||ol} - \alpha_5^{||ol})K_4}{\alpha_1^{||ol} K_4 - \alpha_5^{||ol} K_2},$$

которая из равенства $E_3 D_1 = E_1 D_3$ позволяет определить величину c_1 :

$$c_1 = \frac{\left[\alpha_2^{\text{oll}} (b_1^{\text{oll}} + b_5^{\text{oll}}) + \alpha_5^{\text{oll}} b_2^{\text{oll}} \right] K_2^2 (m-1) \ln q_1}{\left[\alpha_1^{\text{oll}} b_2^{\text{oll}} + \alpha_5^{\text{oll}} (b_1^{\text{oll}} + b_5^{\text{oll}}) \right] \left[(\alpha_1^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}) K_4 - (\alpha_2^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}) K_2 \right]} + \frac{\left[\alpha_5^{\text{oll}} (b_1^{\text{oll}} + b_5^{\text{oll}}) + \alpha_1^{\text{oll}} b_2^{\text{oll}} \right] K_2 K_4 (m-1) \ln q_1}{\left[\alpha_1^{\text{oll}} b_2^{\text{oll}} + \alpha_5^{\text{oll}} (b_1^{\text{oll}} + b_5^{\text{oll}}) \right] \left[(\alpha_1^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}) K_4 - (\alpha_2^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}) K_2 \right]} = c_{11}. \quad (15)$$

Совместность двух последних уравнений систем (11) требует равенства нулю результата следующих функций

$$g_5(\Omega_3) = E_2 - \Omega_3 E_3 = 0, \quad g_6(\Omega_3) = D_2 - \Omega_3 D_3 = 0, \quad \text{то есть}$$

$$R_3 [g_5(\Omega_3), g_6(\Omega_3)] = \begin{vmatrix} E_3 & 0 & E_2 & 0 \\ 0 & E_3 & 0 & E_2 \\ D_3 & 0 & D_2 & 0 \\ 0 & D_3 & 0 & D_2 \end{vmatrix} = (E_3 D_2 - E_2 D_3)^2 = 0.$$

Равенство $E_3 D_1 = E_1 D_3$ приводит к следующему значению для величины c_1 :

$$c_1 = \frac{\left[\alpha_5^{\text{oll}} (b_1^{\text{oll}} + b_5^{\text{oll}}) + \alpha_1^{\text{oll}} b_2^{\text{oll}} \right] K_4^2 (m-1) \ln q_1}{\left[\alpha_2^{\text{oll}} (b_1^{\text{oll}} + b_5^{\text{oll}}) + \alpha_5^{\text{oll}} b_2^{\text{oll}} \right] \left[(\alpha_2^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}) K_2 - (\alpha_1^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}) K_4 \right]} + \frac{\left[\alpha_2^{\text{oll}} (b_1^{\text{oll}} + b_5^{\text{oll}}) + \alpha_5^{\text{oll}} b_2^{\text{oll}} \right] K_2 K_4 (m-1) \ln q_1}{\left[\alpha_2^{\text{oll}} (b_1^{\text{oll}} + b_5^{\text{oll}}) + \alpha_5^{\text{oll}} b_2^{\text{oll}} \right] \left[(\alpha_2^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}) K_2 - (\alpha_1^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}) K_4 \right]} = c_{12}. \quad (16)$$

При использовании формулы (13) для величины $\mu = \left(\frac{c_3}{d_3} \right)$ из выражений (10) можно получить следующие результаты $B_1 = 0$, $B_2 = 0$ и, следовательно $A_1 = 0$, $A_2 = 0$, соответственно, что дает для величины c_1 два разных выражения:

$$[c_1]_I = \frac{K_2 (m-1) \ln q_1}{\alpha_1^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}}, \quad [c_1]_{II} = \frac{K_4 (m-1) \ln q_1}{\alpha_2^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}},$$

соответствующих условиям $A_1 = 0$ и $A_2 = 0$, где $\left(\frac{K_4}{K_2} \right) = q_1^{m-1}$. В общем случае $[c_1]_I \neq [c_1]_{II}$, причем

$$c_{11} = \frac{K_2 (m-1) \ln q_1}{\alpha_1^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}}, \quad c_{12} = \frac{K_4 (m-1) \ln q_1}{\alpha_2^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}}.$$

При числе $m \sim 1$ величины c_{11} и c_{12} практически совпадают. Для оценки коэффициентов A_3 и B_3 приняты следующие приближенные выражения для величин

$$\alpha_1^{\text{oll}} \approx \alpha_2^{\text{oll}} \approx \left(\frac{0.8}{v \tau_{pi}} \right) - 0.96R; \quad \alpha_5^{\text{oll}} \approx 0.64R; \\ b_1^{\text{oll}} \approx b_2^{\text{oll}} \approx 2R_1 - \left(\frac{1}{v \tau_{pi}} \right); \quad b_5^{\text{oll}} \approx 0.64q_1^{\frac{1}{2}(m+3)} \ll 1; \\ K_2 \approx 3 \cdot 10^{-2} q_1^{\frac{1}{2}(5m+5)}; \quad K_4 \approx 3 \cdot 10^{-2} q_1^{\frac{1}{2}(5m+5)}; \\ K_6 \approx 1.6q_1^{m+2}.$$

При

$$c_1 = \frac{K_4 (m-1) \ln q_1}{\alpha_2^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}} = - \frac{K_4 (m-1) \ln q_1}{0.12},$$

когда $\alpha_2^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}} \approx 0.12$, имеем

$$A_3 = \left\{ 0, 24q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)} \left[\left(\frac{1}{v \tau_{pi}} \right) - 4R_1 \right] \right\} (m-1) \ln q_1,$$

$B_3 \approx 2R_1 c_3$ для $v \tau_{pi} \approx 10$, $R_1 = \left(\frac{v_+}{v} \right) q_1^{\frac{1}{2}}$. Тогда параметр дальнего порядка, как функция времени релаксации τ_{pi} , частот колебаний v , v_+ , температуры T , связанный с параметром q_1 и числом m , определяется следующим выражением:

$$\eta(q_1, \tau_{pi}) = \sqrt{- \left(\frac{A_3}{B_3} \right)} = \sqrt{\frac{0.24q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)} (m-1) \ln q_1}{c_3} \sqrt{2 - \frac{1}{2R_1 v \tau_{pi}}}},$$

где константа $c_3 < 0$. При значении

$$c_1 = \frac{K_2 (m-1) \ln q_1}{\alpha_1^{\text{oll}} - \alpha_5^{\text{oll}}}$$

получаем соответствующее выражение для параметра дальнего порядка

$$\eta(q_1, \tau_{pi}) = \sqrt{\frac{0.24q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)} (m-1) \ln q_1}{c_3} \sqrt{2 - \frac{1}{2R_1 v \tau_{pi}}}}.$$

Значение параметра q_{1k} , при котором полное разупорядочение кристаллической фазы существует, определяется уравнением

$$q_{1k} = \left(\frac{1}{16v_+^2 \tau_{pi}^2} \right). \quad (17)$$

Если ввести новую функцию

$$F(q_1, \tau_{pi}) = 2q_1^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{1}{2R_1 v \tau_{pi}} \right),$$

разложить ее в ряд Тейлора по степеням $(q_1 - q_{1k})$ в окрестности точки разупорядочения q_{1k} , то можно получить закон изменения параметра

дальнего порядка как функции от температуры кристаллизующейся двухкомпонентной системы расплав-кристалл:

$$\eta_1(T) = \frac{1}{T_k} \sqrt{\frac{0,24q_1^{\frac{1}{2}(5m+2)} \varepsilon_{AA}^{11} (m-1) \ln q_1}{c_3}} \sqrt{T - T_k}$$

при $c_1 = \frac{K_4 (m-1) \ln q_1}{\alpha_2^{\parallel 0 \parallel} - \alpha_5^{\parallel 0 \parallel}}$,

$$\eta_2(T) = \frac{1}{T_k} \sqrt{\frac{0,24q_1^{\frac{1}{2}(5m+5)} \varepsilon_{AA}^{11} (m-1) \ln q_1}{c_3}} \sqrt{T - T_k}$$

при $c_1 = \frac{K_2 (m-1) \ln q_1}{\alpha_1^{\parallel 0 \parallel} - \alpha_5^{\parallel 0 \parallel}}$.

(18)

Как видно из формул (18) параметр дальнего порядка изменяется с температурой (переохлаждением системы 50 % двухкомпонентный металлический расплав-кристалл) в соответствии с термодинамическим переходом Брэгга-Вильямса.

Графически температурные зависимости $\eta_1(T)$, $\eta_2(T)$ представлены на рис. 2, где $q_{1k} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_k}\right]$, $q_{1e} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_e}\right]$, $q_{1c} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_c}\right]$, T_k , T_e , T_c – температуры разупорядочения, кинетического равновесия и Кюри соответственно.

Кривая 1 – классическая термодинамическая кривая. Кривые 2 и 3 – кинетические кривые разупорядочения в приближении Брэгга-Вильямса при разных значениях константы c_1 .

Величина критического параметра q_{1k} , при достижении которого кристаллическая двухкомпонентная фаза предполагается быть полностью разупорядоченной, зависит от времени релаксации τ_{pi} ($i = 1, 2, \dots, n_0$), приближенные оценки которого дает условие $\tau_{pi} > \left(\frac{1}{Rv}\right)$, но его

точное значение может дать лишь исследование образования двухкомпонентной кристаллической фазы в окрестности точки полного упорядочения, когда $\eta = 1$.

Полученные формулы (18) определяют изменение параметра дальнего порядка двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава в зависимости от температуры кристаллизующейся системы расплав-кристалл лишь в начальный момент кристаллизации $t = 0$ в окрестности точки разупорядочения q_{1k} . Однако с течением времени при определенном времени релаксации разупорядоченная двухкомпонентная кристаллическая фаза в диффузионно-релаксационном режиме должна восстановить полную упорядоченность, то есть должно быть $\eta(t \gg \tau_{pi}) = 1$.

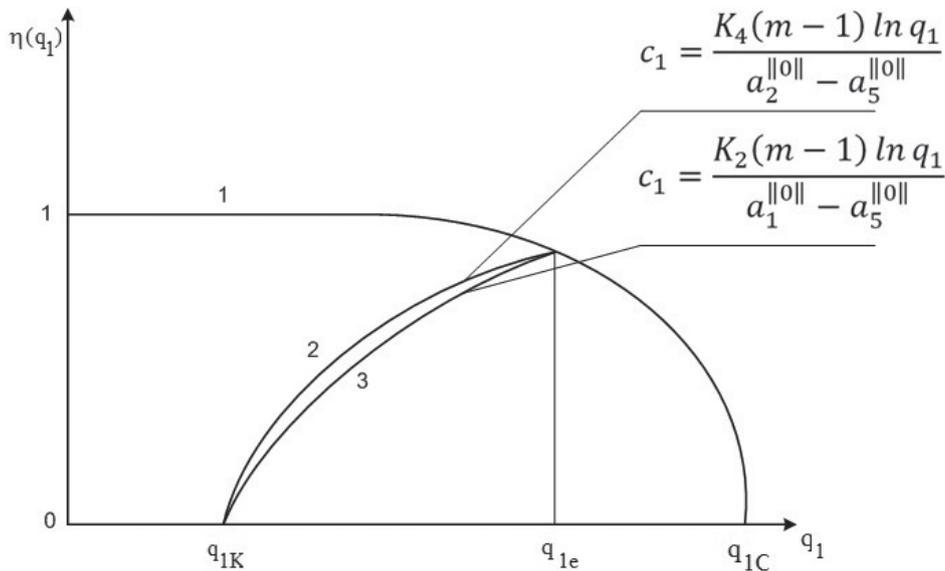


Рис. 2. Зависимость кривых разупорядочения параметра дальнего порядка $\eta(q_1)$ от величины

$$q_1 = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T}\right] \text{ при разных значениях константы } c_1$$

[Fig. 2. The far-order $\eta(q_1)$ parameter disordering dependences on $q_1 = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T}\right]$ parameter at the c_1 – different values]

**УПОРЯДОЧЕННАЯ
ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФАЗА С
КУБИЧЕСКОЙ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ
ЯЧЕЙКОЙ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО
СОСТАВА В ДИФУЗИОННО-
РЕЛАКСАЦИОННОМ РЕЖИМЕ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В МОДЕЛИ
ПЕРЕХОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ**

Если ввести для полностью упорядоченной двухкомпонентной фазы ($\eta = 1$) функции $Z_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$ и соответственно коэффициенты a_i ($i = 1, 2, \dots, 5$), b_j ($j = 1, 2, \dots, 6$), то система (3) принимает вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{a_1 Z_{AA}^{(12)}(0)} + \overline{a_5 Z_{AB}^{(12)}(0)} = 0 \\ \overline{a_5 Z_{AA}^{(12)}(0)} + \overline{a_2 Z_{AB}^{(12)}(0)} = 0 \\ \overline{a_3 Z_{BA}^{(12)}(0)} + \overline{a_5 Z_{BB}^{(12)}(0)} = 0 \\ \overline{a_5 Z_{BA}^{(12)}(0)} + \overline{a_4 Z_{BB}^{(12)}(0)} = 0 \\ \overline{b_1 Z_{AA}^{(12)}(0)} + \overline{b_5 Z_{AB}^{(12)}(0)} = R\lambda^{N-1} \\ \overline{-b_6 Z_{AA}^{(12)}(0)} + \overline{b_2 Z_{AB}^{(12)}(0)} + \overline{b_3 Z_{BA}^{(12)}(0)} - \overline{b_5 Z_{BB}^{(12)}(0)} = R\lambda^{N-1} \\ \overline{b_4 Z_{BB}^{(12)}(0)} = R\lambda^{N-1} \end{array} \right. \quad (19)$$

Система уравнений (19) должна, как и система (3), обладать свойством инвариантности при переобозначениях $A \leftrightarrow B$. Это приводит к равенству функций $\overline{Z_{AA}^{(12)}(0)} = \overline{Z_{BB}^{(12)}(0)}$, $\overline{Z_{AB}^{(12)}(0)} = \overline{Z_{BA}^{(12)}(0)}$, а также к равенству коэффициентов $\overline{a_1} = \overline{a_4}$, $\overline{a_2} = \overline{a_3}$, $\overline{b_1} = \overline{b_4}$, $\overline{b_2} = \overline{b_3}$, $\overline{b_5} = \overline{b_6}$. В силу определения функциональных коэффициентов $a_i(\eta)$ ($i = 1, 2, \dots, 5$), $b_j(\eta)$ ($j = 1, 2, \dots, 6$), и связанных с ними коэффициентов $S_{\alpha\beta}^{(jk)}(\eta)$ это возможно лишь при условии $m = 1$. При этом условии выполняется равенство энергий связи мономеров роста ($A - A$) и ($A - B$) в первом приближении, то есть с энергетической точки зрения функции $\overline{Z_{AA}^{(12)}(0)}$ и $\overline{Z_{AB}^{(12)}(0)}$ совпадают. В таком случае система шести независимых уравнений переходит в систему

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{a_1 Z_{AA}^{(12)}(0)} + \overline{a_5 Z_{AB}^{(12)}(0)} = 0; \\ \overline{a_5 Z_{AA}^{(12)}(0)} + \overline{a_2 Z_{AB}^{(12)}(0)} = 0; \\ (\overline{b_1} - \overline{b_5}) \overline{Z_{AA}^{(12)}(0)} + \overline{b_2 Z_{AB}^{(12)}(0)} = R(\overline{\lambda})^{N-1}. \end{array} \right. \quad (20)$$

Здесь учтено, что $\overline{a_1}(\eta = 1) = \overline{a_2}(\eta = 1)$. Условие совместности уравнений (20), когда ранг матри-

цы $\begin{pmatrix} \overline{a_1} & \overline{a_5} & 0 \\ \overline{a_5} & \overline{a_1} & 0 \\ (\overline{b_1} - \overline{b_5}) & \overline{b_2} & R(\overline{\lambda})^{N-1} \end{pmatrix}$ равен рангу матрицы

$$\begin{pmatrix} \overline{a_1} & \overline{a_5} \\ \overline{a_5} & \overline{a_1} \\ (\overline{b_1} - \overline{b_5}) & \overline{b_2} \end{pmatrix}, \text{ эквивалентно выполнению усло-$$

вия $\overline{a_1}^{-2} = \overline{a_5}^{-2}$. Имеющему физический смысл условие совместности системы (20) равенству $\overline{a_1} = -\overline{a_5}$ отвечают следующие решения систе-

мы уравнений при $\overline{b_1} \approx \overline{b_2} \approx 2R_1 - \left(\frac{1}{v\tau_{pi}}\right) \approx 0,7$ для

$R_1 = 0.4$; $v\tau_{pi} = 10$; $\epsilon_{AA}^{11} \approx 10^{-1}$ эВ; $T = 500$ К, когда $q_1 = q_2 = 0.13$; $\overline{b_5} \approx q_1^2$:

$$\overline{Z_{AA}^{(12)}(0)} = \overline{Z_{AB}^{(12)}(0)} = \left(\frac{R}{1.4}\right)(\overline{\lambda})^{N-1} \ll 1, \quad (21)$$

$$\overline{\lambda} = (0,7)^N \ll 1.$$

Для больших чисел $N \gg 1$ приблизительно имеет место равенство $\overline{\lambda} = \lambda^{||0} = (0,8)^N \ll 1$, то есть параметры «шероховатости» ПДЗ для разупорядоченной и полностью упорядоченной фаз совпадают.

Линеаризируем систему неоднородных уравнений (3) в окрестности точки полного упорядочения $\eta = 1$ с учетом системы (19) относительно параметров малости $\Delta\eta_i$ ($\Delta\eta$) ($i = 1, 2, \dots, 5$), которые зависят от параметра разупорядоченности $\Delta\eta(t) = (1 - \eta(t)) \ll 1$. Здесь

$$\begin{aligned} \Delta y_1(\Delta\eta) &= \overline{Z_{AA}^{(12)}(0)}[\eta] - \overline{Z_{AA}^{(12)}(0)}; \\ \Delta y_2(\Delta\eta) &= \overline{Z_{BB}^{(12)}(0)}[\eta] - \overline{Z_{BB}^{(12)}(0)}; \\ \Delta y_3(\Delta\eta) &= \overline{Z_{AB}^{(12)}(0)}[\eta] - \overline{Z_{AB}^{(12)}(0)}; \\ \Delta y_4(\Delta\eta) &= \overline{Z_{BA}^{(12)}(0)}[\eta] - \overline{Z_{BA}^{(12)}(0)}; \\ \Delta y_5(\Delta\eta) &= \lambda(\eta) - \overline{\lambda}. \end{aligned}$$

С учетом свойств функций $\overline{Z_{AA}^{(12)}(0)}[-\eta] = \overline{Z_{BB}^{(12)}(0)}[\eta]$, $\overline{Z_{AB}^{(12)}(0)}[-\eta] = \overline{Z_{BA}^{(12)}(0)}[\eta]$ с точностью до членов порядка малости $(\Delta\eta)^3$ имеем выражения

$$\begin{aligned} \Delta y_1(\Delta\eta) &\approx -h_1 \Delta\eta + h_2 (\Delta\eta)^2 - h_3 (\Delta\eta)^3; \\ \Delta y_2(\Delta\eta) &\approx h_1 \Delta\eta + h_2 (\Delta\eta)^2 + h_3 (\Delta\eta)^3; \\ \Delta y_3(\Delta\eta) &\approx -l_1 \Delta\eta + l_2 (\Delta\eta)^2 - l_3 (\Delta\eta)^3; \\ \Delta y_4(\Delta\eta) &\approx l_1 \Delta\eta + l_2 (\Delta\eta)^2 + l_3 (\Delta\eta)^3; \\ \Delta y_5(\Delta\eta) &= h_4 (\Delta\eta)^2; \lambda(-\eta) = \lambda(\eta) \end{aligned} \quad (22)$$

где $h_1, h_2, h_3, h_4, l_1, l_2, l_3$ – некоторые константы, $\overline{\beta_0} = (1 - \eta) \ln q_1 = \Delta\eta \ln q_1$.

Линеаризованная система имеет такой вид при учете, что

$$\begin{cases} \overline{Z_{AA}^{(12)}}(0) = \overline{Z_{AB}^{(12)}}(0) = \overline{Z_{BA}^{(12)}}(0) = \overline{Z_{BB}^{(12)}}(0); \\ \overline{a}\Delta y_1 + \overline{a_5}\Delta y_3 + \overline{K_1}\Delta y_5 + \overline{K_2}\beta_0 = 0; \\ \overline{a}\Delta y_2 + \overline{a_5}\Delta y_4 + \overline{K_1}\Delta y_5 + \overline{K_2}\beta_0 = 0; \\ \overline{a_5}\Delta y_1 + \overline{a}\Delta y_3 + \overline{K_1}\Delta y_5 + \overline{K_2}\beta_0 = 0; \\ \overline{a_5}\Delta y_2 + \overline{a}\Delta y_4 + \overline{K_1}\Delta y_5 + \overline{K_2}\beta_0 = 0; \\ \overline{b_1}\Delta y_1 - \overline{b_5}\Delta y_2 + \overline{b_3}\Delta y_4 + \overline{K_3}\Delta y_5 + \overline{K_4}\beta_0 = 0; \\ -\overline{b_5}\Delta y_1 + \overline{b_1}\Delta y_2 + \overline{b_3}\Delta y_5 + \overline{K_3}\Delta y_5 + \overline{K_4}\beta_0 = 0 \end{cases} \quad (23)$$

где:

$$\begin{aligned} \overline{a} &= \left(\frac{0,8}{v\tau_{pi}} \right) - 0,96R + 0,2q_1^4; \quad \overline{a_5} = 0,64R; \\ \overline{b_1} &= 2R_1 - \left(\frac{1}{v\tau_{pi}} \right) + q_1^3(0,8 + q_1); \\ \overline{b_3} &= 2R_1 - \left(\frac{1}{v\tau_{pi}} \right) + q_1^2(q_1^2 - 0,64); \\ \overline{b_5} &= 0,8q_1^2(q_1 + 0,8); \\ \overline{K_1} &= (\overline{\gamma} - \overline{\gamma_5})\overline{Z_{AA}^{(12)}}(0); \quad \overline{K_2} = \overline{Z_{AA}^{(12)}}(0)\overline{\delta}; \\ \overline{K_3} &= \overline{Z_{AA}^{(12)}}(0)[\overline{\gamma_5} - \overline{\gamma_7} - \overline{\gamma_9}] - \left(\frac{R}{N(0,8)^{N-2}} \right); \\ \overline{K_4} &= \overline{Z_{AA}^{(12)}}(0)[\overline{\delta_5} + \overline{\delta_7} - \overline{\delta_9}]; \\ \overline{\gamma} &= \left(\frac{1}{N} \right) \left\{ \left[\frac{1,28R}{(0,8)^N} \right] + \left[\left(\frac{1}{v\tau_{pi}} \right) - 2R \right] \left[\frac{1}{(0,8)^{N-2}} \right] - \left[\frac{q_1^4}{(0,8)^{N-1}} \right] \right\}; \\ \overline{\gamma_5} &= \left[\frac{1,28R}{N(0,8)^N} \right]; \quad \overline{\gamma_7} = \left[\frac{1,28q_1^2}{N(0,8)^N} \right]; \\ \overline{\gamma_9} &= \left(\frac{q_1^2}{N} \right) \left\{ \left[\frac{q_1}{(0,8)^{N-2}} \right] + \left[\frac{1,28}{(0,8)^N} \right] \right\}; \quad \overline{\delta} = 0,3q_1^4; \\ \overline{\delta_5} &= q_1^3(0,8 + 1,5q_1); \quad \overline{\delta_7} = q_1^2(1,5q_1^2 - 0,32); \\ \overline{\delta_9} &= 0,8q_1^2(0,4 - q_1). \end{aligned}$$

После аналогичных преобразований, проведенных с системой (9), из шести уравнений (23) можно получить три простые уравнения:

$$\begin{cases} \overline{A_1} + \overline{B_1}(\Delta\eta)^2 = 0 = f_1(\Delta\eta); \\ \overline{A_2} + \overline{B_2}(\Delta\eta)^2 = 0 = f_2(\Delta\eta); \\ \overline{A_3} + \overline{B_3}(\Delta\eta)^2 = 0 = f_3(\Delta\eta); \\ \overline{A_1} = \overline{a}h_1 + \overline{a_5}l_1; \quad \overline{A_2} = \overline{a_5}h_1 + \overline{a}l_1; \\ \overline{A_3} = (\overline{b_1} + \overline{b_5})h_1 - \overline{b_3}l_1; \\ \overline{B_1} = \overline{a}h_2 + \overline{a_5}l_3; \quad \overline{B_2} = \overline{a_5}h_3 + \overline{a}l_3; \\ \overline{B_3} = (\overline{b_1} + \overline{b_5})h_3 - \overline{b_3}l_3. \end{cases} \quad (24)$$

Условиями совместности решений попарно уравнений системы (24) является равенство нулю следующих результатов:

$$\begin{aligned} R_1[f_1(\Delta\eta), f_2(\Delta\eta)] &= \begin{vmatrix} \overline{B_1} & 0 & \overline{A_1} & 0 \\ 0 & \overline{B_1} & 0 & \overline{A_1} \\ \overline{B_2} & 0 & \overline{A_2} & 0 \\ 0 & \overline{B_2} & 0 & \overline{A_2} \end{vmatrix} = \\ &= (\overline{B_1}\overline{A_2} - \overline{A_1}\overline{B_2})^2 = 0, \end{aligned}$$

что приводит к равенству

$$\frac{\overline{A_1}}{\overline{A_2}} = \frac{\overline{B_1}}{\overline{B_2}} = \omega_1$$

или системе уравнений

$$\begin{cases} \overline{A_1} - \omega_1\overline{A_2} = 0 \\ \overline{B_1} - \omega_1\overline{B_2} = 0 \end{cases},$$

где ω_1 – некоторое число. Аналогичным образом равенство нулю результатов $R_2[f_1(\Delta\eta), f_3(\Delta\eta)]$ и $R_3[f_2(\Delta\eta), f_3(\Delta\eta)]$ приводит к следующим парам уравнений:

$$\begin{cases} \overline{A_1} - \omega_2\overline{A_3} = 0 \\ \overline{B_1} - \omega_2\overline{B_3} = 0 \end{cases}, \quad \begin{cases} \overline{A_2} - \omega_3\overline{A_3} = 0 \\ \overline{B_2} - \omega_3\overline{B_3} = 0 \end{cases},$$

где ω_2, ω_3 – некоторые разные числа. Если ввести две новые величины $\overline{\chi} = \left(\frac{h_1}{l_1} \right)$ и $\overline{\mu} = \left(\frac{h_3}{l_3} \right)$, то

вместо трех пар уравнений, даваемых равенствами нулю результатов $R_1[f_1(\Delta\eta), f_2(\Delta\eta)]$, $R_2[f_1(\Delta\eta), f_3(\Delta\eta)]$, $R_3[f_2(\Delta\eta), f_3(\Delta\eta)]$, можно получить системы уравнений:

$$\begin{cases} \overline{g_1}(\omega_1) = \overline{E_1} - \overline{E_2}\omega_1; \\ \overline{g_2}(\omega_1) = \overline{D_1} - \overline{D_2}\omega_1; \end{cases} \quad \begin{cases} \overline{g_3}(\omega_2) = \overline{E_1} - \overline{E_3}\omega_2; \\ \overline{g_4}(\omega_2) = \overline{D_1} - \overline{D_3}\omega_2, \end{cases} \quad (25)$$

$$\begin{cases} \overline{g_5}(\omega_3) = \overline{E_2} - \overline{E_3}\omega_3; \\ \overline{g_6}(\omega_3) = \overline{D_2} - \overline{D_3}\omega_3, \end{cases}$$

где:

$$\begin{aligned} \overline{E_1} &= \overline{a} \cdot \overline{\chi} + \overline{a_5}; \quad \overline{E_2} = \overline{a_5} \cdot \overline{\chi} + \overline{a}; \quad \overline{E_3} = (\overline{b_1} + \overline{b_5})\overline{\chi} - \overline{b_3}; \\ \overline{D_1} &= \overline{a} \cdot \overline{\mu} + \overline{a_5}; \quad \overline{D_2} = \overline{a_5} \cdot \overline{\mu} + \overline{a}; \quad \overline{D_3} = (\overline{b_1} + \overline{b_5})\overline{\mu} - \overline{b_3}. \end{aligned}$$

Условие совместности решений первой пары уравнений приводит к равенству нулю результата

$$\begin{aligned} R_1[\overline{g_1}(\omega_1), \overline{g_2}(\omega_1)] &= \begin{vmatrix} \overline{E_2} & 0 & \overline{E_1} & 0 \\ 0 & \overline{E_2} & 0 & \overline{E_1} \\ \overline{D_2} & 0 & \overline{D_1} & 0 \\ 0 & \overline{D_2} & 0 & \overline{D_1} \end{vmatrix} = \\ &= (\overline{E_2}\overline{D_1} - \overline{E_1}\overline{D_2})^2 = 0, \end{aligned}$$

что приводит к уравнению $(\bar{a}^2 - \bar{a}_5^2)\bar{\chi} = (\bar{a}^2 - \bar{a}_5^2)\bar{\mu}$. Если $\bar{\chi} = \bar{\mu}$, то есть $\left(\frac{h_1}{l_1}\right) = \left(\frac{h_3}{l_3}\right)$, то это условие не определяет время релаксации τ_{pi} . Если $\bar{a}^2 - \bar{a}_5^2 = (\bar{a} - \bar{a}_5)(\bar{a} + \bar{a}_5) = 0$, то единственным решением, имеющим физическое содержание и согласующимся с условием совместности системы (4), записанной для полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы, является равенство $\bar{a} = -\bar{a}_5$, что определяет допустимое время релаксации

$$\tau_{pi} = \frac{1}{v(0, 4R - 0, 25q_1^4)}, \quad (26)$$

где при $q_1 = q_{1k}$, когда $0, 25q_{1k}^4 \ll 1$, имеем $\tau_{pi} \approx \left(\frac{5.2}{Rv}\right) > \left(\frac{1}{Rv}\right)$, что необходимо для реализации разупорядоченной кристаллической фазы.

Совместность решений двух других пар уравнений системы (25), то есть равенства нулю результатов $R_2[\bar{g}_3(\omega_2), \bar{g}_4(\omega_2)] = 0$ и

$R_3[\bar{g}_5(\omega_3), \bar{g}_6(\omega_3)] = 0$ приводит соответственно к уравнениям

$$\begin{aligned} \bar{a}_5(\bar{b}_1 + \bar{b}_5)(\bar{\mu} - \bar{\chi}) + \bar{a}\bar{b}_3(\bar{\mu} - \bar{\chi}) &= 0; \\ \bar{a}_5\bar{b}_3(\bar{\chi} - \bar{\mu}) + \bar{a}(\bar{b}_1 + \bar{b}_5)(\bar{\chi} - \bar{\mu}) &= 0, \end{aligned} \quad (27)$$

Одно из решений уравнений (27) есть $\bar{\chi} = \bar{\mu}$, то есть $\left(\frac{h_1}{l_1}\right) = \left(\frac{h_3}{l_3}\right)$, что не определяет время релаксации τ_{pi} , другое приводит к равенству $\bar{b}_1 + \bar{b}_5 = \bar{b}_3$ при $\bar{a} = -\bar{a}_5$. Последнее равенство приводит к условию $q_1 = 0$, то есть к абсолютно нулю температуры, что согласуется с теоремой Нернста – порядок наступает при абсолютном нуле температуры.

Из уравнений (24) следует, что в точке полного упорядочения, когда $\Delta\eta = 0$ имеем условия $A_1 = A_2 = A_3 = 0$, при одновременном требовании $B_1 \neq 0$, $B_2 \neq 0$, $B_3 \neq 0$. Из этого следует при $\bar{a} = -\bar{a}_5$

$$\left(\frac{\bar{A}_1}{\bar{B}_1}\right) = \left(\frac{\bar{A}_2}{\bar{B}_2}\right) = \left[\left(\frac{l_1}{l_3}\right)\left(\frac{(\bar{\chi} - 1)}{(\bar{\mu} - 1)}\right)\right] = 0$$

и при $\bar{\chi} \neq \bar{\mu}$ и $\Delta\eta = 0$ имеем $\bar{\chi} = 1$. При $\bar{\chi} \neq \bar{\mu}$ из

$$\left(\frac{\bar{A}_3}{\bar{B}_3}\right) = \left[\left(\frac{l_1}{l_3}\right)\left(\frac{((\bar{b}_1 + \bar{b}_5)\bar{\chi} - \bar{b}_3)}{((\bar{b}_1 + \bar{b}_5)\bar{\mu} - \bar{b}_3)}\right)\right]$$

следует, что $\bar{A}_3 = 0$ при $\bar{\chi} = 1$ возможно при условии $\bar{b}_1 + \bar{b}_5 = \bar{b}_3$, что реализуется лишь при абсолютном нуле температуры. Время релаксации τ_{pi} , определяемое формулой (26), должно быть одинаково как для разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы, так и для полностью упорядоченной фазы (при $\eta = 1$). Упорядочение должно начинаться от точки полного разупорядочения кристаллической двухкомпонентной системы.

В полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазе ($\eta_0 = 0$) при $N \gg 1$, когда коэффициенты $\gamma_1 \sim \gamma_3 \sim 0$, из первого уравнения системы (9) при $d_1 = -c_1$ с точностью до членов $\sim \eta^2$ имеем:

$$\begin{aligned} (\alpha_1^{||0} - \alpha_5^{||0})c_1 + (\alpha_1^{||0}c_2 + \alpha_5^{||0}d_2)\eta - \\ - \delta_1 Z_{AA}^{||0(12)}(0)(m-1)\ln q_1 = 0. \end{aligned}$$

Поскольку $\max Z_{AA}^{(12)}(0)$ соответствует $\min Z_{AB}^{(12)}(0)$ и

$$c_2 = \frac{d^2 Z_{AA}^{(12)}(0)[\eta]}{d\eta^2} \Big|_{\eta_0}, \quad d_2 = \frac{d^2 Z_{AB}^{(12)}(0)[\eta]}{d\eta^2} \Big|_{\eta_0},$$

взятых при $\eta_0 = 0$, имеем $c_2 = -d_2$ и $(\alpha_1^{||0} - \alpha_5^{||0})c_1 = K_2(m-1)\ln q_1$. Следовательно, получаем соотношение из первого уравнения системы (9)

$$(\alpha_1^{||0} - \alpha_5^{||0})\eta c_2 + [K_2 - \delta_1 Z_{AA}^{||0(12)}(0)](m-1)\ln q_1 = 0, \quad (28)$$

где $[K_2 - \delta_1 Z_{AA}^{||0(12)}(0)] \ll 1$ при $m = 2$.

Отсюда следует, что при малых, но конечных величинах

$$(\alpha_1^{||0} - \alpha_5^{||0}) \text{ и } \eta, |c_2| \ll 1.$$

При увеличении параметра дальнего порядка η функция $Z_{AA}^{(12)}(0)[\eta]$ убывает, то есть $c_1 < 0$ и достигает минимума, где

$$c_2 = \frac{\partial^2 Z_{AA}^{(12)}(0)[\eta]}{\partial \eta^2} > 0,$$

то есть величины c_1 и c_2 имеют разные знаки. Учитывая, что $|c_1| \ll 1$ и $|c_2| \ll 1$, можно приближенно положить $c_2 = -c_1$, то есть

$$(\alpha_1^{||0} - \alpha_5^{||0})c_2 = -3 \cdot 10^{-2} q_1^{\frac{1}{2}(5m+5)} (m-1)\ln q_1.$$

Таким образом, из уравнения (28) получаем следующее выражение для параметра η вблизи точки $\eta_0 = 0$:

$$\begin{aligned} \eta = \frac{[-K_2 + \delta_1 Z_{AA}^{||0(12)}(0)](m-1)\ln q_1}{(\alpha_1^{||0} - \alpha_5^{||0})c_2} = \\ = 1 - 10 Z_{AA}^{||0(12)}(0). \end{aligned} \quad (29)$$

Поскольку процесс упорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы выполняется вблизи точки разупорядочения, где $Z_{AA}^{(12)}(0) \approx 10^{-1}$, то параметр разупорядочения со временем изменяется по закону

$$\Delta\eta(t) = 1 - \eta(t) = 10Z_{AA}^{(12)}(0)e^{-\left(\frac{t}{\tau_{pi}}\right)}, \quad (30)$$

то есть $\eta(t) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{pi}}\right)}$.

График зависимости параметра дальнего порядка от времени показан на рис. 3.

Средняя скорость кристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов в модели ПДЗ в приведенном виде (после деления на частоту колебаний мономеров роста в кристаллической двухкомпонентной фазе v), то есть $\bar{V}(t) = \left[\frac{V(t)}{v} \right]$, как функция времени в диффузионно-релаксационном режиме имеет вид:

$$\bar{V}(t) = \sum_{i=1}^{n_0} \bar{V}_i(t),$$

$$\bar{V}_i(t) = \left\{ \frac{2 \left[R_1 + R\lambda^{N-1} (1 + \lambda^{N-1}) \right]}{1 + \lambda^{N-1} + \lambda^{2N-1}} - \lambda^{N-1} (1 + \lambda^{N-1}) \sum_{\alpha,\beta} S_{2\alpha\beta}^{(12)} Z_{\alpha\beta}^{(12)}(0) - \sum_{\alpha,\beta} S_{3\alpha\beta}^{(12)} Z_{\alpha\beta}^{(12)}(0) \right\} e^{-\left(\frac{t}{\tau_{pi}}\right)}. \quad (31)$$

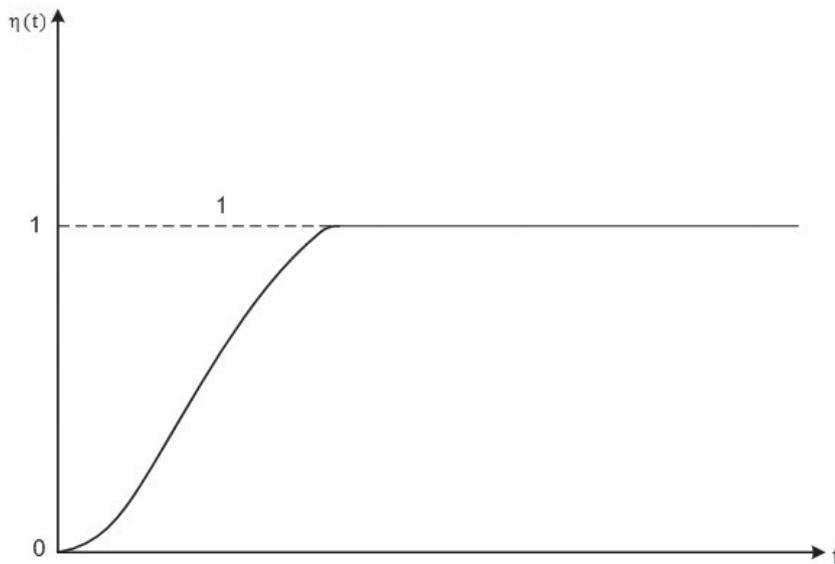


Рис. 3. Зависимость параметра дальнего порядка от времени $\eta(t)$ в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов

[Fig. 3. The time far-order $\eta(t)$ – parameter dependence in diffusive – relaxation procedure for the 50% binary metallic melts]

Если ввести для i -ой компоненты ($i = 1, 2, \dots, n_0$) средней приведенной скорости роста ПДЗ в начальный момент времени $t = 0$ величину $\bar{V}_i(0)[\eta]$, как функцию параметра дальнего порядка « η » через функции $Z_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$ и функциональные коэффициенты $\lambda(\eta)$, $S_{\rho\alpha\beta}^{(12)}(\eta)$, где $\alpha, \beta = A, B$; $p = 2, 3$, и выражаемую в виде:

$$\bar{V}_i(0)[\eta] = \frac{2 \left[R_1 + R\lambda^{N-1} (1 + \lambda^{N-1}) \right]}{1 + \lambda^{N-1} + \lambda^{2N-1}} - \lambda^{N-1} (1 + \lambda^{N-1}) \sum_{\alpha,\beta} S_{2\alpha\beta}^{(12)}(\eta) Z_{\alpha\beta}^{(12)}[\eta] - \sum_{\alpha,\beta} S_{3\alpha\beta}^{(12)}(\eta) Z_{\alpha\beta}^{(12)}[\eta], \quad (32)$$

то в окрестности точки разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической решеткой и стехиометрического состава имеем следующие формулы:

$$\bar{V}_i(0)[\eta] = \begin{cases} 0.8R_1 + 1.2R - \frac{3.6q_1^{m+2}R}{4R_1 - R} & \text{при } q_1 \leq q_{1k}; \\ 0.8R_1 + 1.2R - \frac{3.6q_1^{m+2}R}{4R_1 - R} + \\ + 2.88q_1^{m+2} c_1 [1 + (m-1)\ln q_1] \eta^2 & \text{при } q_1 > q_{1k}. \end{cases} \quad (33)$$

Из формул (33) видно, что в точке полного разупорядочения

$$q_{1k} = \left(\frac{1}{16v^2\tau_{pi}^2} \right),$$

зависящей от времени релаксации τ_{pi} , средняя приведенная скорость кристаллизации в начальный момент времени испытывает скачок на величину, пропорциональную η^2 . Этот результат с новыми константами повторяет данные по кинетике кристаллизации в бездиффузионном (кинетическом) режиме, опубликованные в работах [1, 7].

В окрестности точки полного упорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава, где фигурирует параметр разупорядочения $\Delta\eta(t) = 1 - \eta(t)$, средняя приведенная скорость роста ПДЗ в начальный момент времени испытывает аналогичную особенность (скачок на величину, пропорциональную $[\Delta\eta(t)]^2$), что следует из формул:

$$\bar{V}_i(0)[\Delta\eta] = \begin{cases} 0.8R_1 - 1.2R - 3.2q_1^3(1 + 0.7q_1) \\ \quad \text{при } q_1 = q_{1k} \text{ и } \Delta\eta = 0; \\ 0.8R_1 - 1.2R - 3.2q_1^3(1 + 0.7q_1) + \\ \quad + \left[3 \cdot 10^{-2} \left(1,1 \frac{R_1}{R} - 4,3 \right) + \right. \\ \quad \left. + \frac{55q_1^3(2.7 + 2q_1)h_4}{N(0.8)^{N-4}} \right] (\Delta\eta)^2 \\ \quad \text{при } q_1 = q_{1k} \text{ и } \Delta\eta \neq 0. \end{cases} \quad (34)$$

Как видно из формул (34), особенность в кинетике кристаллизации ПДЗ исчезает при достижении времени $t \gg \tau_{pi}$. При t очень больших $\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{V}_i(t) = 0$ – кристаллизация прекращается, то есть расплав исчезает.

В работах [10–12] были рассмотрены вопросы экспериментальной и прикладной теоретической физики, связанные с эффектами гетероэпитаксии химических веществ, автоэпитаксии полупроводников и кристаллизации 50% двухкомпонентных расплавов. Во всех этих случаях наблюдалось на экспериментах образование некоторой жидкой фазы на поверхности подложек, на которых росли соответствующие кристаллические фазы, толщиной в сотни ангстрем, то есть порядка 10^{-7} м. Эти величины совпадают по порядку величины с размерами ПДЗ, состоящей при числе мономеров роста $N \sim 10^{23}$ из $n_0 \sim 100$ монослоев. В работе [12] был определен температурный интервал вблизи температуры кинетического равновесия системы расплав-кристалл T_e , но большей критической температуры разупорядочения

T_k , то есть $T_k < T < T_e$, когда растёт исключительно кристалл с полностью упорядоченной структурой ($\eta = 1$). В настоящей работе показано, что подобное образование полностью упорядоченной кристаллической фазы при небольших переохлаждениях возможно при наличии соответствующих времен релаксации τ_{pi} , действующих в диффузионно-релаксационном режиме. В этом заключается основная практическая значимость рассмотренной теории кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс кристаллизации двухкомпонентных 50 % металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме в модели ПДЗ происходит с особенностями в термодинамике и кинетике, меняющимися во времени. В зависимости от времени релаксации, оцениваемом усреднением по всем монослоям ПДЗ с учетом коэффициента диффузии параметров, характеризующих пространственную неоднородность упорядоченности двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава, меняется величина переохлаждения двухкомпонентного расплава (температуры ПДЗ), при котором достигается полное разупорядочение двухкомпонентного кристалла. Сам процесс разупорядочения при любом допустимом времени релаксации в окрестности температуры разупорядочения T_k происходит в соответствии с термодинамическим переходом Брэгга–Вильямса аналогично кристаллизации ПДЗ в кинетическом режиме.

С ростом времени релаксации требуется большее переохлаждение (меньше температура ПДЗ) для реализации полного разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической элементарной ячейкой. Кинетика кристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме подобна кинетике бездиффузионного (кинетического) режима в окрестности температуры разупорядочения. В окрестности роста упорядоченной кристаллической фазы кинетика роста двухкомпонентного кристалла меняется со временем (исчезает скачок в скорости роста) и обращается в нуль при временах, значительно больших времени релаксации τ_p , то есть ПДЗ исчезает со всеми своими структурными и кинетическими характеристиками.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисов П. Д., Байков Ю. А., Мешалкин В. П. *Математическое моделирование кристаллизации одно- и двухкомпонентных металлических расплавов*. М.: Физматлит, 2003, 378 с.
2. Байков Ю. А., Петров Н. И. Структура переходной двухфазной зоны при кристаллизации двухкомпонентных металлических расплавов // *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2014, т. 57(4), с. 35–43.
3. Байков Ю. А., Петров Н. И. Особенности разупорядочения при кристаллизации двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны // *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2014, т. 57(5), с. 32–34.
4. Петров Н. И. *Исследование процессов разупорядочения кристаллов при их росте из двухкомпонентных металлических расплавов*. Дис. ... канд. физ.-мат наук. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». Москва, 2017. 180 с. URL: http://misis.ru/files/6902/Petrov_AR.pdf
5. Саркисов П. Д., Байков Ю. А., Мешалкин В. П. Процессы разупорядочения в кристаллах при кристаллизации двойных металлических расплавов // *ДАН*, 2003, т. 390(6), с. 763–768.
6. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A., Schneider H. G., Ruth V. The order-disorder transformation at supercooled melt/crystal transition region of binary melts (I) the master equation // *Crystal Research and Technology*, 1985, v. 20(8), pp. 1007–1014. DOI: 10.1002/crat.2170200802
7. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A., Schneider H. G., Ruth V. The order-disorder transformation at supercooled melt/crystal transition region of binary melts (II) the steady state solution // *Crystal Research and Technology*, 1985, v. 20(9), pp. 1149–1156. DOI: 10.1002/crat.2170200903
8. Guinier A. J., Griffoul R. *Compte Rendu*, 1945, v. 221, pp. 121.
9. Guinier A. J. Imperfections of crystal lattices as investigated by the study of X-ray diffuse scattering // *Proceedings of the Physical Society*, 1945, v. 57(4), pp. 310–324. DOI: 10.1088/0959-5309/57/4/306
10. Schneider H. G. *Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Akademiai Kiado, Budapest, 1976, p. 23.
11. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A. *Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Akademiai Kiado, Budapest, 1976, p. 159.
12. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A. *Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Akademiai Kiado, Budapest, 1976, p. 257.

UDC 669.017.3:536.421.4

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/755>

Received 30.11.2018

Accepted 15.05.2019

THE BINARY 50 % METALLIC MELTS' MICRO CRYSTALLIZATION PECULIARITIES IN DIPHASE TRANSITIONAL ZONE MODEL (DTZ) WITHIN A DIFFUSIVE-RELAXATION PROCEDURE

© 2019 Yu. A. Baikov¹, N. I. Petrov¹✉, M. I. Timoshina², E. V. Akimov²

¹*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9, Miusskaya sq., 125047 Moscow, Russian Federation*

²*Moscow Technical University of Communications and Informatics
8a, Aviamotornaya str., 111024 Moscow, Russian Federation*

Abstract

Purpose. Consider in the diffusion-relaxation procedure micro crystallization of binary 50 % of metallic melts. Earlier in the well-known experimental works there has been established the Ag–Au alloy disordering when crystallizing from the proper metallic melt. It confirmed the possibility of binary metallic crystal disordering presented in given article.

Methods and methodology. When using so-called the diphase transitional zone there have been estimated some thermodynamic parameters at which a completely disordered binary crystalline phase characterized by simple cubic lattice and stoichiometric composition could be expected.

✉ Petrov Nikolai I., e-mail: nik_petrov@mail.ru

Results. In the vicinity of disordering point given binary crystalline phase has been studied. There has been established a physical law according to which some far order parameter tended to zero in a continuous way. A thermodynamic parameter describing the binary crystalline phase disordering has been estimated. There have been analyzed some crystalline phase kinetic peculiarities in the vicinity of disordering point. The completely disordered binary crystalline phase reconstruction law has been analyzed as the time function. The disorder-order process relaxation periods have been established in the case of simple cubic lattice binary crystalline phase investigated. Moreover, there have been analyzed some kinetic peculiarities connected with completely ordered and disordered binary crystals.

Conclusions. It was known within the temperature interval $T_k < T < T_e$, where T_k – crystalline phase disordering temperature, T_e – the melt-crystal kinetic equilibrium one usually the completely ordered binary crystalline phase was observed. This effect can be realized only in the diffusive-relaxation procedure.

Keywords: diphase transitional zone, a growth monomer concentration, a far-order parameter in binary cubic simple lattice, the metallic melts' crystallization rate.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Sarkisov P. D., Baikov Yu. A., Meshalkin V. P. *Matematicheskoe modelirovanie kristallizatsii odno- i dvukhkomponentnykh metallicheskih rasplavov* [The one- and binary metallic melts mathematical modeling crystallization]. Moscow, Physmatlit Publ., 2003. 378 p. (in Russ.)
2. Baikov Y. A., Petrov N. I. Structure of the Transitive Two-Phase Zone in Crystallization of Two-Component Metal Melts. *Russian Physics Journal*, 2014, v. 57(4), pp. 459–468. DOI: 10.1007/s11182-014-0262-2
3. Baikov Yu. A., Petrov N. I. Special Features of disordering in Crystallization of Two-Component Metal Melts in the Model of Two-Phase Transitive Zone. *Russian Physics Journal*, 2014, v. 57(5), pp. 598–614. DOI: 10.1007/s11182-014-0282-y
4. Petrov N. I. *The Crystal Disordering Study When Growing From the Binary Metallic Melts*. National University of Science and Technology «MISIS» Dis. Cand. Phys.-Mat. Sci. Moscow, 2017, 180 p. URL: http://misis.ru/files/6902/Petrov_AR.pdf (in Russ.)
5. Sarkisov P. D., Baikov Yu. A., Meshalkin V. P. Order-disorder processes in crystals when crystallizing binary metallic melts. *Doklady Physics*, 2003, v. 48(6), pp. 290–295. DOI: 10.1134/1.1591316
6. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A., Schneider H. G., Ruth V. The order-disorder transformation at supercooled melt/crystal transition region of binary melts (I) the master equation. *Crystal Research and Technology*, 1985, v. 20(8), pp. 1007–1014. DOI: 10.1002/crat.2170200802
7. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A., Schneider H. G., Ruth V. The order-disorder transformation at supercooled melt/crystal transition region of binary melts (II) the steady state solution. *Crystal Research and Technology*, 1985, v. 20(9), pp. 1149–1156. DOI: 10.1002/crat.2170200903
8. Guinier A. J., Griffoul R. *Compte Rendu*, 1945, v. 221, pp. 121.
9. Guinier A. J. Imperfections of crystal lattices as investigated by the study of X-ray diffuse scattering. *Proceedings of the Physical Society*, 1945, v. 57(4), pp. 310–324. DOI: 10.1088/0959-5309/57/4/306
10. Schneider H. G. *Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Akademiai Kiado, Budapest, 1976, p. 23.
11. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A. *Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Akademiai Kiado, Budapest, 1976, p. 159.
12. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A. *Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Akademiai Kiado, Budapest, 1976, p. 257.

Байков Юрий Алексеевич – д. ф.- м. н., профессор, кафедра физики, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия; e-mail: nik_petrov@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-3890-2838.

Baikov Yury A. – Dr. Sci (Phys.-Math), Full Professor, Physics Department, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation; e-mail: nik_petrov@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-3890-2838.

Петров Николай Иванович – к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия; e-mail: nik_petrov@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-5360-0806.

Тимошина Маргарита Игоревна – к. т. н., доцент, кафедра физики, Московский технический университет связи и информатики, Москва, Россия; e-mail: ritatoo@rambler.ru. ORCID iD 0000-0001-8954-0473.

Акимов Евгений Владимирович – ассистент, кафедра физики, Московский технический университет связи и информатики, Москва, Россия; e-mail: akimovmtuci@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6339-3495.

Petrov Nikolai I. – Cand. Sci (Phys.-Math) Associate Professor, Physics Department, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation; e-mail: nik_petrov@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-5360-0806.

Timoshina Margorita I. – Cand. Sci (Tech.) Associate Professor, Physics Department, Moscow Technical University of Communications and Informatics, Moscow, Russian Federation; e-mail: ritatoo@rambler.ru. ORCID iD 0000-0001-8954-0473.

Akimov Evgeniy V. – Lecturer, Physics Department, Moscow Technical University of Communications and Informatics, Moscow, Russian Federation; e-mail: akimovmtuci@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6339-3495.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ III-V ГРУППЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЗАМКНУТЫХ ГЕРМАНИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ: КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

©2019 Н. А. Борщ¹✉, С. И. Курганский²

¹Воронежский государственный технический университет
Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Представлены результаты моделирования пространственной структуры и электронных свойств кластеров MeGe_{16}^- и MeGe_{20}^- ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$). Рассматривается возможность синтеза фуллереноподобных кластеров и кластеров с другими типами замкнутых структур. Проведены сравнительные расчеты в рамках теории функционала плотности с использованием базиса SDD и трех различных потенциалов – V3LYP, V3PW91 и PBE. Анализируется влияние выбора потенциала на результаты моделирования пространственной структуры кластеров и их электронного спектра. Оценка адекватности теоретических методов проводится путем сравнения рассчитанных электронных спектров с экспериментальными результатами по фотоэлектронной спектроскопии кластеров.

Ключевые слова: атомные кластеры, электронная структура, фуллерены, теория функционала плотности, фотоэлектронные спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Основной тенденцией в современной физике конденсированных сред, химии, материаловедении является поиск новых функциональных материалов, которые могли бы применяться для развития как нанотехнологий, так и других технологий будущего. Это должны быть материалы с принципиально новыми свойствами, а значит, и с принципиально новой атомной структурой и размерностью. Многие современные исследования посвящены изучению и модификации свойств фуллеренов, графенов и других структур на основе углерода. Но еще в 1985 году, после синтеза фуллерена [1], началась работа по поиску аналогичных структур, формируемыми другими элементами IV группы – кремнием, германием, оловом [2]. С тех пор было установлено, что эти элементы также могут формировать как фуллереноподобные структуры, так и другие виды замкнутых структур [3–9].

Большинство этих структур стабилизируется атомом переходного металла, сорт которого мо-

жет существенно влиять на их геометрическую структуру и электронные свойства [3–14]. Такие инкапсулированные кластеры служат в свою очередь элементами для конструирования структур более высокой размерности, в том числе наноклеточных кристаллов, которые также называют клатратами [15]. Их элементарная ячейка формируется из фуллереноподобных кластеров кремния, германия, олова, инкапсулирующих атом металла. Оказалось, что такие свойства, как электропроводность, теплопроводность и некоторые механические характеристики зависят от сорта атома металла [16–17].

Очевидно, что для синтеза новых материалов необходимо знать особенности пространственной структуры кластеров, механизмы их формирования, а также электронные свойства и закономерности их зависимости от размера, геометрии и атомного состава кластера. Экспериментальные методы пока ограничены в своих возможностях и могут дать ответы далеко не на все вопросы, поэтому на первое место выходят методы компьютерного эксперимента. В свою очередь, многочисленные расчеты показали, что результаты компьютерного моделирования мо-

✉ Борщ Надежда Алексеевна,
e-mail: borsch-nadya@yandex.ru

гут сильно зависеть от используемого метода и кардинально отличаться для одних и тех же систем [7, 18]. Поэтому оптимальным методом исследования нольмерных объектов в настоящее время является комбинирование экспериментальных и теоретических методов.

В данной работе представлены результаты моделирования пространственной структуры и электронных свойств кластеров MeGe_{16}^- и MeGe_{20}^- ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$). Рассматривается возможность синтеза фуллереноподобных кластеров и кластеров с другими типами замкнутых структур. Проведены сравнительные расчеты в рамках теории функционала плотности с использованием базиса SDD [19] и трех различных потенциалов – V3LYP [20, 21], V3PW91 [22, 23] и PBE/PBE [24]. Анализируется влияние выбора потенциала на результаты моделирования пространственной структуры кластеров и их электронного спектра. Оценка адекватности теоретических методов проводится путем сравнения рассчитанных электронных спектров с экспериментальными результатами по фотоэлектронной спектроскопии кластеров [25].

МЕТОД РАСЧЕТА

В результате расчета электронного спектра получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т. е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Теоретические электронные спектры получались после того, как каждый энергетический

уровень заменялся гауссовым распределением с шириной 0.15 eV, и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались.

Средняя энергия связи E_b вычислялась по формуле:

$$E_b = \frac{nE(\text{Ge}) + E(\text{Me}^-) - E(\text{MeGe}_n^-)}{n+1},$$

где $E(\text{Ge})$ и $E(\text{Me}^-)$ – полные энергии свободных атома германия и аниона металла, соответственно, $E(\text{MeGe}_n^-)$ – полная энергия кластера, n – число атомов германия в кластере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны структуры наиболее стабильных изомеров кластеров MeGe_{16}^- и MeGe_{20}^- ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$), на рис. 2 – сопоставление рассчитанных плотностей электронных состояний с фотоэлектронными спектрами [25], а в табл. 1 приведены разности между средними энергиями связи в основных и побочных изомерах. Профили плотности электронных состояний практически не зависят от потенциала, использованного в расчете, и зависят только от структуры изомера, поэтому на рисунке показаны только рассчитанные электронные спектры, полученные в расчете с использованием потенциала V3PW91.

Основной изомер всех трех кластеров MeGe_{16}^- ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) имеет структуру многогранника с треугольными гранями, так называемого многогранника Франка–Каспера (изомер 16-FK). Побочные изомеры также имеют эндоэдральную

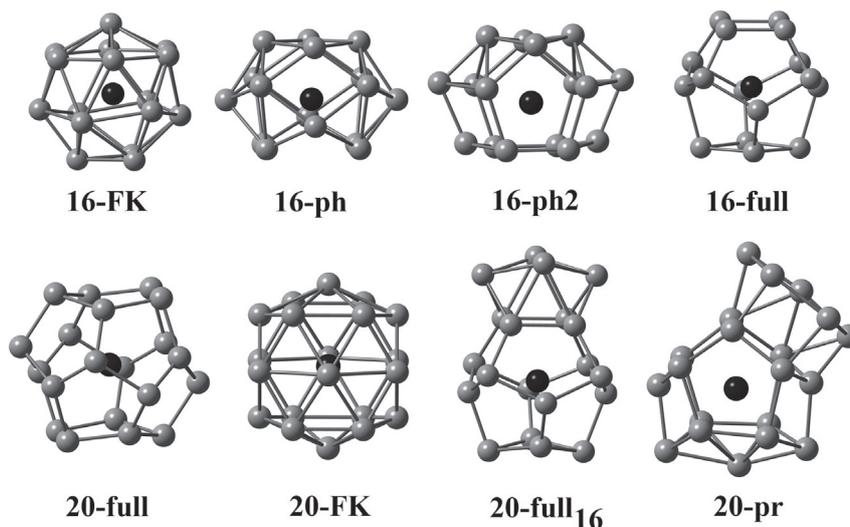


Рис. 1. Пространственная структура наиболее стабильных изомеров кластеров MeGe_{16}^- и MeGe_{20}^- ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$)

[Fig. 1. Spatial structure of stable isomers of MeGe_{16}^- and MeGe_{20}^- ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) clusters]

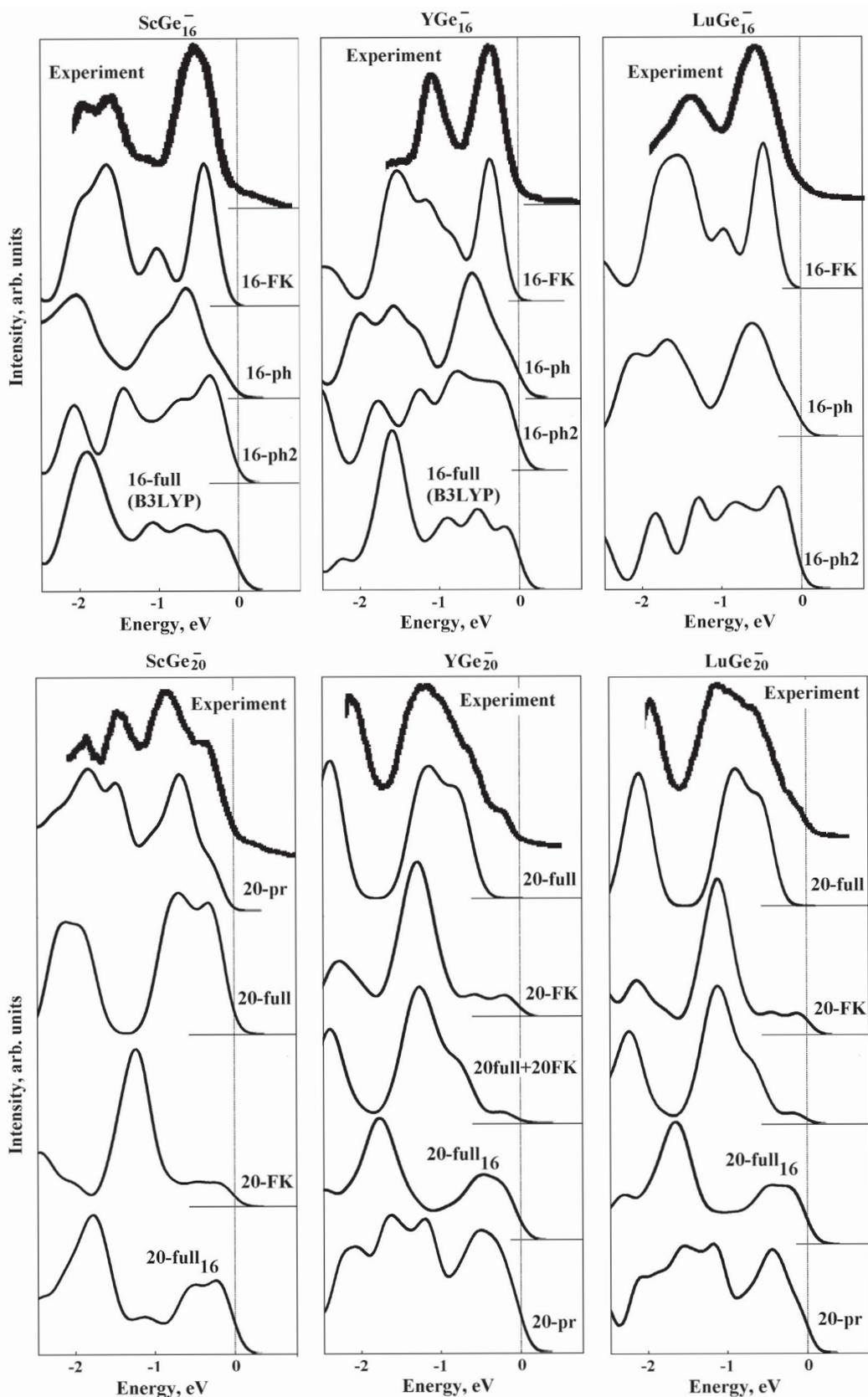


Рис. 2. Сравнение рассчитанных электронных спектров кластеров $MeGe_{16}^-$ и $MeGe_{20}^-$ ($Me = Sc, Y, Lu$) с экспериментальными фотоэлектронными [25]

[Fig. 2. Comparison of the calculated electron spectra of $MeGe_{16}^-$ and $MeGe_{20}^-$ clusters and ($Me = Sc, Y, Lu$) with experimental photoelectron spectra [25]]

Таблица 1. Разность между средними энергиями связи ΔE_b (эВ/атом) основного и побочных изомеров кластеров MeGe_{16}^- и MeGe_{20}^- (Me = Sc, Y, Lu) при расчете в разных потенциалах [Table 1. The difference between the average binding energies ΔE_b (eV/atom) of the main and minor isomers of the MeGe_{16}^- and MeGe_{20}^- clusters (Me = Sc, Y, Lu) in calculations with different potentials]

Кластер [Cluster]	ΔE_b		
	B3PW91	B3LYP	PBE/PBE
Sc-16-FK	0.0000	0.0000	0.0000
Sc-16-ph	-0.0271	-0.0154	-0.0299
Sc-16-ph2	-0.0482	-0.0285	-0.0532
Sc-16-full	-	-0.0749	-
Y-16-FK	0.0000	0.0000	0.0000
Y-16-ph	-0.0122	-0.0008	-0.0153
Y-16-ph2	-0.0317	-0.0143	-0.0349
Y-16-full	-	-0.0550	-
Lu-16-FK	0.0000	0.0000	0.0000
Lu-16-ph	-0.0190	-0.0075	-0.0223
Lu-16-ph2	-0.0390	-0.0212	-0.0428
Lu-16-full	-	-	-
Sc-20-full	-0.0157	-0.0011	-0.0177
Sc-20-FK	-0.0326	-0.0479	-0.0107
Sc-20-full ₁₆	-0.0234	-0.0141	-0.0259
Sc-20-pr	0.0000	0.0000	0.0000
Y-20-full	0.0000	0.0000	-0.0051
Y-20-FK	-0.0144	-0.0455	0.0000
Y-20-full ₁₆	-0.0404	-0.0469	-0.0461
Y-20-pr	-0.0434	-0.0551	-0.0456
Lu-20-full	0.0000	0.0000	-0.0100
Lu-20-FK	-0.0090	-0.0409	0.0000
Lu-20-full ₁₆	-0.0285	-0.0345	-0.0377
Lu-20-pr	-0.0185	-0.0310	-0.0243

структуру – полиэдр с четырехугольными гранями (изомер 16-ph) и полиэдр с четырех- и пятиугольными гранями (изомер 16-ph2). Фуллереноподобный многогранник (изомер 16-full) при оптимизации с использованием потенциалов B3PW91 и PBE/PBE трансформировался в структуру Франка–Каспера и только при оптимизации кластеров ScGe_{16}^- и YGe_{16}^- в потенциале B3LYP сохранил фуллереноподобную структуру, хотя и претерпел деформацию. В расчете с использованием B3LYP-потенциала средние энергии связи в изомерах 16-FK и 16-ph близки, а профили их электронных спектров идентичны и хорошо согласуются с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]. Расчеты в потенциалах B3PW91 и PBE/PBE показывают заметную большую разницу в средних энергиях связи этих структур. Учитывая, что рассчитанный электронный спектр изомера 16-ph хорошо согласуется с экспериментальным фотоэлектронным [25], не-

льзя исключить, что он, наряду с основным изомером 16-FK, также может быть детектирован в эксперименте.

Изомер 20-full был получен в результате оптимизации правильного додекаэдра с атомами германия в вершинах и с инкапсулированным атомом металла. В процессе оптимизации додекаэдр искажился. Структура изомера 20-FK – многогранник с треугольными гранями, центрированный атомом металла. Изомер 20-full₁₆ сформирован на основе фуллереноподобного многогранника с шестнадцатью вершинами добавлением четырех дополнительных атомов германия. Атом металла инкапсулирован в фуллереноподобном многограннике. Изомер 20-pr имеет в основе своей структуры сильно искаженную шестиугольную призму с дополнительными атомами германия.

Для кластера ScGe_{20}^- основным изомером является изомер с призматической структурой

(Sc-20-pr). Этот результат показали оптимизационные расчеты во всех трех потенциалах. Вторым по стабильности изомером, согласно ВЗРВ91- и ВЗЛР-расчетам, является изомер с фуллереноподобной структурой (Sc-20-full), а согласно РВЕРВЕ-расчету – изомер со структурой многогранника Франка–Каспера (Sc-20-FK), однако средняя энергия связи фуллереноподобного изомера в этом расчете лишь немного меньше, чем у изомера Sc-20-FK. В расчетах с использованием потенциалов ВЗРВ91 и РВЕРВЕ изомер Sc-20-full₁₆ является наименее стабильным из всех рассмотренных, а только ВЗЛР-расчет показал, что наименее стабилен изомер со структурой Франка–Каспера.

Для кластера YGe_{20}^- расчеты с использованием потенциалов ВЗЛР и ВЗРВ91 показывают, что основным изомером является кластер с фуллереноподобной структурой (Y-20-full), тогда как РВЕРВЕ-расчет указывает на то, что основным является изомер со структурой многогранника Франка–Каспера (Y-20-FK). При этом разница в средних энергиях связи между фуллереноподобной структурой и структурой Франка–Каспера в ВЗЛР-расчете значительна и, основываясь на ней, можно заключить, что существование кластера со структурой Франка–Каспера маловероятно. Однако в РВЕРВЕ-расчете энергии этих изомеров практически равны, в ВЗРВ91-расчете разница между их энергиями невелика, т. е. эти результаты показывают, что можно считать обе эти структуры равновероятно детектируемыми экспериментально. Рассчитанный электронный спектр фуллереноподобного изомера неплохо согласуется с экспериментальным [25], согласие с экспериментом спектра изомера со структурой Франка–Каспера значительно хуже, но профиль их суммарной плотности электронных состояний практически в точности повторяет профиль экспериментального фотоэлектронного спектра [25]. Рассчитанные спектры изомеров 20-full₁₆ и 20-pr также хорошо согласуются с экспериментальным, однако во всех расчетах эти изомеры имеют существенно меньшую среднюю энергию связи, чем первые два, поэтому их наблюдение в эксперименте маловероятно, хотя и не может быть исключено.

С большим энергетическим отрывом основным изомером кластера $LuGe_{20}^-$ в ВЗЛР-расчете является фуллереноподобный изомер Lu-20-full. Этот изомер также основной и в ВЗРВ91-расчете, однако разница с средних энергиях связи у этого изомера и у изомера Lu-20-FK невелика.

В расчете с потенциалом РВЕРВЕ основным

является изомер Lu-20-FK, но фуллереноподобный изомер имеет немногим меньшую среднюю энергию связи. Сопоставление рассчитанного и экспериментального [25] электронных спектров показывает картину, аналогичную спектрам кластера YGe_{20}^- : рассчитанный электронный спектр изомера Lu-20-full неплохо согласуется с экспериментальным, спектр изомера Lu-20-FK показывает плохое согласие, но профиль их суммарной плотности электронных состояний в точности повторяет профиль экспериментального фотоэлектронного спектра [25].

Таким образом, можно заключить, что основной изомер кластеров $MeGe_{16}^-$ – многогранник Франка-Каспера для всех трех инкапсулированных атомов металла. Для кластера $ScGe_{20}^-$ изомером, детектируемым экспериментально, является изомер с призматической структурой. Эндоедральные структуры имеют заметно меньшие средние энергии связи, но поскольку их электронные спектры неплохо согласуются с экспериментальными (хотя и хуже, чем спектры призматического изомера), их существование вероятно. Основные изомеры кластеров YGe_{20}^- и $LuGe_{20}^-$ имеют эндоедральные структуры, которые могут равновероятно наблюдаться в эксперименте, поскольку их суммарный спектр идеально согласуется с экспериментальным [23]. Отличия в структуре основных изомеров кластеров $MeGe_{20}^-$ связаны с размером атомов скандия, иттрия и лютеция. Атом скандия имеет заметно меньший атомный радиус (1.63 Å), чем атомы Y и Lu (1.78 и 1.72 Å соответственно) [25], поэтому при большом числе атомов германия в кластере $ScGe_{20}^-$ атом скандия не может стабилизировать замкнутую германиевую решетку, и формирование эндоедральных кластеров становится практически невозможным.

Для кластеров $MeGe_{16}^-$ расчеты во всех трех потенциалах дают идентичные результаты. Для кластеров $MeGe_{20}^-$ в потенциале ВЗЛР отмечается смещение наибольших средних энергий связи в сторону фуллереноподобных структур, а структуры Франка–Каспера в этом расчете являются наименее стабильными. Расчет с использованием потенциала РВЕРВЕ дает другую картину, структуры Франка–Каспера и фуллереноподобные структуры имеют практически одинаковые средние энергии связи. ВЗРВ91-расчет показывает небольшую энергетическую разницу между этими двумя типами структур. Очевидно, что при таких расхождениях в результатах, единственным критерием оценки их адекватности является эксперимент, в частности известные эк-

спериментальные данные по фотоэлектронной спектроскопии кластеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для кластера MeGe_{16}^- (Me = Sc, Y, Lu) основной изомер имеет высокосимметричную структуру многогранника Франка-Каспера. Для кластеров YGe_{20}^- и LuGe_{20}^- равновероятно существование кластеров двух типов – с фуллереноподобной структурой и со структурой многогранника Франка-Каспера. Из-за существенно меньшего атомного радиуса атома скандия наиболее стабильный изомер кластера ScGe_{20}^- имеет экзодрально-структуру, в основе которой сильно искаженная шестиугольная призма. Существование эндокластеров ScGe_{20}^- маловероятно.

В расчетах с использованием ВЗЛР-потенциала структуры Франка-Каспера могут иметь заниженные средние энергии связи, а фуллереноподобные структуры – напротив, завышенные. Расчеты с использованием потенциалов ВЗР91 и РВЕРВЕ дают результаты, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Расчеты проводились в программе Gaussian09 [26], для визуализации структур использована программа GausView [26]. Для расчетов использованы ресурсы Суперкомпьютерного центра ВГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene // *Nature*, 1985, v. 318, pp. 162–163. DOI: 10.1038/318162a0
2. Hiura H., Miyazaki T., Kanayama T. Formation of Metal-Encapsulating Si Cage Clusters // *Phys. Rev. Lett.*, 2001, v. 86, p. 1733. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.1733
3. Wang J., Han J. Geometries, stabilities, and electronic properties of different-sized ZrSi_n (n=1–16) clusters: A density-functional investigation // *J. Chem. Phys.*, 2005, v. 123(6), pp. 064306–064321. DOI: 10.1063/1.1998887
4. Guo L.-J., Liu X., Zhao G.-F. Computational investigation of TiSi_n (n=2–15) clusters by the density-functional theory // *J. Chem. Phys.*, 2007, v. 126(23), pp. 234704–234710. DOI: 10.1063/1.2743412
5. Li J., Wang G., Yao C., Mu Y., Wan J., Han M. Structures and magnetic properties of Si_nMn (n=1–15) clusters // *J. Chem. Phys.*, 2009, v. 130(16), pp. 164514–164522. DOI: 10.1063/1.3123805
6. Борщ Н.А., Берестнев К.С., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Пространственная структура и электронный спектр кластеров YSi_n (n=6–17) // *Физика твердого тела*, 2014, т. 56(6), с. 1227–1232. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/26923>
7. Borshch N., Kurganskii S. Geometric structure, electron-energy spectrum, and growth of anionic scandium-silicon clusters ScSi_n (n=6–20) // *J. Appl. Phys.*, 2014, v. 116(12), pp. 124302-1 – 124302-8. DOI: 10.1063/1.4896528
8. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Пространственная структура и электронный спектр кластеров TiSi_n (n=6–18) // *Журнал физической химии*, 2014, т. 88(10), с. 1523–1529. DOI: 10.7868/S0044453714100094
9. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Пространственная и электронная структура германий-танталовых кластеров TaGe_n (n=8–17) // *Физика твердого тела*, 2014, т. 56(11), с. 2259–2264. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41024>
10. Huang X., Yang J. Probing structure, thermochemistry, electron affinity, and magnetic moment of thulium-doped silicon clusters TmSi_n (n=3–10) and their anions with density functional theory // *J. Mol. Model.*, 2018, v. 24(1), p. 29. DOI: 10.1007/s00894-017-3566-7
11. Zhang, Y., Yang, J., Cheng, L. J. Probing Structure, Thermochemistry, Electron Affinity and Magnetic Moment of Erbium-Doped Silicon Clusters ErSi_n (n=3–10) and Their Anions with Density Functional Theory // *Clust. Sci.*, 2018, v. 29(2), pp. 301–311. DOI: 10.1007/s10876-018-1336-z
12. Ye T., Luo C., Xu B., Zhang S., Song H., Li G. Probing the geometries and electronic properties of charged Zr₂Si_n q (n=1–12, q=±1) clusters // *Struct. Chem.*, 2018, v. 29(1), pp. 139–146. DOI: 10.1007/s11224-017-1011-2
13. Nguyen M. T., Tran Q. T., Tran V. T. A CASSCF/CASPT2 investigation on electron detachments from ScSi_n (n=4–6) clusters // *J. Mol. Model.*, 2017, v. 23(10), p. 282. DOI: 10.1007/s00894-017-3461-2
14. Liu Y., Jucai Yang J., Cheng L. Structural Stability and Evolution of Scandium-Doped Silicon Clusters: Evolution of Linked to Encapsulated Structures and Its Influence on the Prediction of Electron Affinities for ScSi_n (n=4–16) Clusters // *Inorg. Chem.*, 2018, v. 57(20), pp 12934–12940. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02159
15. Kasper J. S., Hagenmuller P., Pouchard M., Cros C. Clathrate Structure of Silicon Na₈Si₄₆ and Na_xSi₁₃₆ (x < 11) // *Science*, 1965, v. 150(3704), pp. 1713–1714. DOI: 10.1126/science.150.3704.1713
16. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Электронная структура и спектральные

характеристики Cd-замещенных германиевых клатратов // *Физика и техника полупроводников*, 2010, т. 44(8), с. 1021–1026.

17. Борщ Н. А., Переславцева Н. С., Курганский С. И. Электронная структура и спектральные характеристики Zn-замещенных клатратных силицидов // *Физика и техника полупроводников*, 2011, т. 45(6), с. 729–739.

18. Reveles J. U., Khanna S. N. Electronic counting rules for the stability of metal-silicon clusters // *Phys. Rev. B.*, 2006, v. 74(3), pp. 035435-1 – 035435-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.035435

19. Dunning Jr. T. H. and Hay P. J. in *Modern Theoretical Chemistry* / Ed. by H. F. Schaefer III, v. 3, Plenum, New York, 1977, pp. 1–28.

20. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.*, 1998, v. 37(2), pp. 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785

21. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.*, 1993, v. 98(7), pp. 1372–1377. DOI: 10.1063/1.464913

22. Becke A. D. Density functional calculations of molecular bond energies // *J. Chem. Phys.*, 1986, v. 84(8), pp. 4524–4529. DOI: 10.1063/1.450025

23. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.*, 1993, v. 98(7), pp. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913

24. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.*, 1996, v. 77(18), pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865

25. Atobe J., Koyasu K., Furuse S., Nakajima A. Anion photoelectron spectroscopy of germanium and tin clusters containing a transition- or lanthanide-metal atom; MGen⁻ (n = 8–20) and MSnn⁻ (n = 15–17) (M = Sc–V, Y–Nb, and Lu–Ta) // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, v. 14(26), p. 9403. DOI: 10.1039/c2cp23247b

26. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

UDC 538.915

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/756>

Received 17.04.2019

Accepted 15.05.2019

THE EFFECT OF GROUP IIIB TRANSITION METALS ON THE FORMATION OF CLOSED-STRUCTURE GERMANIUM CLUSTERS: A COMPUTER-AIDED EXPERIMENT CONDUCTED IN THE FRAMEWORK OF THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

© 2019 N. A. Borshch¹✉, S. I. Kurganskii²

¹Voronezh State Technical University

14, Moskovskii pr., 394026 Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. The paper discusses the modelling results of the spatial structure and electronic properties of the clusters MeGe₁₆⁻ and MeGe₂₀⁻ (Me = Sc, Y, Lu). It considers the possibility of the synthesis of fullerene-like clusters and clusters with other types of closed structures. Comparative calculations were carried out in the framework of the density functional theory using the SDD basis and three different potentials: B3LYP, B3PW91, and PBEPBE. The authors analysed the influence of the chosen potential on the modelling results of the spatial structure of clusters and their electronic spectra. The validity of theoretical methods was assessed by comparing the calculated electronic spectra with the experimental results on photoelectron spectroscopy.

Results The main isomer of the clusters MeGe₁₆⁻ is the Frank-Kasper polyhedron for all of the three encapsulated metal atoms. For the cluster ScGe₂₀⁻, an isomer with a prismatic structure is detected experimentally. Endohedral structures have noticeably smaller average binding energies, yet, since their electronic spectra are in good agreement with the experimental spectra (although worse than the spectra of a prismatic isomer), their existence is likely. The main isomers of the YGe₂₀⁻ and LuGe₂₀⁻ clusters have endohedral structures, which can be observed with equal probability in the experiment, since their total spectrum ideally agrees with the experimental one.

✉ Borshch Nadezda A., borsch-nadya@yandex.ru

Differences in the structure of the main isomers of the clusters MeGe_{20}^- are associated with the size of the scandium, yttrium, and lutetium atoms. The scandium atom has a noticeably smaller atomic radius (1.63 Å) than the Y and Lu atoms (1.78 and 1.72 Å respectively); therefore, with a large number of germanium atoms in the cluster ScGe_{20}^- the scandium atom cannot stabilize a closed germanium lattice, and the formation of endohedral clusters becomes almost impossible.

Conclusions. For the clusters MeGe_{16}^- , calculations in all three potentials gave identical results. For the clusters MeGe_{20}^- , the calculation in the potential B3LYP detected a shift in the highest average bond energies toward fullerene-like structures. The Frank-Kasper structures were the least stable in this calculation. The calculation using the PBEPBE potential showed almost the same binding energies of the Frank-Kasper structures and the fullerene-like structures. The B3PW91-calculation demonstrated a small energy difference between these two types of structures.

Keywords: atomic clusters, electronic structure, fullerenes, density functional theory, photoelectron spectra.

ACKNOWLEDGMENTS

Расчеты проводились в программе Gaussian09 [26], для визуализации структур использована программа GausView [26]. Для расчетов использованы ресурсы Суперкомпьютерного центра ВГУ.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, v. 318, pp. 162-163. DOI: 10.1038/318162a0
2. Hiura H., Miyazaki T., Kanayama T. Formation of Metal-Encapsulating Si Cage Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, v. 86, p. 1733. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.1733
3. Wang J., Han J. Geometries, stabilities, and electronic properties of different-sized ZrSi_n (n=1–16) clusters: A density-functional investigation. *J. Chem. Phys.*, 2005, v. 123(6), pp. 064306–064321. DOI: 10.1063/1.1998887
4. Guo L.-J., Liu X., Zhao G.-F. Computational investigation of TiSi_n (n=2–15) clusters by the density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 2007, v. 126(23), pp. 234704–234710. DOI: 10.1063/1.2743412
5. Li J., Wang G., Yao C., Mu Y., Wan J., Han M. Structures and magnetic properties of Si_nMn (n=1–15) clusters. *J. Chem. Phys.*, 2009, v. 130(16), pp. 164514–164522. DOI: 10.1063/1.3123805
6. Borshch N. A., Berestnev K. S., Pereslavl'tseva N. S., Kurganskii S. I. Geometric structure and electron spectrum of YSi_n– clusters (n = 6–17) *Physics of the Solid State*, 2014, v. 56(6), pp. 1276–1281. DOI: 10.1134/S1063783414060080
7. Borshch N., Kurganskii S. Geometric structure, electron-energy spectrum, and growth of anionic scandium-silicon clusters ScSi_n– (n=6–20). *J. Appl. Phys.*, 2014, v. 116(12), pp. 124302-1 – 124302-8. DOI: 10.1063/1.4896528
8. Borshch N. A., Pereslavl'tseva N. S., Kurganskii S. I. Spatial structure and electronic spectrum of TiSi_n– Clusters (n = 6–18). *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, v. 88(10), pp. 1712–1718. DOI: 10.1134/S0036024414100070
9. Borshch N. A., Pereslavl'tseva N. S., Kurganskii S. I. Spatial and electronic structures of the germanium-tantalum clusters TaGe_n– (n = 8–17). *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56(11), pp. 2336–2342. DOI: 10.1134/S1063783414110055
10. Huang X., Yang J. Probing structure, thermochemistry, electron affinity, and magnetic moment of thulium-doped silicon clusters TmSi_n (n = 3–10) and their anions with density functional theory. *J. Mol. Model.*, 2018, v. 24(1), p. 29. DOI: 10.1007/s00894-017-3566-7
11. Zhang, Y., Yang, J., Cheng, L. J. Probing Structure, Thermochemistry, Electron Affinity and Magnetic Moment of Erbium-Doped Silicon Clusters ErSi_n (n = 3–10) and Their Anions with Density Functional Theory. *Clust. Sci.*, 2018, v. 29(2), pp. 301–311. DOI: 10.1007/s10876-018-1336-z
12. Ye T., Luo C., Xu B., Zhang S., Song H., Li G. Probing the geometries and electronic properties of charged Zr₂Si_n q (n = 1–12, q = ±1) clusters. *Struct. Chem.*, 2018, v. 29(1), pp. 139–146. DOI: 10.1007/s11224-017-1011-2
13. Nguyen M.T., Tran Q. T., Tran V.T. A CASSCF/CASPT2 investigation on electron detachments from ScSi_n– (n = 4–6) clusters. *J. Mol. Model.*, 2017, v. 23(10), p. 282. DOI: 10.1007/s00894-017-3461-2
14. Liu Y., Jucai Yang J., Cheng L. Structural Stability and Evolution of Scandium-Doped Silicon Clusters: Evolution of Linked to Encapsulated Structures and Its Influence on the Prediction of Electron Affinities for ScSi_n (n = 4–16) Clusters. *Inorg. Chem.*, 2018, v. 57(20), pp 12934–12940. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02159

15. Kasper J. S., Hagenmuller P., Pouchard M., Cros C. Clathrate Structure of Silicon $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ and $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x < 11$). *Science*, 1965, v. 150(3704), pp. 1713–1714. DOI: 10.1126/science.150.3704.1713
16. Borshch N. A., Pereslavytseva N. S., Kurganskii S. I. Electron structure and spectral characteristics of Cd-substituted Ge-based clathrates. *Semiconductors*, 2010, v. 44(8), pp. 987–992. DOI: 10.1134/S106378261008004X
17. Borshch N. A., Pereslavytseva N. S., Kurganskii S. I. Electronic structure and spectral characteristics of Zn-substituted clathrate silicides. *Semiconductors*, 2011, v. 45(6), pp. 713–723. DOI: 10.1134/S1063782611060066
18. Reveles J. U., Khanna S. N. Electronic counting rules for the stability of metal-silicon clusters. *Phys. Rev B.*, 2006, v. 74(3), pp. 035435-1 – 035435-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.035435
19. Dunning Jr. T. H. and Hay P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*/ Ed. by H. F. Schaefer III, v. 3, Plenum, New York, 1977, pp. 1-28.
20. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.*, 1998, v. 37(2), pp. 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
21. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, v. 98(7), pp. 1372–377. DOI: 10.1063/1.464913
22. Becke A. D. Density functional calculations of molecular bond energies. *J. Chem. Phys.*, 1986, v. 84(8), pp. 4524–4529. DOI: 10.1063/1.450025
23. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, v. 98(7), pp. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913
24. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, v. 77(18), pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
25. Atobe J., Koyasu K., Furuse S., Nakajima A. Anion photoelectron spectroscopy of germanium and tin clusters containing a transition- or lanthanide-metal atom; MGe_n^- ($n = 8-20$) and MSn_n^- ($n = 15-17$) ($M = \text{Sc-V, Y-Nb, and Lu-Ta}$). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, v. 14(26), p. 9403. DOI: 10.1039/c2cp23247b
26. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Борщ Надежда Алексеевна – к. ф.-м. н., доцент, кафедра высшей математики и физико-математического моделирования, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: borsch-nadya@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-9932-881X.

Курганский Сергей Иванович – д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kurganskii@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0002-4202-0953.

Borshch Nadezda A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Higher Mathematics and Physical and Mathematical Modelling Department, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: borsch-nadya@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-9932-881X.

Kurganskii Sergey I. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University, ; Voronezh, Russian Federation; e-mail: kurganskii@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0002-4202-0953.

СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БЕЛКОВЫХ СРЕД С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБОКАМИ

© 2019 А. Ю. Герасименко^{1, 2}✉, Д. И. Рябкин¹

¹Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»
пл. Шокина, 1, 124498 Москва, Зеленоград, Российская Федерация

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова
Минздрава России (Сеченовский Университет)
Большая Пироговская ул., 2, стр. 4, 11943 Москва, Российская Федерация

Аннотация. Исследованы структурные особенности нанокомпозитов, полученных при лазерном облучении водно-белковых сред с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ), электродуговым (ОУНТИ) и газофазным методами (ОУНТИП). С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния нанокомпозитов определен нековалентный характер взаимодействия нанотрубок с молекулами белков. Белковая составляющая в нанокомпозитах подверглась необратимой денатурации и может выступать в качестве связующего биосовместимого материала, который является источником аминокислот для биологических тканей при имплантации нанокомпозитов в организм. Образцы, изготовленные из ОУНТИ, с меньшим диаметром и длиной имели наиболее однородную структуру. При увеличении концентрации от 0.01 до 0.1 % происходило увеличение среднего размера микропор от 45 до 85 мкм и пористости образца в общем с 46 до 58 %. При этом доля открытых пор для двух типов концентраций ОУНТИ составила 2 % от общего объема композита. В нанокомпозитах на основе ОУНТИ показано наличие мезопор. Увеличение концентрации нанотрубок привело к уменьшению удельных значений поверхности и объема пор образца. Исследованные нанокомпозиты могут использоваться в качестве тканеинженерных матриц для восстановления объемных дефектов биологических тканей.

Ключевые слова: нанокомпозиты, лазерное излучение, структурирование, каркас, углеродные нанотрубки, белки, пористость.

ВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений в тканевой инженерии является поиск новых имитационных трехмерных 3D структур – синтетических имплантатов, которые должны стимулировать рост и дифференцировку клеток в процессе формирования ткани. Технология формирования объемных нанокомпозитов с функциональными свойствами, аналогичными свойствам межклеточного матрикса, имеет большой потенциал.*

Углеродные наночастицы являются перспективными наполнителями для создания функциональных нанокомпозитов. Нитевидные структуры – углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают большое внимание исследователей из различных областей науки и техники благодаря сво-

ей высокой механической прочности, превосходным тепловым и электрическим свойствами [1]. На основе углеродных наночастиц проектируют и изготавливают функциональные наноматериалы, в том числе, самоорганизующиеся, путем функционализации наночастиц различными химическими группами и при их взаимодействии с органическими молекулами [2–6].

Одно из первых указаний на процесс воздействия лазерного излучения на углеродные нанотрубки с целью получения новых каркасных материалов содержится в [7], где использовалось непрерывное излучение CO₂ лазера для создания каркасной морфологии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в фенольной смоле. В [8] показана возможность механического вращения УНТ при их возбуждении циркулярно поляризованным ИК излучением, распространяющимся вдоль нанотрубок. Момент инерции нанотруб-

✉ Герасименко Александр Юрьевич,
e-mail: gerasimenko@bms.zone

ки составил 28 GHz, а центробежное ускорение на поверхности трубки $0.5 \cdot 10^{12} \text{ m/s}^2$. Это значение на 2–5 порядков больше, чем создают быстрые центрифуги, однако из-за малости результирующей силы на каждом атоме углерода оно пренебрежимо по сравнению с действием обычной молекулярной силы связи.

С помощью лазерного испарения композиционной мишени на основе УНТ в матрице толуола удалось иммобилизовать и фиксировать нанотрубки с заданной сетчатой морфологией на стеклянной подложке [9]. Данный процесс осуществляли импульсным лазером с длиной волны 248 nm, длительностью импульсов 25 ns и частотой импульсов 10 Hz. При постепенном увеличении плотности мощности действующего на УНТ лазерного излучения получено контролируемое введение дефектов в их структуру [10]. Дефекты УНТ могли быть местами связывания нанотрубок в упорядоченную сеть.

В последнее время появляется все больше статей, описывающих способы применения УНТ в биомедицинской инженерии тканей и органов. Нанотрубки используются в качестве каркасной структуры композиционных материалов для замещения дефектных полостей биологических тканей, поскольку могут улучшить механические свойства и биосовместимость жидких дисперсных сред и твердых композитов [6, 11, 12]. УНТ имеют размеры, близкие к размерам основных компонентов природного клеточного матрикса, а их механические свойства подобны свойствам протеиновых структур живого организма. Нанотрубки способны имитировать фибриллярный белок коллаген внеклеточного матрикса ввиду периодически повторяющихся дефектов в структуре УНТ, схожей со структурой коллагена [13].

Для создания биологических нанокompозитов используются МУНТ и одностенные угле-

родные нанотрубки (ОУНТ), включенные в полимерные матрицы из поликапролактона, хитозана, полилактида, гидроксиапатита и т. д. [14–18]. Применение композиционных материалов на основе УНТ в инженерии биологических тканей обеспечивает улучшение показателей развития клеток: их адгезии, пролиферации и дифференцировки [19].

В настоящей работе представлены результаты исследования нанокompозитов, созданных методом лазерного испарения водно-белковой дисперсии углеродных нанотрубок. Показаны результаты взаимодействия компонентов композита друг с другом, а также представлен анализ внутренней и поверхностной структуры нанокompозитов в зависимости от типа и концентрации используемых нанотрубок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления нанокompозитов использовались одностенные углеродные нанотрубки двух типов. Нанотрубки первого типа (ОУНТИ) были синтезированы электродуговым методом на Ni/Y катализаторе, очищены на воздухе с промывкой HCl и функционализированы карбоксильными группами в смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, с промывкой до нейтральной реакции. Средний диаметр нанотрубок составлял 1.4–1.8 nm, длина ~ 0.3–0.8 μm , а удельная поверхность продукта равнялась $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Степень чистоты ОУНТИ составляла 97 %. Нанотрубки второго типа (ОУНТИИ) были получены методом газовой фазы синтеза и очищены аналогичным методом, что и первый тип ОУНТИ. Средний диаметр составлял ~2–3.5 nm, их длина была более 5 μm , а удельная поверхность $420 \text{ m}^2/\text{g}$. Степень чистоты ОУНТИИ составляла 91 %.

На рис. 1 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии ОУНТИ

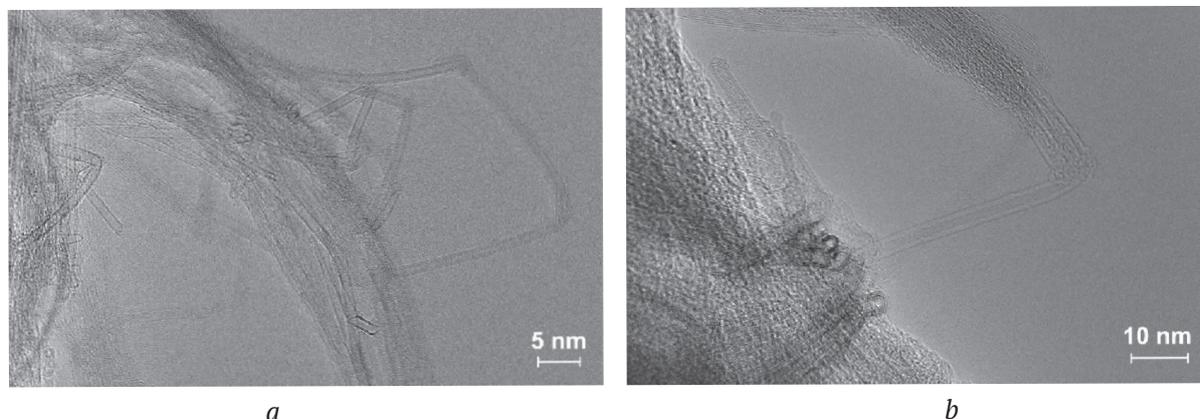


Рис. 1. Изображение ПЭМ ОУНТИ (a) и ОУНТИИ (b)
[Fig. 1. TEM images of SWCNT I (a) and SWCNT II (b)]

(рис. 1а) и ОУНТII (рис. 1б). Из рис. 1а и б видно, что отдельные нанотрубки под действием сил Ван дер Ваальса объединены в жгуты. Также заметно превышение размеров ОУНТII над размерами ОУНТI. Концентрация ОУНТ обоих типов составляла ~ 0.1 и 0.01 %.

Для создания нанокомпозитов использовался лазерный метод, описанный в работе [19]. Однако в качестве белковой матрицы использовался водный раствор смеси бычьих белков альбумина (25 %) и коллагена (2 %). Внешний вид нанокомпозитов, полученных с использованием двух видов ОУНТI (рис. 2а) и ОУНТII (рис. 2б).

Связывание молекул белков с углеродной составляющей описывалось методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии) с использованием установки inVia Qontor confocal Raman microscope (Renishaw, Германия). Спектр, возбуждаемый излучением лазера (длина волны 785 nm), записывался с разрешением 4 cm^{-1} , усреднялся по 150 сканам и подвергался обратному Фурье преобразованию.

Для проведения комплексного анализа структуры и микропористости нанокомпозитов был использован метод рентгеновской микротомографии. Использовалась установка Skyscan 1174 (Bruker, Бельгия). Напряжение рентгеновского источника не превышало 24 kV. Сила тока на катоде подбиралась таким образом, чтобы достигалось среднее значение интенсивности рентгеновского пучка в диапазоне 30–50 % от максимального, и составляла ~ 380 mA.

Исследование удельных поверхности и объема пор образцов проводилось с использованием метода низкотемпературной азотной порометрии на установке «Сорбтометр-М» (ЗАО «Каталон», Россия). Образец подвергался дегазации и охлаждался до температуры 77 K в жидком азоте. Далее происходила адсорбция азота на поверхности образца. Увеличивалась доля азота до достижения парциального давления близкого к



Рис. 2. Фотография образцов, полученных с использованием ОУНТI (а) и ОУНТII (б)
[Fig. 2. The photograph of samples obtained using SWCNTI (a) and SWCNTII (b)]

насыщенному. После этого образец нагревался и происходила десорбция азота с поверхности образца. Объемная доля азота в смеси детектировалась с помощью детектора теплопроводности. Выходным рабочим сигналом детектора являлся преобразованный в электрический сигнал пик повышенной концентрации азота при его тепловой десорбции с поверхности образца. Площадь этого пика пропорциональна объему азота, десорбированного с поверхности образца. После достижения парциального давления, близкого к насыщенному, производилось построение изотермы десорбции. Для построения изотермы десорбции образец сначала насыщался азотом при его парциальном давлении близком к насыщенному, затем менялся состав газовой среды и измерялось количество десорбированного азота. Таким образом, итерационно строилась изотерма десорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния нанокомпозитов

Для исследования процесса связывания углеродных нанотрубок с органической частью (белки) в нанокомпозитах были измерены интерпретированы спектры комбинационного рассеяния (рис. 3).

В спектрах комбинационного рассеяния нанокомпозитов присутствуют характерные для одностенных углеродных нанотрубок пики: радиальная мода (от 100 до 300 cm^{-1}), D-мода (около $1304\text{--}1310 \text{ cm}^{-1}$) и 2D-мода (около 2590 cm^{-1}), интенсивность которых в соотношении с G-модой (около 1590 cm^{-1}) свидетельствует об отсутствии повреждений в структуре нанотрубок (перекручивание, разломы и т. д.) и о их хорошем структурном качестве. На рис. 3с, d радиальная мода (RBM) представлена несколькими пиками, что говорит о присутствии в нанокомпозите углеродных нанотрубок разного диаметра. Исходя из формы пика G-моды, можно сделать вывод, что используемые нанотрубки проявляют полупроводниковые свойства. На рис. 3а, б высокая интенсивность радиальной моды может быть связана с большим значением энергии возбуждающего пучка лазерного излучения, с помощью которого был получен спектр композита. То, что линия комбинационного рассеяния спектра в интервале между радиальной и D модами проходит значительно выше нулевой отметки, свидетельствует о присутствии в композите белков. Под воздействием лазерного излучения, с помощью которого были получены нанокомпозиты,

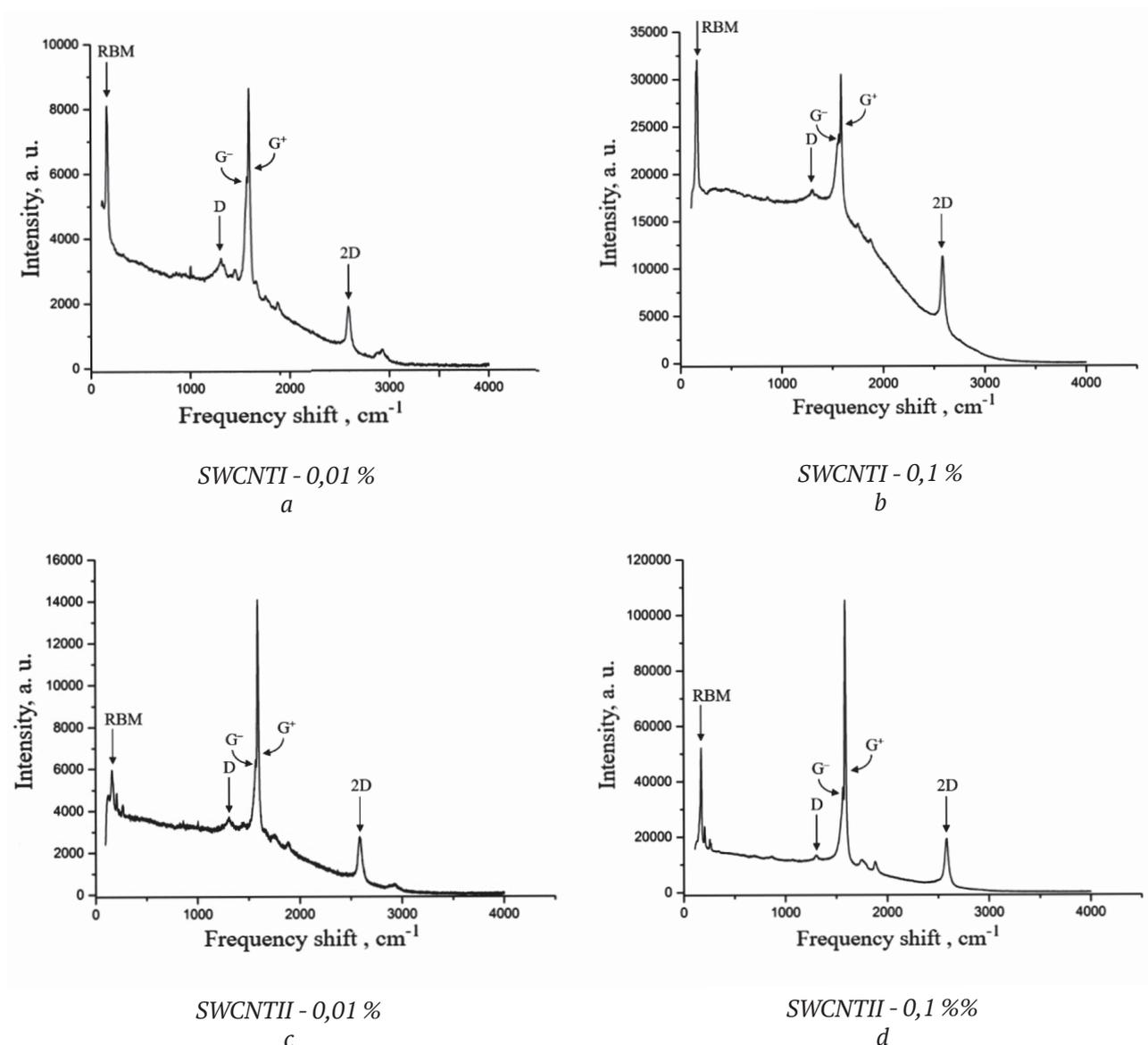


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния нанокompозитов с различной концентрацией нанотрубок: ОУНТИ – 0.01 % (a), ОУНТИ – 0.1 % (b), ОУНТИ – 0.01 % (c), ОУНТИ – 0.1 % (d)
[Fig. 3. Raman spectra of nanocomposites with different nanotubes concentrations: SWCNT I – 0.01 % (a), SWCNT I – 0.1 % (b), SWCNT II – 0.01 % (c), SWCNT II – 0.1 % (d)]

белки альбумин и коллаген подверглись процессу необратимой денатурации (нагрев дисперсии лазерным излучением выше 100 °С). Степень повреждения структуры белков можно оценить по наличию пиков амидной группы: наличие слабого пика на 1656 см⁻¹ (Амид I, присутствие связей С=О) говорит о значительных повреждениях во вторичной структуре белков. Полоса Амид II слабо проявляется в спектре комбинационного рассеяния и поэтому не используется для анализа внутренней структуры белков. Полоса Амид III (около 1300 см⁻¹) совпадает с интенсивным пиком в области D-моды, из-за это-

го не представляется возможным сделать вывод о произошедших повреждениях во вторичной и третичной структуре белка (альфа-спираль и бета-структура). Небольшой острый пик около 1000 см⁻¹ говорит о наличии аминокислоты фенилаланина, по которой нормализуют полученные спектры. Практически не наблюдается ярко выраженных пиков около 1010 см⁻¹, отвечающих за наличие Ван дер Ваальсовских взаимодействий между боковыми группами аминокислот в белках. При этом в диапазоне 500–550 см⁻¹ в спектре комбинационного рассеяния мало ярко выраженных пиков, что осложняет выявление

присутствия дисульфидных мостиков в молекулах белка, удерживающих молекулу в форме спирали; замечен слабый пик относительно пиков углеродных нанотрубок на 859 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии аминокислоты тирозина в композитах. На спектре около 1550 см^{-1} практически не проявляется полоса Амид II (параллельные/непараллельные бета-структуры), т. к. ее нельзя наблюдать в отсутствие резонансного возбуждения. На рисунках 3а, с наблюдается пик около 2922 см^{-1} , что говорит о наличии частично неповрежденных связей С–Н (связи в аминокислотах).

Рентгеновская микротомография нанокompозитов

Для исследования микроструктуры нанокompозитов с использованием рентгеновской томографии образцы фиксировались на специально напечатанных предметных столиках из прозрачного для излучения полимера. Параметры сканирования выбирались в соответствии с плотностью и геометрическими размерами образцов. Шаг поворота составлял 0.2° при вращении на 360° образца вокруг своей оси. Это соответствовало 3500–4000 теневых проекций и пространственному разрешению до $10\text{ }\mu\text{m}$. На рис. 4а–d изображены теневые проекции образцов, фотографии которых представлены на рис. 2. На рис. 4е–g изображены трехмерные визуализации нанокompозитов, восстановленные по 3500–4000 теневым проекциям.

Двумерная визуализация нанокompозита, сформированного с использованием ОУНТИ с концентрацией 0.01 % показана на рис. 5а. На

рисунке верхнее изображение показывает вид спереди, нижнее изображение – вид сверху. Для визуализации внутренней структуры нанокompозитов были сделаны продольные срезы с шагом $100\text{ }\mu\text{m}$ вдоль горизонтальной оси Z образца (красная линия на изображении). Основные срезы нанокompозита на расстояниях 0.5, 1.3 и 1.7 mm от нижней точки образца представлены на рис. 5а. При бинаризации изображения был определен средний размер пор образца, который составил $45\text{ }\mu\text{m}$. Практически весь объем образца был однороден с равномерным распределением пор. Наблюдалось несколько единичных пор, размер которых не превышал $80\text{ }\mu\text{m}$. При увеличении концентрации ОУНТИ до 0.1 % в составе дисперсии для формирования нанокompозита методом лазерного испарения, было получено значительное увеличение полостей размером $100\text{--}120\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 5b). При бинаризации изображения средний размер пор составлял $85\text{ }\mu\text{m}$. В результате использования в качестве наполнителя нанокompозита углеродных нанотрубок с большим диаметром ОУНТИ с концентрацией 0.01 % было получено значительное количество полостей с большим размером – $200\text{--}280\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 5c). При этом бинарное изображение показало средний разброс размеров пор в районе $70\text{ }\mu\text{m}$. Увеличение концентрации ОУНТИ до 0.1 % в составе нанокompозита способствовало увеличению количества пор, однако, их диаметр уменьшился до $150\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 5d). При этом количество пор большого размера увеличилось, и вырос средний размер пор в результате бинаризации изображения до $90\text{ }\mu\text{m}$.

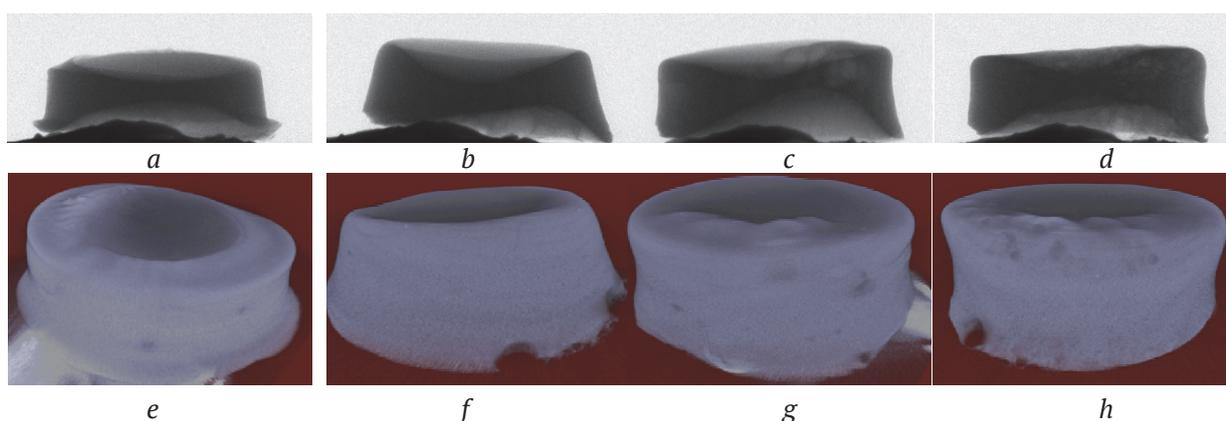


Рис. 4. Теневые проекции (а–d) и трехмерная визуализация (е–h) нанокompозитов с различной концентрацией нанотрубок: ОУНТИ – 0.01 % (а, е), ОУНТИ – 0.1 % (b, f), ОУНТИ – 0.01 % (c, g), ОУНТИ – 0.1 % (d, h)

[**Fig. 4.** Shadow projections (a–d) and three-dimensional visualization (e–h) of nanocomposites with different nanotubes concentrations: SWCNT I – 0.01 % (a, e), SWCNT I – 0.1 % (b, f), SWCNT II – 0.01 % (c, g), SWCNT II – 0.1 % (d, h)]

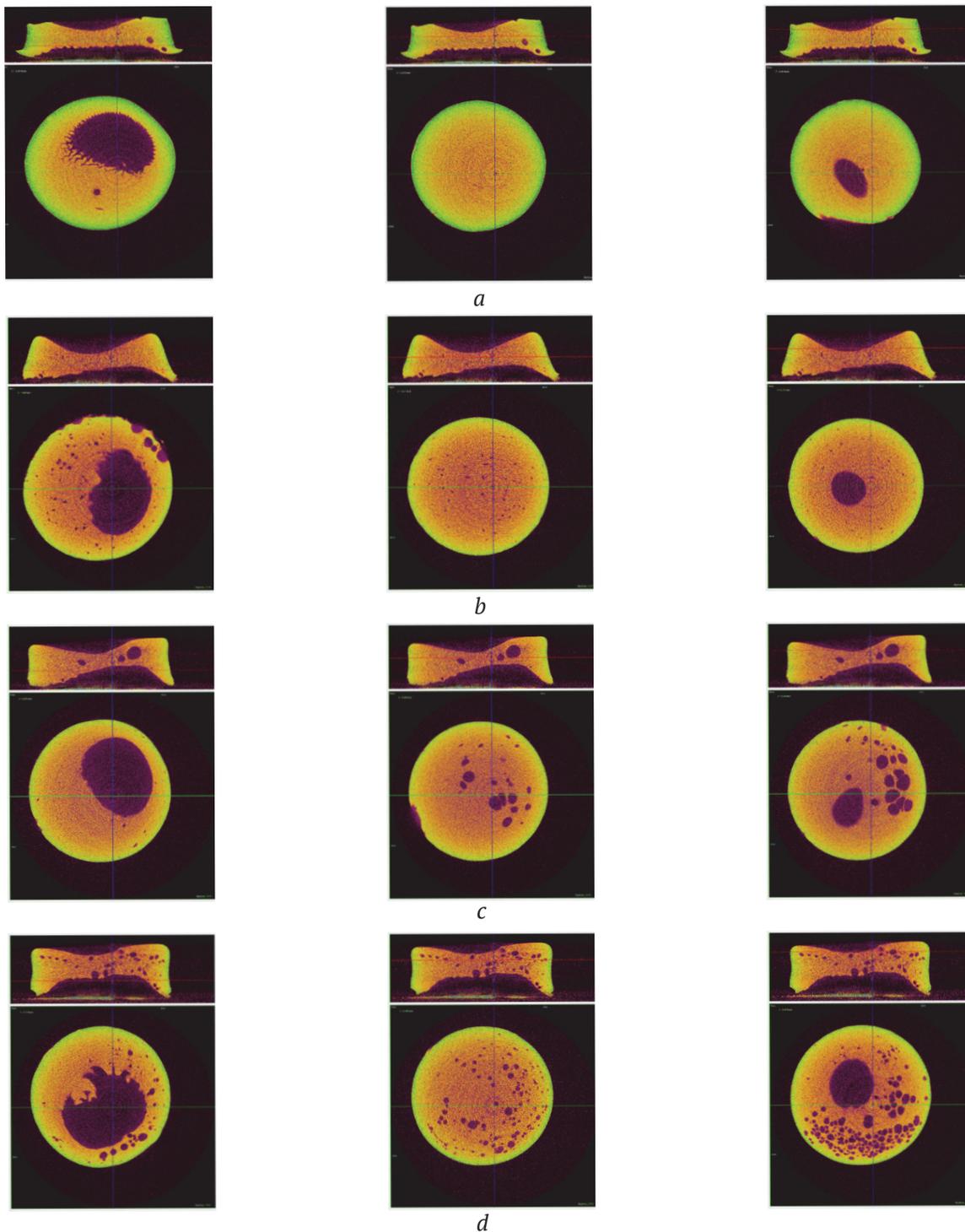


Рис. 5. Двумерная визуализация продольных срезов нанокompозита на расстоянии от нижней точки образца 0.5 мм, 1.3 и 1, 7 мм (слева направо) с различной концентрацией нанотрубок: ОУНТИ – 0.01 % (a), ОУНТИ – 0.1 % (b), ОУНТИИ – 0.01 % (c), ОУНТИИ – 0.1 % (d)

[Fig. 5. Two-dimensional visualization of nanocomposites longitudinal sections 0.5, 1.3 and 1.7 mm (from left to right) with concentration of nanotubes: SWCNT I - 0.01% (a), SWCNT I - 0.1% (b), SWCNT II - 0.01% (c), SWCNT II - 0.1% (d)]

По краям всех образцов нанокompозитов наблюдалось уменьшение плотности структуры и увеличение количества пор. Вероятнее всего, более однородная центральная часть с мелкими порами была получена, ввиду неоднородного фронта распределения теплового нагрева гауссовым профилем лазерного излучения.

В табл. 1 представлены результаты количественного анализа нанокompозитов, который был выполнен для трехмерных моделей каждого из образцов.

Из анализа структуры образцов, видно, что нанокompозиты изготовленные из ОУНТИ с концентрацией 0.1 и 0.01 % наиболее однородны. Получение образцов с использованием ОУНТИ с концентрацией 0.1 и 0.01 % сопровождалось большим количеством полостей, появление которых зависело от большого размера жгутов, в которые слипались исходные нанотрубки в белковой дисперсной среде за счет сил Ван-дер Ваальса. Для композитов на основе обоих типов ОУНТ было получено, что увеличение концентрации нанотрубок влечет за собой рост общего объема пор на 12 и 10 % соответственно для ОУНТИ и ОУНТИ. При этом, доля открытых пор составляла 2 % от всего объема образца для композитов с двумя концентрациями ОУНТИ. Такой же показатель для композитов на основе ОУНТИ был равен 5 и 8 % соответственно для двух кон-

центраций 0.01 и 0.1 %. Наличие открытых пор в композитных важное значение для неонинервации и неоваскуляризации тканеинженерных имплантатов.

Дальнейшие исследования были проведены для нанокompозитов из обоих концентраций ОУНТИ. Для этого из нанокompозитов выделялся наиболее однородный фрагмент одинакового объема $\sim 1 \text{ mm}^3$ и помещался в стеклянную ампулу и взвешивался на электронных весах. Масса образца определялась как разность масс ампулы с образцом и пустой ампулы. Затем ампула с образцом помещалась с станцию подготовки образцов анализатора удельной поверхности, где образец отжигался для удаления ранее адсорбированных веществ при температуре 50°C в течение 1 часа.

Кривая адсорбции-десорбции строилась следующим образом. После дегазации ампула с образцом помещается в измерительный порт и охлаждается до 77 K в жидком азоте. В ампулу подавалась смесь азота и гелия (азот - адсорбат, гелий - носитель), в результате чего происходила адсорбция азота на поверхность образца. В смеси пошагово увеличивалась доля азота до достижения парциального давления близкого к насыщенному. На каждом шаге производилась выдержка образца при измеряемом парциальном давлении. После этого нанокompозит нагревал-

Таблица 1. Количественный анализ нанокompозитов
[Table 1. The quantitative analysis of nanocomposites]

Параметры [Parameters]	Тип и концентрация нанотрубок в составе образцов нанокompозита [The type and concentration of nanotubes in the nanocomposite samples composition]			
	ОУНТИ – 0.01 % [SWCNTI – 0.01 %]	ОУНТИ – 0.1 % [SWCNTI – 0.1 %]	ОУНТИ – 0.01 % [SWCNTII – 0.01 %]	ОУНТИ – 0.1 % [SWCNTII – 0.1 %]
Минимальный диаметр пор (мкм) [Minimum pore diameter (μm)]	15	40	33	48
Максимальный диаметр пор (мкм) [Maximum pore diameter (μm)]	80	120	314	180
Средний размер пор (мкм) [Average pore size (μm)]	45	85	97	70
Пористость (%) [Porosity (%)]	46	58	64	73
Доля открытых пор (%) [The proportion of open pores (%)]	2	2	5	8

ся, и происходила десорбция азота с поверхности образца. Объемная доля азота в смеси детектировалась с помощью детектора теплопроводности. Выходным рабочим сигналом детектора является преобразованный в электрический сигнал пик повышенной концентрации азота при его тепловой десорбции с поверхности образца. Площадь этого пика пропорциональна объему азота, десорбированного с поверхности образца. После достижения парциального давления, близкого к насыщенному, производилось построение изотермы десорбции. Для построения изотермы десорбции образец сначала насыщался азотом при его парциальном давлении близком к насыщенному, затем менялся состав газовой среды и измерялось количество десорбированного азота. Таким образом, итерационно строилась изотерма десорбции.

На рис. 6а представлены изотермы адсорбции азота при 77 К на композитах. На всех изотермах имелись капиллярно-конденсационные гистерезисы, что говорит о наличии в образцах сквозных мезопор. Распределения пор по размерам, рассчитанные методом Баррета-Джойнера-Халенды (БЭТ), представлены на рис. 6б.

Рассчитанные из полученных изотерм адсорбции значения удельной поверхности методом БЭТ, удельного объема и среднего диаметра пор приведены в табл. 2. Можно видеть, что наибольшую удельную поверхность имеет образец с ОУНТИ – 0.01 %. Наибольший удельный объем пор был получен также для наименьшей концентрации. Однако средний диаметр пор для нанокompозитов из ОУНТИ практически не отличался для обеих концентраций.

Из представленных на рис. 9б, д зависимостей распределения пор по размерам видно, что кривые имеют несколько пиков, т. е. являются полимодальными. Определенные из данных распределений размеры пор в образцах представлены в табл. 3. Наибольший разброс по размерам пор был получен для нанокompозитов, изготовленных из ОУНТИ – 0.01 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В работе были изготовлены нанокompозиты из двух типов ОУНТИ и ОУНТИИ, синтезированных электродуговым и газозофазным методом, соответственно. ОУНТИ имели наименьше размеры (диаметр и длина), в отличие от ОУНТИИ.

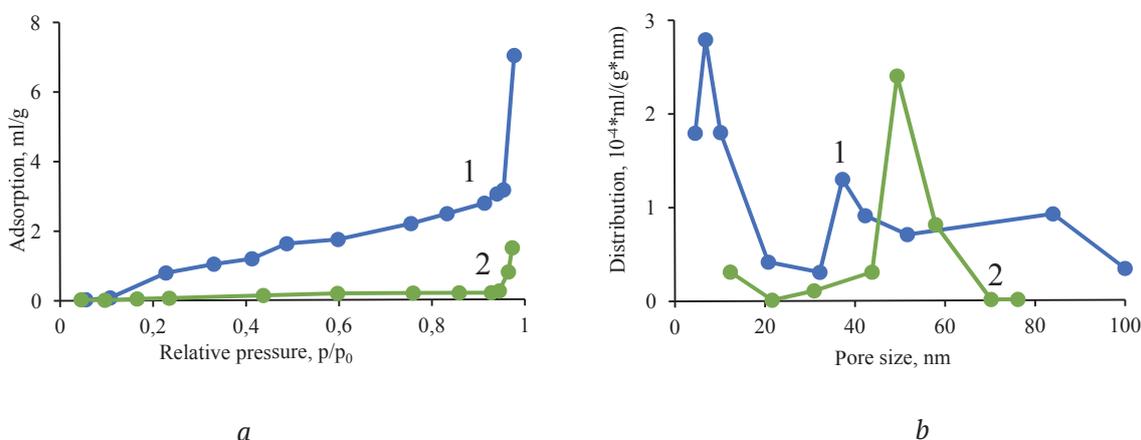


Рис. 6. Изотермы адсорбции азота нанокompозитов при 77 К (а) и распределение пор по размерам в нанокompозитах (б) при ОУНТИ – 0.01 % (кривые 1), ОУНТИ – 0.1 % (кривые 2)
[Fig. 6. Isotherms of nitrogen nanocomposites adsorption at 77 K (a) and pore size distribution in nanocomposites (b) with SWCNTI – 0.01 % (curves 1), SWCNTI – 0.1 % (curves 2)]

Таблица 2. Удельные поверхность и объем пор нанокompозитов
[Table 2. The nanocomposites specific surface area and pore volume]

Тип и концентрация нанотрубок в составе нанокompозита [Type and concentration of nanotubes in the composition of nanocomposite]	Удельная поверхность, м ² /г [Specific surface area (m ² /g)]	Удельный объем пор, мл/г [Specific pore volume (ml/g)]	Средний размер пор, нм [Average pore size (μm)]
ОУНТИ – 0.01 % [SWCNTI – 0.01 %]	3.341	0.011	46
ОУНТИ – 0.1 % [SWCNTI – 0.1 %]	0.515	0.002	49

Таблица 3. Распределение размеров пор в нанокompозитах
 [Table 3. The nanocomposites pore size distribution]

Тип и концентрация ОУНТ в составе нанокompозита [The type and concentration of SWNT in the nanocomposite composition]	ОУНТИ – 0.01 % [SWCNTI – 0.01 %]	ОУНТИ – 0.1 % [SWCNTI – 0.1 %]
Размер пор, нм [Pore size (nm)]	5–20 30–50 50–100	10–20 40–70

Нанотрубки второго типа преимущественно представлены в слипшемся в жгуты виде за счет сил Ван дер Ваальса. При получении твердых нанокompозитов методом лазерного испарения водной дисперсии углеродных нанотрубок в белковой матрице происходило локальное вскипание ОУНТ, которое сопровождалось появлением неоднородностей в виде выделяющегося газа и впоследствии пор. В качестве белков использовались бычья сывороточный альбумин и коллаген.

Для исследования связывания белков с нанотрубками при формировании нанокompозитов лазерным излучением были измерены спектры комбинационного рассеяния. Из спектров выявлены различия в морфологии типов используемых углеродных нанотрубок. В композитах из ОУНТИI RBM мода на спектре представлена большим количеством пиков, что характеризует наличие трубок различного диаметра. Такая особенность присуща газофазному методу синтеза нанотрубок. При этом оба типа УНТ проявляют полупроводниковые свойства. Мода G⁺, отвечающая за полупроводниковые свойства композитов из ОУНТИI, оказалась слабо заметна в отличие от спектра для композитов из трубок ОУНТИ. Из сравнения D моды с G модой видно, что нанотрубки не имеют механических повреждений в виде изломов или перекручивания. Пик около 2635 см⁻¹ является гармоникой второго порядка D моды, возникающей в результате двухфонового рассеяния второго порядка, приводящего к появлению неупругих фононов. В диапазоне от 280 до 1220 см⁻¹ проявились не характерные для неорганического компонента композита полосы белковых молекул, причем следует отметить, что по своему положению и форме полосы полностью совпадают с полосами альбумина и коллагена, но немного смещены относительно их нативного положения в низкочастотную область и имеют более пологую форму. Предполагается, что данные отличия связаны с нековалентным связыванием молекул компонентов нанокompозитов. Под воздействием лазерного излу-

чения углеродные нанотрубки способны формировать каркас [19], заполняемый путем внедрения в него или оборачивания вокруг него протеинового материала. При этом, появление полос альбумина более выражено в спектрах композитов, это позволяет сделать вывод о большей его устойчивости к термическому нагреву по сравнению с коллагеном. Для композитов на основе ОУНТИ характерно более слабое проявление белковых компонентов, по-видимому, это связано с более сильным влиянием нанотрубок во вклад спектра рассеяния нанокompозита. Также пик в области D моды для композитов по форме немного отличался от чистой полосы одностенных нанотрубок на этой частоте, возможно потому, что оказала воздействие полоса Амид III, характерная для протеинов в этой области. Из анализа спектров можно сделать вывод о том, что белковая составляющая в нанокompозитах подверглась необратимой денатурации и может выступать в качестве связующего биосовместимого материала, являющегося источником аминокислот для биологических тканей при имплантации нанокompозитов в организм. Связывание компонентов дисперсии между собой происходит за счет так называемого накручивания длинных полипептидных цепочек белков на углеродные нанотрубки. В этом процессе лучше себя проявили нанотрубки ОУНТИ, имеющие в структуре карбоксильные функциональные группы.

Таким образом, при изготовлении нанокompозитов углеродные нанотрубки активно поглощают излучение в ИК диапазоне, тем самым создавая дополнительный термический нагрев органических компонентов тканеинженерных конструкций. С ростом температуры растет число повреждений слабых связей третичной структуры белка, позволяющих молекуле видоизменять свое положение в пространстве. Предполагается, что нагрев от лазерного излучения и дополнительное тепло от нанотрубок ускоряют данные процессы и способствуют адгезии органической части композита к углеродному каркасу.

Исследования нанокompозитов с помощью рентгеновской микротомографии позволили сделать вывод о том, что внутренняя структура образцов, изготовленных из ОУНТИ, была наиболее однородна. При увеличении концентрации от 0.01 до 0.1 % происходило увеличение среднего размера микропор от 45 до 85 μm и пористости образца, в общем, с 46 до 58 %. При этом доля открытых пор (преимущественно поверхностных) была одинаковой для двух типов концентраций нанотрубок первого типа в образцах и составила 2 % от общего объема композита. Нанокompозиты на основе ОУНТИ с обеими концентрациями имели большой разброс размеров микропор от 33 до 314 μm . Вероятнее всего это было связано с менее однородным распределением ОУНТИ и их агрегатов по объему дисперсии перед формированием композитов. Данные образцы с концентрацией нанотрубок 0.1 % имели пористость до 73 % при доле открытых пор – 8 %. Пористость нанокompозитов для биомедицинских приложений важна для запуска процессов неоваскуляризации и неонинервации в процесс восстановления дефектов биотканей.

Методом низкотемпературной азотной porosиметрии показано наличие в композитах на основе ОУНТИ наличие мезопор со средним размером до 46 и 49 nm соответственно для концентраций нанотрубок 0.01 и 0.1 %. При этом увеличение концентрации нанотрубок привело к уменьшению удельных значений поверхности и объема пор образца. Структурные характеристики наноразмерного масштаба композитов должны положительно влиять на адгезивные характеристики латеральных отростков клеток различных биотканей. Таким образом, исследованные в работе нанокompозиты могут использоваться для восстановления объемных дефектов биологических тканей.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке проекта РФФИ и DFG № 19-51-12005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки // *Успехи физических наук*, 1997, т. 167(9), с. 945–972. DOI: 10.3367/UFN.0167.199709b.0945
2. Тучин А. В., Тяпкина В. А., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. Функционализация закрытых ультракоротких углеродных нанотрубок (5, 5) // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 4, с. 568–577. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_4_2016_015.pdf
3. Долгих И. И., Тяпкина В. А., Ковалева Т. А., Битюцкая Л. А. 3D Топологические изменения фермента глюкоамилазы при иммобилизации на ультракоротких углеродных нанотрубках // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18(4), с. 505–512. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_4_2016_007.pdf
4. Куликова Т. В., Тучин А. В., Аверин А. А., Тестов Д. А., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. Структура и свойства самоорганизованных 2D- и 3D-композитов сурьма/углерод // *Журнал технической физики*, 2018, т. 88(7), с. 1025–1031. DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46171.2488
5. Kulikova T. V., Bityutskaya L. A., Tuchin A. V., Lisov E. V., Nesterov S. I., Averin A. A., Agapov B. L. Structural heterogeneities and electronic effects in self-organized core-shell type structures of Sb // *Letters on materials*, 2017, v. 7(4), pp. 350–354. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-4-350-354
6. Герасименко А. Ю. Лазерное структурирование ансамбля углеродных нанотрубок для создания биосовместимых упорядоченных композиционных материалов // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19(4), с. 489–501. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/227
7. Ma R. Z., Wei B. Q., Xu C. L., Liang J., Wu D. H. The morphology changes of carbon nanotubes under laser irradiation // *Carbon*, 2000, v. 38(4), pp. 636–638. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00008-7
8. Sadeghpour H. R., Brian E. Interaction of laser light and electrons with nanotubes // *Physica Scripta*, 2004, v. 110, pp. 262–267. DOI: 10.1238/physica.topical.110a00262
9. Gyorgy E., Perez del Pino A., Roqueta J., Ballesteros B., Cabana L., Tobias G. Effect of laser radiation on multi-wall carbon nanotubes: study of shell structure and immobilization process // *J. of Nanoparticle Research*, 2013, v. 15(8), p. 1852. DOI: 10.1007/s11051-013-1852-6
10. Krashenninnikov A. V., Banhart F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams // *Nature Materials*, 2007, v. 6(10), pp. 723–733. DOI: 10.1038/nmat1996
11. Ogiwara N., Usui Y., Aoki K., Shimizu M., Narita N., Hara K., Nakamura K., Ishigaki N., Takanaishi S., Okamoto M., Kato H., Haniu H., Ogiwara N., Nakayama N., Taruta S., Saito N. Biocompatibility and bone tissue compatibility of alumina ceramics reinforced with carbon nanotubes // *Nanomedicine*, 2012, v. 7(7), pp. 981–993. DOI: 10.2217/nnm.12.1
12. Abarrategi A., Gutiérrez M.C., Moreno-Vicente C., Hortigüela M.J., Ramos V., Lypez-Lacomba J. L., Ferrer M. L., del Monte F. Multiwall carbon

nanotube scaffolds for tissue engineering purposes // *Biomaterials*, 2008, v. 29(1), pp. 94–102. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.09.021

13. Newman P., Minett A., Ellis-Behnke R., Zreiqat H. Carbon nanotubes: Their potential and pitfalls for bone tissue regeneration and engineering // *Nanomedicine*, 2013, v. 9(8), pp. 1139–1158. DOI: 10.1016/j.nano.2013.06.001

14. Sahithi K., Swetha M., Ramasamy K., Selvamurugan N. Polymeric composites containing carbon nanotubes for bone tissue engineering // *International journal of biological macromolecules*, 2010, v. 46(3). pp. 281–283. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2010.01.006

15. Pan L., Pei X., He R., Wan Q., Wang J. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, vol. 93, pp. 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.01.011>

16. Mattioli-Belmonte M., Vozzi G., Whulanza Y., Seggiani M., Fantauzzi V., Orsini G., Ahluwalia A. Tuning polycaprolactone–carbon nanotube composites for bone tissue engineering scaffolds // *Materials*

Science and Engineering: C, 2012, v. 32(2), pp. 152–159. DOI: 10.1016/j.msec.2011.10.010

17. Venkatesan J., Qian Z., Ryu B., Kumar N. A., Kim S. Preparation and characterization of carbon nanotube-grafted-chitosan – Natural hydroxyapatite composite for bone tissue engineering // *Carbohydrate Polymers*, 2011, v. 83(2). pp. 569–577. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.08.019

18. Lin C., Wang Y., Lai Y., Yang W., Jiao F., Zhang H., Shefang Ye., Zhang Q. Incorporation of carboxylation multiwalled carbon nanotubes into biodegradable poly(lactic-co-glycolic acid) for bone tissue engineering // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, v. 83(2), pp. 367–375. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.12.011

19. Gerasimenko A. Yu., Glukhova O. E., Savostyanov G. V., Podgaetsky V. M. Laser structuring of carbon nanotubes in the albumin matrix for the creation of composite biostructures // *Journal of Biomedical Optics*, 2017, v. 22(6), pp. 065003-1–065003-8. DOI: 10.1117/1.jbo.22.6.065003

UDC 621.373.8.002.3; 620.171.3

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/757>

Received 06.05.2019

Accepted 15.05.2019

STRUCTURAL AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITES BASED ON PROTEIN CONDITIONS WITH SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

©2019 A. Yu. Gerasimenko^{1,2}✉, D. I. Ryabkin¹

¹National Research University of Electronic Technology (MIET)
1, Shokin sq., 124498 Moscow, Zelenograd, Russian Federation

²I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University)
2, Bolshaya Pirogovskaya str., bld.4, 119435 Moscow, Russian Federation

Abstract

Purpose. The aim of the work is to study nanocomposites created by laser evaporation of water-protein dispersion of carbon nanotubes. The studies are aimed to determine the features of the interaction between the composite components, as well as to the analysis of the internal and surface structures of nanocomposites, depending on the type and concentration of the used nanotubes.

Methods and methodology. For the manufacture of nanocomposites single-walled carbon nanotubes of two types were used. Nanotubes of the first type (SWCNTs I) were synthesized by the electric arc method on a Ni/Y catalyst. The average diameter of nanotubes was 1.4–1.8 nm, length ~ 0.3–0.8 microns. Nanotubes of the second type (SWCNTs II) were obtained by the method of gas-phase synthesis. The average diameter was ~ 2–3.5 nm, their length was more than 5 microns. To create nanocomposites, a laser method was used to evaporate the water-protein dispersion of nanotubes. However, the water dispersion of bovine albumin (25 %) and collagen (2 %) was used as a protein matrix. The binding of protein molecules to carbon component was described by Raman spectroscopy. To carry out a comprehensive analysis of the structure and microporosity of nanocomposites, the X-ray microtomography method was used.

✉ Gerasimenko Alexander Yu., e-mail: gerasimenko@bms.zone

The study of the specific surface and pore volume of the samples was carried out with the use of the method of low-temperature nitrogen porosimetry.

Results. There was a local boiling up of the dispersion of single-walled carbon nanotubes, which was accompanied by the appearance of inhomogeneities in the form of an evolved gas and subsequently produced the production of solid nanocomposites by laser evaporation of the aqueous dispersion of carbon nanotubes with the protein matrix. At the same time, the protein component in nanocomposites undergoes irreversible denaturation. It can be as a biocompatible binding material, which is a source of amino acids for biological tissues during the implantation of nanocomposites in the body. While manufacturing of nanocomposites, carbon nanotubes actively absorb radiation, creating an additional thermal heating of the organic components of tissue-engineering structures. As the temperature rises, the number of damages of the weak bonds in the tertiary structure of the protein, what allows the molecule to modify its position in space, increases. It is assumed that the heating from laser radiation and the additional heating from nanotubes accelerate these processes and contribute to the adhesion of the organic part of the composite to the carbon matrix. The internal structure of the SWCNTI nanocomposites was the most homogeneous. With an increase in concentration from 0.01 to 0.1 %, the average size of micropores increased from 45 to 85 μm and the sample porosity in general from 46 to 58 %. The share of open pores for two types of SWCNTI concentrations was 2 % of the total volume of the composite. SWCNTII-based nanocomposites with both concentrations had a wide range of micropore sizes from 33 to 314 μm . These samples with a concentration of 0.1 % nanotubes had a porosity of up to 73 % with an open pore fraction of 8 %. The presence of mesopores with an average size of up to 46 and 49 nm was found in SWCNTI-based composites, respectively, for concentrations of nanotubes of 0.01 and 0.1 %. An increase in the concentration of nanotubes led to a decrease in the specific values of the surface and pore volume of the sample.

Conclusions. In this work, nanocomposites were created by laser evaporation of the water-protein dispersion of carbon nanotubes. The features of the interaction between the components of the composite were identified. The analysis of the internal and surface structures of nanocomposites was carried out depending on the type and concentration of the used nanotubes. The structural characteristics of nanoscale composites should positively influence on the adhesive characteristics of the lateral processes of cells in various biotissues. The porosity of nanocomposites for biomedical applications is important for triggering the processes of neovascularization and neoinnervation in the repair of defects of biotissues. Thus, the nanocomposites studied in this work can be used as tissue-engineering matrixes to repair bulk defects of biological tissues.

Keywords: nanocomposites, laser radiation, structuring, framework, carbon nanotubes, proteins, porosity.

SOURCE OF FINANCING

The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research and DFG (project No. 19-51-12005).

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Eletsii A. V. Carbon nanotubes. *Phys. Usp.*, 1997, v. 40(9), pp. 899–924. DOI: 10.1070/PU1997v040n09ABEH000282
2. Tuchin A. V., Tyapkina V. A., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. Functionalization of capped ultra-short single-walled carbon nanotube (5, 5). *Condensed matter and interphases*, 2016, v. 18(4), pp. 568–577. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_4_2016_015.pdf (in Russ.)
3. Dolgikh I. I., Tyapkina V. A., Kovaleva T. A., Bityutskaya L. A. 3D Topological changes in enzyme glucoamylase when immobilized on ultra-short carbon nanotubes. *Condensed matter and interphases*, 2016, v. 18(4), pp. 505–512. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_4_2016_007.pdf (in Russ.)
4. Kulikova T. V., Tuchin A. V., Testov D. A., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N., Averin A. A. Structure and properties of self-organized 2D and 3D antimony/carbon composites. *Technical Physics*, 2018, v. 63(7), pp. 995–1001. DOI: 10.1134/S1063784218070216
5. Kulikova T. V., Bityutskaya L. A., Tuchin A. V., Lisov E. V., Nesterov S. I., Averin A. A., Agapov B. L. Structural heterogeneities and electronic effects in self-organized core-shell type structures of Sb. *Letters on materials*, 2017, v. 7(4), pp. 350–354. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-4-350-354

6. Gerasimenko A. Yu. Laser structuring of the carbon nanotubes ensemble intended to form biocompatible ordered composite materials. *Condensed matter and interphases*, 2017, v. 19(4), pp. 489–501. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/227
7. Ma R. Z., Wei B. Q., Xu C. L., Liang J., Wu D. H. The morphology changes of carbon nanotubes under laser irradiation. *Carbon*, 2000, vol. 38(4), pp. 636–638. DOI: 10.1016/s0008-6223(00)00008-7
8. Sadeghpour H. R., Brian E. Interaction of laser light and electrons with nanotubes. *Physica Scripta*, 2004, vol. 110, pp. 262–267. DOI: 10.1238/physica.topical.110a00262
9. Gyorgy E., Perez del Pino A., Roqueta J., Ballesteros B., Cabana L., Tobias G. Effect of laser radiation on multi-wall carbon nanotubes: study of shell structure and immobilization process. *J. of Nanoparticle Research*, 2013, v. 15(8), p. 1852. DOI: 10.1007/s11051-013-1852-6
10. Krashennnikov A. V., Banhart F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. *Nature Materials*, 2007, v. 6(10), pp. 723–733. DOI: 10.1038/nmat1996
11. Ogihara N., Usui Y., Aoki K., Shimizu M., Narita N., Hara K., Nakamura K., Ishigaki N., Takanashi S., Okamoto M., Kato H., Haniu H., Ogiwara N., Nakayama N., Taruta S., Saito N. Biocompatibility and bone tissue compatibility of alumina ceramics reinforced with carbon nanotubes. *Nanomedicine*, 2012, v. 7(7), pp. 981–993. DOI: 10.2217/nnm.12.1
12. Abarrategi A., Gutiérrez M.C., Moreno-Vicente C., Hortigüela M. J., Ramos V., Lypez-Lacomba J. L., Ferrer M. L., del Monte F. Multiwall carbon nanotube scaffolds for tissue engineering purposes. *Biomaterials*, 2008, v. 29(1), pp. 94–102. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.09.021
13. Newman P., Minett A., Ellis-Behnke R., Zreiqat H. Carbon nanotubes: Their potential and pitfalls for bone tissue regeneration and engineering. *Nanomedicine*, 2013, v. 9(8), pp. 1139–1158. DOI: 10.1016/j.nano.2013.06.001
14. Sahithi K., Swetha M., Ramasamy K., Selvamurugan N. Polymeric composites containing carbon nanotubes for bone tissue engineering. *International journal of biological macromolecules*, 2010, v. 46(3), pp. 281–283. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2010.01.006
15. Pan L., Pei X., He R., Wan Q., Wang J. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, vol. 93, pp. 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.01.011>
16. Mattioli-Belmonte M., Vozzi G, Whulanza Y., Seggiani M., Fantauzzi V., Orsini G., Ahluwalia A. Tuning polycaprolactone–carbon nanotube composites for bone tissue engineering scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, v. 32(2), pp. 152–159. DOI: 10.1016/j.msec.2011.10.010
17. Venkatesan J., Qian Z., Ryu B., Kumar N.A., Kim S. Preparation and characterization of carbon nanotube-grafted-chitosan – Natural hydroxyapatite composite for bone tissue engineering. *Carbohydrate Polymers*, 2011, v. 83(2), pp. 569–577. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.08.019
18. Lin C., Wang Y., Lai Y., Yang W., Jiao F., Zhang H., Shefang Ye., Zhang Q. Incorporation of carboxylation multiwalled carbon nanotubes into biodegradable poly(lactic-co-glycolic acid) for bone tissue engineering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, v. 83(2), pp. 367–375. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.12.011
19. Gerasimenko A. Yu., Glukhova O. E., Savostyanov G. V., Podgaetsky V. M. Laser structuring of carbon nanotubes in the albumin matrix for the creation of composite biostructures. *Journal of Biomedical Optics*, 2017, v. 22(6), pp. 065003-1–065003-8. DOI: 10.1117/1.jbo.22.6.065003

Герасименко Александр Юрьевич – к. ф.-м. н., доцент, с. н. с., Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград, Российская Федерация; e-mail: gerasimenko@bms.zone. ORCID iD 0000-0001-6514-2411.

Рябкин Дмитрий Игоревич – аспирант, Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград, Российская Федерация; e-mail: ryabkin@bms.zone. ORCID iD 0000-0002-1327-5690.

Gerasimenko Alexander Yu. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Senior Researcher, National Research University of Electronic Technology MIET, Moscow, Zelenograd, Russian Federation; e-mail: gerasimenko@bms.zone. ORCID iD 0000-0001-6514-2411.

Ryabkin Dmitry I. – graduate student, National Research University of Electronic Technology MIET, Moscow, Zelenograd, Russian Federation; e-mail: ryabkin@bms.zone. ORCID iD 0000-0002-1327-5690.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ, ДОПИРОВАННОЙ ИОНАМИ ВАНАДИЯ

© 2019 Л. Ю. Коваленко✉, В. А. Бурмистров

Челябинский государственный университет
ул. Бр. Кашириных, 129, 454001 Челябинск, Российская Федерация

Аннотация. Методом импедансной спектроскопии исследованы протонпроводящие свойства полисурьмяной кислоты (ПСК), допированной ионами ванадия. Для твердых растворов состава $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, кристаллизующихся в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. $Fd\bar{3}m$), показано, что увеличение количества ванадия в образце приводит к росту удельной протонной проводимости, которая для крайнего твердого раствора замещения $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$ составляет 66 мСм/м. Из анализа данных диэлектрической спектроскопии при температурах 218–298 К определена энергия активации проводимости, которая составила 30 ± 2 КДж/моль. Предложен механизм протонного транспорта, согласно которому в допированных ионами ванадия ПСК проводимость осуществляется по системе водородных связей, образованных молекулами воды, расположенными в гексагональных каналах структуры типа пирохлора, и анионами кислорода октаэдра, формирующего каркас структуры.

Ключевые слова: твёрдые электролиты, структура типа пирохлора, соединения сурьмы, полисурьмяная кислота, твёрдые растворы замещения, протонная проводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес многих исследователей направлен на синтез неорганических веществ, обладающих высокими значениями протонной проводимости при низких температурах [1, 2]. Введение таких компонентов в состав протонпроводящих перфторированных сульфосодержащих мембран приводит к повышению значений проводимости на несколько порядков [3–5].

Одним из перспективных соединений является полисурьмяная кислота (ПСК) состава $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ ($2 < n < 4$), кристаллизующаяся в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. $Fd\bar{3}m$). При распределении атомов ПСК по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора вакантными остаются 8b-позиции, в результате чего формируется ажурный каркас дефектной структуры, состоящий из $[SbO_3]^-$ -октаэдров, соединенных вершинами, и имеющих каналы с гексагональными полостями, в которых расположены протоны [6].

В литературе большое внимание уделено описанию механизмов транспорта протонов в ПСК при различных температурах [7, 8]. Пока-

зано, что протонная проводимость $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ обусловлена структурными особенностями, наличием гексагональных каналов, по которым осуществляется перескок протонов с молекул воды на анионы кислорода каркаса $[SbO_3]^-$. При этом молекулы воды и анионы кислорода, расположенные в позициях 8b и 48f соответственно, образуют непрерывную зигзагообразную цепочку в кристаллографическом направлении типа $\langle 111 \rangle$ [7].

Улучшить транспортные свойства ПСК можно, уменьшив энергию взаимодействия протонов с анионным остовом и создавая пути их миграции по системе водородных связей, образуемых молекулами воды. Этого можно достичь путем частичного замещения ионов сурьмы на менее электроотрицательные атомы [1, 9].

В связи с этим целью настоящей работы являлся синтез и исследование транспорта протонов в ПСК, допированной ионами ванадия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили методом соосаждения, добавляя по каплям раствор ванадата натрия заданной концентрации к раствору трёххлористой сурьмы, предварительно окислен-

✉ Коваленко Лилия Юрьевна,
e-mail: LKovalenko90@mail.ru

ной азотной кислотой, по методике, описанной в [10]. Полученный осадок отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции фильтрата на ионы хлора, высушивали на воздухе и выдерживали длительное время при комнатной температуре в обычных условиях ($T = 298$ К, $RH \sim 60$ %). После этого образец перетирали в агатовой ступке, просеивали через сита с ячейками 0.1 и 0.2 mm, средний размер частиц составил 0.15 mm.

Соотношения ванадия и сурьмы (at. %) в образцах находили с учетом данных рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QuanT'X, чувствительность прибора <1 ppm.

Структурные исследования фаз выполнили на рентгеновском дифрактометре Rigaki ultima IV (фильтрованное $CuK\alpha$ -излучение) в диапазоне углов дифракции $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Анализировали законы погасания максимумов, изменение их интенсивности и межплоскостные расстояния. По данным рентгеновских исследований методом Ритвельда с использованием программы PowderCell 2.4 было определено расположение ионов по правильной системе точек структуры типа пирохлора пр. гр. симм. $Fd\bar{3}m$, а также параметр элементарной ячейки [10].

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР), определенный по формуле Дебая-Шеррера по рефлексу 8.0.0., составил 40 nm.

В предыдущих работах [10, 11] было показано, что допирование ПСК ионами ванадия в рамках структуры типа пирохлора имеет концентрационное ограничение: твердый раствор замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ формируется при $0 < x < 0.48$. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны мелкодисперсные порошки, содержащие по данным элементного анализа 0; 10 ($x = 0.2$); 20 ($x = 0.40$); 24 ($x = 0.48$) at. % ванадия.

Протонпроводящие свойства исследовали с помощью импедансметра Elins-Z1000J в диапазоне частот 1 Hz – 2 MHz. Для этого образцы спрессовывали при одинаковом давлении в виде таблетки в специально изготовленной ячейке (использовали графитовые электроды, диаметр каждого электрода – 2.820 ± 0.005 mm). Площадь образца оценивали по площади поверхности электрода. Измерительное напряжение составляло 100 mV, считали, что приложенное поле не вызывает заметных нелинейных искажений поляризации [12]. Относительную влажность 58 % задавали путем выдерживания ячейки в колбе над зеркалом насыщенного раствора соли NaBr. Для исследования проводимости при понижен-

ных температурах ячейку предварительно выдерживали в колбе над зеркалом насыщенного раствора соли NaBr в течение суток, после чего помещали в термостат, позволяющий при помощи охлаждения твердой углекислотой изменять температуру от 218 до 298 К. Точность измерения температуры составила ± 1 К.

По данным измерения действительной Z' и мнимой Z'' части импеданса определили диэлектрические характеристики по формулам:

$$\epsilon' = \frac{1}{2\pi f C_0} \cdot \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{2\pi f C_0} \cdot \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}, \quad (2)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad (3)$$

$$M'' = 2\pi f C_0 Z', \quad (4)$$

и вычислили величину удельной проводимости:

$$\sigma = \frac{d}{S} \cdot \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}, \quad (5)$$

где f – частота электрического поля; ϵ' и ϵ'' – действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости ϵ^* ; M'' – мнимая часть электрического модуля M^* ; σ – удельная проводимость; $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь; C_0 – геометрическая емкость:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d}, \quad (6)$$

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m (электрическая постоянная), $S = (6.243 \pm 0.007) \cdot 10^{-6}$ m² (площадь поверхности электрода), $d = (2.000 - 2.500) \cdot 10^{-3}$ m (толщина таблетки).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА на рентгенограммах образцов присутствует одинаковый набор дифракционных максимумов, расположение и интенсивность которых соответствует фазе типа пирохлора [13]. Однако с увеличением количества ванадия наблюдается их сдвиг в область больших углов дифракции. Параметр элементарной ячейки уменьшается от 10.360 (ПСК) до 10.314 Å ($x = 0.48$) [10].

Для описания протонпроводящих свойств допированных соединений использовали модель «зерен и прослоек» [14, 15]. Считали, что дисперсный образец состоит из частиц, разделенных прослойками.

Годограф импеданса измерительной ячейки для температуры 298 К и $RH = 58$ % представляет собой слегка вытянутую полуокруж-

ность и прямую линию под небольшим углом к оси абсцисс (рис. 1). Это свидетельствует о наличии процессов релаксации заряда, протекающего вблизи электродов (низкочастотная область), преимущественно в прослойках (низко- и среднечастотная область), и в самих частицах (высокочастотная область). Увеличение количества ионов ванадия приводит к сдвигу полуокружностей и к уменьшению их радиусов, что свидетельствует об увеличении проводимости образцов (рис. 1).

Для оценки влияния допирования на проводимость частиц на крайнем твердом растворе замещения $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ изучили изменение диэлектрических параметров при различных частотах и температурах. Исследования проводили при низких температурах, что позволило уменьшить вклад сквозной проводимости поверхности частиц в общую проводимость.

На зависимости ϵ' от частоты (рис. 2) можно выделить две области: низкочастотную, характеризующуюся большими значениями ϵ' ($> 10^2$), и высокочастотную, характеризующуюся уменьшением значений ϵ' до некоторой постоянной величины. Такой вид зависимости можно объяснить смещением зарядов внутри частиц под воздействием поля и образованием макродиполей. При низких частотах релаксационная поляризация приводит к большому значению диэлектрической проницаемости, однако с ростом

частоты подвижные ионы перестают успевать за изменениями направления поля и наблюдается уменьшение значений ϵ' . Увеличение температуры приводит к возрастанию значений ϵ' в низкочастотной области (рис. 2) в связи с увеличением концентрации подвижных протонов. Такие изменения ϵ' характерны для дисперсных ионных проводников [16].

При увеличении температуры протоны в допированных образцах более подвижны, что подтверждается данными частотных зависимостей мнимой части ϵ'' диэлектрической проницаемости (рис. 3).

При низких частотах наблюдается монотонное уменьшение значений ϵ'' , после чего на зависимостях ϵ'' от частоты фиксируются максимумы, что можно объяснить реализацией при этих частотах релаксационных процессов, связанных с транспортом протонов в частице. С увеличением температуры максимум сдвигается в высокочастотную область, это свидетельствует о большей подвижности протонов.

Более отчетливо релаксационные максимумы видны на зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от частоты (рис. 4). При увеличении температуры наблюдается такое же смещение максимумов в область больших частот. Однако максимумы имеют большую ширину, что может быть связано с наличием нескольких времен релаксации протонов. Для под-

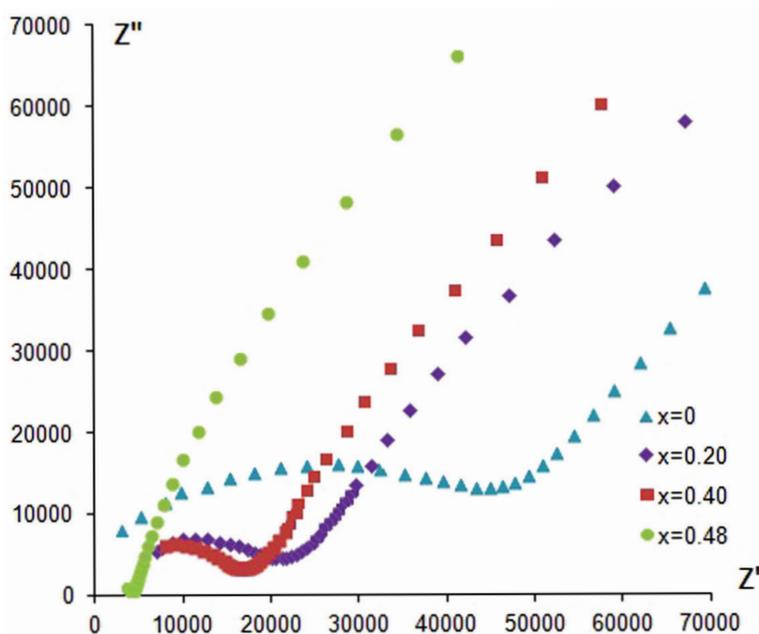


Рис. 1. Годограф импеданса $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которых x равно 0; 0.20; 0.40; 0.48
[Fig. 1. Impedance hodograph of $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, in which x is 0; 0.20; 0.40; 0.48]

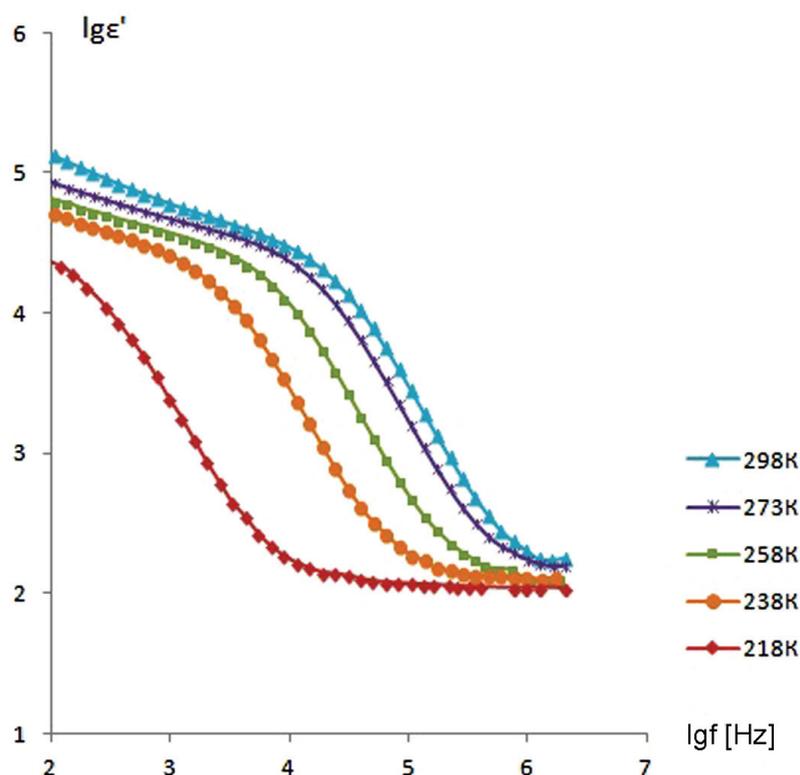


Рис. 2. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от логарифма частоты при различных температурах для $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
[Fig. 2. Dependence of the real component of dielectric permeability on logarithm of frequency at different temperatures for $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]

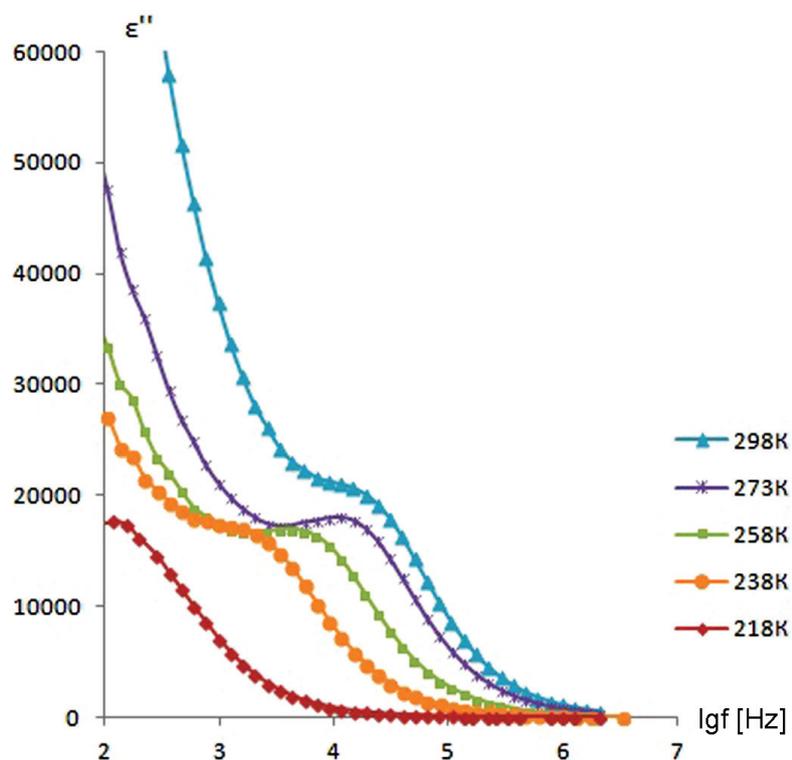


Рис. 3. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от логарифма частоты при различных температурах для $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
[Fig. 3. Dependence of the imaginary component of dielectric permeability on logarithm of frequency at different temperatures for $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]

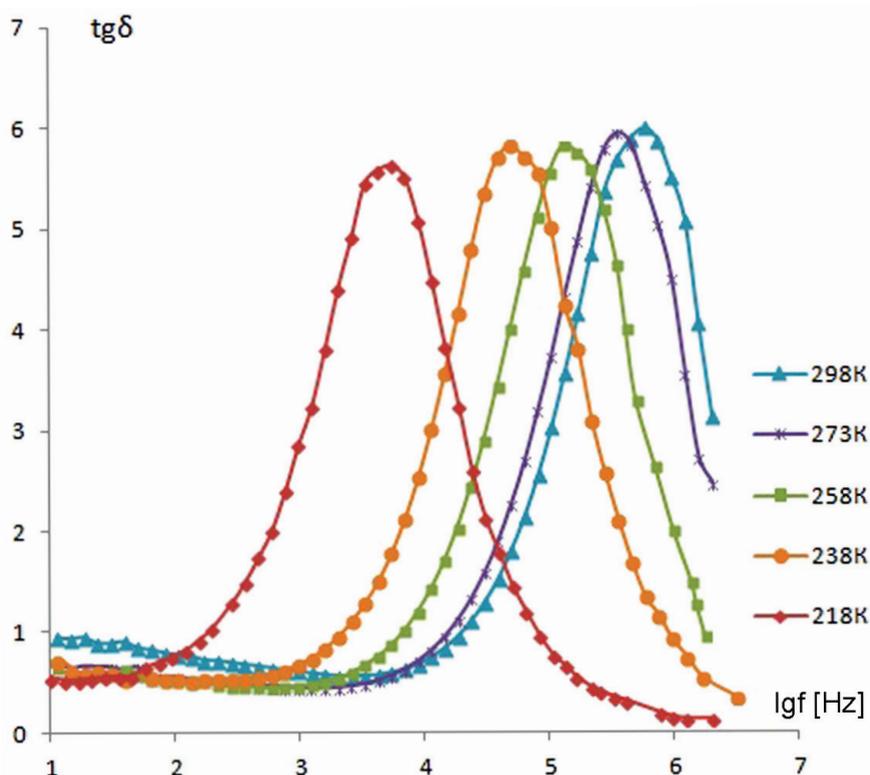


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от логарифма частоты при различных температурах для $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

[Fig. 4. Dependence of dielectric loss tangent on logarithm of frequency at different temperatures for $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]

тверждения данного предположения были проведены исследования электрического модуля от частоты [17].

На зависимостях M'' от частоты фиксируются максимумы (рис. 5), которые с увеличением температуры смещаются в область больших частот. С учетом координат максимумов зависимости были перестроены в M'' / M''_{\max} от $\lg(f / f_{\max})$ (рис. 6) и найдены значения их полуширины $\delta(\lg(f / f_{\max}))$.

Полученные кривые имеют одинаковую форму при различных температурах с близкой полушириной, равной $\delta(\lg(f / f_{\max})) = 1.6 \pm 0.2$ (рис. 6) и отличной от величины дебаевского максимума $\delta(\lg(f / f_{\max})) = 1.14$ [18]. Уширение свидетельствует о наличии нескольких времен релаксации протонов, что обусловлено различными размерами частиц.

На зависимости $\lg \sigma$ от частоты при различных температурах можно выделить два участка (рис. 7): низко- и среднечастотный, на котором наблюдается увеличение проводимости с ростом частоты, и высокочастотный, характеризующийся частотно независимым плато. Увеличение проводимости при небольших частотах может быть связано с образованием в приэлектро-

дной области и на границах частиц объемного заряда, а постоянное значение проводимости при частотах от 10^5 до 10^6 Hz соответствует протонной проводимости частиц. По высокочастотному участку на зависимости $\lg \sigma$ от частоты были найдены значения протонной проводимости частиц (рис. 7) при различных температурах.

Логарифмическая зависимость проводимости от обратной температуры (рис. 8) представляет собой прямую линию с меньшим углом наклона по сравнению с ПСК, что характерно для допированных оксидных соединений [19]. Значение энергии активации составляет 30 ± 2 kJ/mol, что меньше энергии активации проводимости протонов ПСК, которая согласно [7], равна 50 kJ/mol.

Повышение температуры от 218 до 298 K приводит к экспоненциальному возрастанию проводимости частиц и смещению максимумов на кривой $\text{tg } \delta$ от частоты (рис. 4) в область больших частот, что обусловлено улучшением транспортных свойств протонов внутри частиц. Значение энергии активации, определенное по зависимости логарифма частоты, при котором фиксируется максимум на кривой $\text{tg } \delta$ (рис. 8b), от обратной температуры, совпадает с энергией активации проводимости.

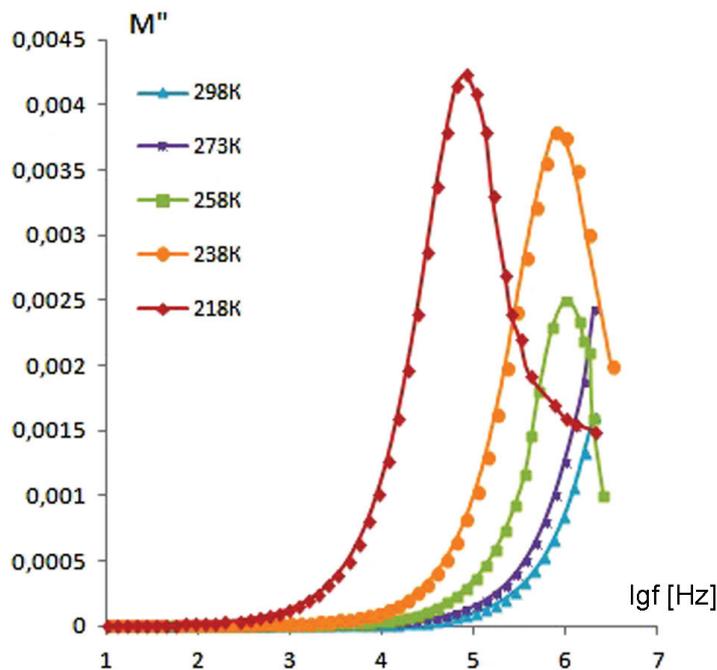


Рис. 5. Зависимость мнимой части электрического модуля от логарифма частоты при различных температурах для $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$
[Fig. 5. Dependence of the imaginary component of electric module on logarithm of frequency at different temperatures for $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$]

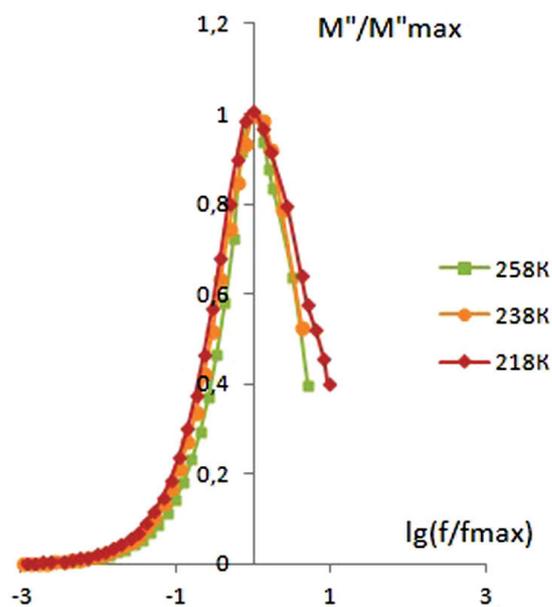


Рис. 6. Изменение M''/M''_{max} от $lg(f/f_{max})$ при различных температурах для $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$
[Fig. 6. Variation of M''/M''_{max} on $lg(f/f_{max})$ at different temperatures for $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$]

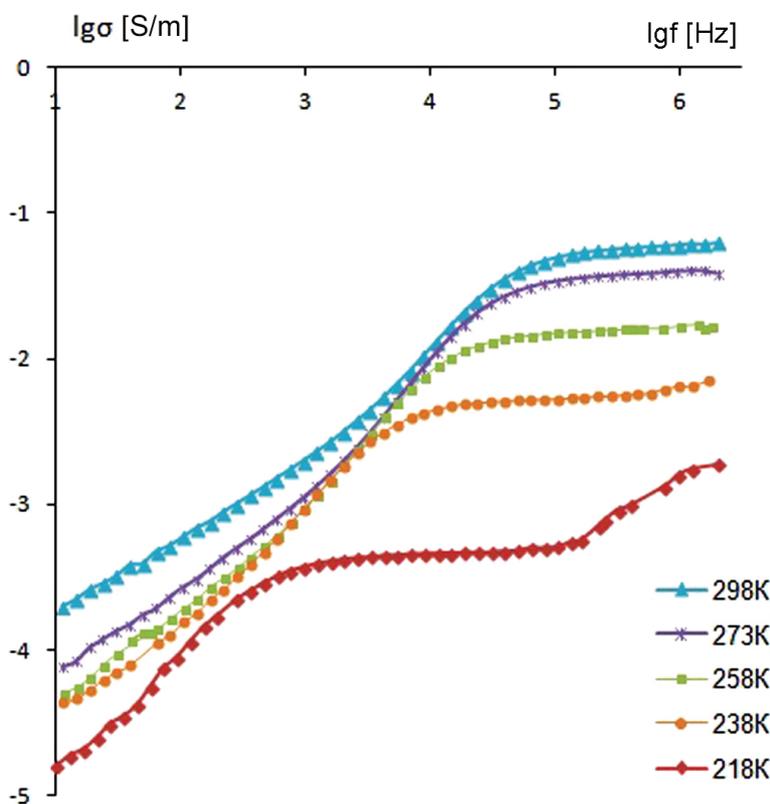


Рис. 7. Зависимость удельной проводимости от логарифма частоты при различных температурах для $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$
[Fig. 7. Log-log plots of conductivity against frequency at different temperatures for $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$]

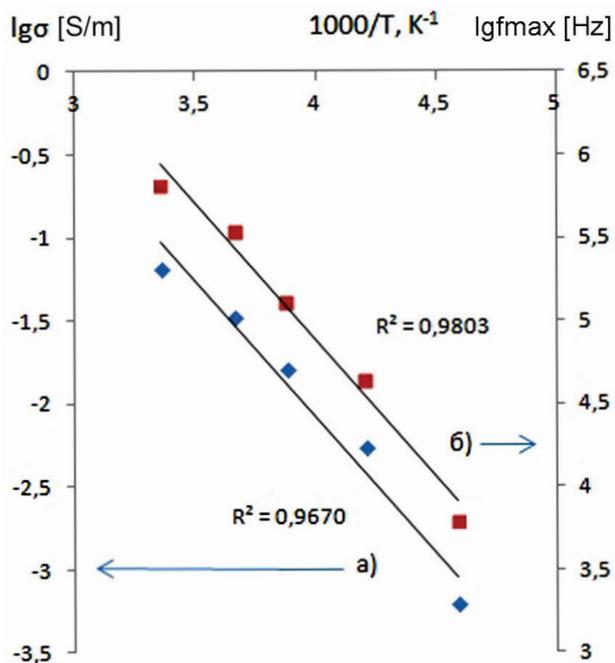
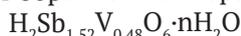


Рис. 8. Зависимость логарифма удельной проводимости (а) и логарифма частоты $\lg f_{\max}$ при котором фиксируется максимум на кривой $\operatorname{tg} \delta$ (б), от обратной температуры для



[Fig. 8. Dependence of logarithm of the conductivity (a) and of logarithm of the frequency $\lg f_{\max}$, at which the maximum is fixed on the curve $\operatorname{tg} \delta$ (b), at different temperatures for $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]

Основные результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что введение ионов ванадия приводит к увеличению значений проводимости и уменьшению энергии активации. Наиболее заметные изменения фиксируются при введении максимально возможного количества ванадия. Так, для крайнего твердого раствора замещения $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ значение протонной проводимости, найденное по частотно независимому плато, при RH = 58 % и 298 K составляет 66 мС/м.

Наиболее распространенным механизмом транспорта заряда в конденсированных протонных системах является скоррелированный транспорт протонов вдоль определенной цепи «водородных связей». Поэтому увеличение значения протонной проводимости и уменьшение энергии активации допированных ионами ванадия образцов ПСК при пониженных температурах, могут быть связаны с изменением состава частиц. Известно, что элементарная ячейка ПСК состоит из отрицательно заряженных октаэдров $[\text{SbO}_3]^-$, заряд которых компенсирует

заряд протонов и ионов оксония [13]. При допировании ПСК ионами ванадия происходит замещение части сурьмы на ионы ванадия, при этом изменяются параметры структуры и степень взаимодействия протонов с отрицательно заряженным остовом [10]. Атом ванадия имеет меньшую электроотрицательность по сравнению с атомом сурьмы, что обуславливает уменьшение протонакцепторной способности аниона и энергии водородных связей [20]. При этом транспорт протонов осуществляется по системе водородных связей, образованных молекулами воды, расположенными в гексагональных каналах структуры типа пирохлора, и анионами кислорода октаэдра $[\text{VO}_3]^-$, где V = V, Sb, формирующего каркас структуры.

ВЫВОДЫ

1. Исследована протонная проводимость ПСК при допировании ее ионами ванадия, показано, что замещение части ионов сурьмы каркаса структуры типа пирохлора ионами ванадия увеличивает протонную проводимость и уменьшает ее энергию активации.

2. Полученное значение протонной проводимости для крайнего твердого раствора $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при RH = 58 % и 298 K составляет 66 мС/м, а энергия активации проводимости 30 ± 2 кДж/мол.

3. В допированных ионами ванадия ПСК проводимость осуществляется по системе водородных связей, образованных молекулами воды, расположенными в гексагональных каналах структуры типа пирохлора, и анионами кислорода октаэдра, формирующего каркас структуры. Введение ионов ванадия с меньшей электроотрицательностью приводит к уменьшению протонакцепторной способности аниона и обеспечивает лучший транспорт протонов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 18-33-00269.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стенина И. А., Ярославцев А. Б. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты, «Неорганические материалы» // *Неорганические материалы*, 2017, т. 53(3), с. 241–251. DOI: 10.7868/S0002337X17030101

2. Иванчев С. С., Мякин С. В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // *Успехи химии*, 2010, т. 79, с. 117–134.
3. Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review // *J. Membr. Sci.*, 2018, v. 555, p. 429. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.03.051
4. Фоменков А. И., Пинус И. Ю., Перегудов А. С., Зубавичус Я. В., Ярославцев А. Б., Хохлов А. Р. Протонная проводимость полиариленаэфиркетонов с разной степенью сульфирования и ее повышение введением нанодисперсного кислото фосфата циркония // *Высокомолекулярные соединения, Серия Б*, 2007, т. 49(7), с. 1299–1305.
5. Prikhno I. A., Ivanova K. A., Don G. M., Yaroslavtsev A. V. Hybrid membranes based on short side chain perfluorinated sulfonic acid membranes (Inion) and heteropoly acid salts // *Mendeleev Commun*, 2018, v. 28(6), p. 657. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.033
6. Klestchov D., Burmistrov V., Sheinkman A., Pletnev R. Composition and structure of phases formed in the process of hydrated antimony pentoxide thermolysis // *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, v. 94(2), p. 220. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90186-L
7. Ярошенко Ф. А., Бурмистров В. А. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость полисульфамной кристаллической кислоты при низких температурах // *Электрохимия*, 2015, т. 51(5), с. 455–461. DOI: 10.7868/S0424857015050205
8. Ярошенко Ф. А., Бурмистров В. А. Исследование протонной проводимости полисульфамной кислоты методом импедансной спектроскопии в интервале температур 370–480 К // *Неорганические материалы*, 2015, т. 51(8), с. 854–858. DOI: 10.7868/S0002337X15080205
9. Щелканова М. С., Пантюхина М. И., Калашнова А. В., Антонов Б. Д. Создание новых твердотельных электролитов на основе $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_6$ // *Бутлеровские сообщения*, 2014, т. 38(5), с. 96–102.
10. Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А., Лулицкая Ю. А., Ковалев И. Н., Галимов Д. М. Синтез твердых растворов $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой типа пирохлора // *Бутлеровские сообщения*, 2018, т. 55(8), с. 24–30.
11. Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А., Лулицкая Ю. А. Влияние относительной влажности на протонную проводимость полисульфамных кислот, допированных ионами ванадия // *«Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018)»*, материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, 8–11 октября 2018, г. Воронеж, с. 524–525.
12. Malyshkina I. A., Makhaeva E. E., Gavrilo va N. D., Khokhlov A. R. Peculiarities of low-frequency dielectric dispersion in polymer networks based on poly(methacrylic acid). *Polymer Science. Series A*, 2000, v. 42(8), pp. 325–328. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13345750>
13. Клещев Д. Г. Механизм фазовых превращений при термолизе гидрата пентаоксида в интервале 470–730 К // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, 1987, т. 23(7), с. 1173–1176.
14. Armstrong R. D., Dickinson T., Willis P. M. The A. C. impedance of powdered and sintered solid ionic conductors // *Electroanalytical Chem. Interfacial Electrochem*, 1974, v. 53(3), pp. 389–405. DOI: 10.1016/S0022-0728(74)80077-X
15. Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б., Матчина К. С. Изучение процесса переноса тока в системе гетерогенная ионообменная мембрана – раствор нитрата аммония // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18(2), с. 232–240. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_2_2016_007.pdf
16. Alvarez R., Guerrero F., Garcia-Belmonte G., Bisquet J. Study of the humidity effect in the electrical response of the KSbMoO_6 ionic conductive ceramic at low temperature // *Materials Sci. Eng.*, 2002, v. 90(3), pp. 291–295. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00004-1
17. Солодуха А. М., Либерман З. А. Определение диэлектрических параметров керамики на основе дисперсии комплексного электрического модуля // *Вестник ВГУ, Серия физика, математика*, 2003, № 2, с. 67–71. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/physmath/2003/02/soloduha.pdf>
18. Moti Ram, Chakrabarti S. Dielectric and modulus behavior of $\text{LiFe}_1/2\text{Ni}_1/2\text{VO}_4$ ceramics // *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, v. 69(4), pp. 905–912. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.10.008
19. Петьков В. И., Суханов М. В., Шипилов А. С., Куражковская В. С., Боровикова Е. Ю., Пинус И. Ю., Ярославцев А. Б. Синтез и свойства $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_3$ и $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ // *Неорганические материалы*, 2014, т. 50(3), с. 285–294. DOI: 10.7868/S0002337X14030099
20. Краснов А. Г., Пийр И. В., Секушин Н. А., Бакланова Я. В., Денисова Т. А. Электрофизические свойства титанатов висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Li}$) // *Электрохимия*, 2017, т. 53(8), с. 972. DOI: 10.7868/S0424857017080114

UDC 544.6.018.47-039.6+546.865-31

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/758>

Received 30.04.2019

Accepted 15.05.2019

DIELECTRIC RELAXATION AND PROTON CONDUCTIVITY OF POLYANTIMONIC ACID DOPED WITH VANADIUM IONS

© 2019 L. Yu. Kovalenko✉, V. A. Burmistrov

*Chelyabinsk State University**129, Brat'ev Kashirinyh str., 454001 Chelyabinsk, Russian Federation*

Abstract

Purpose. To improve the operating characteristics of proton-conducting polymer membranes, nanoparticles of heteropoly acids and hydrated oxides of polyvalent elements are being infused. Such membranes are used in condensers of huge capacity, memory devices, selective sensors, fuel cells and ion-selective membranes. One of the perspective heteropoly acids, crystallized within the pyrochlore-type structure (sp. gr. $Fd\bar{3}m$), is the polyantimonic acid $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, $2 < n < 4$ (PAA). In a number of researches, it is shown that the proton-crystal cell interaction degree influences the proton-conducting properties of PAA. Therefore, PAA transport properties can be increased by means of partial substitution of antimony ions for ions with the approximate ionic radius, but different in the electronegativity values. It is expected that this kind of substitution within the pyrochlore-type structure may lead to the degradation of the interaction energy between protons with the anion sublattice and their migration within the system of hydrogen bonds, formed by water molecules. In this regard, the aim of this work is to synthesize and study the proton transport in PAA doped with vanadium ions.

Methods and methodology. Substitutional solid solutions have been obtained with the help of the co-precipitation method. The X-ray phase analysis and the elemental analysis have been conducted in order to clarify the phase composition. Earlier in the range of works it has been shown that polyantimonic acid doping with vanadium ions within the pyrochlore-type structure has a concentration limitation: substitutional solid solution $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ is formed when $0 < x < 0,48$. That is why the samples, containing 0 (PAA); 10 ($x = 0.2$); 20 ($x = 0.40$); 24 ($x = 0.48$) at. % of vanadium have been chosen as subjects of the present research. By means of impedance spectroscopy method the proton-conducting properties with the relative humidity of 58 %, which was obtained by storing the measurement cell with the sample, placed inside the flask, above NaBr saturated solution surface, have been studied. A specially designed cell was used that represented a flat capacitor with graphite electrodes, between which the studied powder was compacted. In order to study the conductivity under the lower temperatures the cell, previously held within 24 hours in the flask with RH = 58 %, was placed into a thermostat, allowing to vary the temperature from 218 to 298 K by cooling with solid carbon dioxide. According to the measuring data of the actual variable Z' and the imaginary variable Z'' of the complex impedance parts the dielectric properties have been determined.

Results. Synthesized samples represented green-coloured powders with the coherent-scattering region sizes, according to the X-ray spectral analysis, of 40 nm. On the X-ray diffraction patterns there is an identical set of diffraction maximums. However, with the increase of vanadium quantity there is a shift into a wide diffraction angles' area, which is proved by the reduction of unit cell parameters. Impedance samples hodograph for the temperature of 298 K and RH = 58 % represents a slightly stretched semicircle and a straight line at a slight angle to the X-axis. With the help of the equivalent circuit these dependencies are described with the model 'of grains and interlayers'.

Conclusions. Proton conductivity of polyantimonic acid doped with vanadium ions has been studied. It has been shown that the partial substitution of antimony ions within the pyrochlore-type structure for ions with the lower electronegativity value increases proton conductivity and reduces its activation energy. In this case for the extreme solid substitution solution $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$ the value of proton conductivity at RH = 58 % and 298 K is 66 mS/m. According to the analysis of dielectric spectroscopy data at temperatures of 218–298 K the activation energy of conductivity is 30 ± 2 kJ/mol, also, the proton transport mechanism is proposed. In doped PAA conductivity is carried out through the system of hydrogen bonds, formed by water

✉ Kovalenko Liliya Yu., e-mail: LKovalenko90@mail.ru

molecules, located in hexagonal channels within the pyrochlore-type structure and oxygen anions of octahedron, forming the structural framework.

Keywords: solid electrolytes, pyrochlore-type structure, antimony compounds, polyantimonic acid, solid substitution solutions, proton conductivity.

SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-33-00269)

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Low- and intermediate-temperature proton-conducting electrolytes. *Inorg. Mater.* 2017, v. 53(3), pp. 253–262. DOI: 10.1134/S0020168517030104
2. Ivanchev S. S., Myakin S. V. Polymer membranes for fuel cells: manufacture, structure, modification, properties. *Russian Chemical Reviews*, 2010, v. 79(2), pp. 101–117. DOI: 10.1070/RC2010v079n02ABE H004070
3. Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review. *J. Membr. Sci.*, 2018, v. 555, pp. 429–454. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.03.051
4. Fomenkov A. I., Pinus I. Yu., Peregudov A. S., Zubavichus Ya. V., Yaroslavtsev A. B., Khokhlov A. R. Proton conductivity of poly(arylene ether ketones) with different sulfonation degrees: Improvement via incorporation of nanodisperse zirconium acid phosphate. *Polymer Science Series B*, 2007, v. 49(7–8), pp. 177–181. DOI: 10.1134/S1560090407070032
5. Prikhno I. A., Ivanova K. A., Don G. M., Yaroslavtsev A. B. Hybrid membranes based on short side chain perfluorinated sulfonic acid membranes (Inion) and heteropoly acid salts. *Mendeleev Commun*, 2018, v. 28(6), pp. 657–658. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.033
6. Klestchov D., Burmistrov V., Sheinkman A., Pletnev R. Composition and structure of phases formed in the process of hydrated antimony pentoxide thermolysis. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, v. 94(2), pp. 220–226. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90186-L
7. Yaroshenko F. A., Burmistrov V. A. Dielectric relaxation and protonic conductivity of polyantimonic crystalline acid at low temperatures. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015, v. 51(5), pp. 391–396. DOI: 10.1134/S1023193515050195
8. Yaroshenko F. A., Burmistrov V. A. Proton conductivity of polyantimonic acid studied by impedance spectroscopy in the temperature range 370–480 K. *Inorg. Mater.*, 2015, v. 51(8), pp. 783–787. DOI: 10.1134/S0020168515080208
9. Shchelkanova M. S., Pantyukhina M. I., Antonov B. D., Kalashnova A. V. Produce new solid electrolytes based on the $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_6$ system. *Butlerov Communications*, 2014, v. 38(5), pp. 96–102. URL: <https://butlerov.com/stat/reports/details.asp?lang=ru&id=15798> (in Russ.)
10. Kovalenko L. Yu., Burmistrov V. A., Lupitskaya Yu. A., Kovalev I. N., Galimov D. M. Synthesis of the solid solutions $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with the pyrochlore-type structure. *Butlerov Communications*, 2018, v. 55(8), pp. 24–30. URL: <https://butlerov.com/stat/reports/details.asp?lang=ru&id=30164> (in Russ.)
11. Kovalenko L. Yu., Burmistrov V. A., Lupitskaya Yu. A. Vliyanie otноситel'noy vlazhnosti na protonnyuyu provodimost' polisur'myanykh kislot, dopirovannykh ionami vanadiya [Effect of relative humidity on the proton conductivity of poly-antimony acids doped with vanadium ions]. “Physico-chemical processes in condensed media and interphase boundaries” (FAGRAN-2018)”, materials of the 8th All-Russian Conference with international participation, October 8–11, 2018, Voronezh, pp. 524–525. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36837531>. (in Russ.)
12. Malyshkina I. A., Makhaeva E. E., Gavrilova N. D., Khokhlov A. R. Peculiarities of low-frequency dielectric dispersion in polymer networks based on poly(methacrylic acid). *Polymer science. Series A*, 2000, v. 42(8), pp. 325–328. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13345750>
13. Kleschev D. G. Mekhanizm fazovykh prevrashcheniy pri termolize gidrata pen-taoksida v intervalle 470–730 K [The mechanism of phase transformations during thermolysis of pentoxide hydrate in the range of 470–730 K]. *News of the Academy of Sciences of the USSR. Inorganic materials*, 1987, v. 23(7), pp. 1173–1176. (in Russ.)
14. Armstrong R. D., Dickinson T., Willis P. M. The A. C. impedance of powdered and sintered solid ionic conductors. *Electroanalytical Chem. Interfacial Electrochem*, 1974, v. 53(3), pp. 389. DOI: 10.1016/S0022-0728(74)80077-X
15. Niftaliev S. I., Kozaderova O. A., Kim K. B., Matchin K. S. Research of current transfer process in the system heterogeneous ion-exchange membrane – ammonium nitrate solution. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, v. 18(2), pp. 232–240. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_2_2016_007.pdf (in Russ.)
16. Alvarez R., Guerrero F., Garcia-Belmonte G., Bisquert J. Study of the humidity effect in the electrical response of the KSbMoO_6 ionic conductive

ceramic at low temperature // *Materials Sci. Eng.*, 2002, v. 90(3), pp. 291–295. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00004-1

17. Solodukha A. M., Lieberman Z. A. Opredelenie dielektricheskikh parametrov keramiki na osnove dispersii kompleksnogo elektricheskogo modulya [Determination of dielectric parameters of ceramics based on the dispersion of a complex electrical module]. *Vestnik VSU, Series of Physics, Mathematics*, 2003, no. 2, pp. 67–71. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/physmath/2003/02/pitanov.pdf>. (in Russ.)

18. Moti Ram, Chakrabarti S. Dielectric and modulus behavior of $\text{LiFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{VO}_4$ ceramics. *J. Phys.*

Chem. Solids, 2008, v. 69(4), pp. 905–912. DOI:10.1016/j.jpcs.2007.10.008

19. Pet'Kov V. I., Sukhanov M. V., Shipilov A. S., Kurazhkovskaya V. S., Borovikova E. Y., Pinus I. Y., Yaroslavtsev A. B. Synthesis and properties of $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_3$ and $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$. *Inorg. Mater.*, 2014, v. 50(3), pp. 263–272. DOI: 10.1134/S0020168514030091

20. Krasnov A. G., Piir I. V., Sekushin N. A., Baklanova Y. V., Denisova T. A. Electrophysical properties of bismuth titanates with the pyrochlore structure $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-8}$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Li}$). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2017, v. 53(8), pp. 866–872. DOI: 10.1134/S1023193517080122

Коваленко Лилия Юрьевна – ассистент кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация; e-mail: lkovalenko90@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-9187-6934.

Бурмистров Владимир Александрович – д. ф.-м. н., профессор, декан химического факультета, Челябинский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация; e-mail: burmistrov@csu.ru. ORCID iD 0000-0002-7862-6017.

Kovalenko Liliya Yu. – assistant of the Department of Solid State Chemistry and Nanoprocesses, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: lkovalenko90@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-9187-6934.

Burmistrov Vladimir A. – Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, Dean of Chemical Department, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation; e-mail: burmistrov@csu.ru. ORCID iD 0000-0002-7862-6017.

РОЛЬ ViPO_4 , ВВОДИМОГО ЧЕРЕЗ ГАЗОВУЮ ФАЗУ, В ПРОЦЕССЕ СОЗДАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ InP

© 2019 В. Ф. Кострюков✉, И. Я. Миттова, Б. В. Сладкопевцев, А. С. Паршина, Д. С. Балашева

*Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация*

Аннотация. Исследованием термоокисления фосфида индия под воздействием фосфата висмута, вводимого через газовую фазу, установлено ускоряющее воздействие фосфата висмута на процесс формирования пленок. Величина ускорения составляет от 1.5 до 2 раз, и максимальный прирост пленки достигается в первые 10 мин окисления. Определяющим процессом является образование фосфата индия за счет вторичного взаимодействия оксидных форм компонентов подложки, лимитируемое диффузией оксидов в твердой фазе. Методами инфракрасной спектроскопии, локального рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа установлен состав пленок на поверхности InP , основными компонентами которого являются различные фосфаты индия.

Ключевые слова: фосфид индия, термоокисление, хемостимулятор, наноразмерные пленки, гетероструктуры, фосфат висмута.

ВВЕДЕНИЕ

При производстве приборов на основе фосфида индия одной из наиболее важных задач является создание на поверхности полупроводника высококачественных диэлектрических пленок.

Собственное термическое окисление фосфида индия не решает основной задачи, поскольку скорости роста пленок невысоки, а главное – они содержат недоокисленный индий, что обуславливает их омическую проводимость и делает непригодными для использования в качестве пассивирующих и изолирующих покрытий [1–3].

Существуют различные способы создания по поверхности полупроводников тонких функциональных покрытий: магнетронное и вакуум-термическое испарение [4–7], анодное и плазменное окисление [8, 9], золь-гель методы [10, 11], молекулярно-лучевая эпитаксия [12, 13].

Одним из методов увеличения скорости роста тонких пленок на поверхности фосфида индия и улучшения их свойств является хемостимулированное термоокисление. Оно заключается во введении в окислительную атмосферу определенных, специально подобранных соедине-

ний, которые, меняя кинетику и механизм процесса, приводят как к ускорению процесса роста, так и к улучшению свойств синтезированных пленок. Установленные при этом закономерности обобщены в работах [14, 15].

В данной работе в качестве такого соединения выступает фосфат висмута, вводимый через газовую фазу. Использование ViPO_4 должно решить основные задачи термоокисления InP за счет воздействия на процесс как катионной, так и анионной составляющей. Катионная составляющая способна к транзитной передаче кислорода компонентам полупроводника, что должно обеспечить ускоренный рост пленки на поверхности InP , а анионная составляющая (фосфатные фрагменты) может выполнять функции модификатора, способствуя улучшенному фосфатообразованию в пленке, связыванию индия и, как следствие, улучшению свойств.

Целью работы явилось установление влияния вводимого через газовую фазу ViPO_4 на процесс термоокисления InP и определение состава сформированных пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез фосфата висмута проводился по следующей методике [16]: рассчитанные количества $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяли в неболь-

✉ Кострюков Виктор Федорович, e-mail: vc@chem.vsu.ru

шом количестве подкисленной азотной кислотой дистиллированной воды. Затем по каплям добавляли воду до выпадения микрокристаллов BiPO_4 . Микрокристаллы фосфата висмута отделяли от раствора и высушивали в сушильном шкафу при $100\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления остатков влаги.

В качестве объектов оксидирования выступали пластины фосфида индия (ФИЭО, ориентации $\langle 100 \rangle$ с концентрацией основных носителей заряда при 300 K не менее $5 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ и собственным n -типом проводимости). Оксидирование InP проводили в горизонтальном кварцевом реакторе диаметром 30 mm печи МТП-2М-50-500 при температурах $475, 500, 530$ и $550\text{ }^\circ\text{C}$, за время $10, 20, 30, 40, 50, 60\text{ min}$ при постоянном токе кислорода 30 l/h . Перед термооксидированием пластины InP подвергали предварительной обработке травителем состава H_2SO_4 (ХЧ ГОСТ-4204-77, 92.80%) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56%) : $\text{H}_2\text{O} = 2:1:1$. Время травления составляло 10 min , после чего пластины многократно промывались в дистиллированной воде и высушивались на воздухе. Постоянство температуры в реакторе обеспечивали измерителем и регулятором ТРМ-10 ($\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$). Фосфат висмута находился в специальном кварцевом контейнере, крышкой которого служил образец InP . Расстояние от поверхности фосфата висмута до поверхности полупроводниковой пластины составляло 10 mm и было постоянным для всех режимов термооксидирования. Эталонным экспериментом служило термооксидирование фосфида индия без использования хемостимулятора (собственное термооксидирование). Толщину образовавшихся оксидных пленок определяли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 ($\lambda = 632.8\text{ nm}$) с абсолютной погрешностью $\pm 1\text{ nm}$.

Обработку полученных результатов проводили с использованием степенного уравнения $d = (k \cdot \tau)^n$, где d – толщина пленки, nm , τ – время оксидирования, min , k – константа скорости процесса, $\text{nm}^{1/n} \cdot \text{min}^{-1}$, n – формально-кинетический параметр [3].

Состав сформированных на поверхности InP пленок устанавливали методами ИКС [17, 18] (инфракрасная спектроскопия, спектрофотометр Vertex 70), ЛРСМА [19] (локальный рентгеноспектральный микроанализ, JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker). Для подтверждения того, что синтезированные кристаллы представляли собой именно фосфат висмута, а также для исследования фазового состава пленок на поверхности InP был

использован метод РФА [20, 21] (рентгенофазовый анализ, Termo-scientific ARL X'tra).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты расшифровки дифрактограммы синтезированного порошка BiPO_4 . Из полученных данных следует, что набор межплоскостных состояний соответствует фазе BiPO_4 . Примесей в значимых количествах не зафиксировано.

Результаты термооксидирования InP под воздействием хемостимулятора-модификатора BiPO_4 , вводимого через газовую фазу, представлены на рис. 1. Анализируя график зависимости толщины от времени (рис. 1), можно констатировать, что общая тенденция заключается в быстром росте пленки в первые 10 минут термооксидирования. Затем процесс замедляется в сравнении с первыми минутами оксидирования, и на конечном этапе (после 40 min термооксидирования) кривые практически выходят на «плато».

Значения величины ускорения роста пленок под воздействием BiPO_4 по сравнению с эталонным (собственное оксидирование) рассчитывали как отношение толщины пленки на поверхности InP в результате хемостимулированного термооксидирования к толщине пленки при собственном оксидировании при одинаковом времени.

Полученные при всех температурах зависимости (рис. 2) свидетельствуют об увеличении скорости роста оксидной пленки под воздействием BiPO_4 по сравнению с собственным оксидированием InP . Для температуры $475\text{ }^\circ\text{C}$, за первые 10 min , величина ускорения составляет 1.5 раза; для температур 500 и $530\text{ }^\circ\text{C}$ – 2 раза. На развитой же стадии процесса ускорение снижается. При этом прослеживается четкое увеличе-

Таблица 1. Идентифицированные методом РФА фазы для синтезированного порошка BiPO_4
[Table 1. XRD-identified phases for synthesized BiPO_4 powder]

Межплоскостное расстояние, d_{hkl} [The interplanar spacind, d_{hkl}]	Определяемая фаза [Determined phase]
4.421	BiPO_4
3.564	BiPO_4
3.202	BiPO_4
2.863	BiPO_4
2.124	BiPO_4

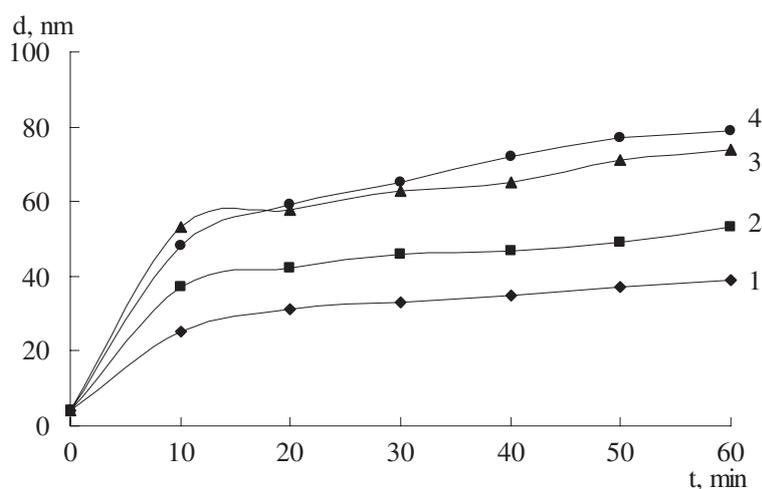


Рис. 1. Кинетические кривые термического оксидирования InP под воздействием BiPO_4 , вводимого через газовую фазу при температурах 475, 500, 530 и 550 °C
[Fig. 1 Kinetic curves of thermal oxidation of InP under the influence of introduced through the gas phase BiPO_4 at temperatures of 475, 500, 530 and 550 °C]

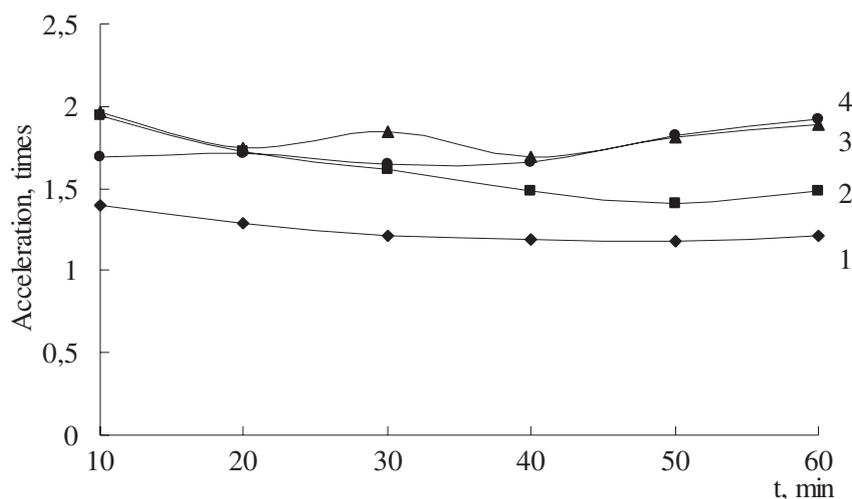


Рис. 2. Зависимости ускорения роста оксидной пленки при 475, 500, 530 и 550 °C от времени термического оксидирования InP под воздействием вводимого через газовую фазу BiPO_4 в сравнении с собственным термооксидированием
[Fig. 2. Dependence of the growth acceleration of the oxide film at 475, 500, 530 and 550 °C on the thermal oxidation time of InP under the influence of introduced through the gas phase BiPO_4 in comparison with its]

ние ее с ростом температуры термооксидирования. Зависимость для 550 °C существенно отличается от остальных. При этой температуре рост пленки происходит достаточно интенсивно во всем временном интервале, и величина ускорения возрастает от 1.6 до 1.8 раза.

Таким образом, использование BiPO_4 в качестве хемостимулятора-модификатора, вводимого через газовую фазу, оказывает ускоряющее действие на процесс термического оксидирования

InP. Для всех исследуемых температур имеет место увеличение толщины растущей пленки, основная часть которой формируется в первые 10 минут оксидирования.

Полученные кинетические зависимости (рис. 1) линеаризуются с использованием степенного уравнения [3], что позволяет построить аррениусовскую зависимость для усредненных констант скорости процесса термооксидирования InP под воздействием BiPO_4 (рис. 3).

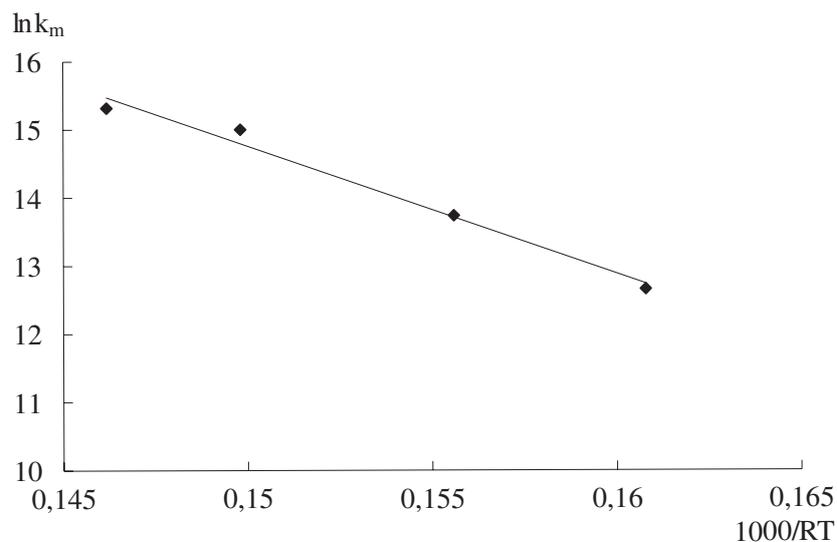


Рис. 3. Аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса термоокисидирования InP под воздействием BiPO_4
[Fig. 3. Arrhenius dependence of the averaged rate constant of the InP thermo-oxidation process under the influence of BiPO_4]

На основании полученных зависимостей были рассчитаны n_{cp} и ЭЭА (эффективная энергия активации), которые приведены в табл. 2. Там же, для сравнения, приведены аналогичные величины для собственного термоокисидирования InP.

Рассчитанное значение $n_{\text{cp}} = 0.22$ значительно меньше 0.5, что свидетельствует о том, что в интервале температур 475–550 °С определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе. Значение ЭЭА, равное 188 kJ/mol, также типично для реакции твердое-твердое без каталитического

эффекта. Таким образом, при термоокисидировании InP под воздействием фосфата висмута, вводимого из газовой фазы, происходит смена механизма процесса с собственного термоокисидирования на хемостимулированное, что и обеспечивает ускоренное формирование пленки на поверхности полупроводника (рис. 3). На начальном этапе процесса осуществляется интенсивное транзитное взаимодействие катионной составляющей хемостимулятора (висмут) и наблюдается основной прирост пленки на поверхности InP. Висмут, как и оксид висмута, появляется в системе в ходе испарения, поскольку

Таблица 2. Кинетические параметры процессов собственного термоокисидирования InP и под воздействием BiPO_4 , вводимого через газовую фазу

[Table 2. Kinetic parameters of processes of own thermal oxidation of InP and under the influence of introduced through the gas phase BiPO_4]

Образец [Sample]	Параметры окисидирования [Oxidation conditions]		$n \pm \Delta n, \text{nm}^{1/n} \text{min}^{-1}$	ЭЭА, кДж/моль [EEA, kJ/mol]
	T, °C	$\ln k_{\text{cp}}$		
InP + BiPO_4	475	12.058	0.24±0.01	188
	500	14.242	0.19±0.01	
	530	15.807	0.19±0.01	
	550	14.434	0.28±0.01	
	$n_{\text{cp}} [n_{\text{aver}}]$		0.22±0.01	
InP (эталон) [InP (reference)]	$n_s [n_r]$		0.48±0.02	273

пар над BiPO_4 , по данным [22] представляет собой сложную смесь BiPO_3 , $\text{Bi}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$, BiPO_4 , BiO , оксидов фосфора и атомарного висмута. На развитой же стадии процесса преобладающими становятся твердофазные процессы (в которых должна участвовать фосфатная группа) и прирост пленки замедляется.

С целью установления качественного и количественного состава полученных на поверхности InP тонких пленок, они были исследованы такими взаимодополняющими методами, как ИКС, ЛРСМА, РФА.

Результаты расшифровки данных ИКС представлены в табл. 3. При расшифровке спектров принималось во внимание, что наличие хотя бы нескольких минимумов из целого ряда, отвечающего тому или иному соединению в выбранном диапазоне частот, позволяет с достаточной достоверностью говорить о наличии этого соединения в исследуемом образце.

В состав пленок входят: In_2O_3 ($\nu = 750, 565 \text{ cm}^{-1}$) и фосфаты индия – InPO_4 ($\nu = 500, 541, 1080, 980 \text{ cm}^{-1}$), $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ ($\nu = 1025, 1242 \text{ cm}^{-1}$), а также присутствует фон подложки. Качественно состав слоев не меняется при термоокислении

при разных температурах, что не исключает изменения количественного соотношения идентифицированных соединений. Увеличение температуры до $530 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению метафосфата индия $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ ($\nu = 1025, 1242 \text{ cm}^{-1}$). При этом интенсивность пиков, отвечающих соединениям InPO_4 , $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, заметно увеличивается с ростом температуры, в то время как для In_2O_3 , пики сглаживаются, что свидетельствует о трансформации одних фаз в другие и развитии твердофазных превращений на участках кинетических кривых, соответствующих «плато» при больших временах окисления. Полосы, отвечающие связи $\text{Bi}-\text{O}$, обнаружены не были, что может говорить о незначительном содержании висмута в пленке.

Метод ЛРСМА позволяет количественно установить элементный состав исследуемых образцов. Полученные данные, отвечающие параметрам окисления, аналогичным приведенным выше, представлены в табл. 4. Содержание кислорода в пленке определялось как разность между 100 % и суммарным содержанием индия и фосфора. Результаты ЛРСМА подтверждают данные ИКС, согласно которым основными эле-

Таблица 3. Результаты ИКС пленок на поверхности InP , полученных под воздействием BiPO_4 , вводимого через газовую фазу

[Table 3. The results of IR spectroscopy on the surface of InP , obtained under the influence of introduced through the gas phase BiPO_4]

Режим окисления [Oxidation conditions]	Полоса поглощения, cm^{-1} [Absorption band, cm^{-1}]	Соединение [Compound]
500 $^\circ\text{C}$, 60 min.	430, 440, 620, 630	InP
	541, 980	InPO_4
	565, 750	In_2O_3
530 $^\circ\text{C}$, 60 min.	430, 500, 620	InP
	500, 541, 980, 1080	InPO_4
	1025, 1242	$\text{In}(\text{PO}_3)_3$
	750	In_2O_3

Таблица 4. Элементный состав пленки на поверхности InP после термоокисления под воздействием BiPO_4 при различных температурах в течение 60 мин

[Table 4. The elemental composition of the film on the InP surface after thermal oxidation under the influence of BiPO_4 at various temperatures for 60 min]

Температура окисления, $^\circ\text{C}$ [Oxidation temperature, $^\circ\text{C}$]	Элементный состав пленок [The elemental composition of the films]		
	In, ат. % [In, at. %]	P, ат. % [P, at. %]	O, ат. % [O, at. %]
500	36.07	14.57	49.36
530	32.22	16.71	51.07

ментами, входящими в состав пленки, являются In, P и O. При этом необходимо отметить следующее: содержание в пленках фосфора меньше содержания индия, что, по всей видимости, связано с его испарением в виде оксида в процессе термоокисидирования. С ростом температуры содержание в пленках фосфора и кислорода увеличивается, что говорит об интенсификации процессов фосфатообразования и коррелирует с данными ИКС.

Анализ синтезированных при 500 и 530 °C в течение 60 min пленок методом РФА показал наличие в них и висмутсодержащих фаз. Расшифровка дифрактограмм приведена в табл. 5. Данные РФА, касающиеся основных фаз в пленках, подтверждают в общих чертах результаты ИКС. Помимо межплоскостных расстояний, отвечающих подложке (InP), были обнаружены рефлексы оксида индия и различных фосфатов индия (табл. 5). При этом с ростом температуры фаза In_2O_3 перестает определяться, а разнообразие фосфатов индия увеличивается (табл. 5), что подтверждает результаты кинетических исследований и соответствует расходу оксида индия в ходе вторичных твердофазных процессов в пленке без существенного прироста ее толщины. Самым интересным результатом РФА является обнаружение в пленках пиков, хоть и незначительной интенсивности, отвечающих фазам, содержащим висмут, причем различного состава – $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$, BiPO_4 . Этот результат в определенной мере противоречит данным ЛРСМА и ИКС,

но может быть связан с неравномерностью распределения висмута в растущей на поверхности InP пленке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, хемостимулированное термоокисидирование InP под воздействием фосфата висмута, вводимого через газовую фазу, оказывается практически в 2 раза эффективнее собственного. Установлен транзитный механизм действия BiPO_4 , определяющим процессом которого является образование фосфатов индия и частично висмута за счет вторичного взаимодействия оксидных форм компонентов подложки, лимитируемого диффузией оксидов в твердой фазе, о чем свидетельствуют значения n_{cp} (0.22) и ЭЭА (188 kJ/mol). Данные РФА указывают на то, что фосфат висмута может играть роль модификатора состава, а значит, и свойств пленки.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № №18-03-00354 а.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Таблица 5. Идентифицированные фазы для пленок, сформированных при термоокисидировании InP под воздействием BiPO_4 в различных температурных режимах за время 60 мин
 [Table 5. Identified phases for films formed by InP thermo-oxidation under the influence of BiPO_4 at various temperatures for 60 min]

Температура окисидирования, °C [Oxidation temperature, °C]	Межплоскостное расстояние, d_{hkl} [The interplanar spacind, d_{hkl}]	Определяемая фаза [Determined phase]
500	1.467, 2.938, 2.07	InP
	3.688, 4.372	InPO_4
	3.731, 4.606	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$
	1.473	BiPO_4
	1.825, 2.926	In_2O_3
530	1.466, 2.07, 2.934	InP
	1.409	$\text{In}_3(\text{PO}_4)_2$
	4.365, 4.611	BiPO_4
	3.691, 4.372	InPO_4
	4.606	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wager J. F., Wilmsen C. W. Thermal oxidation of InP // *J. Appl. Phys.*, 1980, v. 51(1), pp. 812–814. DOI: 10.1063/1.327302
2. Yamaguchi M., Ando K. Thermal oxidation of InP and properties of oxide film // *J. Appl. Phys.*, 1980, v. 5(9), pp. 5007–5012. DOI: 10.1063/1.328380
3. Миттова И. Я., Борзакова Г. В., Терехов В. А., Миттов О. Н., Пшестанчик В. Р., Кашкаров В. М. Рост собственных оксидных слоев на фосфиде индия // *Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы*, 1991, т. 27(10), с. 2047–2051.
4. Минайчев В. Е. *Нанесение пленок в вакууме*. М.: Высш. школа, 1989, 130 с.
5. Никитин М. М. *Технология и оборудование вакуумного напыления*. М.: Металлургия, 1992, 112 с.
6. Веселов А. А., Веселов А. Г., Высоцкий С. Л., Джумалиев А. С., Филимонов Ю. А. Магнитные свойства термически напыленных тонких пленок Fe/GaAs (100) // *Журнал технической физики*, 2002, т. 72(8), с. 139–142.
7. Данилин Б. С., Сырчин В. К. *Магнетронные распылительные системы*. М.: Радио и связь, 1982, 72 с.
8. Pulver D., Wilmsen C. W. Thermal oxides of $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ and $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$ // *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2001, v. 19(1), pp. 207–214. DOI: 10.1116/1.1342008
9. Punkkinen M. P. J., Laukkanen P., Leng J., Kuzmin M., Tuominen M., Tuominen V., Dahl J., Pessa M., Guina M., Kokko K., Sadowski J., Johansson B., Väyrynen I. J., Vitos L. Oxidized In-containing III–V(100) surfaces: Formation of crystalline oxide films and semiconductor-oxide interfaces // *Physical review*, 2011, v. 83(19), pp. 195–329 DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195329
10. Сладкопеевцев Б. В., Томина Е. В., Миттова И. Я., Донцов А. И., Пелипенко Д. И. Термоокисидирование гетероструктур $\text{V}_x\text{O}_y/\text{InP}$, сформированных центрифугированием геля оксида ванадия (V) // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2016(3), с. 76–81. DOI: 10.7868/S0207352816030185
11. Ningyi Y. Comparison of VO_2 thin films prepared by inorganic sol-gel and IBED methods // *J. Appl. Phys. A.*, 2003, v. 78, pp. 777–780. DOI: 10.1007/s00339-002-2057-5
12. Herman M. A., Sitter H. *Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. Heidelberg, Springer Science & Business Media, 2013, 382 p.
13. Manijeh R. The MOCVD Challenge: A survey of GaInAsP–InP and GaInAsP–GaAs for photonic and electronic device applications. Boca Raton, CRC Press, 2010, 799 p. DOI: 10.1201/9781439807002
14. Миттова И. Я. Многоканальные реакции при хемостимулированном окислении полупроводников – транзит, сопряжение, катализ // *Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология*, 2000(2), с. 5–12.
15. Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термоокисидирования GaAs и InP // *Неорганические материалы*. 2014, т. 50(9), с. 948–955. DOI: 10.7868/80002337X14090097
16. Брауэр Г. А. *Руководство по неорганическому синтезу*. М.: Химия, 1985, 360 с.
17. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1991, 335 с.
18. *Атлас ИК-спектров фосфатов* / под ред. Р. Я. Мельниковой. М.: Наука, 1985, 235 с.
19. Брандон Д., Каплан У. *Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля*. М.: Техносфера, 2004, 384 с.
20. *International Center for Diffraction Data*.
21. *X-ray diffraction data cards*, ASTM.
22. Казенас Б. К. *Термодинамика испарения двойных оксидов*. М. Наука, 2004, 551 с.

UDC 542.943:546.682'18

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/759>

Received 19.04.2019

Accepted 15.05.2019

THE ROLE OF BiPO_4 INTRODUCED THROUGH THE GAS PHASE IN THE PROCESS OF CREATING THIN FILMS ON THE SURFACE OF InP

© 2019 V. F. Kostryukov✉, I. Ya. Mittova, B. V. Sladkopevtsev, S. Parshina, D. S. Balasheva

Voronezh State University
1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. The purpose of this work was to establish the influence of bismuth phosphate introduced through the gas phase on the InP thermal oxidation process and the determination of the composition of the formed films.

Methods and Methodology. Oxidation was performed on (100)-oriented polished single-crystal indium phosphide wafers (with a concentration of main charge carriers at 300 K of at least $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and intrinsic n-type conductivity). The oxidation of InP was conducted at 475, 500, 530, and 550 °C in 30 L/h oxygen for 10–60 min using postoxidation. The thickness of the formed oxide films was determined by laser ellipsometry ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) with an absolute error of $\pm 1 \text{ nm}$.

Results. The accelerating effect of bismuth phosphate on the process of film formation was established. The magnitude of the acceleration is from 1.5 to 2 times and the maximum film growth is achieved in the first 10 min of oxidation. The transit mechanism of action of BiPO_4 was established. The determining process is the formation of indium phosphate due to the secondary interaction of the oxide forms of the components of the substrate. The limiting stage is the diffusion of oxides in the solid phase, as evidenced by the values of n (0.22) and EEA (188 kJ/mol). The authors established a decrease in the EEA compared with the process of InP's own thermal oxidation, which provides the accelerated formation of a film on the surface of a semiconductor with chemostimulated thermal oxidation. IR spectroscopy, EPXMA, and X-ray phase analysis were used to study of films on the surface of InP. The main components of the films on the InP surface are indium oxide and indium phosphates of different composition. With an increase in temperature and oxidation time, the content of indium oxide in films decreases, and the variety and amount of indium phosphates increases.

Conclusions. This indicates the transformation of some phases to others during solid phase transformations and corresponds to the consumption of indium oxide during secondary processes in the film without a significant increase in its thickness. Bismuth phosphate plays the role of a chemostimulator of the thermal oxidation process of InP and may be a modifier of the composition, and hence the properties of films on its surface.

Keywords: indium phosphide, thermal oxidation, chemostimulators, nanoscale films, heterostructures.

SOURCE OF FINANCING

The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (project No.18-03-00354-360595 a).

ACKNOWLEDGMENTS

The results of the research were obtained using the equipment of Shared Scientific Equipment Centre of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

✉ Kostryukov Victor F., e-mail: vc@chem.vsu.ru

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Wager J. F., Wilmsen C. W. Thermal oxidation of InP. *J. Appl. Phys.*, 1980, v. 51(1), pp. 812–814. DOI: 10.1063/1.327302
2. Yamaguchi M., Ando K. Thermal oxidation of InP and properties of oxide film. *J. Appl. Phys.*, 1980, v. 5(9), pp. 5007–5012. DOI: 10.1063/1.328380

3. Mittova I. Ya., Borzakova G. V., Terekhov V. A., Mittov O. N., Pshestanchik V. R., Kashkarov V. M. Growth of own oxide layers on indium phosphide. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1991, v. 27(10), pp. 2047–2051. (in Russ.)
4. Minaychev V. Ye. *Naneseniye plonok v vakuume*. [Film deposition in vacuum]. Moscow, Vyssh. Shkola Publ., 1989, 130 p. (in Russ.)
5. Nikitin M. M. *Tekhnologiya i oborudovaniye vakuumnogo napyleniya* [Technology and equipment for vacuum deposition]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1992, 112 p. (in Russ.)
6. Veselov A. A., Veselov A. G., Vysotsky S. L., Dzhumaliyev A. S., Filimonov Yu. A. Magnetic properties of thermally deposited Fe/GaAs (100) thin films. *J Technical Physics*, 2002, v. 47(8), pp. 1067–1070. DOI: 10.1134/1.1501694
7. Danilin B. S. *Magnetronnyye raspylitel'nyye sistemy* [Magnetron Spray Systems]. Moscow, Radio i svyaz' Publ., 1982, 72 p.
8. Pulver D., Wilmsen C.W. Thermal oxides of $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ and $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$. *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2001, v. 19(1), pp. 207–214. DOI: 10.1116/1.1342008
9. Punkkinen M. P. J., Laukkanen P., Leng J., Kuzmin M., Tuominen M., Tuominen V., Dahl J., Pessa M., Guina M., Kokko K., Sadowski J., Johansson B., Väyrynen I. J., Vitos L. Oxidized In-containing III–V(100) surfaces: Formation of crystalline oxide films and semiconductor-oxide interfaces. *Physical review*, 2011, v. 83(19), pp. 195–329. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195329
10. Sladkopevtsev B. V., Tomina E. V., Mittova I. Ya., Dontsov A. I., Pelipenko D. I. On the thermal oxidation of V_xO_y –InP heterostructures formed by the centrifugation of vanadium (V) oxide gel. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2016, v. 10(2), pp. 335–340. DOI: 10.1134/S102745101602018X
11. Ningyi Y. Comparison of VO_2 thin films prepared by inorganic sol-gel and IBED methods. *J. Appl. Phys. A.*, 2003, v. 78, pp. 777–780. DOI: 10.1007/s00339-002-2057-5
12. Herman M. A., Sitter H. *Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. Heidelberg, Springer Science & Business Media, 2013, 382 p.
13. Manijeh R. *The MOCVD Challenge: A survey of GaInAsP–InP and GaInAsP–GaAs for photonic and electronic device applications*. Boca Raton, CRC Press, 2010, 799 p. DOI: 10.1201/9781439807002
14. Mittova I. Ya. Multichannel reactions in chemostimulated oxidation of semiconductors – transit, conjugation, catalysis. *Vestnik VGU. Serija: Himija, biologija* [Bulletin of the VSU. Series: Chemistry, Biology], 2000, 2, pp. 5–12. (in Russ.)
15. Mittova I. Ya. Influence of the physicochemical nature of chemical stimulators and the way they are introduced into a system on the mechanism of the thermal oxidation of GaAs and InP. *Inorganic Materials*, 2014, V. 50(9), pp. 874–881. DOI: 10.1134/S0020168514090088.
16. Brauer G. A. *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu* [Inorganic Synthesis Guide]. Moscow, Khimiya Publ., 1985, 360 c. (in Russ.)
17. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York, John Wiley & Sons Ltd, 1986, 335 p.
18. *Atlas IK-spektrov fosfatov* [Atlas IR spectra of phosphates]. Ed. by R.YA. Mel'nikovoy. Moscow, Nauka Publ., 1985, 235 p. (in Russ.)
19. Brandon D., Kaplan W. *Microstructural Characterization of Materials*. 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, 2008, 536 p. DOI:10.1002/9780470727133
20. *International Center for Diffraction Data*.
21. *X-ray diffraction data cards*, ASTM.
22. Kazenas B.K. *Termodinamika isparennya dvoynnykh oksidov*. [Thermodynamics of double oxide evaporation]. Moscow, Nauka Publ., 2004, 551 p. (in Russ.)

Кострюков Виктор Федорович – д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vc@chem.vsu.ru. ORCID – 0000-0001-5753-5653.

Миттова Ирина Яковлевна – д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID – 0000-0001-6919-1683.

Kostruykov Victor F. – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: vc@chem.vsu.ru. ORCID – 0000-0001-5753-5653.

Mittova Irina Y. – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID – 0000-0001-6919-1683.

Сладкопцев Борис Владимирович – к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID – 0000-0002-0372-1941.

Паршина Анна Сергеевна – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: anyuta_parshina@mail.ru. ORCID – 0000-0002-9455-2062.

Балашева Дарья Степановна – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: balasheva.98@mail.ru. ORCID – 0000-0002-1198-0345.

Sladkoptsev Boris V. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID – 0000-0002-0372-1941.

Parshina Anna S. – Student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: anyuta_parshina@mail.ru. ORCID – 0000-0002-9455-2062.

Balashева Dar'ya S. – Student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: balasheva.98@mail.ru. ORCID – 0000-0002-1198-0345.

ОПЫТ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОАКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ В АГРЕССИВНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ПРИ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 2019 А. Е. Кузмак✉, Н. Е. Есипова, А. В. Кожеуров

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Российская Федерация*

Аннотация. Исследовано коррозионное поведение сложнoleгированного сплава в растворе 3М HCl при статической деформации переменного знака. Результаты, полученные методом кулонометрической регистрации продуктов коррозии в начальный период взаимодействия металла со средой, обеспечили количественную оценку специфики растворения сплава. Полученные результаты позволили объемным методом в сочетании с методом кулонометрической регистрации продуктов коррозии разработать методологию селективной оценки коррозионного поведения многофазных сплавов в условиях агрессивной среды.

Ключевые слова: коррозия, деформация, кулонометрия, волюмометрия, поверхностное напряжение.

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные механохимические эксперименты с твердым телом, в том числе и коррозионные испытания напряженных стальных образцов простого и сложного состава в упругой области показали разную скорость растворения в сжатой и растянутой зонах [1–5]. Это явление ранее было теоретически предсказано и получило название механохимического эффекта знака деформации [6]. Авторы использовали уравнения теории упругости для оценки влияния вида деформирования на коррозию металла в кислом электролите. Объяснение причины этой асимметрии заключается в наличии поверхностного напряжения, самопроизвольно образующегося из-за поверхностного натяжения, присутствующего во всех телах. Если в начальном состоянии на поверхности уже имеется натяжение, то при растяжении поверхности оно складывается с приложенным напряжением, а при сжатии — вычитается из него. Симметрия сторон исчезает, и скорость любого физико-химического процесса зависит от знака деформации. Предсказанный эффект для процесса коррозии (растворения) особенно важен, так как коррозия — явление поверхностное.

✉ Кузмак Александр Евсеевич, e-mail: akuzmak@yandex.ru

Механохимический эксперимент по исследованию коррозионной кинетики обычно проводился объемным (водородным) методом в кислом электролите [7]. Однако при использовании объемного метода обычно регистрируют кинетику интегрального накопления деполяризатора (водорода или кислорода) при параллельном растворении всех компонентов сплава, исключая, тем самым, корректную регистрацию коррозионной кинетики в начальный период коррозии. С физической точки зрения при одновременном воздействии механического деформирования и агрессивной среды в реакционном пространстве «твёрдое тело-электролит» возникают колебательно - и электронно-возбужденные состояния межатомных связей (в т. ч. свободные радикалы, координационно-ненасыщенные атомы, структурные дефекты, заряженные центры), стимулирующие коррозию компонентов сплава и, как следствие, формирование слоя продуктов взаимодействия металла со средой. Нестабильный по структуре, упомянутый слой изменяет толщину в процессе формирования, что вносит неопределённость в результаты исследования коррозионной кинетики традиционными методами в начальный период коррозионного процесса. Исследование состава

оксидного слоя, изучение кинетики пассивации и депассивации представляет собой самостоятельную задачу.

Проведенные коррозионные испытания многофункциональных сплавов привели к развитию и постановке новых задач. Как показано в работах [8–10], эффективным подходом к решению проблемы количественной регистрации микроколичеств вещества для систем с различным структурно-фазовым состоянием поверхности служит метод кулонометрической регистрации продуктов коррозии (метод КРПК). Сочетание и сопоставление возможностей методов электрохимического ионного анализа КРПК с интегральным (объёмным) для разработки методологии оценки влияния знака деформации на коррозионную кинетику многофазного сплава стало целью настоящей работы.

В работе исследовали кинетику растворения сложнолегированной аустенитной стали марки 05X22AG15H8M2Ф-Ш (железо 55 %, хром 20 %, никель 8 %, марганец 15 %, азот 0.5 %, сера < 0.005) под напряжением в упругой области. Данный сплав обладает высоким сопротивлением к динамической нагрузке, способностью к деформационному упрочнению и коррозионной стойкостью, обеспеченную направленным легированием [8]. Поскольку этот вид стали находит широкое применение в медицине, судостроении, при производстве химического оборудования и в других сферах, изучение влияния вида деформации (растяжение–сжатие) на коррозионную кинетику в агрессивном электролите представляет практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на начальном временном участке коррозии с целью недопущения развития микротрещин. Испытательной ячейкой служил химический стакан, на дно которого помещали специальные устройства с испытуемым образцом [5]. Устройство обеспечивало фиксированный радиус кривизны пластинки (сжатой и растянутой поверхности). Стакан заполняли 250 ml 3 M раствором HCl. Воздействию агрессивной среды подвергали область деформированной пластинки площадью $S = 1.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$. Нерабочую поверхность изолировали химически стойким изоляционным материалом. Испытания проводили без перемешивания среды при комнатной температуре.

Кулонометрический анализ определял содержание ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} согласно методике [9], начиная со времени экспозиции $t = 20 \text{ min}$. Далее,

через каждые 20 min и до 140 min испытаний отбирали аликвоты коррозионно-агрессивной среды объемом 8 ml, которые помещали в кулонометрическую ячейку-индикатор из стеклоуглерода СУ-2000. Тестировали сжатые и растянутые пластины сплава с радиусами кривизны, соответственно: $R_{\text{сж}} = 104.0; 44.0; 31.8; 21.0 \text{ mm}$; $R_{\text{раст}} = 97.0; 25.0; 16.1; 10.9 \text{ mm}$. Для интегральных оценок потерь массы образцов использовали объёмный (водородный) метод [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены кинетические зависимости накопления ионов – продуктов коррозии Fe^{2+} и Fe^{3+} в среде при различных радиусах кривизны сжатой и растянутой поверхностей стали в условиях стационарного напряжения с использованием метода КРПК. Кривые демонстрируют особенности процесса накопления продуктов коррозии на сжатой поверхности образца. Как видно из рис. 1, на сжатой поверхности отсутствует продукт коррозии в виде Fe^{2+} . В данном случае, очевидно, идёт окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и удержание Fe^{2+} в виде оксида на поверхности образца.

По ионам Fe^{3+} , перешедшим в среду, идентифицируют только минимально нагруженный

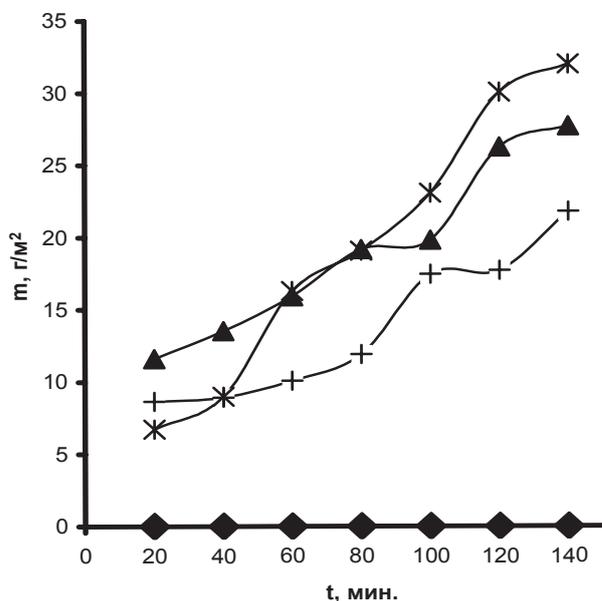


Рис. 1 Кинетика накопления продуктов коррозии на сжатой поверхности. \blacklozenge – Fe^{2+} для всех R, $+$ – Fe^{3+} для R = 104 мм, \blacktriangle – Fe^{3+} для прочих R, \ast – Fe^{3+} для плоской поверхности

[Fig. 1 The kinetics of accumulation of corrosion products on a compressed surface. \blacklozenge – Fe^{2+} for all R; $+$ – Fe^{3+} for R = 104 mm; \blacktriangle – Fe^{3+} for other R; \ast – Fe^{3+} for a flat]

образец с радиусом кривизны $R_{\text{ск}} = 104 \text{ mm}$ (+). При увеличении нагрузки (уменьшения радиуса кривизны) выход Fe^{3+} возрастает в 1.3÷1.4 раза, однако различий в количестве ионов Fe^{3+} при других радиусах (●; ▲) не установлено. При испытаниях ненагруженной пластины, ионов Fe^{2+} (✱) также не обнаружено.

Выход ионов Fe^{3+} за период до 40 min, примерно, соответствует минимально нагруженному образцу, в интервале от 60 до 80 min – образцам с радиусами $R_{\text{ск}} = 44.0, 31.0, \text{ и } 21.0 \text{ mm}$, а в интервале от 100 до 140 min превышает показатели последних трех – на 15%. Учитывая данные, полученные на сжатой и ненагруженной поверхностях (рис. 1), можно предположить, что формирующийся слой обладает в рассматриваемой среде защитным действием.

На растянутой поверхности (рис. 2) ионов Fe^{2+} не обнаружено в интервале времени от 0 до 80–100 минут.

Далее железо (рис. 3), быстро накапливается в среде, особенно – на максимально нагруженном образце ($R_{\text{раст}} = 10.9 \text{ mm}$).

При этом прекращается накопление ионов Fe^{3+} , так как в указанный выше период запас кислорода в реакционной зоне полностью израсходован. Происходит растворение слоя продуктов коррозии, а также окисление железа исключительно по реакции $\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^0$ (что позволяет идентифицировать нагрузки на образцах).

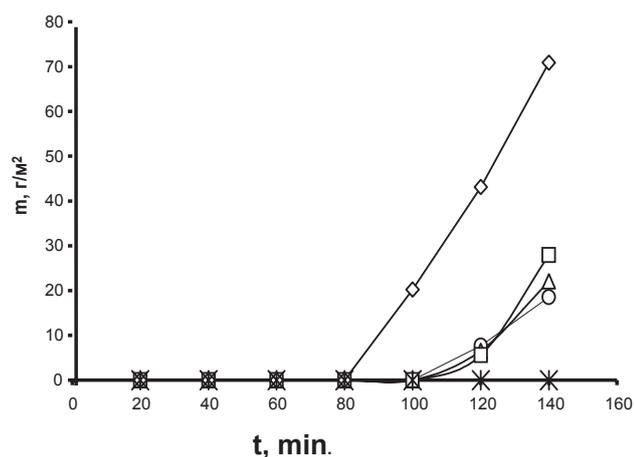


Рис. 2 Кинетика накопления Fe^{2+} на растянутой поверхности: Δ – $R = 25 \text{ mm}$; \square – $R = 16.1 \text{ mm}$; \diamond – $R = 10.9 \text{ mm}$; \circ – $R = 97 \text{ mm}$; ✱ – плоская поверхность

[Fig. 2. The kinetics of accumulation of Fe^{2+} on the stretched surface $R = 25 \text{ mm}$, \square – $R = 16.1 \text{ mm}$; \diamond – $R = 10.9 \text{ mm}$; \circ – $R = 97 \text{ mm}$; ✱ – flat surface]

В связи с тем, что регистрация количества ионов Fe^{2+} обеспечивает оценку кинетики в зависимости от радиуса кривизны образца, в настоящей работе проведено сравнение данных, полученных методами КРПК, и расчетных – по количеству выделившегося водорода на поверхностях образцов с различными радиусами кривизны (таблица).

Как видно из таблицы на ненагруженной поверхности количество Fe^{2+} , рассчитанное по водороду, примерно, соответствует железу, определенному методом КРПК, только через 140 min от начала испытаний. Ранее, кулонометрические показатели превышают водородные, что связано с наличием двух видов деполяризаторов в реакционном объеме: кислорода и иона H^+ .

Это связано с тем, что при объёмной регистрации фиксируется только количество ионов Fe^{2+} , полученное по реакции $\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^0$, а при кулонометрических измерениях к нему добавляется железо, полученное в результате частичного растворения защитного (оксидного) слоя. Процесс убыли кислорода в реакционном пространстве сближает показатели кулонометрической и водородной регистрации.

На сжатой поверхности ситуация аналогична за исключением того, что показатели водородной и кулонометрической регистрации железа сближаются медленнее, свидетельствуя

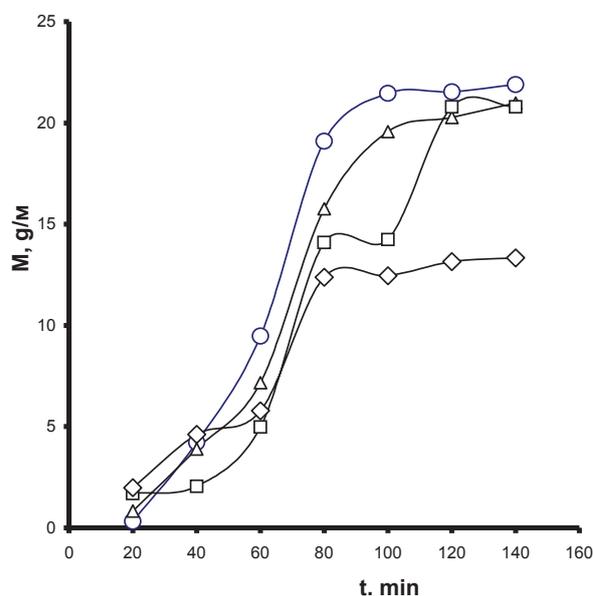


Рис. 3 Кинетика накопления Fe^{3+} на растянутой поверхности: Δ – $R = 25 \text{ mm}$, \square – $R = 16.1 \text{ mm}$, \diamond – $R = 10.9 \text{ mm}$, ✱ – плоская поверхность (не показана)

[Fig. 3. The kinetics of accumulation of Fe^{3+} on the stretched surface. Δ – $R = 25 \text{ mm}$; \square – $R = 16.1 \text{ mm}$; \diamond – $R = 10.9 \text{ mm}$; ✱ – flat surface (not shown)]

Таблица. Накопление в среде ионов Fe^{2+} и $Fe^{2+} + Fe^{3+}$, зарегистрированное водородным и КРПК методами**[Table.** Accumulation in the environment of ions Fe^{2+} and $Fe^{2+} + Fe^{3+}$, registered hydrogen and CDCP method]

Время от начала испыт. мин [Time]	Растянутая поверхность, $R_{\text{раст.}} = 10.9 \text{ mm}$ [Stretched surface, $R_{\text{str.}} = 10.9 \text{ mm}$]			Сжатая поверхность, $R_{\text{сжат}} = 21.0 \text{ mm}$ [Compressed surface $R_{\text{com}} = 21.0 \text{ mm}$]			Ненагруженная (плоская) поверхность [Unloaded (flat) surface]		
	по водороду, г/м^2 [hydrogen, g/m^2]		КРПК $Fe^{2+} + Fe^{3+}$, г/м^2 [CDCP $Fe^{2+} + Fe^{3+}$, g/m^2]	по водороду, г/м^2 [hydrogen, g/m^2]		КРПК $Fe^{2+} + Fe^{3+}$, г/м^2 [CDCP $Fe^{2+} + Fe^{3+}$, g/m^2]	по водороду, г/м^2 [hydrogen, g/m^2]		КРПК $Fe^{2+} + Fe^{3+}$, г/м^2 [CDCP $Fe^{2+} + Fe^{3+}$, g/m^2]
	Всего [total]	Fe^{2+}		Всего [total]	Fe^{2+}		Всего [total]	Fe^{2+}	
20	2.74	1.52	1.98	0.87	0.49	12.06	1.00	0.57	6.73
40	13.70	7.62	4.61	3.17	1.77	13.82	4.03	2.31	8.98
60	35.10	19.6	5.79	6.77	3.78	15.95	9.11	5.21	16.30
80	68.41	38.32	12.38	11.59	6.48	19.74	16.25	9.29	19.70
100	114.80	64.44	32.70	17.59	9.84	22.48	25.45	14.56	23.06
120	175.25	98.56	56.29	24.73	13.83	26.69	36.71	21.00	30.06
140	250.59	141.16	84.25	3.99	18.45	27.70	50.04	28.62	32.00

о присутствии кислорода в реакционном пространстве.

На растянутой поверхности (см. табл.), кулонометрические и расчетно-водородные данные соответствуют друг другу только в начальный момент испытаний – через 20 минут. Далее количество железа, найденное методом КРПК, отстает от расчетного по водороду. Данное обстоятельство связано, вероятно, с развитием селективной коррозии, когда выход в среду продуктов коррозии компонентов тестируемого сплава: хрома, никеля и марганца превышает количество железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали, что кинетические закономерности коррозии сплава в условиях знакопеременной деформации представляют собой комплексную задачу. Необходимо не только учитывать специфику коррозионного поведения системы «поверхность сплава – раствор» в условиях нагрузки, но и, что особенно важно, регистрировать коррозионные потери в малом временном интервале экспозиции образца. Для более точного определения коррозионного процесса необходимо в дальнейшем проводить селективную регистрацию микроколичеств и других продуктов коррозии стали при их совместном присутствии в агрессивной среде.

С физической точки зрения при одновременном воздействии механического деформирова-

ния и агрессивной среды в реакционном пространстве «твёрдое тело-электролит» возникают колебательно - и электронно-возбужденные состояния межатомных связей, стимулирующие коррозию компонентов сплава и, как следствие, формирование оксидного слоя продуктов взаимодействия металла со средой.

Нестабильный по структуре, упомянутый слой изменяет толщину в процессе формирования, что вносит неопределённость в результаты исследования коррозионной кинетики традиционными методами в начальный период коррозионного формирования и растворения пассивирующего слоя на более ранней стадии развития коррозии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при содействии ООО «ЛИНЭКО».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беренштейн Г. В., Дьяченко А. М., Русанов А. И. Механохимический эффект растворения // Докл. АН СССР, 1988, т. 298(6), с. 1402–1404.
2. Rusanov A.I., Uriev N.B., Eryukin P.V., Movchan T. G., Esipova N.E. Effect of the strain sign in corrosion under stress // Mendeleev Commun., 2004,

v. 14(2), pp. 58–59. DOI: 10.1070/mc2004v014n02abeh001875

3. Русанов А. И., Урьев Н. Б., Ерюкин П. В., Мовчан Т. Г., Есипова Н. Е. Открытие эффекта знака деформации в явлениях коррозии под напряжением // *ДАН*, 2004, т. 395(3), с. 364–366.

4. Есипова Н. Е., Блинов Е. Б., Мовчан Т. Г., Банных И. О. Исследование коррозионной стойкости изогнутой пластины из высокоазотистой немагнитной стали 05X22AG15N8M2Ф в агрессивных средах // *Металлы*, 2007(2), с. 69–75.

5. Мовчан Т. Г., Есипова Н. Е., Ерюкин П. В., Урьев Н. Б., Русанов А. И. Механохимические эффекты в процессах коррозии металлов // *Журнал общей химии*, 2005, т. 75(11), с. 1761–1766.

6. Русанов А. И. *Термодинамические основы механохимии*. СПб.: Наука, 2006, 221 с.

7. ГОСТ 9.908-85. Металлы и сплавы. Межгосударственный стандарт.

8. Кузмак А. Е., Кожеуров А. В., Ефименко Л. А., Илюхин В. И. Кулонометрическая оценка коррозии околошовной зоны сварного шва при деформационном старении // *Коррозия: материалы и защита*, 2009(1), с. 43–46.

9. Кузмак А. Е., Кожеуров А. В. Кулонометрическая оценка скорости коррозии углеродистой стали // *Защита Металлов*, 2004, т. 40(3), с. 315–320.

10. Кузмак А. Е., Кожеуров А. В., Марин А. В. Кулонометрическая оценка влияния технологии сварки стали 12X18H10T на коррозию сварных зон // *Коррозия: материалы и защита*, 2005(1), с. 43–46.

UDC 539.216:539.213:539.264

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/760>

Received 11.03.2019

Accepted 15.05.2019

EXPERIENCE OF THE CULONOMETRIC ESTIMATION OF THE CORROSION-ACTIVE SURFACE OF AUSTENITIC STEEL IN AN AGGRESSIVE ELECTROLYTE AT CONVERTIBLE DEFORMATION

©2019 A. E. Kuzmak✉, N. E. Esipova, A. V. Kozheurov

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (IPCE RAS)
31, Leninsky pr., 119071 Moscow, Russian Federation*

Abstract

Purpose. The paper investigates the electrochemical behaviour of a complex alloy 05H22AG15N8M2F-Sh (iron 55 %, chromium 20 %, nickel 8 %, manganese 15 %, nitrogen 0.5 %, and sulphur <0.005) in a 3 M HCl solution with static deformation of the variable sign by precision registration of corrosion products in the microgram range of corrosion loss.

Methods and Methodology. As shown in the present paper, Coulometric Registration of Corrosion Products (CDCP method) is an efficient approach to solving the problem of quantitative registration of a trace quantity of a substance for systems with different structural-phase surface conditions. The capabilities of the CDCP method were compared with the traditional (bulk) method to develop a methodology for assessing the effect of the strain sign on the corrosion kinetics of a multiphase alloy.

Results. The CDCP method was used to obtain the kinetic dependences of the accumulation of the ions: Fe²⁺ and Fe³⁺ corrosion products in the medium and on a compressed and stretched surfaces at different radii of curvature under the conditions of stationary stress.

It is shown that the use of the CDCP method is a promising way of significantly expanding the possibilities of corrosion studies of complex corrosion systems.

Conclusions. The advantages of the CDCP method for studying the kinetic regularities of a complex alloy corrosion under alternating deformation conditions were achieved. The possibility of conducting selective registration of a trace quantity of stainless steel corrosion products with their combined presence in an aggressive environment was shown.

The role of the oxide layer of the products of the metal interaction with the medium were established.

✉ Kuzmak Alexander Evseevich, e-mail: akuzmak@yandex.ru

According to the results, it can be concluded that it is necessary to study in detail the kinetics of the formation and dissolution of the passivating layer, and, consequently, the feasibility of conducting corrosion tests at an early stage of the corrosion process.

Keywords: corrosion, deformation, coulometry, volumetry, surface stress.

SOURCE FINANCING

LINEKO Scientific Production Company.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Berenshtein G. V., Dyachenko A. M., Rusanov A. I. Mekhanohimicheskij effekt rastvoreniya [Mechanochemical effect of dissolution] *Report Academy of Sciences of the USSR*, 1988, v. 298 (6), pp. 1402–1404. (in Russ.)
2. Rusanov A. I., Uriev N. B., Eryukin P. V., Movchan T. G., Esipova N. E. Effect of the strain sign in corrosion under stress. *Mendeleev Commun.*, 2004, v. 14(2), pp. 58–59. DOI: 10.1070/mc2004v014n02abeh001875
3. Rusanov A. I., Ur'ev N. B., Eryukin P. V., Movchan T. G., Esipova N. E. Otkrytie effekta znaka deformacii v yavleniyah korrozii pod napryazheniem [Discovery of the sign deformation effect in stress corrosion phenomena]. *Report Academy of Sciences*, 2004, v. 395(3), pp. 364–366. (in Russ.)
4. Esipova N. E., Blinov E. B., Movchan T. G., Bannykh I. O. Corrosion Resistance of a Bent Plate from a High-Nitrogen Nonmagnetic 05Kh22AG15N8M2F Steel in Aggressive Media. *Russian metallurgy (Metally)*, 2007(2), pp. 148–75.
5. Movchan T. G., Esipova N. E., Eryukin P. V., Uryev N. B., Rusanov A. I. Mechanochemical effects in processes of corrosion of metals. *Russian Journal of General Chemistry*, 2005, v. 75(11), pp. 1681–1686. DOI: 10.1007/s11176-005-0491-8
6. Rusanov A. I. *Termodinamicheskie osnovy mekhanohimii* [Thermodynamic principles of mechanochemistry]. Saint Petersburg, Nauka Publ., 2006, 221 p. (in Russ.)
7. GOST 9.908-85. *Metals and alloys. Interstate standard.* (in Russ.)
8. Kuzmak A. E., Kozheurov A. V., Efimenko L. A., Ilyukhin V. I. Kulonometricheskaya ocenka korrozii okoloshovnoy zony svarnogo shva pri deformacionnom starenii [Coulometric corrosion assessment of the heat-affected weld zone during strain aging]. *Korroziya: Materialy, Zashchita*, 2009(1), pp. 43–46. (in Russ.)
9. Kuzmak A. E., Kozheurov A. V. Kulonometricheskaya ocenka skorosti korrozii uglerodistoj stali [Coulometric corrosion rate assessment for carbon steel]. *Zashchita Metallov*, 2004, v. 40(3), pp. 315–320. (in Russ.)
10. Kuzmak A. E., Kozheurov A. V., Marin A. V. Coulometric evaluation of influence of the welding technology of 12Kh18N10T steel on welded zone corrosion. *Korroziya: Materialy, Zashchita*, 2005(1), pp. 43–46. (in Russ.)

Кузмак Александр Евсеевич – к. ф.-м. н., зав. сектором, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: akuzmak@yandex.ru. Scopus Author ID: 6603371209.

Есипова Н. Е. – к. х. н., с. н. с., Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: esipova@phych.ac.ru

Кожеуров А. В. – м. н. с., Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация.

Kuzmak Alexander E. – Cand. Sci. (Phys.-Math), Head of Sector, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: akuzmak@yandex.ru. Scopus Author ID: 6603371209.

Esipova N. E. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: esipova@phych.ac.ru.

Kozheurov A. V. – Junior Researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation.

СИНТЕЗ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С *N*-ВИНИЛИМИДАЗОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

© 2019 В. А. Кузнецов, М. С. Лавлинская✉, А. В. Сорокин

*Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация*

Аннотация. Радикальной полимеризацией в присутствии пероксида водорода получены графт-сополимеры натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и *N*-винилимидазола. Структура полученных продуктов подтверждена методом ИК-спектроскопии. Методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического светорассеяния и лазерного доплеровского микроэлектрофореза установлено, что частицы дисперсий сополимеров имеют несферическую форму и отрицательный электрокинетический потенциал. Изучено влияние присутствия хлорида натрия на гидродинамический радиус частиц полимеров.

Ключевые слова: графт-сополимеры, карбоксиметилцеллюлоза, *N*-винилимидазол, полимерные дисперсии.

ВВЕДЕНИЕ

Макромолекулярный дизайн является одним из основных направлений современной полимерной науки. Создание полимеров различной архитектуры позволяет не только показать синтетические возможности исследователей, но и значительно расширить области применения полученных материалов. Так, например, используя контролируемую радикальную полимеризацию, становится возможным получение сополимеров с упорядоченным блочным расположением мономерных звеньев и узким молекулярно-массовым распределением [1]. Хорошо известно, что в случае классической радикальной полимеризации подобного результата достичь чрезвычайно трудно.

Одним из перспективных направлений применения полимеров со сложной архитектурой и композитов на их основе является использование их в качестве векторов для целевой доставки лекарственных средств. Особенно актуально создание таких лекарственных форм в случае противоопухолевой терапии, когда для лечения применяются цитостатики – токсичные вещества, губительно воздействующие на весь организм. Создание лекарственных форм на основе полимеров способствует снижению

токсичности последних и пролонгации их действия [2–4].

К таким полимерам предъявляется ряд особых требований, таких как низкая токсичность, биосовместимость и наличие способности к образованию ассоциатов с лекарственными веществами. Не менее важны размеры полимерных частиц и их устойчивость в водно-солевой среде, определяющие способность проникновения к пораженным тканям комплекса полимер–лекарственное вещество, а также выведение последнего из организма.

Наиболее полно приведенным выше требованиям отвечают полисахариды. Широкое применение в качестве инертного носителя цитостатиков в противоопухолевой терапии находит доступное модифицированное производное целлюлозы – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы – в виде концентрированного водного раствора. Солевая форма обладает таким преимуществом, как относительно быстрое растворение в воде, что значительно облегчает производство лекарственных форм на ее основе. Кроме того, такие формы обладают противовоспалительным действием и способствуют регенерации тканей. Регулировать количество вносимого препарата возможно посредством контролирования связывания полимера с последним. Способность полимера образовывать ас-

✉ Лавлинская Мария Сергеевна,
e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

социаты связана с количеством стерически доступных функциональных групп, взаимодействующих с лигандом. Повысить их содержание в макромолекуле возможно путем проведения сополимеризации, приводящей в зависимости от условий к продуктам различной архитектуры. При полимеризации в присутствии мощных окислителей и высоких температурах основным продуктом реакции являются макромолекулы сополимеров блочного строения, в более мягких условиях образуются преимущественно графт-сополимеры.

Перспективными сомономерами для получения полимеров-носителей являются *N*-винилазолы, например, поли-*N*-винилимидазол, хорошо известный своей высокой комплексообразующей способностью и низкой токсичностью, а также каталитической активностью [5–7].

В связи с чем, цель данной работы – синтез графт-сополимеров карбоксиметилцеллюлозы в форме ее натриевой соли с *N*-винилимидазолом и изучение поведения их водных дисперсий в широком диапазоне величин рН и присутствии солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с молекулярной массой $M_w = 20000$ и товарный мономер *N*-винилимидазол (ВИ) (все *Sigma Aldrich*, Германия), характеризуется $T_{\text{кип}} = 78\text{--}79\text{ }^\circ\text{C} / 11\text{ mm Hg}$; $\rho = 1.0382\text{ g/cm}^3$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$); $n_D^{20} = 1.5338$, товарный мономер непосредственно перед синтезом перегоняли с добавлением ингибитора гидрохинона под вакуумом, отбирая фракцию $64\text{--}66\text{ }^\circ\text{C} / 2.5\text{ mm Hg}$, что отвечает литературным данным [5].

Синтез осуществлялся по методике, описанной в работе [5]. Выход продуктов находился в интервале 71–79 % (табл. 1).

Состав сополимеров определялся методом ИК-спектроскопии, учитывая соотношение величин площадей под полосами поглощения, относящихся к колебаниям $>\text{C}=\text{O}$ -групп КМЦ и $>\text{C}=\text{N}$ - групп имидазольного цикла при 1744 и 1456 cm^{-1} соответственно. ИК-спектры получены на приборе *Bruker Vertex 70* (*Bruker Optics*, Германия) с Фурье-преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне частот $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Эффективность прививки (ЭП) рассчитывали по следующей формуле [8]:

$$\text{ЭП} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100,$$

где m_1 и m_2 масса очищенного и высушенного графт-сополимера и масса Na-КМЦ, г, соответственно.

Для изучения кинетики полимеризации использовали метод УФ-спектроскопии. УФ-спектры водных растворов получены на спектрофотометре *Shimadzu UV 1800* (*Shimadzu Scientific Instruments*, Япония). В течение 3 часов через каждые 15 минут из реакционной массы отбирали пробы объемом 0.5 cm^3 для последующего изучения процесса полимеризации. Отобранные из реакционной массы пробы помещали в пробирку, содержащую 5 cm^3 ДМФА, взбалтывали, выделившийся осадок отделяли на воронке Бюхнера, промывали медицинским эфиром, сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение часа, взвешивали, после чего растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе на 50 cm^3 . Перед получением УФ-спектров полученный раствор дегазировали на УЗ-ванне в течение 10 min, после чего заполняли колбы аргоном. Учитывались заранее определенные максимумы светопоглощения водных дисперсий сополимеров λ_{max} при 202 nm для звеньев ВИ. Определение содержания звеньев различного типа проводилось с помощью градуировочного графика.

Для определения молекулярной массы привитых цепей ВИ сополимеры растворяли в 0.1 N растворе NaNO_3 , добавляли эквимольное количество 0.1 N раствора HCl , раствор выдерживали в течение суток. Затем смесь осаждали в ацетоне, осадок отфильтровывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы.

Молекулярные массы образовавшихся полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии с помощью хроматографического комплекса, состоящего из двух инертных изократических насосов (АКВИЛОН ВЭЖХ насос

Таблица 1. Условия синтеза графт-сополимеров КМЦ-ВИ

[Table 1. Synthesis conditions for Na-CMC-g-VI copolymers]

№ п/п [No]	Na-КМЦ, г [Na-CMC, g]	ВИ, [VI]			Выход, % [Yield, %]
		v, моль [v, mol]	m, г [m, g]	V, мл [V, ml]	
1	1.000	0.005	0.50	0.48	73
2	1.000	0.010	1.00	0.96	74
3	1.000	0.015	1.50	1.44	71
4	1.000	0.030	3.00	2.88	78
5	1.000	0.040	4.00	3.84	77
6	1.000	0.050	5.00	4.80	79

серии 2), устройства автоматического ввода образца *Jetchrom* с функцией переключения 4-х линий низкого давления Автоблок-04, детектора *VUV-25 Dual Wavelength VIS Detector* и колоночного модуля с термостатом колонок (АКВИЛОН *TS10*), колонки для ВЭЖХ *C-18 150 mm × 4.6 mm × 5 mm PATHFINDER NQ*, петли инжектора 10 μL , оснащенного программным обеспечением *Portlab 30X* с функцией управления перистальтическими насосами, устройством Автоблок-04 *Jetchrom*, системами ВЭЖХ Стайер и *Jetchrom*. В качестве подвижной фазы использовалась смесь ацетонитрила с водой, калибровали по полистирольным стандартам. Для подтверждения результатов молекулярную массу M_w привитых цепей также определяли методом статического светорассеяния [9].

Электрокинетический потенциал частиц полимера и величину плотности заряда m_e водных дисперсий определяли с помощью лазерного капиллярного доплеровского микроэлектрофореза на приборе *Malvern Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания)* в кюветках, оснащенных золотым электродом.

Данные по динамическому светорассеянию (ДРС) получали на модульном спектрометре динамического и статического рассеяния света *Photocor-Complex* (Фотокор, Россия) в кварцевых кюветках, оборудованном He-Ne лазером мощностью 25 mW и длиной волны $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. Съемка осуществлялась под углом 90° при 25°C , время измерения составляло 120 секунд. Расчеты вели с использованием программного обеспечения *DynaLS*. Для расчета значения радиуса инерции использовали метод статического светорассеяния, съемку осуществляли под разными углами в диапазоне $20\text{--}130^\circ$ при 25°C , полученные данные также обрабатывали с помощью пакета *DynaLS*.

Для определения размера и формы полимерных частиц дисперсий использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), при помощи электронного микроскопа *Libra 120 (Carl Zeiss, Германия)*. Перед проведением съемки дисперсию полимера по каплям наносили на медную пластину, покрытую формваром, высушивали в токе воздуха в течение минуты, избыток дисперсии удаляли промоканием. Затем наносили контрастный агент (1 %-ный раствор ацетата уранила), промокали и сушили в токе воздуха.

Изучение влияния присутствия электролита на размер частиц сополимеров КМЦ-ВИ осуществлялось с помощью прибора *Photocor Com-*

plex. В водный раствор 0.15 N NaCl помещали 5 cm^3 дисперсии сополимера с концентрацией 0.1 mg/cm^3 и фиксировали изменение гидродинамического радиуса частиц в течение 60 минут. Выбор интервала концентрации соли обусловлен корреляцией с их максимальным содержанием в плазме крови человека. Аналогичным способом исследовали влияние pH среды в интервале от 1 до 12 на изменение гидродинамического радиуса. Реакцию среды дисперсий сополимеров определяли посредством pH-метрии, с помощью pH-метра Анион-4100 (Инфраспек-Аналит, Россия), оснащенного комбинированным электродом серии ЭСК и термодатчиком.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеры натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с *N*-винилимидазолом с различным содержанием звеньев последнего получали радикальной полимеризацией в водном растворе в присутствии пероксида водорода (табл. 1). Иницирование протекало по окислительно-восстановительному механизму, где окислителем выступал пероксид водорода, а восстановителем – пиранозные циклы КМЦ. Процесс проводили в мягких условиях, без нагревания, что, согласно литературным данным [10], должно приводить к образованию привитого сополимера. Продукты реакции выделяли трехкратным осаждением в ДМФА. Выбор осадителя обусловлен тем, что в нем растворяется Na-КМЦ и поли- и *N*-винилимидазол, что позволяет добиться очистки целевого продукта от побочных компонентов. Выход полученных продуктов лежит в интервале 71–79 %.

Структуру полученных продуктов подтверждали с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах сополимеров Na-КМЦ-ВИ присутствуют характеристические полосы поглощения в области $1100\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, относящиеся к колебаниям полисахаридных фрагментов, 1456 cm^{-1} , соответствующие колебаниям связи C=N имидазольного цикла, 1744 cm^{-1} , характерные для валентных колебания C=O групп Na-КМЦ, колебания углеродного скелета поливинилимидазольной цепи при $2800\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$, также присутствует широкая полоса поглощения в области $3200\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$, соответствующая колебаниям OH-групп ассоциированных молекул воды. Составы сополимеров, определенные на основании спектральных данных, представлены в табл. 2.

Изучение кинетики полимеризации путем определения состава образующегося сополимера методом УФ-спектроскопии показало, что в

Таблица 2. Характеристика синтезированных графт-сополимеров
 [Table 2. Characterization of synthesized Na-CMC-g-VI copolymers]

№ п/п [No]	Полимеризационная смесь, Na-КМЦ:ВИ, масс. частей [Polymerization mixture, Na-CMC:VI, w:w]	ВИ в сополимере, % масс [VI in copolymer, % w]	ЭП, % [GE, %]	Привитые цепи ПВИ [Grafted PVI chains]			
				M_n	M_w	PDI	M_w^*
1	1:0.5	27	81	9 896	10 985	1.11	11 103
2	1:1	43	86	13 542	15 573	1.15	15 264
3	1:1.5	47	78	15 678	17 716	1.13	17 803
4	1:3	58	77	17 542	20 349	1.16	21 085
5	1:4	61	76	19 452	21 786	1.12	22 723
6	1:5	62	75	20 103	22 917	1.14	22 869

* – масса, определенная методом статического светорассеяния.

* – molecular weight determined by static light scattering.

случае всех выбранных соотношений компонентов реакция практически завершается по истечению 160 минут, и дальнейшее выдерживание реакционной смеси приводит к незначительному изменению состава сополимера (рис. 1). Дальнейшее увеличение времени процесса нецелесообразно, так как при больших степенях превращения процесс графт-сополимеризации осложняется вторичными процессами, связанными с изменением механизма обрыва цепи и образованием сетчатых сополимеров сложной структуры. Доказательством этого является получение при высоких степенях превращения нерастворимых в воде золь-фракций, для которых характерна сильная набухаемость.

Расчет эффективности процесса прививки позволил заключить, что в случае внесения небольших количеств ВИ (0.5–1.5 масс. частей) практически весь мономер участвует в образовании графт-сополимера. С увеличением содержания ВИ в начальной полимеризационной смеси, и как следствие, повышением общей концентрации раствора, незначительно возрастает тенденция азолсодержащего мономера к гомополимеризации. Величины молекулярных масс привитых цепей поли-N-винилимидазола (ПВИ), определенные методами гель-проникающей хроматографии и статического светорассеяния, хорошо согласуются между собой и возрастают с увеличением концентрации мономера в исход-

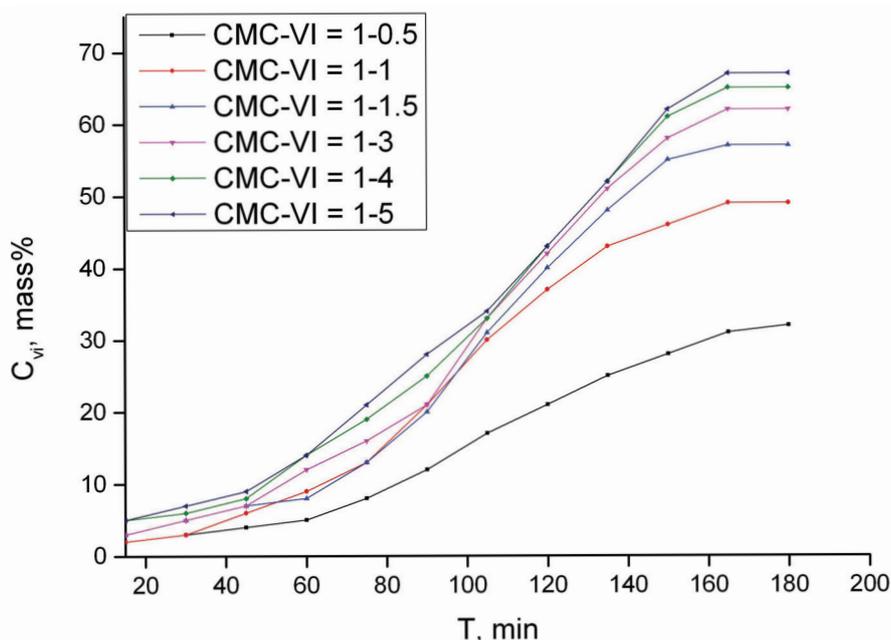


Рис. 1. Кривые конверсии графт-сополимеров
 [Fig. 1. Graft-copolymer's conversion curves]

ной полимеризационной смеси (табл. 2). Стоит отметить, привитые цепи обладают довольно малым значением индекса полидисперсности (PDI) для продуктов, полученных в условиях радикального процесса.

Хорошо известно, что азольные циклы характеризуются склонностью к кислотно-основному взаимодействию за счет электронодонорных свойств «пиридинового» атома азота и электроноакцепторных свойств ненасыщенной π -системы [11]. В то же время, макромолекулы натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы проявляют кислотные свойства. В связи с этим целесообразно изучить свойства водных дисперсий синтезированных графт-сополимеров.

Исследование размеров частиц сополимеров в разбавленных водных дисперсиях показало, что макромолекулярные клубки полимеров, имеющие гидродинамический радиусы R_h 120–152 nm, находятся в виде ассоциатов, и с увеличением содержания звеньев ВИ величина R_h возрастает незначительно (табл. 3). Одновременно с R_h возрастает и величина радиуса инерции R_g , что свидетельствует об увеличении размеров частиц за счет большей длины боковых звеньев ВИ. Величина отношения R_g/R_h показывает, что независимо от длины боковых цепей форма частиц дисперсии отклонена от сферической, что обусловлено жесткоцепным характером макромолекул КМЦ. Данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2) подтверждают результаты, полученные с помощью метода динамического светорассеяния.

Одной из важнейших характеристик, определяющих устойчивость дисперсной системы, является величина электрокинетического потенциала. Из табл. 3 видно, что частицы синтезированных сополимеров характеризуются совокупным отрицательным ζ -потенциалом. С увеличением содержания звеньев ВИ в сополимере величина отрицательного заряда снижается, что

объясняется компенсацией отрицательного заряда карбоксильных групп КМЦ положительно заряженными звеньями ВИ. На это же указывает значение объемной плотности заряда m_e , которое снижается с увеличением содержания звеньев ВИ. Следует отметить, что при содержании звеньев ВИ 27 и 43 % масс дисперсии сополимеров относятся к сильно заряженным золям, а остальные – к слабо заряженным.

Важной характеристикой, определяющей возможность использования полимера в качестве носителя лекарственного препарата, является его устойчивость к воздействию солей, входящих в состав плазмы крови, а так же к изменениям величины pH среды. На рис. 3 представлена зависимость гидродинамических радиусов полимерных частиц от присутствия 0.15 N раствора NaCl. Из представленных данных видно, что в течение проведения исследования частицы сополимеров в растворе электролита сохраняют практически неизменный гидродинамический

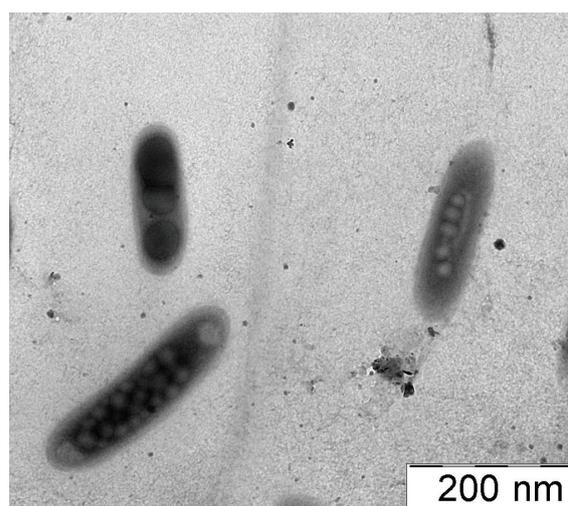


Рис. 2. ПЭМ изображение частиц дисперсий сополимера КМЦ-ВИ
[Fig. 2. TEM image of Na-CMC-g-VI copolymer's particles in aqueous solution]

Таблица 3. Свойства водных дисперсий синтезированных сополимеров КМЦ-ВИ
[Table 3. Properties of aqueous solutions of synthesized Na-CMC-g-VI copolymers]

№ п/п [No]	Содержание ВИ в сополимере, % масс [Vi in copolymer, % w]	R_h , nm	R_g , nm	R_g/R_h	pH	ζ , mV	m_e , $\mu\text{mcm/Vs}$
1	27	120	178	1.48	6.86	-45.1	-3.312
2	43	130	190	1.46	6.42	-30.8	-2.315
3	47	141	210	1.49	6.40	-17.2	-1.350
4	58	148	222	1.50	6.35	-13.1	-1.308
5	61	149	219	1.47	6.35	-10.2	-1.241
6	62	152	225	1.48	6.33	-9.6	-1.187

радиус (менее 160 nm), что делает возможным использование полученных сополимеров в качестве носителей лекарственных веществ для инфузионного введения.

Изучение влияния pH на размеры агрегированных макромолекулярных клубков показало, что с возрастанием pH гидродинамические радиусы уменьшаются (рис. 4). Такое поведение

может быть объяснено кислотно-основными взаимодействиями, характерными для имидазольных циклов и карбоксиметилцеллюлозы. В кислой среде азольные циклы звеньев ВИ протонируются, приобретая положительный заряд, в результате чего происходит их взаимное отталкивание и увеличение размеров полимерных частиц. В щелочной среде звенья ВИ слабо про-

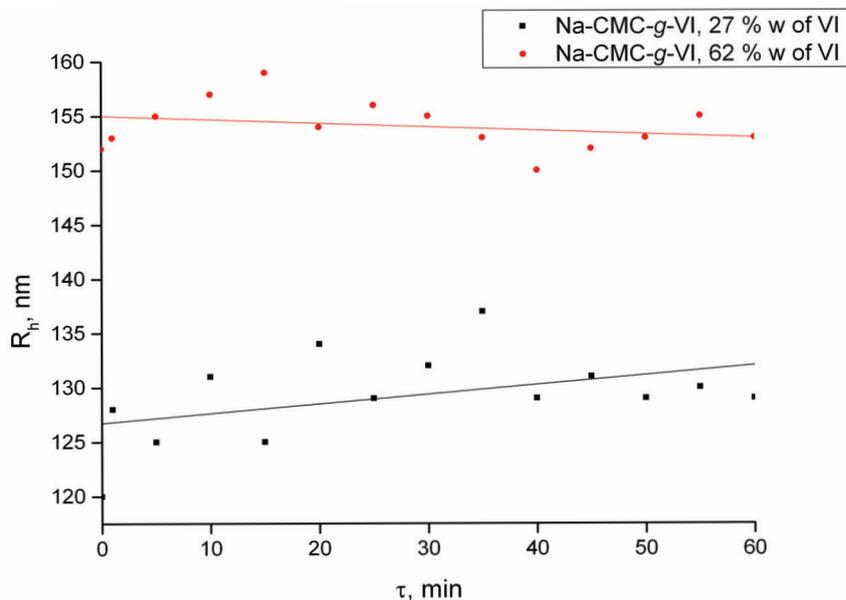


Рис. 3. Зависимость гидродинамического радиуса частиц сополимеров КМЦ-ВИ от времени в присутствии 0.15 N NaCl

[Fig. 3. Dependency of hydrodynamic radius of Na-CMC-g-VI copolymer's particles on time in a presence 0.15 N NaCl]

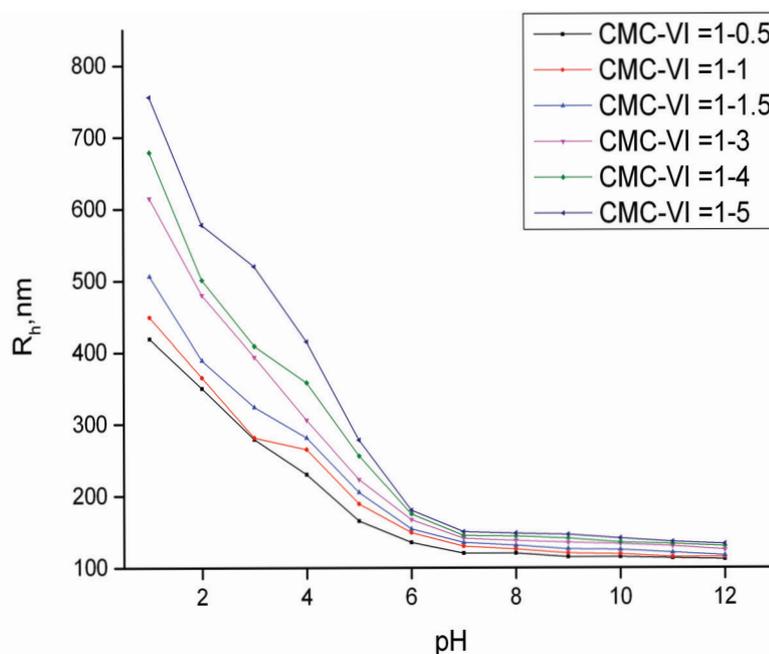


Рис. 4. Зависимость гидродинамического радиуса частиц сополимера КМЦ-ВИ от величины pH [Fig. 4. Dependency of hydrodynamic radius of Na-CMC-g-VI copolymer's particles on pH value]

тонируются, а полимерная матрица КМЦ за счет сильно диссоциированной карбоксильной группы приобретает отрицательный заряд, вызывая частичное притяжение привитых цепей ПВИ, что способствует уменьшению размеров частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены графт-сополимеры натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и *N*-винилимидазола с различным содержанием звеньев последнего. Частицы дисперсии синтезированных сополимеров имеют несферическую форму, что подтверждается методами ДСР и ПЭМ, а также отрицательное значение электрокинетического потенциала. Размеры частиц сополимеров практически не меняются при воздействии раствора 0.15 N хлорида натрия и изменения pH в физиологическом интервале значений и лежат в интервале 120–152 nm, что делает возможным использование полученных сополимеров в качестве векторов для доставки лекарственных средств.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данные ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, лазерного доплеровского микроэлектрофореза получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madruga E. From classical to living/controlled statistical free-radical copolymerization // *Prog. Polym. Sci.*, 2002, v. 27, pp. 1879–1924. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00023-0
2. Barouti G., Jaffredo C. G., Guillaume S. M. Advances in drug delivery systems based on synthetic poly(hydroxybutyrate) (co)polymers // *Prog. Polym.*

Sci., 2017, v. 73, pp. 1–31. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.05.002

3. Kabanov A. V., Vinogradov S. V. Nanogels as pharmaceutical carriers: finite networks of infinite capabilities // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, v. 48, pp. 5418–5429. DOI: 10.1002/anie.200900441

4. Oh J. K., Drumright R., Siegwart D., Matyjaszewski K. The development of microgels/nanogels for drug delivery applications // *Prog. Polym. Sci.*, 2008, v. 33, pp. 448–477. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.01.002

5. Kuznetsov V. A., Lavlinskaya M. S., Ostankova I. V. Synthesis of *N*-vinylformamide and 1-vinyl-(1-methacryloyl)-3,5-dimethylpyrazole copolymers and their extraction ability in relation to histidine in water-salt media // *Polym. Bull.*, 2018, v. 75, pp. 1237–1251. DOI: 10.1007/s00289-017-2091-2

6. Bhattacharya A., Misra B. Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications // *Prog. Polym. Sci.*, 2004, v. 29, pp. 767–814. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002

7. Rasoulzadeh M., Namaz H. Carboxymethyl cellulose/graphene oxide bio-nanocomposite hydrogel beads as anticancer drug carrier agent // *Carbohydr. Polym.*, 2017, v. 168, pp. 320–326. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.03.014

8. Worzakowska M. Chemical modification of potato starch by graft copolymerization with citronellyl methacrylate // *J. Polym. Environ.*, 2018, v. 26, pp. 1613–1624. DOI: 10.1007/s10924-017-1062-x

9. Kuznetsov V. A., Kushchev P. O., Blagodatskikh I. V. Aqueous dispersions of cross-linked poly-*N*-vinylcaprolactam stabilized with hydrophobically modified polyacrylamide: synthesis, colloidal stability, and thermosensitive properties // *Colloid. Polym. Sci.*, 2016, v. 294, pp. 889–899. DOI: 10.1007/s00396-016-3843-5

10. Genç F., Uzun C., Güven O. Quaternized poly(1-vinylimidazole) hydrogel for anion adsorption // *Polym. Bull.*, 2016, v. 73, pp. 179–190. DOI: 10.1007/s00289-015-1479-0

11. Jakubiak-Marcinkowska A, Legan M, Jezierska J. Molecularly imprinted polymeric Cu(II) catalysts with modified active centres mimicking oxidation enzymes // *J. Polym. Res.*, 2013, v. 20(12), pp. 317–328. DOI: 10.1007/s10965-013-0317-z

UDC 541.64:542.06 4

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/761>

Received 14.03.2019

Accepted 15.05.2019

SYNTHESIS OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE SODIUM SALT AND *N*-VINYLMIDAZOLE GRAFT COPOLYMERS AND THEIR AQUEOUS SOLUTIONS PROPERTY RESEARCHING

©2019 V. A. Kuznetsov, M. S. Lavlinskaya✉, A. V. Sorokin

Voronezh State University
1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. The aim of this work is synthesis of carboxymethyl cellulose sodium salt (Na-CMC) and *N*-vinylimidazole (VI) graft copolymers and investigation of the properties of their water solutions.

Methods and methodology. The Na-CMC-*g*-VI co-polymers with different content of VI were obtained by free radical polymerization with ox-red initiator system (Table 1). Selective precipitation and dialysis were used to remove unreacted Na-CMC, VI and other excess components.

Results. The structure, compound and grafting efficiency (GE) of the synthesized co-polymers were determined by Fourier transmission infrared spectroscopy (Table 1). Polymerization kinetics for all samples is researched by co-polymer composition determination with UV spectroscopy use, and was found that it was ending during 180 minutes (Fig. 1) Molecular weights of grafted poly-*N*-vinylimidazole were calculated from gel permeation chromatography static light scattering data. It was found that GE value is maximal for co-polymer containing 43 % w of VI (Table 2). Dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy researching showed that particles of all synthesized co-polymers in water possess non-spherical form (Fig. 2), and their surfaces have negative values of zeta-potential (Table 3). The hydrodynamic radii of the polymer particles are in the range of 120-152 nm, and slightly increase with VI content growth. It was found by DLS that polymer particles of all co-polymers are stable in 0.15 M NaCl aqueous solution and in the wide pH range which allows to apply them as vectors for targeted drug delivery (Fig. 3, 4).

Conclusion. To sum up, Na-CMC-*g*-VI co-polymers were prepared by free radical copolymerization with ox-red initiator system. Aqueous solutions of the synthesized co-polymers were characterized by dynamic light scattering, transmission electron microscopy and zeta-potential measurement.

Keywords: graft copolymers, carboxymethyl cellulose, *N*-vinylimidazole, polymer solutions.

ACKNOWLEDGMENTS

FTIR, TEM, zeta-potential data were obtained with use of equipment of Center of collective usage of scientific equipment of Voronezh State University.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

✉ Lavlinskaya Maria Sergeevna
e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

REFERENCES

1. Madruga E. From classical to living/controlled statistical free-radical copolymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 2002, v. 27, pp. 1879–1924. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00023-0
2. Barouti G., Jaffredo C. G., Guillaume S. M. Advances in drug delivery systems based on synthetic poly(hydroxybutyrate) (co)polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2017, v. 73, pp. 1–31. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.05.002
3. Kabanov A. V., Vinogradov S. V. Nanogels as pharmaceutical carriers: finite networks of infinite

capabilities. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, v. 48, pp. 5418–5429. DOI: 10.1002/anie.200900441

4. Oh J. K., Drumright R., Siegwart D., Matyjaszewski K. The development of microgels/nanogels for drug delivery applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, v. 33, pp. 448–477. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.01.002

5. Kuznetsov V. A., Lavlinskaya M. S., Ostankova I. V. Synthesis of N-vinylformamide and 1-vinyl-(1-methacryloyl)-3,5-dimethylpyrazole copolymers and their extraction ability in relation to histidine in water-salt media. *Polym. Bull.*, 2018, v. 75, pp. 1237–1251. DOI: 10.1007/s00289-017-2091-2

6. Bhattacharya A., Misra B. Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, v. 29, pp. 767–814. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002

7. Rasoulzadeh M., Namaz H. Carboxymethyl cellulose/graphene oxide bio-nanocomposite hydrogel beads as anticancer drug carrier agent. *Carbohydr.*

Polym., 2017, v. 168, pp. 320–326. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.03.014

8. Worzakowska M. Chemical modification of potato starch by graft copolymerization with citronellyl methacrylate. *J. Polym. Environ.*, 2018, v. 26, pp. 1613–1624. DOI: 10.1007/s10924-017-1062-x

9. Kuznetsov V. A., Kushchev P. O., Blagodatskikh I. V. Aqueous dispersions of cross-linked poly-N-vinylcaprolactam stabilized with hydrophobically modified polyacrylamide: synthesis, colloidal stability, and thermosensitive properties. *Colloid. Polym. Sci.*, 2016, v. 294, pp. 889–899. DOI: 10.1007/s00396-016-3843-5

10. Genç F., Uzun C., Güven O. Quaternized poly(1-vinylimidazole) hydrogel for anion adsorption. *Polym. Bull.*, 2016, v. 73, pp. 179–190. DOI: 10.1007/s00289-015-1479-0

11. Jakubiak-Marcinkowska A, Legan M, Jezierska J. Molecularly imprinted polymeric Cu(II) catalysts with modified active centres mimicking oxidation enzymes. *J. Polym. Res.*, 2013, v. 20(12), pp. 317–328. DOI: 10.1007/s10965-013-0317-z

Кузнецов Вячеслав Алексеевич – д. х. н., профессор, кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com. ORCID: 0000-0002-0072-2025.

Лавлинская Мария Сергеевна – к. х. н., м. н. с. базовой кафедры ЭФКО «Молекулярной биотехнологии», Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com. ORCID: 0000-0001-9058-027X.

Сорокин Андрей Викторович – магистрант 2 года обучения, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; ORCID: 0000-0001-5268-9557.

Kuznetsov Vyacheslav A. – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Polymer Science and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com. ORCID: 0000-0002-0072-2025.

Lavlinskaya Maria S. – Cand. Sci. (Chem.), Junior Researcher of Molecular Biotechnology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com. ORCID: 0000-0001-9058-027X.

Sorokin Andrey V. – 2nd year education Master Student, Polymer Science and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID: 0000-0001-5268-9557.

ОСАЖДЕНИЕ СЛОЕВ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И СВИНЦА ИЗ ТИОСУЛЬФАТНО-ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

© 2019 В. Н. Семенов¹, Т. В. Самофалова¹✉, А. В. Наумов¹, Н. М. Овечкина²

¹Воронежский государственный университет

Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

²Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко

ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Представлены результаты исследования пленок сульфидов кадмия и свинца, осажденных методом пиролиза аэрозоля из водных растворов тиомочевинно-тиосульфатных координационных соединений при температуре 400 °С. Исследование ТТКС показало, что в водных растворах, содержащих нитрат кадмия, тиосульфат натрия и тиомочевину с разными молярными соотношениями компонентов, образуются координационные соединения $[\text{Cd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2(\text{bi-S}_2\text{O}_3)]$, а в соответствующих по составу растворах нитрата свинца формируются комплексы $[\text{Pb}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{bi-S}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что при образовании смешанных ТТКС свинца, а также кадмия, осуществляется монодентатная координация тиомочевинны к катиону металла через атом серы, а тиосульфат-ион координируется бидентатно через серу и кислород. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что независимо от соотношения компонентов в исходном растворе пленки сульфида кадмия кристаллизуются в модификации вюртцита, а пленки сульфида свинца – в кубической структуре. Определена оптическая ширина запрещенной зоны синтезированных пленок, составляющая 2.4 ± 0.01 эВ для сульфида кадмия и $0.50 - 0.56$ эВ для сульфида свинца.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения, тиомочевинно-тиосульфатные координационные соединения, метод пиролиза аэрозоля, сульфид кадмия, сульфид свинца, пленки.

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения солей кадмия и свинца с тиомочевинной и ее производными представляют значительный интерес ввиду возможности их практического использования как прекурсоров при получении пленок сульфидов металлов. Образование твердых фаз сульфидов может происходить путем термической деструкции тиомочевинных координационных соединений (ТКС) в процессе пиролиза аэрозоля их раствора [1, 2] либо при сгорании твердых образцов комплексов, содержащих анион-окислитель NO_3^- [3]. Также возможно осаждение сульфидов металлов путем распада ТКС в водных растворах [4].

Ранее было изучено комплексообразование различных солей кадмия и свинца с тиомочевинной, а также термическое разложение образую-

щихся координационных соединений [2, 5, 6]. В работах [7, 8] были исследованы координационные соединения, образующиеся в водных растворах при взаимодействии нитрата свинца, тиосульфата натрия и тиомочевинны. Авторами [7, 8] установлено, что в системе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от соотношения компонентов в исходном растворе формируются комплексы состава $[\text{Pb}(\text{bi-S}_2\text{O}_3)(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Pb}(\text{mono-S}_2\text{O}_3)(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$. В первом из них тиосульфат-ион координируется бидентатно через атомы серы и кислорода, во втором – монодентатно. Тиомочевина во всех случаях координируется монодентатно через атом серы. При термоллизе таких тиосульфатно-тиомочевинных координационных соединений (ТТКС) образуется сульфид свинца.

Цель данной работы – осаждение пленок сульфидов свинца и кадмия из тиосульфатно-

✉ Самофалова Татьяна Владимировна,
e-mail: TSamofalova@bk.ru

тиомочевинных комплексов и изучение их кристаллической структуры и оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки сульфидов кадмия и свинца синтезировали методом пиролиза аэрозоля (ПА) водных растворов тиосульфатно-тиомочевинных координационных соединений, образующихся при взаимодействии нитрата соответствующего металла, тиомочевинны и тиосульфата натрия, концентрация которого варьировалась. Использование нитрат-иона обусловлено тем, что он не входит во внутреннюю сферу образующегося комплекса [5]. Концентрация соли металла в распыляемом растворе составляла 0.5 mol/l, концентрация тиомочевинны – 1 mol/l, концентрация тиосульфата натрия варьировалась от 1 до 2.5 mol/l. Для получения ТТКС в водном растворе использовали соли $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «х. ч.», а также тиомочевину SCN_2H_4 марки «ос. ч.».

В качестве подложек использовали кварцевые и ситалловые пластины, которые предварительно промывали в азотной кислоте и хромовой смеси, затем многократно в дистиллированной воде.

Растворы ТТКС распыляли при помощи пневматической форсунки на нагретую до 400 °С подложку, на которой в результате термодеструкции комплексов выделялся сульфид металла. Время напыления образца составляло 1–2 минуты.

Фазовый состав пленок исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (фильтрованное Ni излучение CuK_α). Дифрактограммы записывали в интервале углов 2θ от 20° до 80°. Для интерпретации полученных данных использовали базу данных [9].

Для изучения оптических свойств пленок снимали спектры пропускания в области края фундаментального поглощения. Спектры пропускания образцов PbS регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Vertex 70 в диапазоне 2000–7000 cm^{-1} . Спектры пропускания пленок CdS снимали на спектрометре Perkin Elmer в диапазоне 200–1000 nm, со спектральным разрешением 1 nm. Измерения проводились при комнатной температуре. Оптическую ширину запрещенной зоны E_g исследуемых сульфидов определяли по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D = f(h\nu)$ (D – оптическая плотность) для прямых разрешенных переходов [10, 11].

Для выяснения механизма взаимодействия нитрата кадмия и свинца с тиомочевинной и ти-

осульфат-ионами были сняты инфракрасные спектры комплексов. ИК спектроскопические исследования проводили методом нарушенного полного внутреннего отражения, спектры пропускания снимали на ИК Фурье-спектрометре Vertex 70 в диапазоне 500–4000 cm^{-1} . Комплексы кадмия и свинца выделяли из рабочих растворов путем медленного испарения растворителя. Предварительно образцы готовили в виде порошка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Максимумы полос поглощения в ИК спектрах координационных соединений, полученных из водных растворов нитрата кадмия и свинца, тиосульфата натрия и тиомочевинны с различным соотношением компонентов, представлены в табл. 1, 2.

При сравнении спектров свободной тиомочевинны и комплексов видно, что частоты валентных колебаний ν_{NH} и ν_{CN} координированной молекулы тиомочевинны смещены в высокочастотную область, а частоты колебаний связи ν_{CS} – в низкочастотную область спектра относительно соответствующих колебаний свободной тиомочевинны. Это позволяет утверждать, что координация тиомочевинны к катиону металла осуществляется через атом серы, поскольку при переходе от свободной тиомочевинны к координированной силовая постоянная связи K_{CS} несколько уменьшается, а силовые постоянные K_{CN} и K_{NH} – увеличиваются [12, 13]. Аналогичные результаты были получены ранее при исследовании координационных соединений солей кадмия, цинка, свинца и других металлов с тиомочевинной [2, 5, 6].

По данным [14, 15] наиболее достоверными для определения координации лиганда $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в тиосульфатных соединениях являются частоты валентных колебаний связи «сера–кислород»: $\nu_{\text{as}(\text{SO})} > 1175 \text{ cm}^{-1}$ (S-мостиковая координация); 1175–1130 cm^{-1} (S-координация); ~1130 cm^{-1} (ионная связь); $\nu_{\text{as}(\text{SO})} < 1130 \text{ cm}^{-1}$ (O-координация). Кроме того, на координацию тиосульфат-иона через атом серы указывает смещение частоты $\nu_{\text{s}(\text{SO})}$ в область выше 1000 cm^{-1} , а при координации через атом кислорода должно наблюдаться смещение в область ниже 1000 cm^{-1} .

Присутствие в ИК спектрах ТТКС кадмия и свинца полос поглощения, отвечающих асимметричным колебаниям $\nu_{\text{as}(\text{SO})}$ в области 1175–1130 cm^{-1} (табл. 1, 2), указывают на координацию тиосульфат-иона через атом серы, а частоты в области значений менее 1130 cm^{-1} – на координацию этого лиганда через атом кислорода. Кро-

Табл. 1. Максимумы полос поглощения (cm^{-1}) ИК спектров координационных соединений, полученных из водных растворов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
[Table 1. Maximum absorption bands (cm^{-1}) of IR spectra of coordination compounds, prepared from aqueous solutions $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$]

Отнесение [Assignment]	SCN_2H_4 [12, 13]	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [14, 15]	Молярное соотношение компонентов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [Molar ratio of components $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$]		
			1 : 2 : 2	1 : 2 : 3	1 : 2 : 4
ν_{NH}	3380 3275 3190		3317	3342 3200	3390 3307 3205
δ_{HNH}	1611		1633	1633	1660 1616
ν_{CN} ν_{HNC}	1472		1550 1412 1348	1550 1410 1346	1495
ν_{CS}	1414				1390
$\nu_{\text{as(SO)}}$		1160 1130	1162	1155	1163
ν_{CN}	1086		1115	1114	1110
$\nu_{\text{s(SO)}}$		1002	998	1002	997
ν_{CS}	732			705	703
$\delta_{\text{s(SO)}}$		680 668			
δ_{NCN}	634				636 603
$\delta_{\text{as(SO)}}$		555 535			532

Табл. 2. Максимумы полос поглощения (cm^{-1}) ИК спектров координационных соединений, полученных из водных растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
[Table 2. Maximum absorption bands (cm^{-1}) of IR spectra of coordination compounds, prepared from aqueous solutions $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$]

Отнесение [Assignment]	SCN_2H_4 [12, 13]	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [14, 15]	Молярное соотношение компонентов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [Molar ratio of components $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$]		
			1 : 2 : 2	1 : 2 : 3	1 : 2 : 4
ν_{OH}			3405	3447	3450
ν_{NH}	3380 3275 3190		3382 3292 3207	3382 3293 3210	3383 3292 3210
δ_{HNH} δ_{OH}	1611		1625	1625	1626
δ_{HNX}			1530	1530	1530
ν_{CN} ν_{HNC}	1472				
ν_{CS}	1414		1409	1408	1409
$\nu_{\text{as(SO)}}$		1140 1116	1134	1134	1134
ν_{CN}	1086				
$\nu_{\text{s(SO)}}$		988	998	998	998
ν_{CS}	732		703	705	703
$\delta_{\text{s(SO)}}$		645 624	650	650	650
δ_{NCN}	634				
$\delta_{\text{as(SO)}}$		541 516	532	532	534

ме того, исходя из значений частот симметричных колебаний $\nu_{s(\text{SO})}$, можно утверждать, что тиосульфат-ион связан с катионом металла через атом кислорода. Таким образом, при образовании смешанных ТТКС тиосульфат-ион координируется бидентатно через серу и кислород.

Следует отметить, что в ИК спектре ТТКС свинца наблюдается незначительное смещение максимума поглощения $\nu_{s(\text{SO})}$ в высокочастотную область по сравнению с частотами PbS_2O_3 (табл. 2). По всей видимости, это обусловлено упрочнением связи Pb–S. В этом случае частота валентных колебаний связи S–S тиосульфат-иона должна понижаться, но это сложно отметить, так как полоса ν_{SS} перекрывается с полосами $\delta_{\text{NCN}}, \delta_{\text{NCS}}$ молекулы тиомочевины. Присутствие в ИК спектре ТТКС свинца полос поглощения ν_{OH} в диапазоне частот $3405\text{--}3490\text{ cm}^{-1}$ говорит о вхождении воды во внутреннюю сферу образующегося комплекса.

Анализ полученных данных позволяет говорить, что при взаимодействии нитрата свинца с тиомочевинной и тиосульфатом натрия в молярных соотношениях компонентов 1:2:2, 1:2:3 и 1:2:4 образуется комплекс состава $[\text{Pb}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{bi-S}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. В водных растворах $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{SCN}_2\text{H}_4$ при рассматриваемых концентрациях компонентов наиболее вероятно образование комплекса $[\text{Cd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2(\text{bi-S}_2\text{O}_3)]$.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при термодеструкции тиосульфатно-тиомочевинных комплексов кадмия формируются пленки CdS гексагональной (вюрцитной, w) модификации независимо от молярного соотношения исходных компонентов. На дифрактограммах синтезированных образцов зарегис-

трированы рефлексы 002, 102 и 103, относящиеся к вюрцитной модификации (табл. 3). Ожидаемая фаза оксида кадмия, которая могла бы сформироваться из-за существования в ТТКС связей «кадмий–кислород», в пленках CdS не обнаружена.

При распылении растворов с разными молярными соотношениями компонентов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и SCN_2H_4 происходит осаждение пленок PbS кубической структуры (табл. 4). На дифрактограммах синтезированных образцов наиболее интенсивными являются дифракционные пики, относящиеся к отражениям 111, 200, 220.

Для изучения оптических свойств синтезированных образцов были построены степенные зависимости оптической плотности от энергии фотона в координатах $(h\nu D)^2 = f(h\nu)$ (рис. 1, 2), содержащие в области края собственного поглощения линейный участок, экстраполяцией которого до оси абсцисс была определена ширина запрещенной зоны [10, 11]. Для всех исследуемых пленок CdS ширина запрещенной зоны имеет значения $2.4 \pm 0.01\text{ eV}$ (табл. 5), что характерно для вюрцитной модификации сульфида (по данным [16] $E_g = 2.4\text{ eV}$). Таким образом, изменение концентрации компонентов в распыляемом растворе не влияет на оптическую ширину запрещенной зоны сульфида кадмия. Нужно отметить, что при распылении растворов комплексов $[\text{Cd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{NO}_3)_2$, образующихся при взаимодействии нитрата кадмия и тиомочевины, происходит осаждение пленок CdS также преимущественно вюрцитной структуры с несколько меньшей шириной запрещенной зоны 2.36 eV , что может быть связано с растворением в пленке кислорода при частичном ее окислении.

Табл. 3. Межплоскостные расстояния в пленках сульфида кадмия

[Table 3. Interplanar distances in the cadmium sulfide films]

По данным для w-CdS [9] [Reference data for w-CdS [9]]			Молярное соотношение компонентов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [Molar ratio of components $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{SCN}_2\text{H}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$]			
			1 : 2 : 3		1 : 2 : 4	
<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %
002	0.335	48.0	0.331	86.7	0.329	100
102	0.245	24.0	0.242	100	0.243	46.8
103	0.189	100.0	0.191	15.8	0.193	11.3

Обозначения: *d* – межплоскостное расстояние; *I* – интенсивность рефлекса.

[Designation: *d* – interplanar distance; *I* – diffraction peak intensity.]

Табл. 4. Межплоскостные расстояния в пленках сульфида свинца
 [Table 4. Interplanar distances in the lead sulfide films]

По данным для PbS [9] [Reference data for PbS [9]]			Молярное соотношение компонентов Pb(NO ₃) ₂ – SCN ₂ H ₄ – Na ₂ S ₂ O ₃ [Molar ratio of components Pb(NO ₃) ₂ – SCN ₂ H ₄ – Na ₂ S ₂ O ₃]					
			1 : 2 : 2		1 : 2 : 3		1 : 2 : 4	
hkl	d, nm	I, %	d, nm	I, %	d, nm	I, %	d, nm	I, %
111	0.342	95	0.342	64.3	0.343	100	0.342	97.4
200	0.296	100	0.297	100	0.297	99.6	0.296	100
220	0.209	64	0.208	37.8	0.209	48.2	0.209	60.1
311	0.178	37	0.179	20.3	0.178	28.6	0.179	34.1
222	0.171	20	0.168	15.2	0.170	11.8	0.171	18.8
400	0.148	10	–	–	–	–	0.148	8.0
331	0.136	13	–	–	–	–	0.135	11.2
420	0.133	21	–	–	0.133	19.6	0.132	17.0

Обозначения: *d* – межплоскостное расстояние; *I* – интенсивность рефлекса.

[Designation: *d* – interplanar distance; *I* – diffraction peak intensity.]

Табл. 5. Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) пленок CdS и PbS, полученных при различных соотношениях компонентов в исходном растворе

[Table 5. Optical band gap (E_g) of CdS and PbS films prepared at different ratios of components in the initial solution]

Молярное соотношение компонентов M(NO ₃) ₂ – SCN ₂ H ₄ – Na ₂ S ₂ O ₃ [Molar ratio of components M(NO ₃) ₂ – SCN ₂ H ₄ – Na ₂ S ₂ O ₃]	E_g , эВ [E_g , eV]	
	CdS	PbS
1 : 2 : 2	2.40	0.56
1 : 2 : 3	2.39	0.54
1 : 2 : 4	2.41	0.50

Исследование оптических свойств пленок PbS показало, что с увеличением содержания в исходном растворе тиосульфата натрия оптическая ширина запрещенной зоны образцов уменьшается от 0.56 до 0.50 eV (табл. 5). При соотношении компонентов 1:2:4 формируются пленки сульфида свинца, характеризующиеся наименьшим по сравнению с другими образцами значением $E_g = 0.50$ eV, что наиболее близко к справочным данным (0.42 eV [17]). Такая особенность изменения E_g связана с увеличением концентрации серосодержащих лигандов в исходном растворе, что способствует формированию пленок PbS с менее дефектной структурой и составом, близким к стехиометрическому. В целом значения оптической ширины запрещенной зоны пле-

нок PbS, осажденных из растворов ТТКС (0.5–0.56 eV), несколько выше таковых значений для слоев сульфида свинца, полученных авторами [18] при той же температуре из координационного соединения [Pb(SCN₂H₄)₂(CH₃COO)₂] (0.45 eV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в водных растворах, содержащих нитрат кадмия, тиосульфат натрия и тиомочевину с варьируемыми молярными соотношениями компонентов, происходит образование нейтральных координационных соединений [Cd(SCN₂H₄)₂(bi-S₂O₃)] с бидентатным S,O-координированным тиосульфат-ионом. В растворах Pb(NO₃)₂, содержащих тиосульфат натрия и тиомочевину, формируются нейтральные координационные соединения [Pb(SCN₂H₄)(bi-S₂O₃)(H₂O)]. Выявлено, что в то время как ТТКС кадмия и свинца тиосульфат-ион координируется к катиону металла одновременно через атомы серы и кислорода, тиомочевина координируется монодентатно через атом серы.

Показана возможность осаждения пленок сульфидов кадмия и свинца методом пиролиза аэрозоля растворов тиосульфатно-тиомочевинных координационных соединений. Установлено, что из растворов ТТКС при температуре 400 °С формируются пленки CdS в структуре вюртцита, обладающие оптической шириной запрещенной зоны 2.4 eV. Слои сульфида свинца, полученные при той же температуре, имеют кубическую структуру и ширину запрещенной

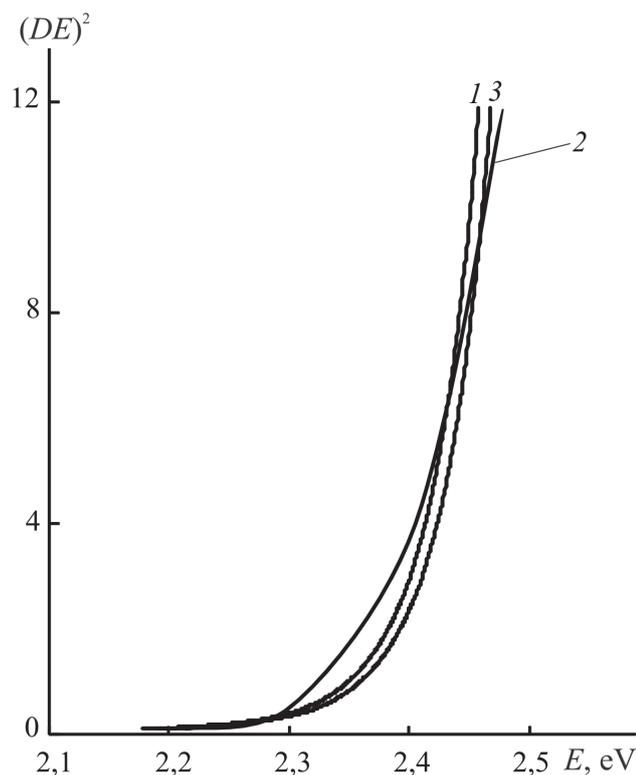


Рис. 1. Спектры поглощения в области края фундаментального поглощения пленок CdS, полученных при молярных соотношениях $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, SCN_2H_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1:2:2 (1), 1:2:3 (2) и 1:2:4 (3)
[Fig. 1. Power-law dependencies of the coefficient on the photon energy for the films prepared at different molar ratio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, SCN_2H_4 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1:2:2 (1), 1:2:3 (2) и 1:2:4 (3)]

зоны 0.50–0.56 eV. Тип кристаллической структуры синтезированных сульфидов и оптическая ширина запрещенной зоны пленок сульфида кадмия не зависят от соотношения компонентов в исходном растворе, однако пленок сульфида свинца наблюдается некоторое уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом содержания тиосульфата натрия в исходном растворе.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-01215 мол_а.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

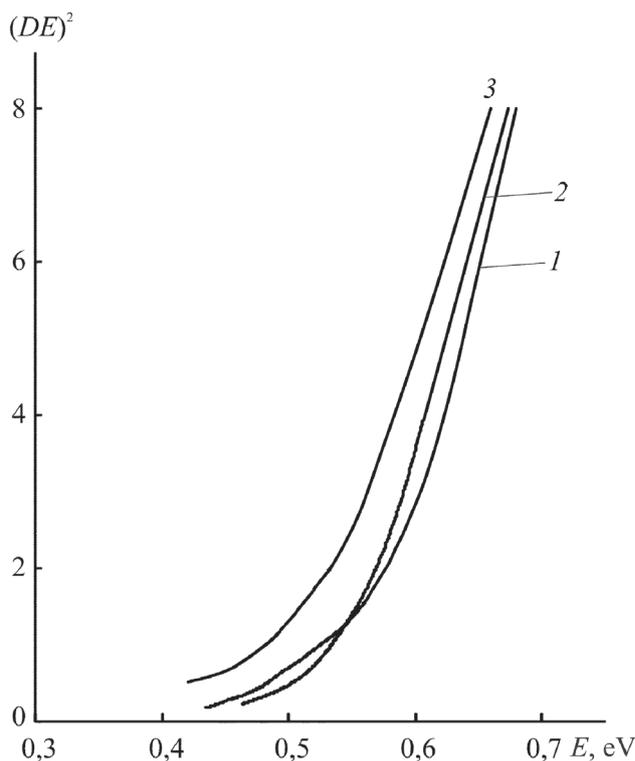


Рис. 2. Спектры поглощения в области края фундаментального поглощения пленок PbS, полученных при молярных соотношениях $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SCN_2H_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1:2:2 (1), 1:2:3 (2) и 1:2:4 (3)
[Fig. 2. Power-law dependencies of the coefficient on the photon energy for the films prepared at different molar ratio $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SCN_2H_4 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1:2:2 (1), 1:2:3 (2) и 1:2:4 (3)]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов В. Н., Наумов А. В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений // *Вестник ВГУ. Серия химия, биология*, 2000, № 2, с. 50–55. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2000/02/semenov.pdf>
- Семенов В. Н., Наумов А. В. Термическое разложение тиомочевинных координационных соединений кадмия // *Журнал общей химии*, 2001, т. 71(4), с. 533–537.
- Тухтаев Р. К., Болдырев, В. В., Гаврилов А. И., Ларионов С. В., Мячина Л. И., Савельева З. А. Синтез сульфидов металлов из серосодержащих комплексных соединений методом самораспространяющегося горения // *Неорганические материалы*, 2002, т. 38(10), с. 1173–1180.
- Марков В.Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006, 217 с.
- Семенов В. Н., Власенко Н. В. Процессы комплексообразования в системах тиомочевина – кад-

миевая соль кислородсодержащей кислоты // *Журнал неорганической химии*, 1992, т. 37(4), с. 929–933.

6. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М., Шамшеева И.Л. Исследование взаимодействия солей кадмия с тиомочевинной при получении пленок сульфида кадмия // *Журнал прикладной химии*, 1988, т. 61(11), с. 2409–2414.

7. Егоров Н. Б., Еремин Л. П., Ларионов А. М., Усов В. Ф. Превращение тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца при нагревании // *Известия Томского политехнического университета*, 2010, т. 317(3), с. 99–102.

8. Егоров Н. Б., Еремин Л. П., Усов В. Ф., Ларионов А. М., Фитерер И. П. Исследование тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца // *Журнал неорганической химии*, 2008, т. 53(1), с. 123–128.

9. *Powder Diffraction File*. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.

10. Уханов Ю. И. *Оптические свойства полупроводников*. М.: Наука, 1977, 367 с.

11. Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. М.: Наука, 1968, 384 с.

12. Харитонов Ю. Я., Брега В. Д., Аблов А. В. // *Журнал неорганической химии*, 1971, т. 16(2), с. 572–573.

13. Харитонов Ю. Я., Брега В. Д., Аблов А. В., Проскина Н. Н. // *Журнал неорганической химии*, 1974, т. 19(8), с. 2166–2177.

14. Freedman A. N., Straughan B. P. Vibrational spectra and structures of some thiosulphate complexes // *Spectrochim. Acta*, 1971, v. 27A, pp. 1455–1465. DOI: 10.1016/0584-8539(71)80095-8

15. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1991, 536 с.

16. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А.М. *Физические величины: Справочник*, Москва, Энергоатомиздат, 1991, 1231 с.

17. Самсонов В. Г., Дроздова С. В. *Сульфиды*, М.: Металлургия, 1972, с. 50–55.

18. Карнушина В. А., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Овечкина Н. М., Никитин Л. М. Свойства пленок сульфида свинца, осажденных из координационного соединения $[Pb(N_2H_4CS)_2(CH_3COO)_2]$. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19(2), с. 215–221. DOI: 10.17308/KCMF.2017.19/194

UDC 546.221:539.232:538.9

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/762>

Received 19.03.2019

Accepted 15.05.2019

THE DEPOSITION OF LAYERS OF SULFIDES OF CADMIUM AND LEAD FROM THIOSULFATE-TIOUREA COMPLEXES AND THEIR PROPERTIES

© 2019 V. N. Semenov¹, T. V. Samofalova¹✉, A. V. Naumov¹, N. M. Ovechkina²

¹Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State Medical University named N.N. Burdenko

10 Studencheskaya str., 394036 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Objective. The results of studies of cadmium and lead sulfide films deposited from aqueous solutions of thiourea-thiosulfate complexes by aerosol pyrolysis at a temperature of 400 °C are presented. The study of thiourea-thiosulfate coordination compounds (TTCC) by infrared spectroscopy was carried out.

Results. It was found that in aqueous solutions containing cadmium nitrate, sodium thiosulfate and thiourea with different molar ratios of components the coordination compounds $[Cd(SCN_2H_4)_2(bi-S_2O_3)]$ are formed. It was revealed that $[Pb(SCN_2H_4)(bi-S_2O_3)(H_2O)]$ complexes are formed in the $Pb(NO_3)_2 - Na_2S_2O_3 - SCN_2H_4 - H_2O$ system. It has been established that at the formation of mixed TTCC of lead, as well as cadmium, monodentate coordination of thiourea to the metal cation through the sulfur atom carried out, and the thiosulfate ion is coordinated

✉ Samofalova Tatyana Vladimirovna, e-mail: TSamofalova@bk.ru

bidentately through sulfur and oxygen. The crystal structure and phase composition of sulfides were studied by X-Ray phase analysis.

Conclusion. It is established that independently of the molar ratio of components in the initial solution the cadmium sulfide films crystallize in the structure of wurtzite, and lead sulfide films – in cubic modification. The transmission spectra of synthesized CdS and PbS films in the region of the fundamental absorption edge were investigated by optical spectrometry. It was revealed that the optical band gap of the cadmium sulfide films is 2.4 ± 0.01 eV. The films of lead sulfide are characterized by a slight decrease of the band gap with an increase of the sodium thiosulfate content in the initial solution from 0.56 to 0.50 eV.

Keywords: thiourea coordination compounds, thiourea-thiosulfate complexes, aerosol pyrolysis, cadmium sulfide, lead sulfide, films.

SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. № 18-33-01215 mol_a).

ACKNOWLEDGMENTS

The research results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Semenov V. N., Naumov A. V. Protsessy napravlenogo sinteza plenok sul'fidov metallov iz tiokarbamidnykh koordinatsionnykh soedineniy [Processes of the directed synthesis of metal sulfide films from thiocarbamide coordination compounds]. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2000, no. 2, pp. 50–55. (in Russ.)
2. Semenov V. N., Naumov A. V. Thermal decomposition of cadmium thiourea coordination compounds. *Russian Journal of General Chemistry*, 2001, v. 71(4), pp. 495–499. DOI: 10.1023/A:1012306512566
3. Tuhtaev R. K., Boldyrev V. V., Gavrilov A. I., Larionov S. V., Mjachina L. I., Savel'eva Z. A. Sintez sul'fidov metallov iz serosoderzhashchikh kompleksnykh soedineniy metodom samorasprostranyayushchegosya goreniya [Synthesis of metal sulfides from sulfur-containing complex compounds by self-propagating combustion]. *Inorganic Materials*, 2002, v. 38(10), pp. 1173–1180. (in Russ.)
4. Markov V. F., Maskaeva L. N., Ivanov P. N. *Gidrohimiicheskoe osazhdenie plenok sul'fidov metallov: modelirovanie i jeksperiment* [Hydrochemical deposition of metal sulfide films: modeling and experiment]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2006, 217 p. (in Russ.)
5. Semenov V. N., Vlasenko N. V. Protsessy kompleksobrazovaniya v sistemakh tiomochevina – kadmieva-ya sol' kislorodsoderzhashchey kisloty [Complexation processes in the systems of thiourea – cadmium salt of oxygen-containing acid]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1992, v. 37(4), pp. 929–933. (in Russ.)
6. Ugaj Ja. A., Semenov V. N., Averbah E. M., Shamshева I. L. Issledovanie vzaimodeystviya soley kadmii s tiomochevinnoy pri poluchenii plenok sul'fida kadmii [Investigation of the interaction of cadmium salts with thiourea in the preparation of cadmium sulfide films]. *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, 1988, v. 61(11), pp. 2409–2414. (in Russ.)
7. Egorov N. B., Eremin L. P., Larionov A. M., Usov V. F. Prevrashchenie tiosul'fato-tiomochevinnykh kompleksov svintsya pri nagrevanii [The transformation of thiosulfate-thiourea lead complexes when heated]. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, 2010, v. 317(3), pp. 99–102. (in Russ.)
8. Egorov N. B., Usov V. F., Fiterer I. P., Eremin L. P., Larionov A. M. Thiosulfatothiourea lead complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, v. 53(1), pp. 117–122. DOI: 10.1134/S0036023608010166
9. *Powder Diffraction File*. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
10. Uhanov Ju. I. *Opticheskie svoystva poluprovodnikov* [Optical properties of semiconductors], Moscow, Nauka Publ., 1977, 367 p. (in Russ.)
11. Ravich Ju. I., Efimova B. A., Smirnov I. A. *Metody issledovaniya poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca PbTe, PbSe, PbS* [Methods of semiconductor research as applied to lead chalcogenides PbTe, PbSe, PbS]. Moscow, Nauka Publ., 1968, 384 p. (in Russ.)
12. Haritonov Ju. Ja., Brega V. D., Ablov A. V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1971, v. 16(2), pp. 572–573. (in Russ.)
13. Haritonov Ju. Ja., Brega V. D., Ablov A. V., Proskina N. N. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1974, v. 19(8), pp. 2166–2177. (in Russ.)
14. Freedman A. N., Straughan B. P. Vibrational spectra and structures of some thiosulphate complexes. *Spectrochim. Acta*, 1971, v. 27A, pp. 1455–1465. DOI: 10.1016/0584-8539(71)80095-8

15. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4th ed.* John Wiley & Sons, 1986. 245 p.

16. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovskij A. M. *Fizicheskie velichiny: Spravochnik* [Physical quantities: Handbook]. Moscow, Jenergoatomizdat Publ., 1991, 1231 p. (in Russ.)

17. Samsonov V. G., Drozdova S. V. *Sul'fidy* [Sulphides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, pp. 50–55. (in Russ.)

18. Karnushina V. A., Semenov V. N., Lukin A. N., Ovechkina N. M., Nikitin L. M. Properties of lead sulfide films deposited from a coordination $[Pb(N_2H_4CS)_2(CH_3COO)_2]$. *Condensed matter and interphases*, 2017, v. 19(2), pp. 215–221. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/194 (in Russ.)

Семенов Виктор Николаевич – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: office@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0002-4247-5667.

Самофалова Татьяна Владимировна – к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация, e-mail: TSamofalova@bk.ru. ORCID iD 0000-0002-4277-4536.

Наумов Александр Владимирович – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: aither@bk.ru. ORCID iD 0000-0002-1313-8573.

Овечкина Надежда Митрофановна – ассистент кафедры химии, Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru.

Semenov Victor N. – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: semenov@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0002-4247-5667.

Samofalova Tatyana V. – Cand. Sci. (Chem.), Assistant of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: TSamofalova@bk.ru. ORCID iD 0000-0002-4277-4536.

Naumov Aleksandr V. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: aither@bk.ru. ORCID iD 0000-0002-1313-8573.

Ovechkina Nadezhda M. – Assistant of the Department of Chemistry, Voronezh State Medical University N.N. Burdenko, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru.

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Ge–P–Sn

© 2019 Г. В. Семенова✉, Т. А. Леонтьева, Т. П. Сушкова

*Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация*

Аннотация. На основании анализа характера фазовых равновесий в двойных системах, ограничивающих диаграмму состояний тройной системы Ge – P – Sn, предложены теоретически возможные схемы ее фазового субсолидусного разграничения. Исследование методом рентгенофазового анализа образцов, принадлежащих политермическим сечениям Sn_4P_3 -Ge, Sn_4P_3 -GeP, показало, что разделение трехкомпонентной диаграммы состояния ниже солидуса осуществляется с помощью сечений Sn_4P_3 -Ge, Sn_4P_3 -GeP и SnP_3 -GeP. Построенная по данным дифференциального термического анализа фазовая диаграмма сечения Sn_4P_3 -Ge представляет диаграмму эвтектического типа с координатами эвтектической точки 800 K, 15 mol % Ge.

Ключевые слова: фазовые равновесия, система Ge–P–Sn, фазовое субсолидусное разграничение.

ВВЕДЕНИЕ

Для применения в современных электронных устройствах все более привлекательными становятся 2D материалы за счет новых электронных свойств, которые могут возникать из-за уменьшенной размерности и квантового ограничения носителей заряда. Много работ направлено на поиск материалов, характеризующихся слоистой структурой, позволяющих получать химически стабильные атомные слои без поверхностных оборванных связей [1, 2]. Помимо графена, кремний и германий также могут быть получены в виде атомно тонких слоев (силикен [3], германен [4] соответственно) либо химическим осаждением на подложке [5], либо механическим расслоением объемных трехмерных кристаллов [6]. Бинарные соединения элементов группы IV (Si, Ge, Sn) и группы V (P, As) образуют слоистые структуры, в которых двумерные слои с ковалентной связью связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса [7], и с этой точки зрения могут считаться перспективными 2D материалами.

Следует, однако, отметить, что получение кристаллов соединений этого класса сопряжено со значительными сложностями. В частности, фосфид германия разлагается по перитектической схеме при 998 K, при этом развивается

давление $26.3 \cdot 10^5$ hPa [8]. В [9] была предпринята попытка получить образцы GeP из растворов-расплавов в олове, что значительно смягчало условия синтеза. Тем не менее, полученные сплавы в качестве сопутствующей фазы содержали фосфиды олова. Исследование фазовых равновесий и построение диаграммы состояний тройной системы Ge–P–Sn позволило бы с качественно иных позиций подойти к получению как объемных, так и двумерных образцов фосфида германия, а также определить возможность легирования их оловом.

Цель настоящей работы заключалась в анализе характера фазовых равновесий в тройной системе Ge–P–Sn, исследовании политермического сечения Ge – Sn_4P_3 методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов осуществляли однократным методом, используя фосфор ОСЧ–9–5, олово марки ОВЧ–000 и поликристаллический зонноочищенный германий ГОСТ 16154-80. Синтез образцов, принадлежащих сечению Sn_4P_3 -Ge, проводили в два этапа. На первом этапе был получен фосфид олова Sn_4P_3 прямым сплавлением исходных веществ. Режим нагрева печи был следующим: нагревание до 673 K со скоростью 7.5 K/min, далее выдержка 60 min, затем нагре-

✉ Семенова Галина Владимировна
e-mail: semen157@chem.vsu.ru

вание до 893 К со скоростью 1.2 К/min, выдержка 30 минут. На втором этапе был осуществлен синтез сплавов тройной системы, составы которых соответствуют политермическому сечению Ge – Sn₄P₃. Печь нагревали до температуры 1238 К со скоростью 5.2 К/min. Из-за сложности получения фосфида германия синтез образцов сечения Sn₄P₃-GeP проводили в один этап из простых веществ. При этом при температуре 673 К осуществляли изотермическую выдержку в течение 3 часов для максимально возможного взаимодействия расплава олова с фосфором, после чего температуру увеличивали до 1233 К со скоростью 1.3 К/min. Для гомогенизации образцов и приведения системы в состояние, близкое к равновесному, все образцы отжидали при температуре 753 К в течение 120 часов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов осуществляли на установке с программируемым нагревом печи при скорости нагревания 5 К/min, используя ПИД-регуляторы ОВЕН ТРМ-151 и ТРМ-202. Сигнал, полученный с предварительно отградуированных хромель-алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала ±2 К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Θ - Θ с фокусировкой по Бреггу-Брентано; использовалась рентгеновская трубка с медным анодом, $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 0.1541 \text{ nm}$; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 2}) = 0.1544 \text{ nm}$; шаг

съемки 0.04° , время выдержки – 3 секунды. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер фазовых равновесий в тройной системе Ge–P–Sn достаточно сложен, поскольку помимо фосфида германия, образующегося по перитектической схеме, в бинарной системе Sn–P также присутствует несколько промежуточных фаз. Согласно [10, 11] в системе существуют две фазы Sn₄P₃ и SnP₃; еще одна промежуточная фаза Sn₃P₄ распадается по перитектоидной схеме. Фазовая диаграмма системы Ge–Sn характеризуется наличием вырожденной эвтектики [12]. Для упрощения последующего анализа фазовых равновесий в тройной системе следует провести субсолидусное фазовое разграничение диаграммы состояний, тем более при наличии в бинарных системах нестехиометрических фаз и твердых растворов на основе компонентов.

На рис. 1а, б представлены возможные схемы равновесий в этой системе. Наличие в двойных системах Sn–Ge и Sn–P эвтектических точек (e_3, e_1), близких по составу и температуре к чистому олову, позволяет предположить наличие в тройной системе эвтектической точки E_1 . В ней осуществляется процесс $L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{P}_3$. Эвтектика в системе Ge–P также является вырожденной, а в системе олово – фосфор эвтектическая точка реализуется, вероятно, при высоких концентрациях фосфора. Соответственно этому, в области высокого содержания фосфора также

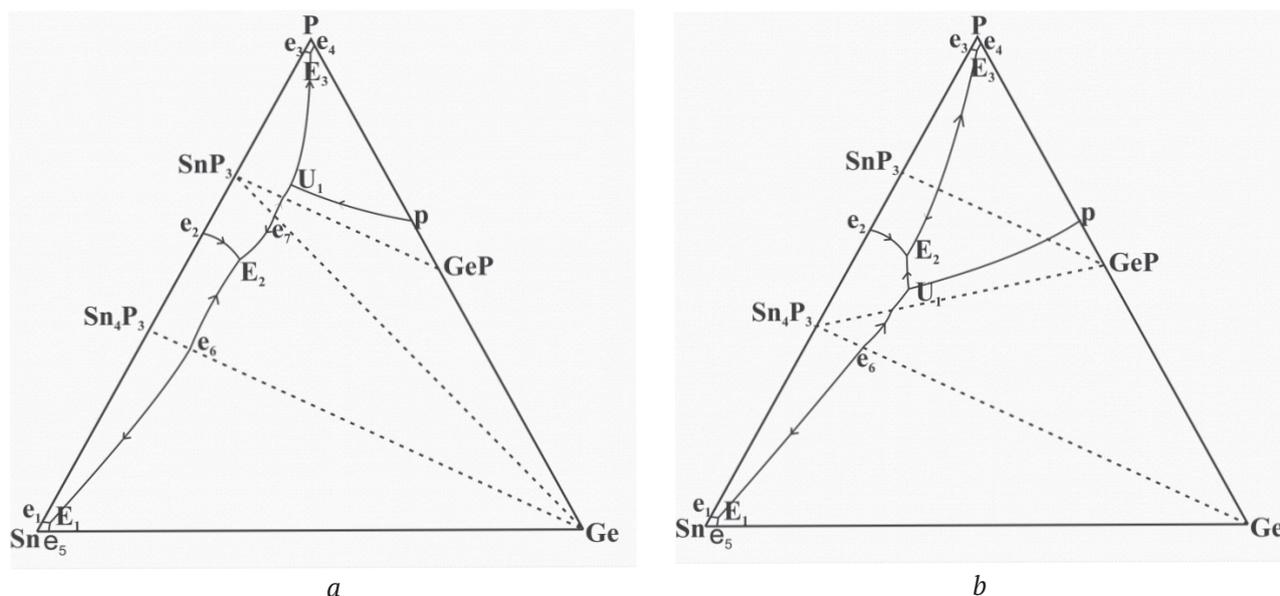


Рис. 1. Схемы фазовых равновесий в системе Sn–Ge–P: а – вариант 1; б – вариант 2
[Fig. 1. The schemes of the phase equilibria in the Sn–Ge–P system: a – option 1; b – option 2]

осуществляется равновесие эвтектического характера $L \leftrightarrow P + GeP + SnP_3$ (т. E_3).

Поскольку фосфид германия разлагается по перитектической схеме, очевидно, что вдоль линии трехфазного равновесия pU_1 будет осуществляться процесс взаимодействия расплава и германия с образованием GeP . В случае реализации схемы 1 этот процесс будет заканчиваться четырехфазным равновесием $L + Ge \leftrightarrow GeP + SnP_3$ (т. U_1). Соответственно этому выше по температуре этому процессу будет предшествовать совместная кристаллизация SnP_3 и германия, а ниже по температуре осуществляться процесс $L \leftrightarrow GeP + SnP_3$ (U_1E_3). В точке E_2 четырехфазный процесс $L \leftrightarrow SnP_3 + Ge + Sn_4P_3$ носит эвтектический характер. Таким образом, этот вариант предполагает разделение фазовой диаграммы при субсолидусных температурах с помощью разрезов $Ge - SnP_3$ и $Ge - Sn_4P_3$.

Для схемы, представленной на рис. 1b, трехфазный процесс $L + Ge \leftrightarrow GeP$ заканчивается в т. U_1 , где при взаимодействии германия с расплавом образуются две твердые фазы – фосфид германия и фосфид олова состава Sn_4P_3 . Соответственно этому, ему предшествует совместное выделение германия и Sn_4P_3 (линия e_6U_1), а ниже по температуре следует эвтектическое равновесие $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + GeP$ (линия e_6E_2). Эвтектическое четырехфазное равновесие совместной кристаллизации фосфидов олова Sn_4P_3 и SnP_3 , а также фосфида германия имеет место в т. E_2 .

В обеих схемах фазовое субсолидусное разделение осуществляет разрез $Ge - Sn_4P_3$. Для подтверждения этого было осуществлено экспериментальное исследование сплавов, состав которых отвечает этому сечению.

На рис. 2 представлены дифрактограммы сплавов, составы которых отвечают исследуемому разрезу. На дифрактограммах фиксируются рефлексы только двух фаз – германия и фосфида олова, интенсивность которых плавно увеличивается по мере роста содержания соответствующей фазы в сплаве. Расчет параметра кристаллической решетки германия по полученным данным показал, что он практически не меняется в зависимости от состава сплава и составляет 5.66272 \AA . Это свидетельствует о том, что тройной твердый раствор на основе германия практически реализуется в очень узком концентрационном интервале. Это согласуется с тем, что твердофазная растворимость олова в германии составляет менее, чем $1 \text{ mol } \%$, а максимальная растворимость фосфора в германии не превышает $0.45 \text{ mol } \%$ при 873 K [10]. В целом, результа-

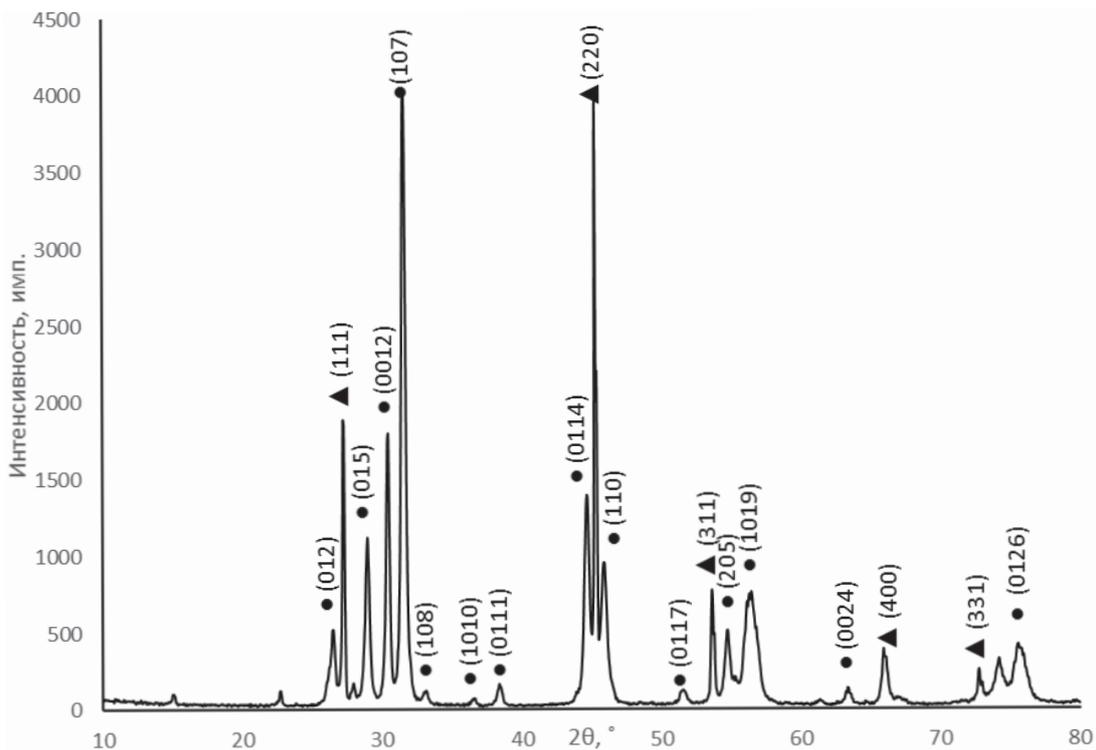
ты изучения сплавов сечения $Ge - Sn_4P_3$ методом рентгенофазового анализа позволяют говорить о том, что разрез может осуществлять фазовое разделение диаграммы тройной системы.

Это подтверждается и данными термографических исследований сплавов. На термограммах образцов фиксируется два эндотермических эффекта, причем низкотемпературный эффект реализуется при одной и той же температуре – 800 K . Второй эффект, отвечающий ликвидусу на фазовой диаграмме, особенно четко виден на кривых охлаждения. Термограммы некоторых сплавов представлены на рис. 3.

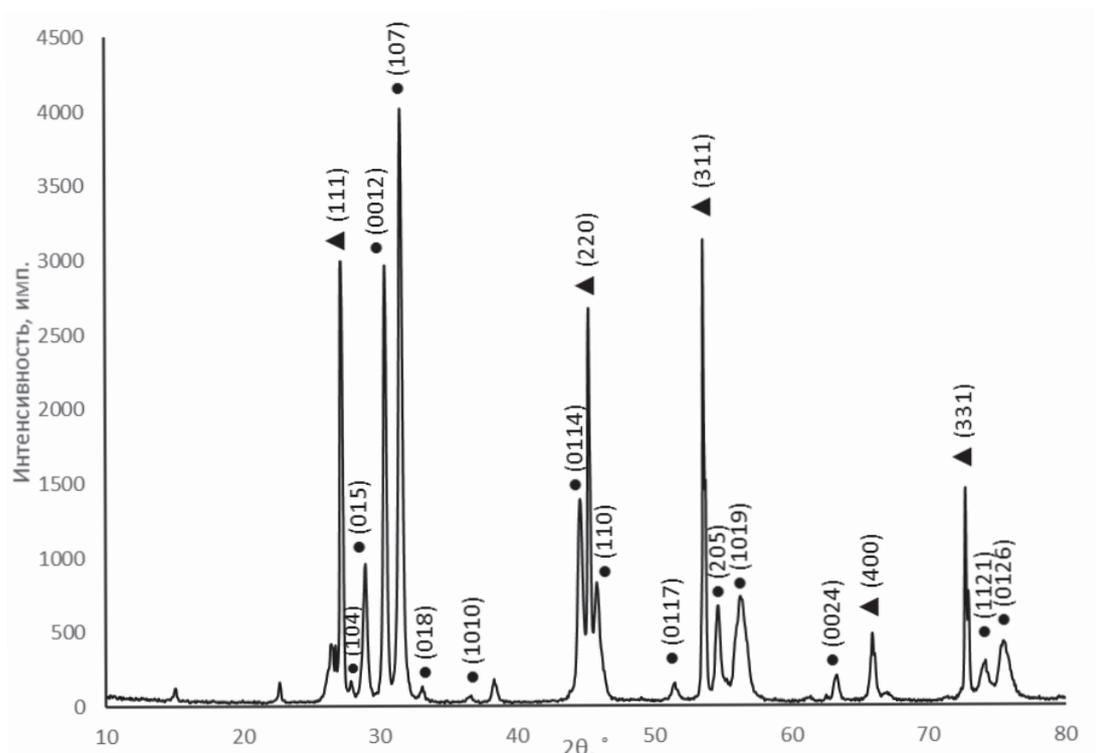
Фазовая диаграмма сечения $Ge - Sn_4P_3$ представлена на рис. 4. При построении фазовой диаграммы разреза $Ge - Sn_4P_3$ некоторые линии нанесены с учетом теоретического анализа тройной системы, что связано с трудностями фиксации методом ДТА эффектов, близких по температуре. Учитывая тот факт, что в системе олово – фосфор фосфид Sn_4P_3 участвует в синтетическом равновесии, характерное для бинарной системы расслоение жидкой фазы может оказать влияние на характер поверхности ликвидуса тройной диаграммы в целом, и, в частности, на вид рассматриваемого сечения. Логично предположить, что в тройной системе в области, прилегающей к стороне $Sn-P$, также может происходить разложение твердой фазы на две жидкости разного состава. В тройной системе этому моновариантному процессу должен отвечать трехфазный объем $L_1 + L_2 + Sn_4P_3$.

Положение участков ликвидуса для разреза было оценено путем расчета по уравнению Шредера – Ле-Шателье [13], при этом использовали следующие параметры стабильности: для германия $T_F = 1210 \text{ K} = 37038 \text{ J/mol}$ [14]; для фосфида олова $T_F = 838 \text{ K}$; $\Delta H_F = 18400 \text{ J/mol}$ [15]. Участки ликвидуса, соответствующие первичной кристаллизации фосфида олова и германия пересекаются при температуре 785 K и составе сплава с содержанием германия $12 \text{ mol } \%$. Учитывая, что была использована модель идеальных растворов, можно считать, что расчетные данные (кривая 1) на рис. 4 удовлетворительно согласуются с полученными экспериментальными данными.

Для того, чтобы выбрать из двух схем, представленных на рис. 1, методом рентгенофазового анализа были исследованы образцы, принадлежащие политермическому сечению Sn_4P_3-GeP . Как следует из представленных на рис. 5 данных, сплавы разреза представляют смесь трех фаз: Sn_4P_3 , GeP и Ge . Таким образом, схема, пред-

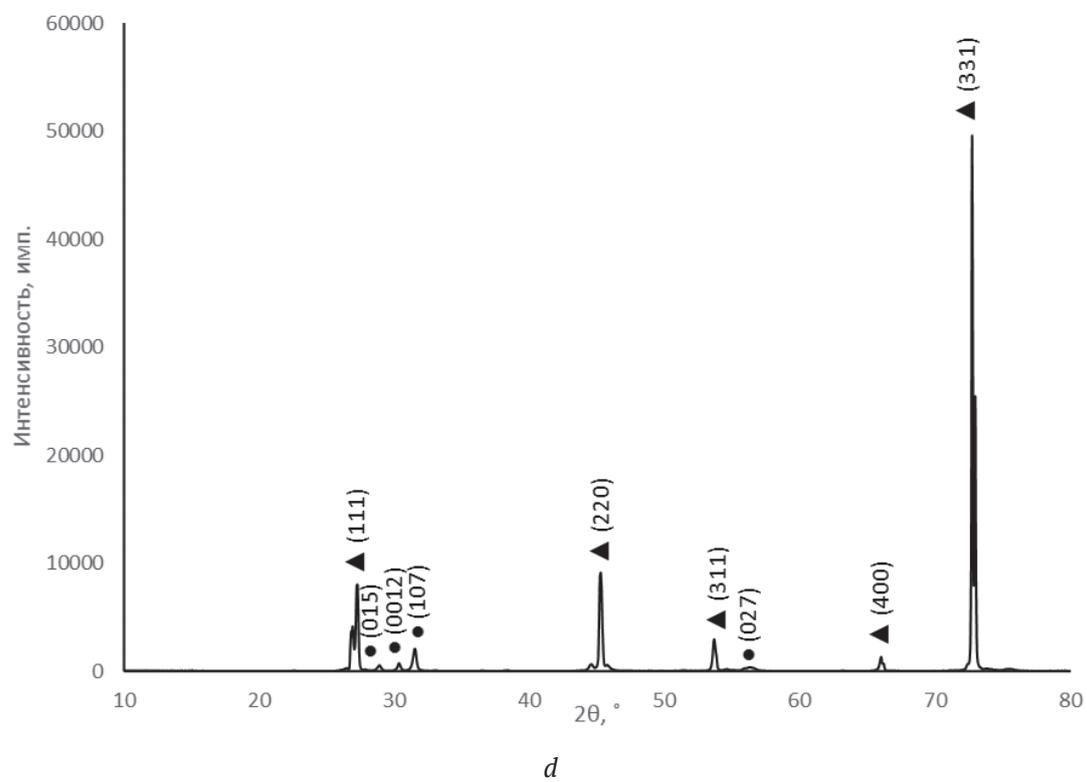
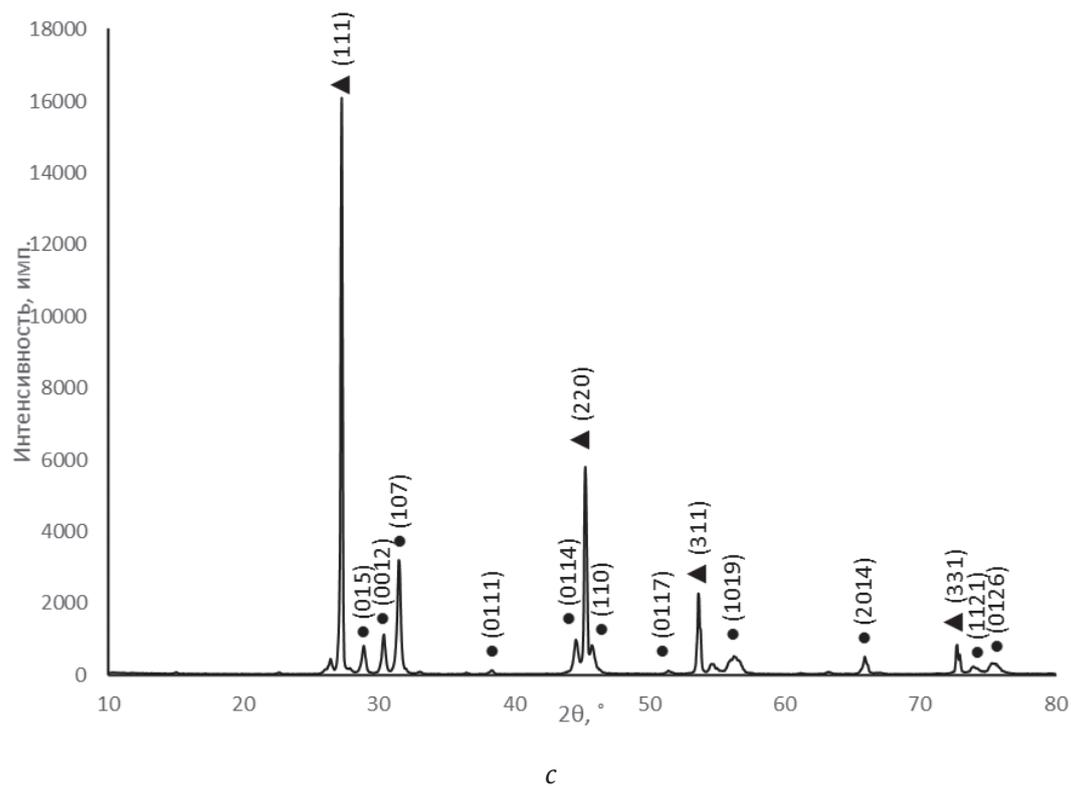


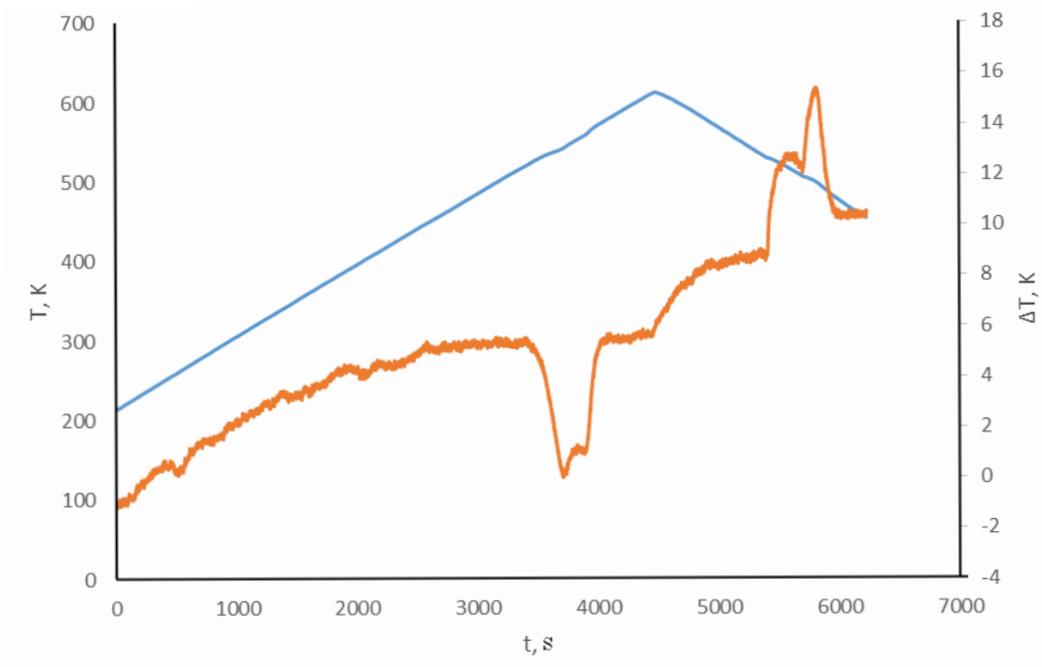
a



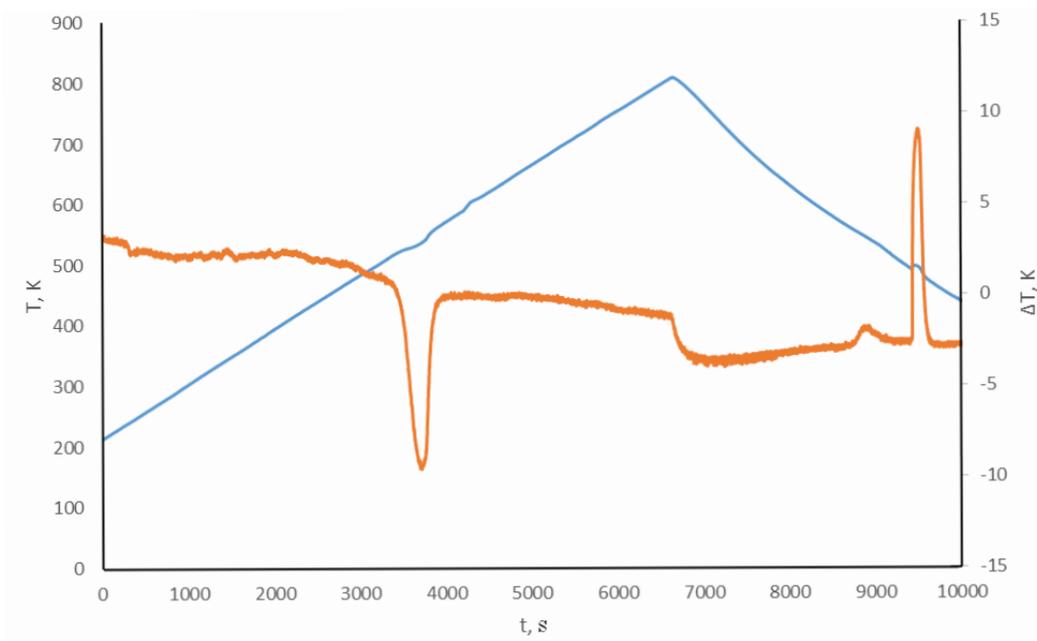
b

Рис. 2. Дифрактограммы сплавов политермического сечения Ge – Sn₄P₃: a – (Sn₄P₃)_{0.8}Ge_{0.2}; b – (Sn₄P₃)_{0.6}Ge_{0.4}; c – (Sn₄P₃)_{0.4}Ge_{0.6}; d – (Sn₄P₃)_{0.2}Ge_{0.8}
[Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of alloys of polythermal section Ge – Sn₄P₃: a – (Sn₄P₃)_{0.8}Ge_{0.2}; b – (Sn₄P₃)_{0.6}Ge_{0.4}; c – (Sn₄P₃)_{0.4}Ge_{0.6}; d – (Sn₄P₃)_{0.2}Ge_{0.8}]



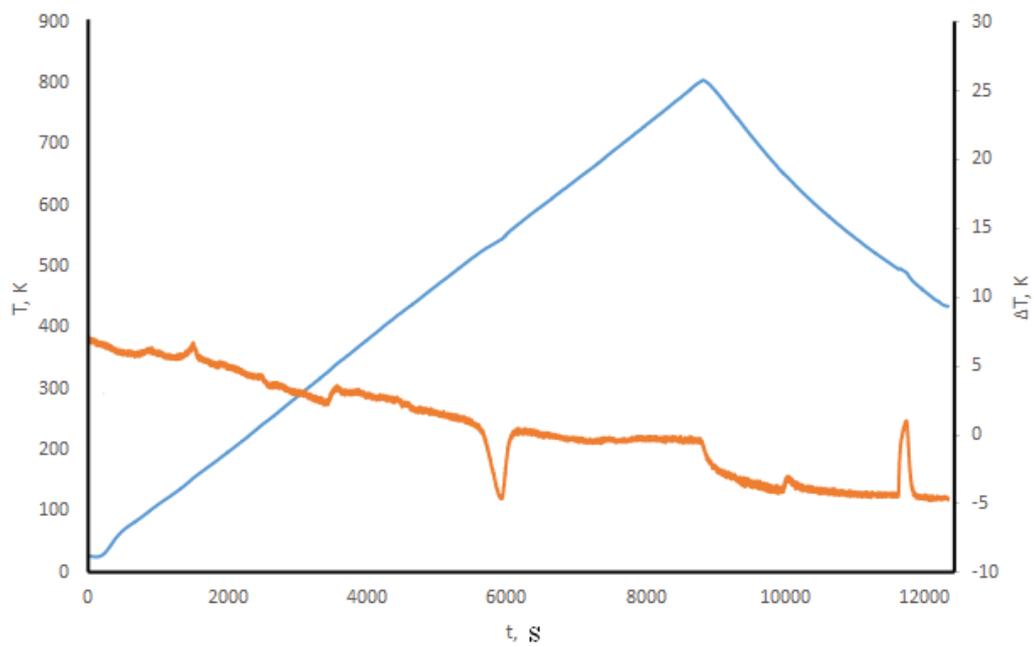


a

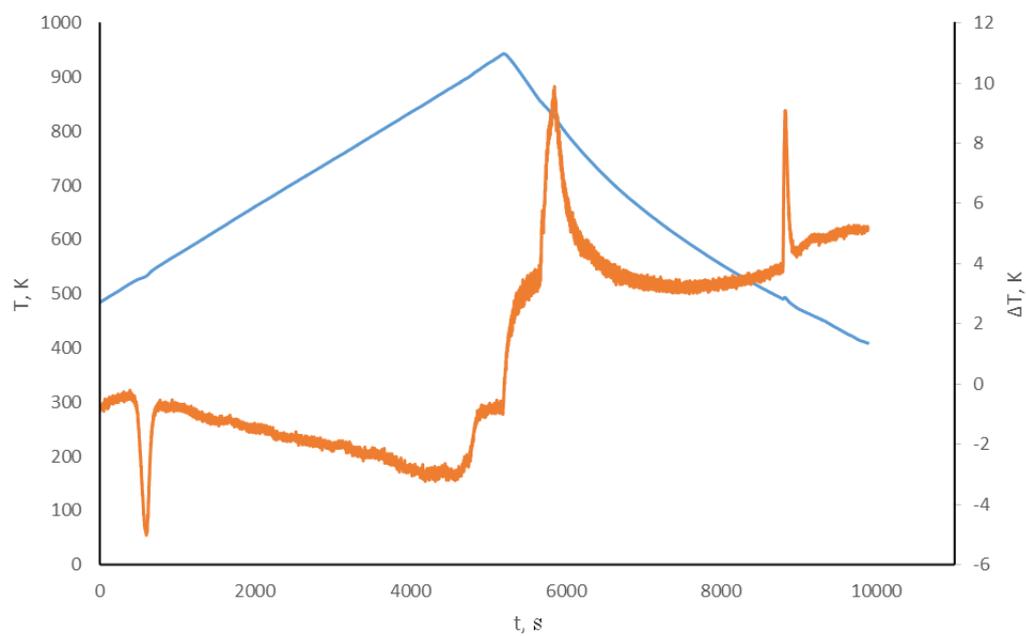


b

Рис. 3. Термограммы сплавов политермического сечения Ge – Sn₄P₃: a – (Sn₄P₃)_{0,9}Ge_{0,1}; b – (Sn₄P₃)_{0,8}Ge_{0,2}; c – (Sn₄P₃)_{0,6}Ge_{0,4}; d – (Sn₄P₃)_{0,2}Ge_{0,8}
[Fig. 3. The curves of heating of alloys of polythermal section Ge – Sn₄P₃: a – (Sn₄P₃)_{0,9}Ge_{0,1}; b – (Sn₄P₃)_{0,8}Ge_{0,2}; c – (Sn₄P₃)_{0,6}Ge_{0,4}; d – (Sn₄P₃)_{0,2}Ge_{0,8}]



c



d

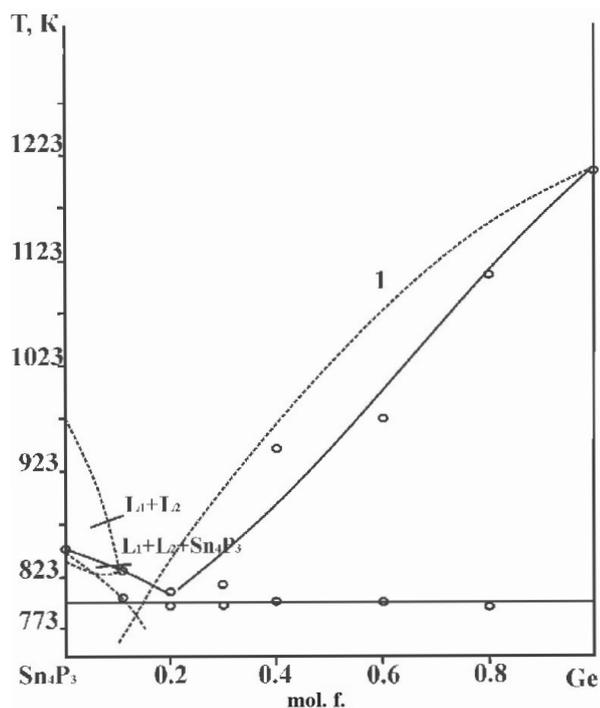


Рис. 4. Фазовая диаграмма политермического сечения Ge-Sn₄P₃
 [Fig. 4. Phase Diagram of the Ge-Sn₄P₃ polythermic cross-section]

ставленная на рис. 1b является верной.

В табл. 1 систематизированы данные о четырех- и трехфазных процессах в тройной системе Ge – P – Sn.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное исследование методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа сплавов политермического сечения Sn₄P₃ – GeP тройной системы Ge – P – Sn показало, что образцы представляют собой эвтектическую смесь двух фаз - германия и фосфида олова Sn₄P₃. Эвтектическая точка существует при температуре 800 К и составе 15 mol % германия. С учетом характера фазовых равновесий в двойных системах предложены две возможные схемы фазового субсолидусного разделения диаграммы состояний тройной системы. Выбор сделан на основании рентгенофазового анализа образцов политермического сечения Sn₄P₃-GeP. Установлено, что сплавы разреза представляют смесь трех фаз - Sn₄P₃, GeP и Ge. Соответственно этому, разделение диаграммы ниже температуры солидуса осуществляют разрезы Sn₄P₃-Ge, Sn₄P₃-GeP и SnP₃-GeP.

Таблица 1. Четырехфазные и трехфазные равновесия в тройной системе Ge – P – Sn
 [Table 1. Four-phase and three-phase equilibria in the Ge – P – Sn ternary system]

Нонвариантные равновесия [Invariant equilibria]		Моновариантные равновесия [Monovariant equilibria]	
Точка [the point]	Процесс [the process]	Кривая [the curve]	Процесс [the process]
т. E ₁	L ↔ Sn + Ge + Sn ₄ P ₃	e ₁ E ₁	L ↔ Sn ₄ P ₃ + Sn
т. E ₂	L ↔ Sn ₄ P ₃ + SnP ₃ + GeP	e ₅ E ₁	L ↔ Ge + Sn
т. E ₃	L ↔ SnP ₃ + P + GeP	e ₆ E ₁	L ↔ Ge + Sn ₄ P ₃
т. U ₁	L + Ge ↔ Sn ₄ P ₃ + GeP	e ₂ E ₂	L ↔ Sn ₄ P ₃ + SnP ₃
		e ₃ E ₃	L ↔ SnP ₃ + P
		e ₄ E ₃	L ↔ GeP + P
		e ₆ U ₁	L ↔ Sn ₄ P ₃ + Ge
		U ₁ E ₂	L ↔ Sn ₄ P ₃ + GeP
		pU ₁	L + Ge ↔ GeP

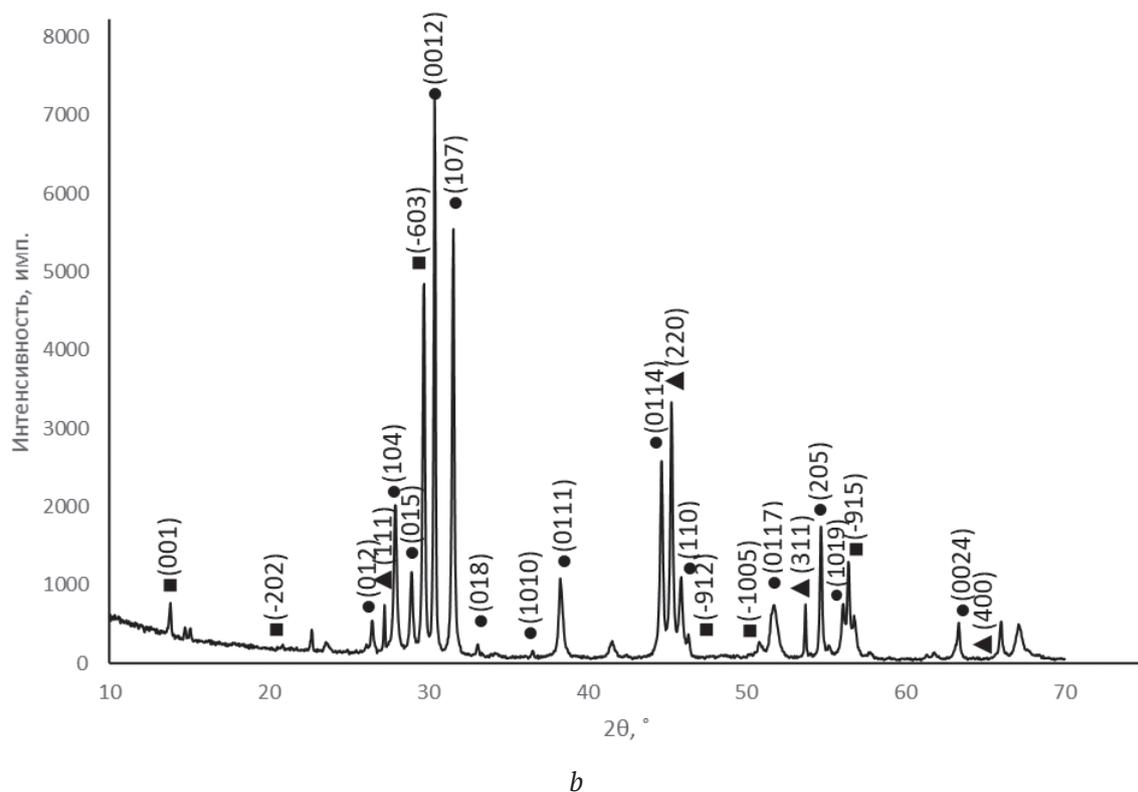
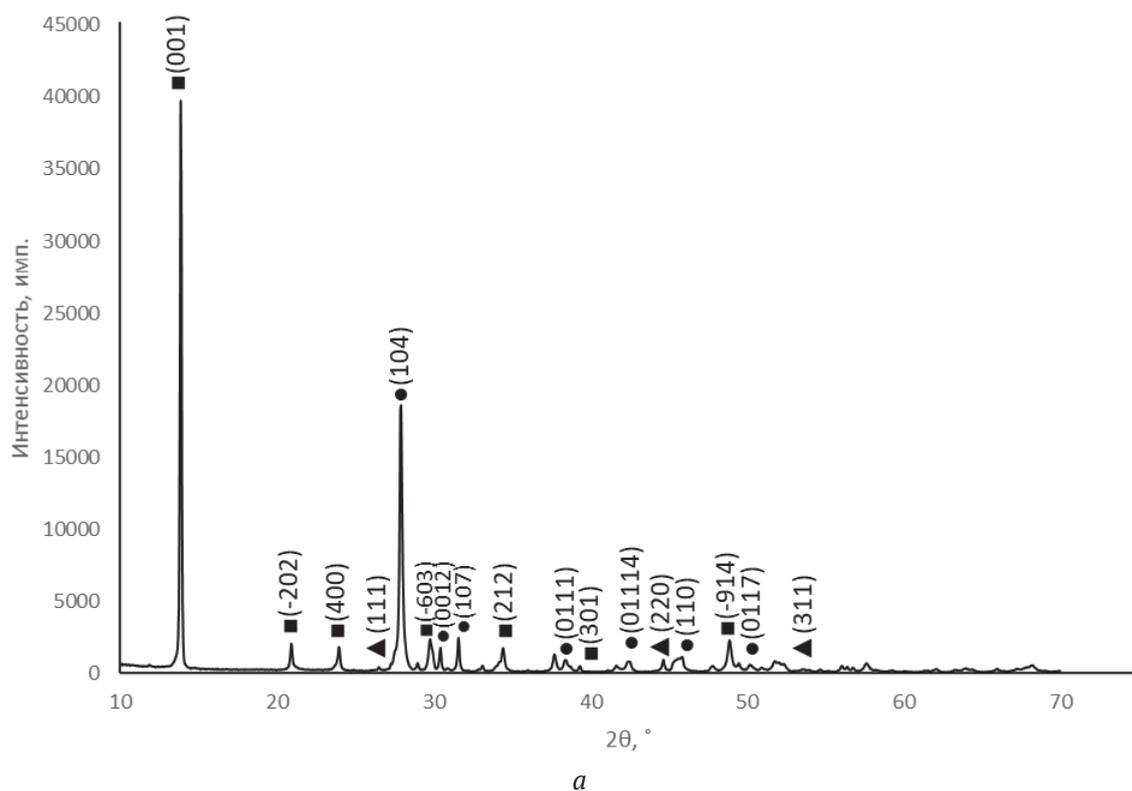


Рис. 5. Дифрактограммы сплавов политермического сечения $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-GeP}$: *a* – $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0.8}\text{GeP}_{0.2}$; *b* – $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0.6}\text{GeP}_{0.3}$; *c* – $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0.4}\text{GeP}_{0.5}$

[Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of alloys: *a* – $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0.8}\text{GeP}_{0.2}$; *b* – $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0.6}\text{GeP}_{0.3}$; *c* – $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0.4}\text{GeP}_{0.5}$]

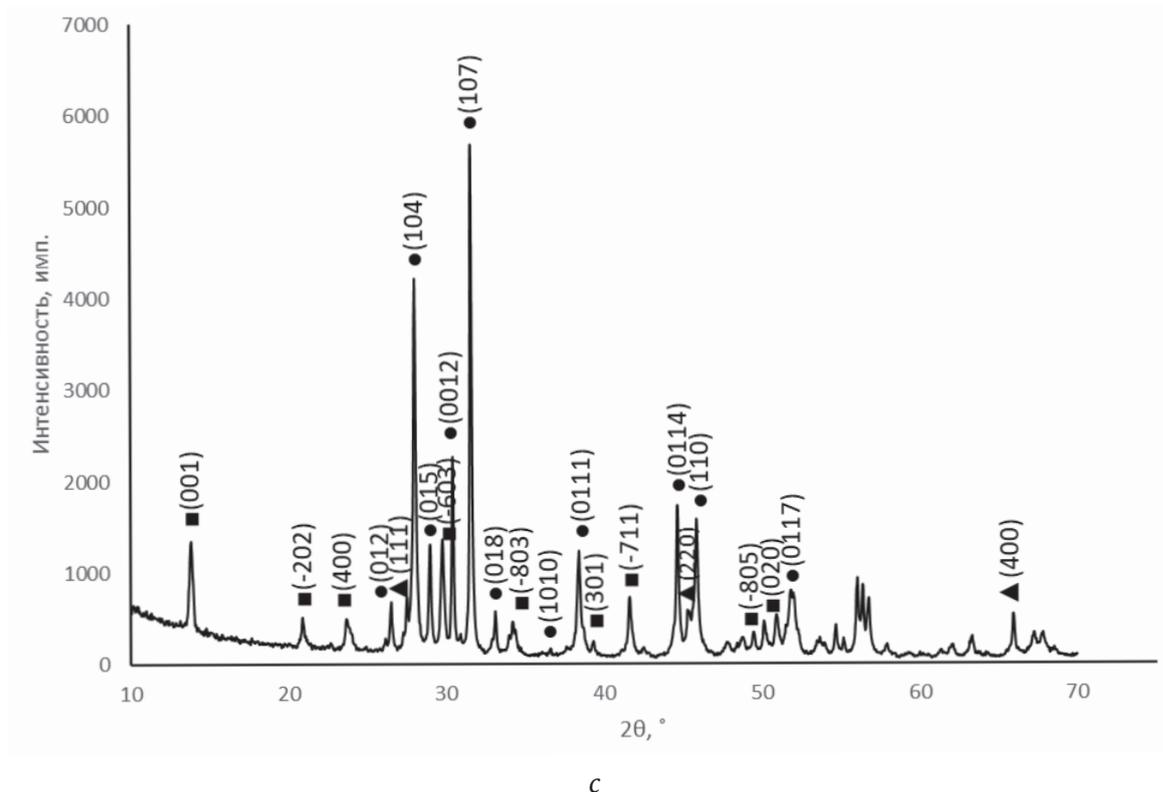


Рис. 5. Окончание
[Fig. 5. The end of the picture]

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Castellanos-Gomez A. Why all the fuss about 2D semiconductors? // *Nature Photonics*, 2016, v. 10, pp. 202–204. DOI: 10.1038/nphoton.2016.53
2. Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium: Topological insulators // *Rev. Mod. Phys.* 2010, v. 82, pp. 3045–3067. DOI: 10.1103/revmodphys.82.3045
3. Piot P., Behrens C., Gerth C., Dohlus M., Lemery F., Mihalcea D., Stoltz P., Vogt M. Erratum: Generation and Characterization of Electron Bunches with Ramped Current Profiles in a Dual-Frequency Superconducting Linear Accelerator // *Phys. Rev. Lett.*, 2012, v. 108, pp. 1–5. DOI: 10.1103/physrevlett.108.229902
4. Dávila M.E., Xian L., Cahangirov S., Rubio A., Le Lay G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene // *New J. Phys.*, 2014, v. 16, pp. 095002. DOI: 10.1088/1367-2630/16/9/095002
5. Lalmi B., Oughaddou H., Enriquez H., Kara A., Vizzini S., Ealet B., Aufray B. Epitaxial growth of a silicene sheet // *Appl. Phys. Lett.*, 2010, v. 97, pp. 223109. DOI: 10.1063/1.3524215
6. Kara H., Enriquez H., Seitsonen Ari P., Lew Yan Voon L.C., Vizzini S., Aufray B., Oughaddou H. Corrigendum to “A review on silicene – New candidate for electronics” // *Surf. Sci. Rep.*, 2012, v. 67, pp. 1–18. DOI: 10.1016/j.surfrep.2012.01.001
7. Barreteau C., Michon B., Besnard C., Giannini E. High-pressure melt growth and transport properties of SiP, SiAs, GeP, and GeAs 2D layered semiconductors // *J. Cryst. Growth.*, 2016, v. 443, pp. 75–80. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.019
8. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г. P–T–X диаграмма состояния системы GeP и термодинамика взаимодействия компонентов // *Ж. неорганической химии*, 1978, т. 23(7), с. 1907–1911.
9. Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K. GeP and (Ge₁–Sn)_y(P₁–Ge)_x (x≈0.12, y≈0.05): Synthesis, structure, and properties of two-dimensional layered tetrel phosphides // *J. Solid State Chem.*, 2015, v. 224,

pp. 62–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.04.021>

10. Vivian A. C. // *J. Inst. Met*, 1920, v. 23, pp. 325–336.

11. Zavrazhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn–P system // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 134(1), pp. 475–481. DOI: 10.1007/s10973-018-7123-0

12. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. The Ge–Sn (Germanium–Tin) system // *Bulletin of Alloy Phase*

Diagrams, 1984, v. 5(3), pp. 265–271. DOI: 10.1007/bf02868550

13. Глазов В. М., Павлова Л. М. *Химическая термодинамика и фазовые равновесия*. М.: Металлургия, 1988, 560 с.

14. Эмсли Дж. *Элементы*. М.: Мир, 1993. с. 56–57.

15. Arita M. Kamo K. Measurement of Vapor Pressure of Phosphorus over Sn–P Alloys by Dew Point Method // *Trans. Jpn. Inst. Met*, 1985, v. 26(4), pp. 242–250. DOI: 10.2320/matertrans1960.26.242

UDC 541.123.3

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/763>

Received 19.04.2019

Accepted 15.05.2019

ANALYSIS OF PHASE EQUILIBRIA IN THE Ge–P–Sn TERNARY SYSTEM

© 2019 G. V. Semenova✉, T. A. Leontyeva, T. P. Sushkova

Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Objective. Great attention to compounds with a layered structure because of the possibility of formation of functional 2D materials on their basis predetermined the interest in compounds of the group $A^{IV}B^V$, in particular GeP. However, the high vapor pressure of phosphorus creates the complexity of the synthesis of this phase, so they use a solvent – tin or bismuth, which significantly softens the conditions for obtaining samples. In this case, other phases may form, according to the nature of the equilibria in the ternary systems. This determines the relevance of research on the nature of phase equilibria in Ge – P – Sn ternary system. The purpose of this paper is to analyze the phase diagram of the Ge – P – Sn system and possible equilibrium schemes that take into account the features of binary systems that bounding this ternary system, based on an experimental study of the Sn_4P_3 –Ge and Sn_4P_3 –GeP polythermal cross sections.

Methods and Methodology. The samples were obtained by fusing simple substances of tin, germanium and red phosphorus in evacuated quartz ampoules. Then the alloys were annealed at a temperature 753 K for 120 hours. The study of the samples was carried out on the differential thermal analysis (DTA) setup with a programmable heating of the furnace. In our experiments, the heating rate of DTA-setup was $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. X-ray powder diffraction (XRD) analysis of samples was performed using a powder diffractometer ARL X'TRA with the following characteristics: $\text{CuK}\alpha$ -radiation, exposure step 0.06° , exposure time 3.0 seconds.

Results. As follows from the data of differential thermal analysis, the phase diagram of the Sn_4P_3 –GeP section is a diagram of the eutectic type with the coordinates of the eutectic point of 800 K, 15 mol % Ge. An experimental study by the X-ray phase analysis of alloys whose compositions correspond to polythermal section Sn_4P_3 –GeP made it possible to establish the nature of the phase separation of the system at temperatures below the solidus. In the system invariant peritectic equilibrium $L + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeP} + \text{Sn}_4\text{P}_3$ takes place, and there are also three triple eutectic points, responding to the processes $L \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{P}_3$; $L \leftrightarrow \text{GeP} + \text{SnP}_3 + \text{Sn}_4\text{P}_3$ and $L \leftrightarrow \text{P} + \text{GeP} + \text{SnP}_3$.

Conclusions. Taking into account the nature of phase equilibria in binary systems, two possible schemes of sub-solidus phase separation of the Ge – P – Sn ternary system diagram are proposed. The choice was made on the basis of X-ray phase analysis of samples of polythermal section

✉ Semenova Galina V., e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sn_4P_3 –GeP. It was established that the section's alloys are a mixture of three phases – Sn_4P_3 , GeP and Ge. Accordingly, the separation of the diagram below the solidus temperature is performed by Sn_4P_3 –Ge, Sn_4P_3 –GeP and SnP_3 –GeP cuts.

Keywords: phase equilibria, Ge – P – Sn ternary system, of sub-solidus phase separation.

ACKNOWLEDGMENTS

The research results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

- Castellanos-Gomez A. Why all the fuss about 2D semiconductors? *Nature Photonics*, 2016, v. 10, pp. 202–204. DOI: 10.1038/nphoton.2016.53
- Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, v. 82, pp. 3045–3067. DOI: 10.1103/revmodphys.82.3045
- Piot P., Behrens C., Gerth C., Dohlus M., Lemery F., Mihalcea D., Stoltz P., Vogt M. Erratum: Generation and Characterization of Electron Bunches with Ramped Current Profiles in a Dual-Frequency Superconducting Linear Accelerator. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, v. 108, pp. 1–5. DOI: 10.1103/physrevlett.108.229902
- Dávila M. E., Xian L., Cahangirov S., Rubio A., Le Lay G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New J. Phys.*, 2014, v. 16, pp. 095002. DOI: 10.1088/1367-2630/16/9/095002
- Lalmi B., Oughaddou H., Enriquez H., Kara A., Vizzini S., Ealet B., Aufray B. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, v. 97, pp. 223109. DOI: 10.1063/1.3524215
- Kara H., Enriquez H., Seitsonen Ari P., Lew Yan Voon L.C., Vizzini S., Aufray B., Oughaddou H. Corrigendum to “A review on silicene – New candidate for electronics”. *Surf. Sci. Rep.*, 2012, v. 67, pp. 1–18. DOI: 10.1016/j.surfrep.2012.01.001
- Barreteau C, Michon B, Besnard C, Giannini E. High-pressure melt growth and transport properties of SiP, SiAs, GeP, and GeAs 2D layered semiconductors. *J. Cryst Growth.*, 2016, v. 443, pp. 75–80. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.019
- Ugai Ya. A., Sokolov L.I., Goncharov E.G. P-T-X diagramma sostoyaniya sistemy GeP i termodinamika vzaimodeystviya komponentov [P-T-X GeP system state diagram and thermodynamics of component interaction] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1978, v. 23(7), pp. 1907–1911. (in Russ.)
- Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K. GeP and (Ge1–Sn)(P1–Ge) ($x \approx 0.12$, $y \approx 0.05$): Synthesis, structure, and properties of two-dimensional layered tetrel phosphides. *J. Solid State Chem.*, 2015, v. 224, pp. 62–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.04.021>
- Vivian A. C. *J. Inst. Met.*, 1920, v. 23, pp. 325–336.
- Zavrazhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn–P system. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, v. 134(1), pp. 475–481. DOI: 10.1007/s10973-018-7123-0
- Olesinski R. W., Abbaschian G. J. The Ge–Sn (Germanium–Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984, v. 5(3), pp. 265–271. DOI: 10.1007/bf02868550
- Glazov V. M., Pavlova L. M. *Khimicheskaya termodinamika i fazovyye ravnovesiya* [Chemical thermodynamics and phase equilibria]. Moscow, Metallurgiya Publ, 1988, 560 p. (in Russ.)
- Emsley J. *The elements: Second Edition*. Oxford University Press, Oxford, 1991.
- Arita M. Kamo K. Measurement of Vapor Pressure of Phosphorus over Sn–P Alloys by Dew Point Method. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1985, v. 26(4), pp. 242–250. DOI: 10.2320/matertrans1960.26.242

Семенова Галина Владимировна – д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: semen157@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-3877-985X.

Semenova Galina V. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: semen157@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-3877-985X.

Леонтьева Татьяна Андреевна – студентка 5 курса химического факультета. Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tanya_leonteva090297@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-9860-2234.

Сушкова Татьяна Павловна – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sushtp@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-1969-7082

Leont'eva Tat'yana A. – 5th year student of the Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tanya_leonteva090297@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-9860-2234.

Sushkova Tat'yana P. – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sushtp@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-1969-7082.

ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОЙ ИК-МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ИНТЕГРАЦИИ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ С НАТИВНОЙ ТВЕРДОЙ ТКАНЬЮ ЗУБА ЧЕЛОВЕКА

2019 П. В. Середин¹✉, Д. Л. Голощапов¹, В. М. Кашкаров¹, К. А. Никитков¹, В. Н. Бартнев¹,
Ю. А. Ипполитов², Jitraporn (Pimm) Vongsvivut³

¹Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко

Студенческая ул., 10, 394036 Воронеж, Российская Федерация

³Australian Synchrotron (Synchrotron Light Source Australia Pty LTD)

800 Blackburn Rd Clayton, VIC 3168, Australia

Аннотация. В данной работе продемонстрирована возможность применения ИК-микроспектроскопии для многомерной визуализации и анализа интеграции с нативными твердыми тканями зуба человека нового поколения биомиметических материалов, воспроизводящих минералорганический комплекс эмали и дентина.

На основе ИК-картирования интенсивности конкретной функциональной молекулярной группы с использованием синхротронного излучения найдены и визуализированы характеристические особенности биомиметического переходного слоя в межфазной области эмаль/стоматологический материал и определено расположение функциональных групп, отвечающих процессам интеграции биомиметического композита.

Ключевые слова: биомиметические материалы, нативная твердая ткань зуба человека, ИК-микроспектроскопия, синхротронное излучение.

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития стоматологического материаловедения восстановление анатомической основы зуба человека или его части осуществляется с использованием цемента и пломбирочных материалов, которые имеют низкое сродство с эмалью и дентином зуба [1, 2]. Следствием данного факта является неудовлетворительная адгезия и возникновение вторичного кариеса на границе пломба/эмаль зубов [2]. Поэтому востребованной задачей в стоматологии является улучшение интеграции применяемого или разрабатываемого материала с зубным матриксом [1, 3]. Одновременно с этим активно изучается взаимодействие синтетического материала с тканями зуба, а также формирование биомиметического переходного слоя на межфазной границе между естественной твердой тканью зуба и стоматологическим композитом [2–5], который должен выступать

связующим звеном между двумя гетерогенными материалами.

Учитывая, что дентин и эмаль являются биологическими структурно организованными нанокристаллическими композитами с мезо- и нанопористой структурой, обладающими анизотропией механических, оптических и трофических характеристик [6], то создание стоматологического синтетического материала схожей конфигурации является неординарной и чрезвычайно сложной проблемой [7]. Поэтому в настоящее время активно развивается биомиметический подход к реставрации и регенерации утраченных твердых тканей зубов для минимизации сколов, истирания, эрозии и развития кариеса на границе биокомпозит/ткани зуба [8–10]. В рамках данной концепции для процессов восстановления и воссоздания твердой зубной ткани предполагается использование материалов, которые по своему молекулярному составу, химическим и морфологическим характеристикам имеют максимальное родство естественно-

✉ Середин Павел Владимирович, e-mail: paul@phys.vsu.ru

му апатиту эмали и дентина, а также их аминокислотному матриксу [8, 10–12]. Современные материалы для стоматологии, учитывающие состав нативных тканей зубов человека, обязательно включают в себя нанокристаллический гидроксиапатит (ГАП) кальция с различной дефектной структурой в нем [7, 13, 14]. Кроме того, обязательным условием при создании такого рода материалов является включение в их состав различного типа органической составляющей для улучшения механических, адгезивных и прочностных характеристик [15–17].

Следует отметить, что с использованием принципа биомиметики многократно были предприняты попытки воспроизведения органо-минерального комплекса зубов и создания у композитов эмале- и дентиноподобной структуры [10, 18–21]. В самых последних из известных работ биокompозиты были созданы путем синтеза ГАП в присутствии различных полимеров и аминокислотных составляющих, а также ПАВ и высокомолекулярных соединений [15, 22–24]. Эта идея основана на фундаментальных принципах взаимодействия материалов и используется для достижения морфологической однородности и гомогенного распределения нанокристаллов ГАП на поверхности полимерной и органической матрицы. Рассматриваемая проблема по синтезу родственных эмали/дентину биомиметических материалов включает не только фундаментальные вопросы технологии получения биокompозитов [12, 25, 26], но и задачи об установлении органо-минерального взаимодействия между естественной тканью и созданного по её подобию биоматериала [12, 27, 28]. Поэтому необходимы и востребованы прецизионные исследования как биогенных образцов эмали и дентина, так и процессов, происходящих в синтетических аналогах нативных материалов, а также изучение взаимодействия на межфазных границах стоматологический материал/биомиметический композит/твёрдая ткань зуба человека.

Одним из методов, зарекомендовавших себя при исследованиях биологических объектов, является инфракрасная Фурье спектроскопия (FTIR) [29–32]. Преимуществом данного метода является высокая избирательность и чувствительность: метод позволяет получить обширные и разнообразные сведения о молекулярном составе различных тканей зубов человека [30, 33], исследовать механизмы молекулярных превращений, происходящих в биомиметических материалах, регистрировать новообразованные минеральные фазы [34, 35]. К достоинствам ИК-спектроскопии также

можно отнести возможность использования её при анализе многокомпонентных стоматологических материалов [30]. В отличие от ряда других подходов при использовании методики FTIR изучаемая система подвергается слабым внешним воздействиям, поэтому полученная информация относится к системе, не претерпевшей изменений в результате этих взаимодействий [31]. Одновременно с этим включение в измерительную схему микроскопа, а также использование источника синхротронного излучения при исследованиях биологических объектов позволяет собрать большие массивы спектров с микрообласти образца за короткое время. Это дает возможность сформировать ИК-спектроскопическое мозаичное изображение образца, одновременно богатое различной информацией о молекулярной химии, составе и структуре исследованных гетерогенных образцов. Использование синхротронной ИК-спектроскопии уже позволило нам достигнуть необходимого спектрального разрешения и достоверно определить изменения, происходящие в молекулярном составе образцов, в случае кариеса [32, 36]

Поэтому целью данной работы стало исследование молекулярно-химических особенностей формирования интерфейса стоматологический материал – биомиметический композит – твёрдая ткань зуба с использованием подхода многомерной визуализации данных синхротронной ИК-микроспектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика подготовки материалов

Изучение буферных слоёв биокompозиционных материалов и определение условий возникновения устойчивых функциональных связей на границе биомиметический материал/естественная твёрдая ткань производилось на образцах зубов, удалённых у пациентов в возрасте 18–45 лет по ортодонтическим показаниям. Образцы зубов с начальным фиссурным кариесом во избежание протекания долговременных процессов обызвествления и кальцификации немедленно препарировались с использованием утверждённых стандартов и в соответствии с диагностированной патологией. Во всех образцах формирование полости в эмали производилось до дентина с использованием водяного охлаждения для исключения перегрева зубного матрикса. На поверхность полученной полости наносилась биокompозиционная буферная система, включающая нанокристаллический карбонат-замещенный гидроксиапатит кальция

(КГАП), соответствующий по совокупному ряду характеристик апатиту эмали и дентина человека [37, 38] и ряд аминокислот, присутствующих в составе органического матрикса эмали и дентина: L-гистидин, L-лизин гидрохлорид, L-аргинин гидрохлорид и гиалуроновую кислоту. Соотношение составляющих было выбрано аналогично их содержанию в составе эмалевого матрикса [39]. При фиксации полученной буферной системы использовался универсальный адгезив для биоактивной бондинговой системы, показавший эффективное связывание с разработанными коммерческими материалами [40]. Для заполнения дефектов и улучшения связывания с твёрдыми тканями зуба в адгезив был внесен полученный в данной работе КГАП. Универсальный светоотверждаемый адгезив, содержащий КГАП наносился на поверхность буферного слоя и подвергался предварительной фотополимеризации в течение 20 секунд. По истечении 1 минуты на сформированный биокомпозиционный связующий слой наносился коммерческий композерный реставрационный материал Dyract XR, содержащий компоненты адгезива. После этого нами были подготовлены плоскопараллельные сегменты образцов отреставрированных зубов по методике указанной в [41,42].

Полученные шлифы были изучены методом ИК-спектроскопии с привлечением оборудования канала Инфракрасной Микроспектроскопии (IRM) (Австралийский синхротрон, Мельбурн, Австралия), имеющего в своем составе ИК-

спектрометр Bruker Vertex 80V, сопряжённый с ИК-микроскопом Hyperion 3000 с детектором, охлаждаемым жидким азотом (Bruker Optik GmbH, Ettlingen), Германия) [31]. На рис. 1а представлена призма НПВО и приставка НПВО, с использованием которой осуществлялось картирование выделенной области исследуемых биологических объектов на ИК-микроскопе Hyperion 3000 (рис. 1b). Размер исследуемой области ограничивался размером призмы и составлял ~ 250 μm . Полученные ИК-спектры поглощения были зарегистрированы в области от 3800–700 cm^{-1} при спектральном разрешении 4 cm^{-1} .

С использованием макро ATR-FTIR приставки (рис. 1а) на Австралийском источнике синхротронного излучения были исследованы участки межфазной границы стоматологический материал/биомиметический композит/эмаль и составлены ИК-карты интенсивности конкретной функциональной молекулярной группы для участка интеграции стоматологического материала и эмали зубов (рис. 1b) по алгоритмам представленным в работе [31].

На рис. 2а приведено оптическое изображение плоскопараллельного сегмента исследуемого образца, участок эмали которого был восстановлен с использованием биомиметического композита. Прямоугольной областью на рис. 2а обозначена зона межфазной границы стоматологический материал/биокомпозит/эмаль. 20 \times оптическое изображение данной области гетерофазной границы представлено на рис. 2b.

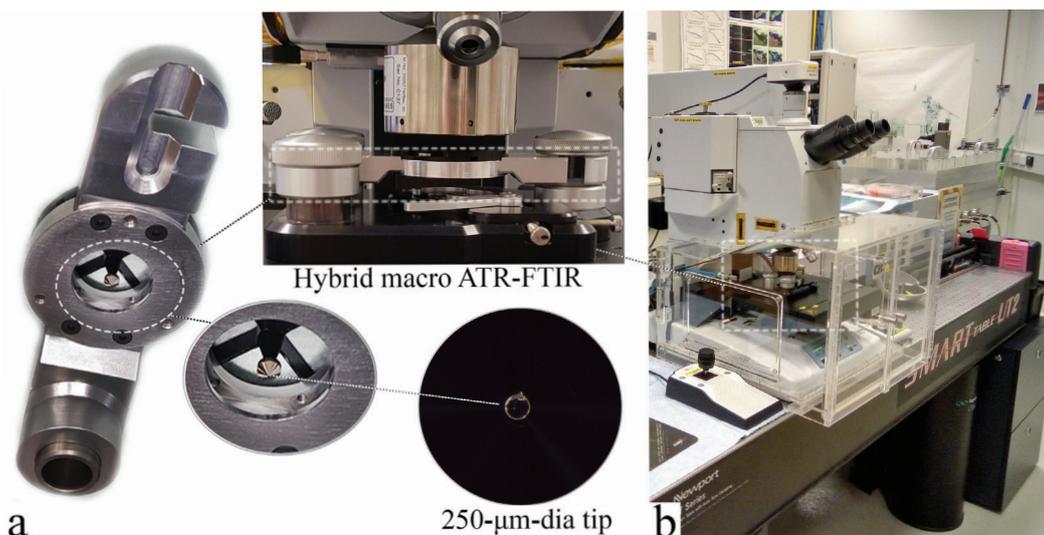


Рис. 1. Элементы призмы нарушенного полного внутреннего отражения для макро исследований (макро ATR-FTIR), с использованием которой осуществлялось картирование образцов (а) и общий вид ИК-микроскопа Hyperion 3000 (b)

[Fig. 1. Elements of the attenuated total reflection prism for macro studies (macro ATR-FTIR), which was used for samples mapping (a) and the general view of a Hyperion 3000 IR microscope (b)]

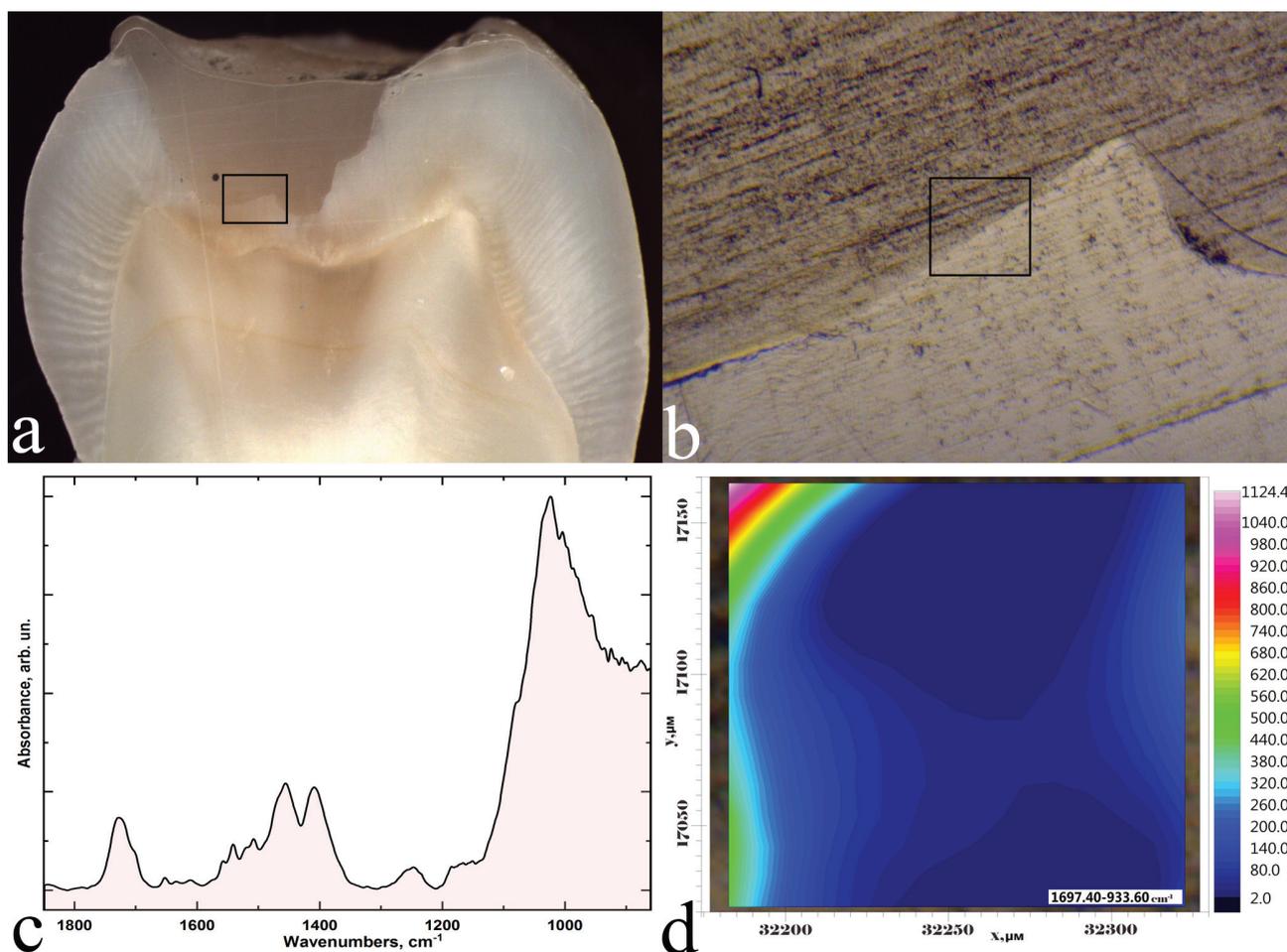


Рис. 2. Изображение образца зуба человека (*a*) с участком $100 \times 100 \mu\text{m}$, содержащим участок межфазной границы со светоотверждаемым стоматологическим материалом/биомиметическим композитом/эмалью (*b*) от которого был получен массив спектров, включая типичный ИК-спектр поглощения из области межфазной границы (*c*) – и по которому составлена ИК-карта общего поглощения (*d*) [Fig. 2. Image of a sample of a human tooth (*a*) with a $100 \times 100 \mu\text{m}$ section containing the interphase border of a light-cured dental material / biomimetic composite / enamel (*b*) from which an array of spectra was obtained, including typical infrared absorption spectrum from the interface region (*c*) and from which an IR map of total absorption was constructed (*d*)]

Видимая часть рассматриваемого участка границы стоматологический материал/биомиметический композит/эмаль определялась размером окна призмы макро ATR-FTIR и составляла $250 \mu\text{m}$, при этом размер анализируемой области составил $100 \times 100 \mu\text{m}$, что схематично показано на рис. 2*b*.

В ходе исследования участка межфазной границы светоотверждаемый стоматологический материал/биомиметический композит/эмаль был определен набор основных колебательных мод в ИК-спектре, которые могут выступать в роли спектроскопических сигнатур молекулярных групп, отвечающих материалам, присутствующих в области интеграции. Характеристический ИК-спектр поглощения, полученный из обоз-

наченной области на поверхности образца, приведен на рис. 2*c*. Основные полосы, наблюдаемые в спектре, относятся группе эфира ($-\text{COOCH}_3$), присутствующего в составе стоматологического материала на основе БИС-ГМА (1725 cm^{-1}) [30], молекулярным группам CH_2-CH_3 (1457 cm^{-1}) и амидным полосам (1650 cm^{-1} (Amid I), 1550 cm^{-1} (Amid II) и 1240 cm^{-1} (Amid III)), входящих как в состав биомиметического композита, так и нативной ткани, а также к неорганической составляющей апатита эмали и биокомпозита (группа PO_4 в области $900-1100 \text{ cm}^{-1}$). На рис. 2*d* представлена ИК-карта полного поглощения образца в области интерфейса стоматологический материал/биомиметический композит/эмаль. Как видно из представленного изображения полно-

го ИК-поглощения, на карте нет морфологической/молекулярной информации. Данная ИК-карта отображает лишь цветовое кодирование интенсивностей основных полос в спектрах поглощения из различных точек поверхности образца, где присутствуют те или иные химические компоненты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристические ИК-спектры от каждой из исследуемых зон в области границы стоматологического материал/биомиметический композит/эмаль, полученные с использованием синхротронной ИК-микроспектроскопии, представлены на рис. 3а, 4а, 5а. Каждый спектр содержит спектроскопические сигнатуры молекулярных групп материалов, присутствующих в области интеграции.

На рис. 3б, 4б, 5б приведены одномерные изображения (ИК-карты), полученные на основе цветового кодирования интенсивностей трех основных спектральных полос (1725 см^{-1} , $1240\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ и $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$). Эти карты несут информацию о пространственном распределении стоматологического материала, органической и минеральной (апатит) составляющих на исследованном участке образца в области границы стоматологический материал/биомиметический композит/эмаль. Синим цветом закодирована самая низкая интенсивность поглощения конкретной молекулярной группы, в то время как красным показана самая высокая.

На рис. 3а представлен ИК-спектр, полученный из области эмали образца (нижняя правая часть участка интеграции биомиметического материала с эмалью зубов рис. 2б). Выделенный в спектре диапазон частот $1104\text{--}988\text{ см}^{-1}$ относится к группе колебаний PO_4 , присутствующей в составе апатита эмали зубов [30, 35, 36]. Полученное одномерное ИК-изображение (распределение PO_4 группы на участке образца) позволило визуально обнаружить межфазную границу между эмалью и стоматологическим материалом (рис. 2б). Анализ полученной информации показывает, что в области стоматологического материала не содержится фосфатных групп. Вся граничащая с эмалью область, где наблюдается ненулевая интенсивность активных колебаний спектра в диапазоне $1104\text{--}988\text{ см}^{-1}$, имеет размеры $\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ и показана на рис. 3б пунктирной линией.

Весьма интересным на ИК-изображении распределения фосфатной группы (рис 3б) представляется участок, имеющий интенсивность поглощения группы колебаний PO_4 от 1.5 до 6.5.

Это зона представляет собой биомиметический переходной слой, в состав которого в данном исследовании был включён синтезированный по разработанной нами методике КГАП. ИК-спектры этого материала изучались нами в работе [43]. Благодаря включению КГАП в биомиметический переходной слой на ИК-карте (рис. 3б) хорошо заметна межфазная граница между стоматологический материалом и эмалью, где резкая градация по цвету определяется интенсивностью моды колебаний группы PO_4 гидроксипаттата.

Необходимо отметить, что анализ ИК-изображения, отображающего распределение только фосфатной составляющей (рис. 3б), не является достаточным для исследования процессов интеграции стоматологического материала с эмалью зуба при использовании биомиметического буферного слоя. Во-первых, потому, что на этапе подготовки образцов выполнялась как механическая, так и химическая подготовка зубной ткани для закрепления буферного слоя и материала (см. раздел *Методика подготовки материалов*). Кроме того в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ может происходить перекрытие ИК-полос поглощения фосфатных групп с неосновными колебаниями от стоматологического материала, что делает анализ межфазной границы неоднозначным. Поэтому для получения дополнительной информации об участке, содержащей межфазную границу, построено ИК-изображение, представленное на рис. 4б. Эта ИК-карта показывает распределение интенсивности полос поглощения (группы $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ и амидной компоненты), соотносимых с молекулярными группами, характерными как для органической составляющей эмали, так и входящих в состав биомиметического буферного слоя (рис. 4а).

Важно подчеркнуть, что полосу поглощения в области от $1524\text{--}1365\text{ см}^{-1}$ можно было бы отнести к характеристическим колебаниям от карбонат-замещенного гидроксипаттата кальция В-типа [38]. Однако, как показали результаты из нашей работы [43], колебательные моды органической составляющей эмалевого матрикса имеют иной характеристический профиль и существенно большую интенсивность. Кроме того, полученный ИК-спектр эмали зубов в работе [43] полностью совпадает с экспериментальным ИК-спектром эмали в данной работе (рис. 4а). Это однозначно характеризует органическую составляющую эмали в ИК-спектре. Следует отметить, что построенное ИК-изображение по группе полос $1524\text{--}1365\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 4б) позволяет совместно с оптическим изображением анали-

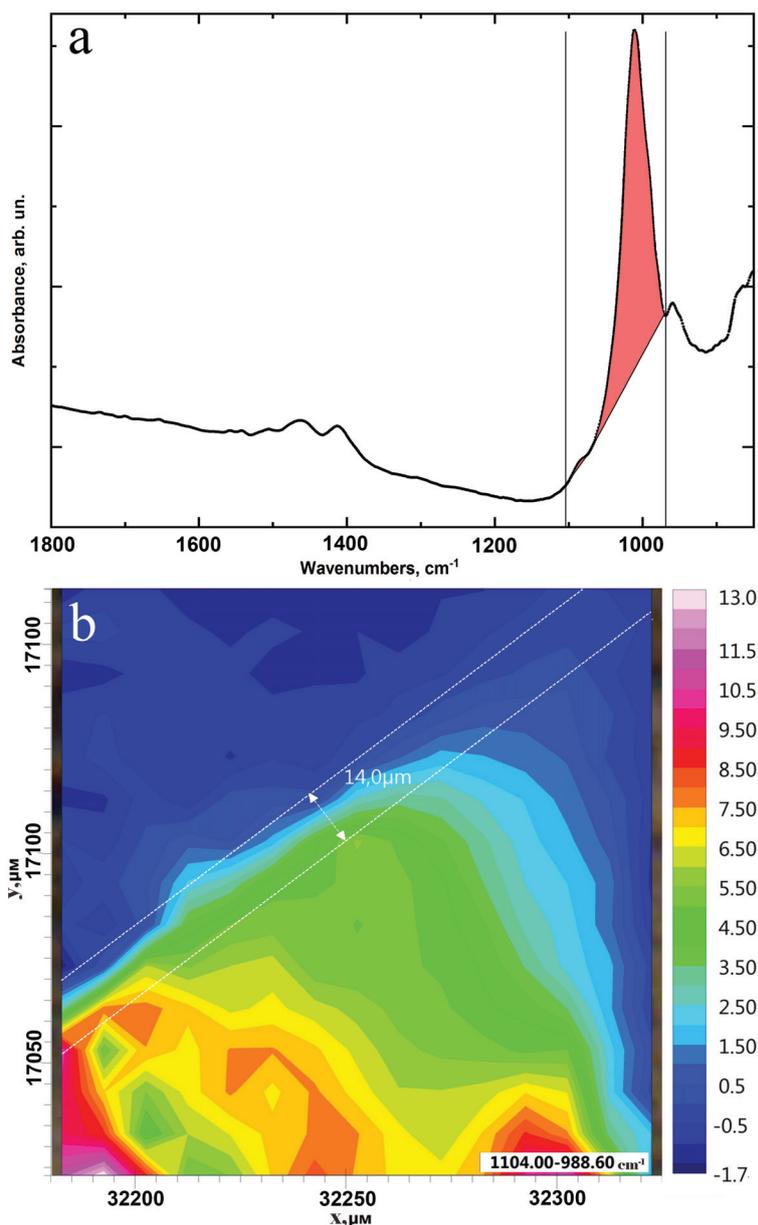


Рис. 3. ИК-спектр поглощения из области эмали образца, содержащий характерную фосфатную моду в области $1104\text{--}988\text{ cm}^{-1}$, относимую к апатиту эмали (*a*) и характерное ИК-изображение, полученное на основе цветового кодирования интенсивности полосы спектра $1104\text{--}988\text{ cm}^{-1}$ (*b*)

[**Fig. 3.** IR absorption spectrum from the enamel area of the sample, containing the characteristic phosphate mode in the $1104\text{--}988\text{ cm}^{-1}$ region, attributed to the enamel apatite (*a*) and the characteristic IR image obtained on the basis of color coding of the intensity of the absorption band $1104\text{--}988\text{ cm}^{-1}$ (*b*)]

зируемого участка образца (рис. 2*b*) выделить область нативной эмали зуба.

Анализируя ИК-изображение рис. 4*b* в приграничной области стоматологический материал/биомиметический композит/эмаль зуба хорошо видно, что существующая градация цветового кодирования интенсивности колебательных полос, относимых к органическому матриксу, аналогична той, которую можно наблюдать на ИК-карте распределения фосфатной составля-

ющей (рис. 3*b*). Однако следует отметить более гомогенное распределение органической составляющей в буферном слое (рис. 4*b*) по сравнению с распределением фосфатных групп. Это подтверждает тот факт, что в составе созданного нами на этапе пробоподготовки биомиметического переходного слоя, доля гидроксиапатита меньше, чем доля органической компоненты.

К сожалению, выбранная нами для создания ИК-изображения (рис. 4*b*) область колебаний

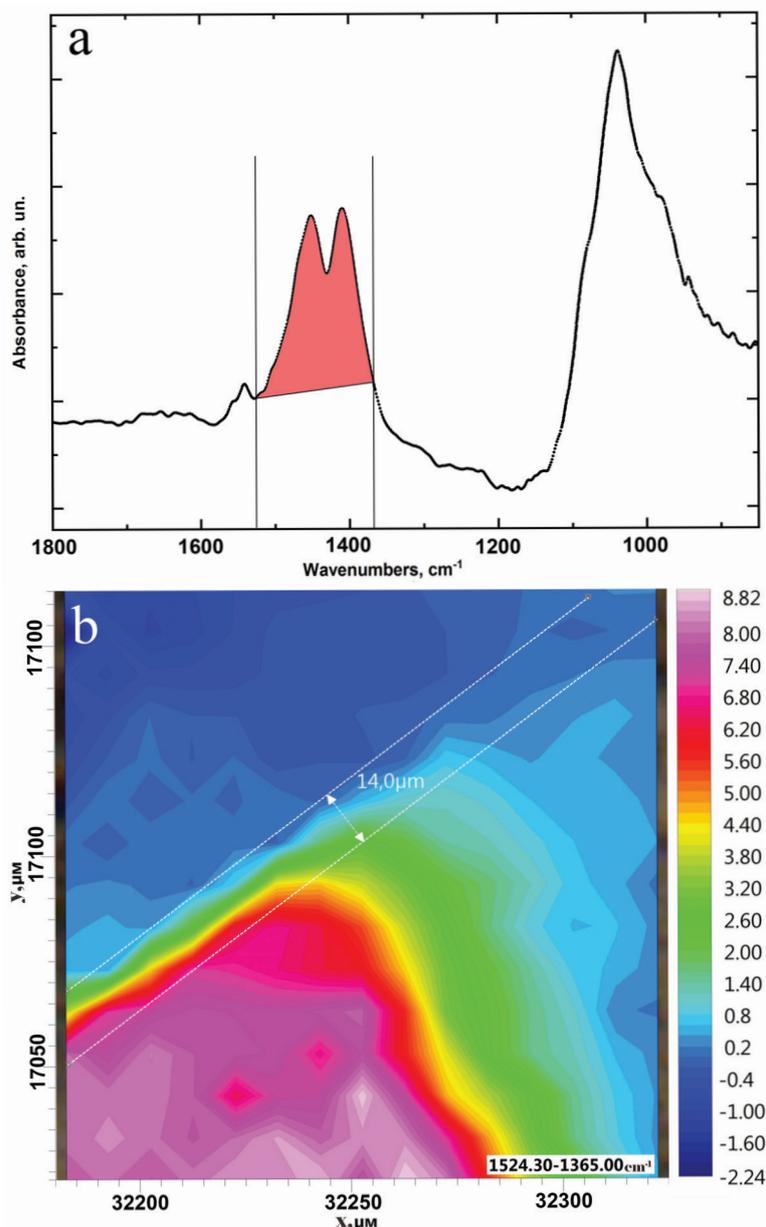


Рис. 4. ИК-спектр поглощения образца с колебательными модами органической составляющей в области 1524–1365 cm^{-1} (a) и характерное ИК-изображение, полученное на основе цветового кодирования интенсивности полосы спектра 1524–1365 cm^{-1} (b)

[Fig. 4. The infrared absorption spectrum of the sample with the vibrational modes of the organic component in the region of 1524–1365 cm^{-1} (a) and the characteristic infrared image obtained on the basis of color coding of the intensity of the absorption band of 1524–1365 cm^{-1} (b)]

1524–1365 cm^{-1} в ИК-спектре содержит целый ряд перекрывающихся полос, что, равно, как и в случае ИК-карты распределения неорганической компоненты, не позволяет однозначно делать выводы о формировании границы интеграции между эмалью и стоматологическим светоотверждаемым цементом.

Для более полной оценки межфазной границы было проведено исследование ИК-спектров коммерческого композитного рестав-

рационного материала Dyract XR. Анализируя спектр, приведенный на рис. 5a, обращает на себя внимание тот факт, что он содержит широкую и высокоинтенсивную моду колебаний в области 1000–1100 cm^{-1} . Эта колебательная полоса может принадлежать молекулярной группе силикатов алюминия или оксида кремния, используемых как наполнители светоотверждаемых цементов, и не связана с фосфатными компонентами биомиметического матери-

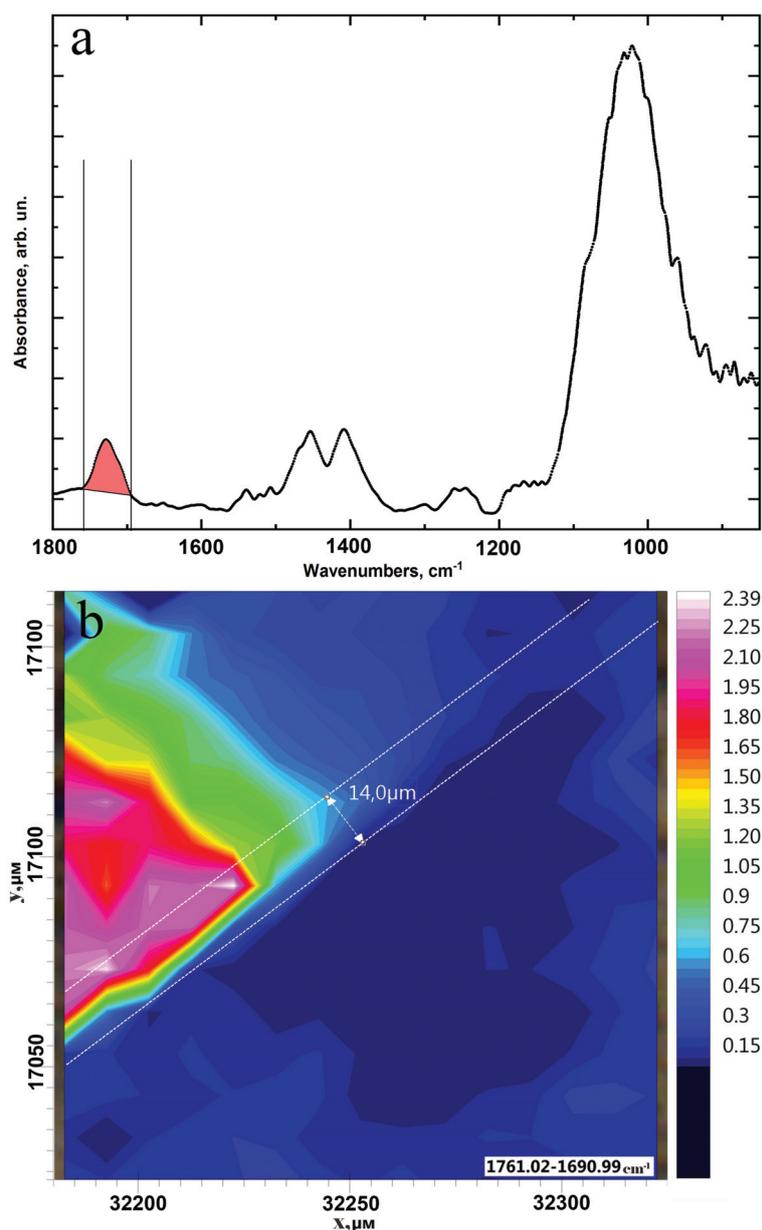


Рис. 5. ИК-спектр поглощения, с особенностью в области $1761\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ относимой к молекулярной группе эфира ($-\text{COOCH}_3$) материала Dyract XP (a) и характерное ИК-изображение, полученное на основе цветового кодирования интенсивности полосы спектра $1761\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ (b)

[Fig. 5. Infrared absorption spectrum, with a feature in the area of $1761\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ that are refer to the ester ($-\text{COOCH}_3$) molecular group of relevant material Dyract XP (a) and the characteristic infrared image obtained on the basis of color coding of the intensity of the absorption band of $1761\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ (b)]

ала. В тоже время, группа колебаний в области $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ присутствует в спектре, полученном из области стоматологического материала, в виду наличия в его составе синтетических добавок, используемых для фотополимеризации и связывания стоматологических цементов типа БИС-ГМА.

Однако в ИК-спектре из области стоматологического материала, можно заметить еще одну полосу поглощения, расположенную в области

1725 cm^{-1} (рис. 5a). В работе [30] было показано, что эта полоса является характерической особенностью ИК-спектров стоматологических цементов на основе БИС-ГМА и полметилметакрилата и принадлежит молекулярной группе эфира ($-\text{COOCH}_3$). Важно подчеркнуть, что это колебание не перекрывается с другими полосами, а, следовательно, делает одномерный анализ ИК-поглощения на основе этого параметра более достоверным, дающим информацию о про-

странственном распределении стоматологического материала в анализируемой области.

Из рис. 5b видно, что максимальное распределение интенсивности колебательной моды группы эфира ($-\text{COOCH}_3$) совпадает с наблюдаемым на оптическом снимке расположением материала (рис. 2b). Особенное внимание привлекает область интеграции стоматологического материала с эмалью, где перепад интенсивности данной колебательной моды от максимального до минимального наблюдается в пространственном интервале $\sim 14 \mu\text{m}$ и накладывается на зону, в которой в большей степени преобладает органическая составляющая эмали (рис. 4b).

Необходимо подчеркнуть, что одновременный анализ нескольких ИК-карт, построенных на основе анализа выделенных, в том числе единичных полос, не всегда позволяет визуализировать изменения в гетерофазной границе между близкими по структуре материалами. Это связано с ограничениями одномерного подхода к выявлению спектральных изменений. Перечисленные проблемы могут быть решены с использованием многомерных методов кластеризации, позволяющих эффективно классифицировать большое количество компонентных спектров. Используя этот подход, нам удалось проанализировать особенности сложного интерфейса стоматологического

материал/биомиметический композит/эмаль зуба. Одновременный анализ, выполненный с учетом всех особенностей в спектральных областях $1760-1690 \text{ cm}^{-1}$ и $1520-1360 \text{ cm}^{-1}$, обнаруживает, что взаимодействие между стоматологическим материалом и эмалью, происходит посредством буферного слоя. Схематично на рис. 6 показаны результаты кластеризации с выделением области биомиметического композита.

В выделенной на рис. 6 пунктиром области схематично показано, что буферный переходной слой между эмалью и коммерческим материалом образуется за счёт связывания с частично деминерализованным эмалевым матриксом, что может указывать на возникновение органоминерального взаимодействия в анализируемой области. Исходя из имеющихся данных, можно предположить, что реальная величина буферного (интегрирующего) слоя составляет от 3 до 4 μm .

Полученные на основе анализа всех ИК-изображений данные (рис. 3–6) доподлинно свидетельствуют о химической дифференциации функциональных групп всех материалов в области границы биомиметическая система/естественная твердая ткань и подтверждают эффективность выбранного подхода для анализа интеграции стоматологических цементов и биомиметических композитов нового поколения.

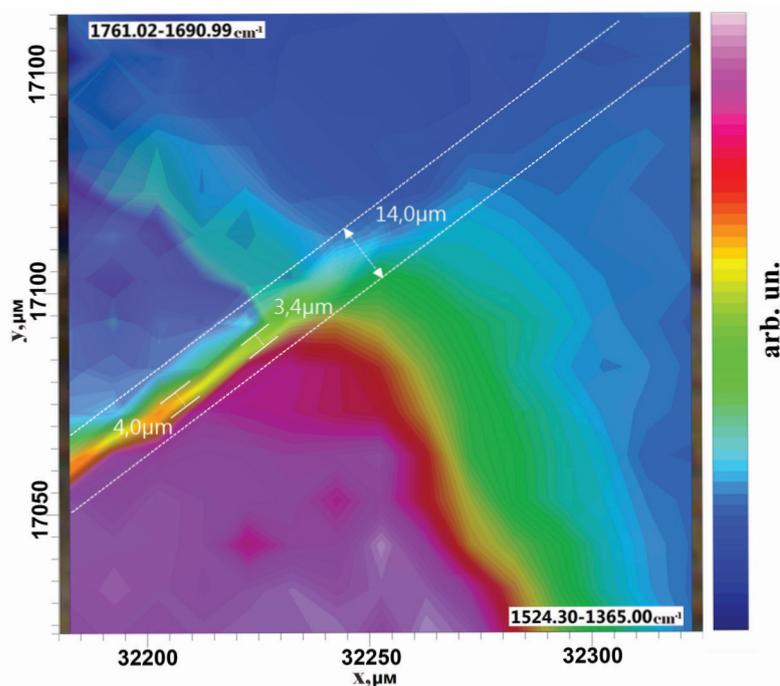


Рис. 6. ИК-изображение, полученное за счет использование метода крастеризации по особенностям в области $1760-1690 \text{ cm}^{-1}$ и $1520-1360 \text{ cm}^{-1}$

[Fig. 6. Infrared image obtained by using the method of clustering by features in the area of $1760-1690 \text{ cm}^{-1}$ and $1520-1360 \text{ cm}^{-1}$]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В данной работе продемонстрирована возможность применения молекулярной многомерной ИК-визуализации для анализа интеграции нового поколения биомиметических материалов, воспроизводящих минералорганический комплекс эмали с нативными твердыми тканями зуба человека.

С применением ИК-картирования интенсивности конкретной функциональной молекулярной группы с использованием синхротронного излучения были найдены и визуализированы различия между здоровой тканью, стоматологическим материалом и биомиметическим переходным слоем в межфазных областях, а также определены расположение и концентрация функциональных групп, отвечающих процессам интеграции биомиметического композита и нативной твердой ткани зуба человека.

Показано, что разработанная нами биомиметическая система, на основе нанокристаллического карбонат-замещенного гидроксиапатита, полученного из биогенного источника кальция и комплекса основных полярных аминокислот, соответствующих органоминеральному комплексу зубов человека, способна образовывать функциональную связь с твердой тканью зуба человека.

Полученные нами микроспектроскопические данные достоверно подтверждают химическую дифференциацию материалов и наличие органоминерального взаимодействия на границе биомиметическая система/естественная твердая ткань.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 18-29-11008 МК).

Исследование в части синтеза нанокристаллического карбонатзамещенного гидроксиапатита кальция для создания биомиметических композитов было выполнено при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-419.2019.2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rohr N., Fischer J. Tooth surface treatment strategies for adhesive cementation // *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 2017, v. 9(2), pp. 85–92. DOI: 10.4047/jap.2017.9.2.85

2. Pereira C. N. de B., Daleprane B., Miranda G. L. P. de, Magalhães C. S. de, Moreira A. N. Ultramorphology of pre-treated adhesive interfaces between self-adhesive resin cement and tooth structures // *Revista de Odontologia da UNESP*, 2017, v. 46(5), pp. 249–254. DOI: 10.1590/1807-2577.04917

3. Temel U. B., Van Ende A., Van Meerbeek B., Ermis R. B. Bond strength and cement-tooth interfacial characterization of self-adhesive composite cements // *American Journal of Dentistry*, 2017, v. 30(4), pp. 205–211.

4. Watson T. F., Atmeh A. R., Sajini S., Cook R. J., Festy F. Present and future of glass-ionomers and calcium-silicate cements as bioactive materials in dentistry: Biophotonics-based interfacial analyses in health and disease // *Dental Materials*, 2014, v. 30(1), pp. 50–61. DOI: 10.1016/j.dental.2013.08.202

5. Pontes D. G., Araujo C. T. P., Prieto L. T., de Oliveira D. C. R. S., Coppini E. K., Dias C. T. S., Paulillo L. A. M. S. Nanoleakage of fiber posts luted with different adhesive strategies and the effect of chlorhexidine on the interface of dentin and self-adhesive cements // *General Dentistry*, 2015, v. 63(3), pp. 31–37. PMID: 25945761

6. Teaford M. F., Smith M. M., Ferguson M. W. J. *Development, Function and Evolution of Teeth*. Cambridge University Press, 2007, 328 p.

7. Dorozhkin S. V. *Hydroxyapatite and Other Calcium Orthophosphates: Bioceramics, Coatings and Dental Applications [Hardcover]*. Nova Science Publishers, Inc New York, 2017, 462 p. URL: <https://istina.msu.ru/publications/book/58538935/>

8. Uskoković V. *Biomimetic and biomimicry of tooth enamel. Non-Metallic Biomaterials for Tooth Repair and Replacement*. Elsevier, 2013, pp. 20–44. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857092441500021>

9. Niu L., Zhang W., Pashley D. H., Breschi L., Mao J., Chen J., Tay F. R. Biomimetic remineralization of dentin // *Dental Materials*, 2014, v. 30(1), pp. 77–96. DOI: 10.1016/j.dental.2013.07.013

10. Cao C., Mei M., Li Q., Lo E., Chu C. Methods for Biomimetic Mineralisation of Human Enamel: A Systematic Review // *Materials*, 2015, v. 8(6), pp. 2873–2886. DOI: 10.3390/ma8062873

11. Chen L., Yuan H., Tang B., Liang K., Li J. Biomimetic remineralization of human enamel in the presence of polyamidoamine dendrimers in vitro // *Caries Research*, 2015, v. 49(3), pp. 282–290. DOI: 10.1159/000375376

12. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Gushchin M. S., Ippolitov Y. A., Prutskij T. The importance of the biomimetic composites components for recreating the optical properties and molecular composition of intact dental tissues. // *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, v. 917(4), pp. 042019. DOI: 10.1088/1742-6596/917/4/042019

13. Xia Z. *Biomimetic Principles and Design of Advanced Engineering Materials*. John Wiley & Sons, 2016, 321 p.
14. Dorozhkin S. V. Self-Setting Calcium Orthophosphate Formulations: Cements, Concretes, Pastes and Putties // *International Journal of Materials and Chemistry*, 2012, v. 1(1), pp. 1–48. DOI: 10.5923/j.ijmc.20110101.01
15. Li H., Gong M., Yang A., Ma J., Li X., Yan Y. Degradable biocomposite of nano calcium-deficient hydroxyapatite-multi(amino acid) copolymer // *International Journal of Nanomedicine*, 2012, v. 7, pp. 1287–1295. DOI: 10.2147/IJN.S28978
16. Ruan Q., Zhang Y., Yang X., Nutt S., Moradian-Oldak J. An amelogenin–chitosan matrix promotes assembly of an enamel-like layer with a dense interface // *Acta Biomaterialia*, 2013, v. 9(7), pp. 7289–7297. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.004
17. Yao Y., Shao H., Zhang Q. Development and Characterization of a Novel Amorphous Calcium Phosphate/Multi (Amino Acid) Copolymer Composite for Bone Repair // *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 2015, v. 5(5), pp. 387–390. DOI: 10.1166/jbt.2015.1321
18. Melo M. A. S., Weir M. D., Rodrigues L. K. A., Xu H. H. K. Novel calcium phosphate nanocomposite with caries-inhibition in a human in situ model // *Dental Materials*, 2013, v. 29(2), pp. 231–240. DOI: 10.1016/j.dental.2012.10.010
19. Wu X.-T., Mei M., Li Q.-L., Cao C., Chen J.-L., Xia R., Zhang Z.-H., Chu C. A Direct Electric Field-Aided Biomimetic Mineralization System for Inducing the Remineralization of Dentin Collagen Matrix // *Materials*, 2015, v. 8(12), pp. 7889–7899. DOI: 10.3390/ma8115433
20. Barghamadi H., Atai M., Imani M., Esfandeh M. Effects of nanoparticle size and content on mechanical properties of dental nanocomposites: experimental versus modeling // *Iranian Polymer Journal*, 2015, v. 24(10), pp. 837–848. DOI: 10.1007/s13726-015-0369-5
21. Wang H., Xiao Z., Yang J., Lu D., Kishen A., Li Y., Chen Z., Que K., Zhang Q., Deng X., Yang X., Cai Q., Chen N., Cong C., Guan B., Li T., Zhang X. Oriented and Ordered Biomimetic Remineralization of the Surface of Demineralized Dental Enamel Using HAP@ACP Nanoparticles Guided by Glycine // *Scientific Reports*, 2017, v. 7(1), pp. 1–13. DOI: 10.1038/srep40701
22. Wu X., Zhao X., Li Y., Yang T., Yan X., Wang K. In situ synthesis carbonated hydroxyapatite layers on enamel slices with acidic amino acids by a novel two-step method // *Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications*, 2015, v. 54, pp. 150–157. DOI: 10.1016/j.msec.2015.05.006
23. Aljabo A., Abou Neel E. A., Knowles J. C., Young A. M. Development of dental composites with reactive fillers that promote precipitation of antibacterial-hydroxyapatite layers // *Materials Science and Engineering: C*, 2016, v. 60, pp. 285–292. DOI: 10.1016/j.msec.2015.11.047
24. Wang P., Liu P., Peng H., Luo X., Yuan H., Zhang J., Yan Y. Biocompatibility evaluation of dicalcium phosphate/calcium sulfate/poly (amino acid) composite for orthopedic tissue engineering in vitro and in vivo // *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, 2016, v. 27(11), pp. 1170–1186. DOI: 10.1080/09205063.2016.1184123
25. Lübke A., Enax J., Wey K., Fabritius H.-O., Raabe D., Epple M. Composites of fluoroapatite and methylmethacrylate-based polymers (PMMA) for biomimetic tooth replacement // *Bioinspiration & Biomimetics*, 2016, v. 11(3), pp. 035001. DOI: 10.1088/1748-3190/11/3/035001
26. Sa Y., Gao Y., Wang M., Wang T., Feng X., Wang Z., Wang Y., Jiang T. Bioactive calcium phosphate cement with excellent injectability, mineralization capacity and drug-delivery properties for dental biomimetic reconstruction and minimum intervention therapy. *RSC Advances*, 2016, v. 6(33), pp. 27349–27359. DOI: 10.1039/C6RA02488B
27. Adachi T., Pezzotti G., Yamamoto T., Ichioka H., Boffelli M., Zhu W., Kanamura N. Vibrational algorithms for quantitative crystallographic analyses of hydroxyapatite-based biomaterials: II, application to decayed human teeth // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, v. 407(12), pp. 3343–3356. DOI: 10.1007/s00216-015-8539-z
28. Mitić Ž., Stolić A., Stojanović S., Najman S., Ignjatović N., Nikolić G., Trajanović M. Instrumental methods and techniques for structural and physico-chemical characterization of biomaterials and bone tissue: A review // *Materials Science and Engineering: C*, 2017, v. 79, pp. 930–949. DOI: 10.1016/j.msec.2017.05.127
29. *Optical spectroscopy and computational methods in biology and medicine* / Ed. by Barańska M., Dordrecht: Springer, 2014, 540 p. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-7832-0>
30. Hędzulek W., Marcinkowska A., Domka L., Wachowiak R. Infrared Spectroscopic Identification of Chosen Dental Materials and Natural Teeth // *Acta Physica Polonica A*, 2008, v. 114(2), pp. 471–484. DOI: 10.12693/APhysPolA.114.471
31. Vongsvivut J., Perez-Guaita D., Wood B. R., Heraud P., Khambatta K., Hartnell D., Hackett M. J., Tobin M. J. Synchrotron macro ATR-FTIR microspectroscopy for high-resolution chemical mapping of single cells // *The Analyst*, 2019, v. 144(10), pp. 3226–3238. DOI: 10.1039/c8an01543k
32. Seredin P., Goloshchapov D., Ippolitov Y., Vongsvivut P. Pathology-specific molecular profiles of saliva in patients with multiple dental caries—potential application for predictive, preventive and personalised medical services // *EPMA Journal*, 2018, v. 9(2), pp. 195–203. DOI: 10.1007/s13167-018-0135-9

33. Dusevich V., Xu C., Wang Y., Walker M. P., Gorski J. P. Identification of a protein-containing enamel matrix layer which bridges with the dentine–enamel junction of adult human teeth // *Archives of Oral Biology*, 2012, v. 57(12), pp. 1585–1594. DOI: 10.1016/j.archoralbio.2012.04.014
34. Seredin P. V., Kashkarov V. M., Lukin A. N., Goloshchapov D. L., Ippolitov Y. A. Research Hydroxyapatite Crystals and Organic Components of Hard Tooth Tissues Affected by Dental Caries Using Ftir-Microspectroscopy and Xrd-Microdiffraction // *Condensed Matter and Interphases*, 2013, v. 15(3), с. 224–231. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_002.pdf
35. Fattibene P., Carosi A., Coste V. D., Sacchetti A., Nucara A., Postorino P., Dore P. A comparative EPR, infrared and Raman study of natural and deproteinated tooth enamel and dentin // *Physics in Medicine and Biology*, 2005, v. 50(6), pp. 1095. DOI: 10.1088/0031-9155/50/6/004
36. Seredin P., Goloshchapov D., Kashkarov V., Ippolitov Y., Bambery K. The investigations of changes in mineral–organic and carbon–phosphate ratios in the mixed saliva by synchrotron infrared spectroscopy // *Results in Physics*, 2016, v. 6, pp. 315–321. DOI: 10.1016/j.rinp.2016.06.005
37. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rumyantseva N. A., Seredin P. V., Lenshin A. S., Agapov B. L., Domashevskaya E. P. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell // *Ceramics International*, 2013, v. 39(4), pp. 4539–4549. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.11.050
38. Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Savchenko D. V., Seredin P.V. Importance of defect nanocrystalline calcium hydroxyapatite characteristics for developing the dental biomimetic composites // *Results in Physics*, 2019, v. 13, pp. 102158. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102158
39. Nanci A. *Ten Cate's Oral Histology: Development, Structure, and Function*. 8th ed., Elsevier Health Sciences, 2013, 400 p.
40. Ипполитов Ю. А. Возможность повышения биологической тропности светоотверждаемой бондинговой системы для адгезии твердых тканей зуба к пломбировочному материалу // *Волгоградский научно-медицинский журнал*, 2010, т. 4 (28), с. 31–34. URL: <https://www.volgmed.ru/uploads/journals/articles/1293119124-bulletin-2010-4-815.pdf>
41. Seredin P., Goloshchapov D., Prutskij T., Ippolitov Y. Phase Transformations in a Human Tooth Tissue at the Initial Stage of Caries // *PLoS ONE*, 2015, v. 10(4), pp. 1–11. DOI: 10.1371/journal.pone.0124008
42. Середин П. В., Голощачов Д. Л., Прутский Т., Ипполитов Ю. А. Единовременный анализ микрообластей кариозного дентина методами лазерно-индуцированной флуоресценции и рамановской спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*, 2018, т. 125(11), с. 708. DOIЖ 10.21883/OS.2018.11.46847.173-18
43. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Prutskij T., Ippolitov Yu. A. Fabrication and characterisation of composites materials similar optically and in composition to native dental tissues // *Results in Physics*, 2017, v. 7, pp. 1086–1094. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.02.025

UDC 53.05

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/764>

Received 10.05.2019

Accepted 15.05.2019

APPLICATION OF SYNCHROTRONIC IR-MICROSPECTROSCOPY FOR ANALYSIS OF INTEGRATION OF BIOMIMETIC COMPOSITES WITH NATIVE DENTAL TISSUES

© 2019 P. V. Seredin^{✉1}, D. L. Goloshchapov¹, V. M. Kashkarov¹, K. A. Nikitkov¹, V. N. Bartenev¹, Y. A. Ippolitov², Jitraporn (Pimm) Vongsvivut³

¹Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State Medical University named after N.N. Burdenko

10, Studencheskaja str., 394036 Voronezh, Russian Federation

³Australian Synchrotron (Synchrotron Light Source Australia Pty LTD)

800 Blackburn Rd Clayton, VIC 3168, Australia

Abstract

Purpose. The purpose of our work was the study of the features in molecular composition of the interface between dental product – biomimetic composite – hard dental tissue with the use

✉ Seredin Pavel V., e-mail: paul@phys.ru

of multidimensional visualization of IR-microspectroscopy data obtained using synchrotron radiation as well as the determination of the advantages of this method for the analysis of organic-mineral interaction between synthetic biomimetic material with hard dental tissues of a human.

Methods and methodology. Technique for the preparation of the samples in order to study the interaction between dental product – biomimetic composite – hard dental tissue involved the following stages: 1 – development of biocomposite substance with the use of nanocrystalline carbonate-substituted calcium hydroxyapatite and a mixture of the main amino acids, that were found in the composition of the native dental matrix; 2 – recovery of the prepared carious areas of enamel with the use of our proposed biomimetic buffer system; 3 – obtaining of plane-parallel segments of the human teeth comprising the regions of the interface with the use of low-invasive methods for separation and polishing.

Investigations of molecular composition in the slices of human teeth were performed by mapping technique of IR-microspectroscopy data obtained by applying attenuated total reflection technique (ATR-spectroscopy). The study was performed with the use of equipment of Infrared Microspectroscopy (IRM) beamline (Australian synchrotron, Melbourne, Australia).

Results. Applying IR-mapping for the distribution of a certain functional molecular group obtained with the use of synchrotron radiation the difference between the sound dental tissue, dental product and biomimetic transition layer in the interphase areas were found and visualized. In addition, the arrangement and concentration of the functional groups were determined, corresponding to the processes of integration between the biomimetic composite and the native hard dental tissue of a man.

Biomimetic system on the basis of nanocrystalline carbonate-substituted calcium hydroxyapatite obtained from biogenic source of calcium and a complex of the main polar amino acids corresponding to the organic-mineral complex of the human teeth that was elaborated in our laboratory was shown to form a functional linkage with the hard dental tissue of a man.

Conclusion. Thus, our microspectroscopy data certainly confirm the chemical differentiation of materials and the presence of organic-mineral interaction at the boundary of biomimetic system/native hard dental tissue.

Keywords: biomimetic materials, native human tooth hard tissue, IR microspectroscopy, synchrotron radiation.

FUNDINGS

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-29-11008 mk).

The study on the synthesis of nanocrystalline carbonate-substituted calcium hydroxyapatite for the creation of biomimetic composites was carried out with the support of the grant of the President of the Russian Federation No. MK-419.2019.2.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

ETHICS APPROVAL AND CONSENT TO PARTICIPATE

All patients whose data were used within the created survey had signed institutional consent for the participation research. All persons who participated in the survey signed written consent. Voronezh State University Ethics Committee approved this study (approval number 001.018-2017). The study was carried out in accordance with the approved guidelines.

REFERENCES

1. Rohr N., Fischer J. Tooth surface treatment strategies for adhesive cementation. *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 2017, v. 9(2), pp. 85–92. DOI: 10.4047/jap.2017.9.2.85
2. Pereira C. N. de B., Daleprane B., Miranda G. L. P. de, Magalhães C. S. de, Moreira A. N. Ultramorphology of pre-treated adhesive interfaces between self-adhesive resin cement and tooth structures. *Revista de Odontologia da UNESP*, 2017, v. 46(5), pp. 249–254. DOI: 10.1590/1807-2577.04917
3. Temel U. B., Van Ende A., Van Meerbeek B., Ermis R. B. Bond strength and cement-tooth interfacial characterization of self-adhesive composite cements. *American Journal of Dentistry*, 2017, v. 30(4), pp. 205–211.
4. Watson T. F., Atmeh A. R., Sajini S., Cook R. J., Festy F. Present and future of glass-ionomers and calcium-silicate cements as bioactive materials in dentistry: Biophotonics-based interfacial analyses in health and disease. *Dental Materials*, 2014, v. 30(1), pp. 50–61. DOI: 10.1016/j.dental.2013.08.202
5. Pontes D. G., Araujo C. T. P., Prieto L. T., de Oliveira D. C. R. S., Coppini E. K., Dias C. T. S., Paulillo L. A. M. S. Nanoleakage of fiber posts luted with

- different adhesive strategies and the effect of chlorhexidine on the interface of dentin and self-adhesive cements. *General Dentistry*, 2015, v. 63(3), pp. 31–37. PMID: 25945761
6. Teaford M. F., Smith M. M., Ferguson M. W. J. *Development, Function and Evolution of Teeth*. Cambridge University Press, 2007, 328 p.
7. Dorozhkin S. V. *Hydroxyapatite and Other Calcium Orthophosphates: Bioceramics, Coatings and Dental Applications [Hardcover]*. Nova Science Publishers, Inc New York, 2017, 462 p. URL: <https://istina.msu.ru/publications/book/58538935/>
8. Uskoković V. *Biomimetalization and biomimicry of tooth enamel. Non-Metallic Biomaterials for Tooth Repair and Replacement*. Elsevier, 2013, pp. 20–44. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857092441500021>
9. Niu L., Zhang W., Pashley D. H., Breschi L., Mao J., Chen J., Tay F. R. Biomimetic remineralization of dentin. *Dental Materials*, 2014, v. 30(1), pp. 77–96. DOI: 10.1016/j.dental.2013.07.013
10. Cao C., Mei M., Li Q., Lo E., Chu C. Methods for Biomimetic Mineralisation of Human Enamel: A Systematic Review. *Materials*, 2015, v. 8(6), pp. 2873–2886. DOI: 10.3390/ma8062873
11. Chen L., Yuan H., Tang B., Liang K., Li J. Biomimetic remineralization of human enamel in the presence of polyamidoamine dendrimers in vitro. *Caries Research*, 2015, v. 49(3), pp. 282–290. DOI: 10.1159/000375376
12. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Gushchin M. S., Ippolitov Y. A., Prutskij T. The importance of the biomimetic composites components for recreating the optical properties and molecular composition of intact dental tissues. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, v. 917(4), pp. 042019. DOI: 10.1088/1742-6596/917/4/042019
13. Xia Z. *Biomimetic Principles and Design of Advanced Engineering Materials*. John Wiley & Sons, 2016, 321 p.
14. Dorozhkin S. V. Self-Setting Calcium Orthophosphate Formulations: Cements, Concretes, Pastes and Putties. *International Journal of Materials and Chemistry*, 2012, v. 1(1), pp. 1–48. DOI: 10.5923/j.ijmc.20110101.01
15. Li H., Gong M., Yang A., Ma J., Li X., Yan Y. Degradable biocomposite of nano calcium-deficient hydroxyapatite-multi(amino acid) copolymer. *International Journal of Nanomedicine*, 2012, v. 7, pp. 1287–1295. DOI: 10.2147/IJN.S28978
16. Ruan Q., Zhang Y., Yang X., Nutt S., Moradian-Oldak J. An amelogenin–chitosan matrix promotes assembly of an enamel-like layer with a dense interface // *Acta Biomaterialia*, 2013, v. 9(7), pp. 7289–7297. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.004
17. Yao Y., Shao H., Zhang Q. Development and Characterization of a Novel Amorphous Calcium Phosphate/Multi (Amino Acid) Copolymer Composite for Bone Repair. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 2015, v. 5(5), pp. 387–390. DOI: 10.1166/jbt.2015.1321
18. Melo M. A. S., Weir M. D., Rodrigues L. K. A., Xu H. H. K. Novel calcium phosphate nanocomposite with caries-inhibition in a human in situ model. *Dental Materials*, 2013, v. 29(2), pp. 231–240. DOI: 10.1016/j.dental.2012.10.010
19. Wu X.-T., Mei M., Li Q.-L., Cao C., Chen J.-L., Xia R., Zhang Z.-H., Chu C. A Direct Electric Field-Aided Biomimetic Mineralization System for Inducing the Remineralization of Dentin Collagen Matrix. *Materials*, 2015, v. 8(12), pp. 7889–7899. DOI: 10.3390/ma8115433
20. Barghamadi H., Atai M., Imani M., Esfandeh M. Effects of nanoparticle size and content on mechanical properties of dental nanocomposites: experimental versus modeling. *Iranian Polymer Journal*, 2015, v. 24, (10), pp. 837–848. DOI: 10.1007/s13726-015-0369-5
21. Wang H., Xiao Z., Yang J., Lu D., Kishen A., Li Y., Chen Z., Que K., Zhang Q., Deng X., Yang X., Cai Q., Chen N., Cong C., Guan B., Li T., Zhang X. Oriented and Ordered Biomimetic Remineralization of the Surface of Demineralized Dental Enamel Using HAP@ACP Nanoparticles Guided by Glycine. *Scientific Reports*, 2017, v. 7(1), pp. 1–13. DOI: 10.1038/srep40701
22. Wu X., Zhao X., Li Y., Yang T., Yan X., Wang K. In situ synthesis carbonated hydroxyapatite layers on enamel slices with acidic amino acids by a novel two-step method. *Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications*, 2015, v. 54, pp. 150–157. DOI: 10.1016/j.msec.2015.05.006
23. Aljabo A., Abou Neel E. A., Knowles J. C., Young A. M. Development of dental composites with reactive fillers that promote precipitation of antibacterial-hydroxyapatite layers. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, v. 60, pp. 285–292. DOI: 10.1016/j.msec.2015.11.047
24. Wang P., Liu P., Peng H., Luo X., Yuan H., Zhang J., Yan Y. Biocompatibility evaluation of dicalcium phosphate/calcium sulfate/poly (amino acid) composite for orthopedic tissue engineering in vitro and in vivo. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, 2016, v. 27(11), pp. 1170–1186. DOI: 10.1080/09205063.2016.1184123
25. Lübke A., Enax J., Wey K., Fabritius H.-O., Raabe D., Epple M. Composites of fluoroapatite and methylmethacrylate-based polymers (PMMA) for biomimetic tooth replacement. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2016, v. 11(3), pp. 035001. DOI: 10.1088/1748-3190/11/3/035001
26. Sa Y., Gao Y., Wang M., Wang T., Feng X., Wang Z., Wang Y., Jiang T. Bioactive calcium phosphate cement with excellent injectability, mineralization capacity and drug-delivery properties for dental bio-

mimetic reconstruction and minimum intervention therapy. *RSC Advances*, 2016, v. 6(33), pp. 27349–27359. DOI: 10.1039/C6RA02488B

27. Adachi T., Pezzotti G., Yamamoto T., Ichioka H., Boffelli M., Zhu W., Kanamura N. Vibrational algorithms for quantitative crystallographic analyses of hydroxyapatite-based biomaterials: II, application to decayed human teeth. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, v. 407(12), pp. 3343–3356. DOI: 10.1007/s00216-015-8539-z

28. Mitić Ž., Stolić A., Stojanović S., Najman S., Ignjatović N., Nikolić G., Trajanović M. Instrumental methods and techniques for structural and physicochemical characterization of biomaterials and bone tissue: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, v. 79, pp. 930–949. DOI: 10.1016/j.msec.2017.05.127

29. *Optical spectroscopy and computational methods in biology and medicine* / Ed. by Barańska M., Dordrecht: Springer, 2014, 540 p. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-7832-0>

30. Hędzielek W., Marcinkowska A., Domka L., Wachowiak R. Infrared Spectroscopic Identification of Chosen Dental Materials and Natural Teeth. *Acta Physica Polonica A*, 2008, v. 114(2), pp. 471–484. DOI: 10.12693/APhysPolA.114.471

31. Vongsvivut J., Perez-Guaita D., Wood B. R., Heraud P., Khambatta K., Hartnell D., Hackett M. J., Tobin M. J. Synchrotron macro ATR-FTIR microspectroscopy for high-resolution chemical mapping of single cells. *The Analyst*, 2019, v. 144(10), pp. 3226–3238. DOI: 10.1039/c8an01543k

32. Seredin P., Goloshchapov D., Ippolitov Y., Vongsvivut P. Pathology-specific molecular profiles of saliva in patients with multiple dental caries—potential application for predictive, preventive and personalised medical services. *EPMA Journal*, 2018, v. 9(2), pp. 195–203. DOI: 10.1007/s13167-018-0135-9

33. Dusevich V., Xu C., Wang Y., Walker M. P., Gorski J. P. Identification of a protein-containing enamel matrix layer which bridges with the dentine–enamel junction of adult human teeth. *Archives of Oral Biology*, 2012, v. 57(12), pp. 1585–1594. DOI: 10.1016/j.archoralbio.2012.04.014

34. Seredin P. V., Kashkarov V. M., Lukin A. N., Goloshchapov D. L., Ippolitov Y. A. Research Hydroxyapatite Crystals and Organic Components of Hard Tooth Tissues Affected by Dental Caries Using Ftir-Microspectroscopy and Xrd-Microdiffraction. *Condensed Matter and Interphases*, 2013, v. 15(3), c. 224–231. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_002.pdf

35. Fattibene P., Carosi A., Coste V. D., Sacchetti A., Nucara A., Postorino P., Dore P. A comparative EPR, infrared and Raman study of natural and deproteinated tooth enamel and dentin. *Physics in Medicine and Biology*, 2005, v. 50(6), pp. 1095. DOI: 10.1088/0031-9155/50/6/004

36. Seredin P., Goloshchapov D., Kashkarov V., Ippolitov Y., Bambery K. The investigations of changes in mineral–organic and carbon–phosphate ratios in the mixed saliva by synchrotron infrared spectroscopy. *Results in Physics*, 2016, v. 6, pp. 315–321. DOI: 10.1016/j.rinp.2016.06.005

37. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rumyantseva N. A., Seredin P. V., Lenshin A. S., Agapov B. L., Domashevskaya E. P. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell // *Ceramics International*, 2013, v. 39(4), pp. 4539–4549. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.11.050

38. Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Savchenko D. V., Seredin P. V. Importance of defect nanocrystalline calcium hydroxyapatite characteristics for developing the dental biomimetic composites. *Results in Physics*, 2019, v. 13, pp. 102158. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102158

39. Nanci A. *Ten Cate's Oral Histology: Development, Structure, and Function*. 8th ed., Elsevier Health Sciences, 2013, 400 p.

40. Ippolitov Ju. A. Vozmozhnost' povysheniya biologicheskoy tropnosti svetootverzhdaemoj bondingovoj sistemy dlja adgezii tverdyh tkanej zuba k plombirovochnomu material [The possibility of increasing the biological tropism of the light-curing bonding system for adhesion of hard tooth tissues to the filling material]. *Volgogradskij nauchno-meditsinskij zhurnal*, 2010, v. 4 (28), pp. 31–34. URL: <https://www.volgmed.ru/uploads/journals/articles/1293119124-bulletin-2010-4-815.pdf>

41. Seredin P., Goloshchapov D., Prutskij T., Ippolitov Y. Phase Transformations in a Human Tooth Tissue at the Initial Stage of Caries. *PLoS ONE*, 2015, v. 10(4), pp. 1–11. DOI: 10.1371/journal.pone.0124008

42. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Prutskij T., Ippolitov Yu. A. A Simultaneous Analysis of Microregions of Carious Dentin by the Methods of Laser-Induced Fluorescence and Raman Spectromicroscopy. *Optics and Spectroscopy*, 2018, v. 125(5), pp. 803–809. DOI: 10.1134/S0030400X18110267

43. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Prutskij T., Ippolitov Yu. A. Fabrication and characterisation of composites materials similar optically and in composition to native dental tissues. *Results in Physics*, 2017, v. 7, pp. 1086–1094. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.02.025

Середин Павел Владимирович — д. ф.-м. н., с. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: paul@phys.ru. ORCID iD 0000-0002-6724-0063.

Голощачов Дмитрий Леонидович — к. ф.-м. н., ведущий инженер, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: goloshchapov@phys.ru. ORCID iD 0000-0002-1400-2870.

Никитков Кирилл Андреевич — бакалавр, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация.

Бартенев Владислав Николаевич — бакалавр, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет Воронеж, Российская Федерация.

Кашкаров Владимир Михайлович — к. ф.-м. н., н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vmkashkarov@gmail.com. ORCID iD 0000-0001-9460-9244.

Ипполитов Юрий Алексеевич — д. м. н., профессор, зав. кафедрой стоматологии института последипломного медицинского образования, Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dsvgma@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-9922-137X.

Jitraporn (Pimm) Vongsvivut — н. с., Австралийский синхротрон, Мельбурн, Австралия; e-mail: jitrapov@ansto.gov.au. ORCID iD 0000-0003-0699-3464.

Seredin Pavel V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: paul@phys.ru. ORCID iD 0000-0002-6724-0063.

Goloshchapov Dmitry L. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Chief Engineer, Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: goloshchapov@phys.ru. ORCID iD 0000-0002-1400-2870.

Nikitkov Kirill A. — Bachelor of Science, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation.

Bartenev Vladislav N. — Bachelor of Science, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation.

Kashkarov Vladimir M. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: vmkashkarov@gmail.com. ORCID iD 0000-0001-9460-9244.

Ippolitov Yury A. — Dr. Sci. (Med.), Full Professor, Head of Dentistry Institute of Postgraduate Medical Education Department, Voronezh State Medical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dsvgma@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-9922-137X.

Jitraporn (Pimm) Vongsvivut — Beamline Scientist, IR Microspectroscopy, Australian Synchrotron, Synchrotron Light Source Australia Pty LTD, Melbourne, Australia; e-mail: jitrapov@ansto.gov.au. ORCID iD 0000-0003-0699-3464.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВОГО ДВОЙНОГО БОРАТА РУБИДИЯ–ГОЛЬМИЯ $Rb_3HoB_6O_{12}$

© 2019 А. К. Субанаков^{✉1}, Е. В. Ковтунец¹, С. Ж. Чойдонов², С. Г. Доржиева¹, Б. Г. Базаров¹

¹Байкальский институт природопользования СО РАН

ул. Сахьяновой, 6, 670047 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

²Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова

ул. Смолина, 24а, 670000 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

Аннотация. Методом цитратной золь-гель технологии получен новый двойной борат рубидия–гольмия состава $Rb_3HoB_6O_{12}$. Соединение кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R32$, $a = 13.4038(7)$, $c = 30.315(2)$ Å, $V = 4716.76$ Å³) и плавится инконгруэнтно при 818 °С. Попытки получить в однофазном состоянии $Rb_3HoB_6O_{12}$ методом твердофазных реакций не привели к положительному результату.

Ключевые слова: двойные бораты рубидия и редкоземельных элементов, твердофазный синтез, цитратный золь-гель синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Бораты представляют собой перспективный класс соединений для использования в нелинейной оптике [1, 2], что связано, в первую очередь, с большим разнообразием образуемых ими кристаллических структур, 36 % которых нецентросимметричны (для остальных классов неорганических соединений не обладают центром симметрии всего 15 % структур) [3]. Особое внимание к этим объектам возникло в 1980-е годы, когда были выращены первые нелинейно-оптические монокристаллы бета-бората бария β - BaB_2O_4 [4]. Позже появились сообщения о получении кристаллов трибората лития LiB_3O_5 [5, 6] и двойного бората лития-цезия $CsLiB_6O_{10}$ [7]. Эти монокристаллы, обладая достаточно хорошими нелинейно-оптическими характеристиками, широкой областью прозрачности и высокой лучевой стойкостью, быстро нашли широкое применение в лазерном приборостроении.

В последние годы большой интерес вызывают сложные бораты редкоземельных элементов, перспективные в качестве новых эффективных полифункциональных материалов для нелинейной оптики и фотоники – активно-нелинейных кристаллов (АНК). В АНК возможно осуществление процессов самопреобразования лазерного луча – генерация и умножение частоты излучения в кристалле за счет редкоземельных элемен-

тов и нелинейно-оптических свойств боратной матрицы соответственно [8, 9].

Физико-химической основой для поиска новых соединений этого класса является изучение фазообразования в двойных и тройных системах, содержащих оксиды металлов и бора. Интенсивно исследуется фазообразование в тройных оксидных системах $M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$, где M – щелочной металл, RE – редкоземельный элемент [10, 11]. Нами изучаются системы с крупными щелочными катионами (K^+ , Rb^+ и Cs^+), т. к. они легко поляризуются и могут вносить значительный вклад в увеличение нелинейно-оптической восприимчивости. Ранее нами было выявлено семейство тройных боратов $Rb_3REB_6O_{12}$, получены его первые представители $Rb_3EuB_6O_{12}$ [12], $Rb_3NdB_6O_{12}$ [13] и показана их изоструктурность $K_3YB_6O_{12}$ [14]. Настоящая работа посвящена синтезу и первичной характеристике нового члена этого семейства – $Rb_3HoB_6O_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали Rb_2CO_3 , $RbNO_3$ и H_3BO_3 квалификации «ос.ч.», а также $Ho(NO_3)_3$, NH_4OH , лимонную кислоту, поливиниловый спирт марки «х.ч.», Ho_2O_3 с содержанием основного компонента 99.99 %. Высокотемпературный отжиг проводили в программируемой лабораторной печи Naberthern L3/11/P320, охлаждение осуществляли инерционно вместе с печью.

✉ Субанаков Алексей Карпович,
e-mail: subanakov@mail.ru

Массивы экспериментальных данных для проведения рентгенофазового анализа (РФА) получены при комнатной температуре на автодифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS (детектор Vantec-1, CuK_α -излучение, интервал съемки $2\theta = 5\text{--}100^\circ$, шаг сканирования – 0.02076°).

Температуру плавления синтезированного соединения определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Навеску 15 mg измельченного образца помещали в специальный платиновый тигель. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200°C до постоянной массы. Нагрев проводили в диапазоне температур $30\text{--}900^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона.

Изучение морфологии и определение размера частиц препаратов осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (JCM-600, JEOL, ускоряющее напряжение – 15 kV).

Синтез двойного бората рубидия-гольмия $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ проводили по керамической технологии и цитратным золь-гель методом.

Для обезвоживания карбонат рубидия и оксид гольмия предварительно отжигали при 850°C в течение 24 h. Реакционные смеси для твердофазного синтеза готовили из Rb_2CO_3 , Ho_2O_3 , H_3BO_3 , взятых как в стехиометрическом молярном соотношении 3:1:12, так и с недостатком Ho_2O_3 (3.01:0.95:12.04, 3.02:0.9:12.08, 3.03:0.85:12.12, 3.04:0.8:12.16, 3.05:0.75:12.2) ввиду высокого давления паров оксидов бора и рубидия [15]. Взвешенные исходные компоненты тщательно перетирала в агатовой ступке для лучшей гомогенизации. При высокой скорости нагрева исходной смеси вследствие быстрого удаления летучих продуктов реакции (CO_2 , H_2O) возможно образование на тиглях пенообразной «шапки». Для предотвращения этого реакционную смесь нагревали ступенчато до 300°C и затем до 600°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{min}$ и выдержкой 5 h при этих температурах. Затем образцы гомогенизировали и продолжали отжиг при $650\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение 48–150 h (промежуточные перетирания через каждые 8 h прокаливания).

В работе [16] авторами получен аналогичный калиевый борат состава $\text{K}_3\text{Yb}_6\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ золь-гель методом, однако технология изложена очень кратко, поэтому в данной статье дано более подробное описание использованной нами методики. При проведении синтеза золь-гель методом в качестве реагентов использовали RbNO_3 , H_3BO_3 ,

$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, NH_4OH , лимонную кислоту и поливиниловый спирт. Стехиометрические количества RbNO_3 , $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ и H_3BO_3 , взятые в молярном соотношении 3:1:6, растворяли в воде отдельно друг от друга. Для образования хелатных комплексов в растворы нитратов рубидия и гольмия добавляли лимонную кислоту в соотношении 2:1 и 2:3 соответственно. Избыток лимонной кислоты нейтрализовали гидроксидом аммония до установления нейтральной среды. Полученные растворы сливали в одну емкость и малыми порциями добавляли поливиниловый спирт для увеличения вязкости раствора. Раствор непрерывно перемешивали в течение 8 h при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$. Полученный прозрачный гель перенесли в тигель и отжигали 48 h при 750°C с промежуточными перетираниями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографически образование двойного бората $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ установлено как в продуктах твердофазного синтеза, так и в образце, полученном золь-гель методом. Однако на дифрактограмме образца, синтезированного по керамической технологии, наряду с интенсивными линиями искомой фазы фиксировались рефлексы, принадлежащие HoBO_3 . Несмотря на широкое варьирование режимов термической обработки реакционных смесей (температуры и времени отжига) и стехиометрии компонентов добиться получения целевого продукта в однофазном состоянии не удалось. Наличие примеси, на наш взгляд, обусловлено летучестью компонентов исходной смеси при высоких температурах. В то же время, отметим, что двойные бораты $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ с более крупными лантаноидами (Nd, Eu) нами ранее были получены именно этим методом.

Применение золь-гель технологии позволило выделить $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ в однофазном состоянии (рис. 1). Все рефлексы на дифрактограмме этого соединения удовлетворительно индексируются в предположении изоструктурности $M_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ ($M\text{RE} = \text{KY}, \text{RbNd}, \text{RbEu}$) (табл. 1). Метрики уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов. Установлено, что двойной борат $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. $R32$, $a = 13.4038(7)$, $c = 30.315(2)$ Å, $V = 4716.76$ Å³. Как видно (рис. 2), наблюдается практически линейная зависимость кристаллографических характеристик изученных $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ от заряда иона RE^{3+} .

Таблица 1. Результаты индирования рентгенограммы $Rb_3HoB_6O_{12}$ ^{*}
[Table 1. Indexing results of $Rb_3HoB_6O_{12}$ X-ray diffraction pattern]

$2\theta_{\text{эксп.}}^{\circ}$ [$2\theta_{\text{exp.}}^{\circ}$]	I/I_0	$d_{\text{эксп.}}^{\text{Å}}$ [$d_{\text{exp.}}^{\text{Å}}$]	$h k l$	$\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{выч.}}^{\circ}$ [$\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{exp.}} - 2\theta_{\text{calc.}}^{\circ}$]	$2\theta_{\text{эксп.}}^{\circ}$ [$2\theta_{\text{exp.}}^{\circ}$]	I/I_0	$d_{\text{эксп.}}^{\text{Å}}$ [$d_{\text{exp.}}^{\text{Å}}$]	$h k l$	$\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{выч.}}^{\circ}$ [$\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{exp.}} - 2\theta_{\text{calc.}}^{\circ}$]
9.590	1	9.21	0 1 2	-0.003	49.141	1	1.8525	4 3 4	+0.044
13.198	39	6.703	1 1 0	-0.001	49.390	6	1.8437	0 5 10	+0.006
13.935	21	6.350	1 0 4	+0.006	49.875	7	1.8269	1 5 8	-0.001
16.333	1	5.423	2 0 2	+0.004	50.506	3	1.8056	6 0 6	-0.045
17.530	2	5.055	0 0 6	+0.006	50.656	6	1.8006	0 2 16	-0.026
19.240	7	4.609	0 2 4	+0.002	50.765	5	1.7970	3 1 14	-0.003
21.059	6	4.215	1 2 2	+0.000	50.997	4	1.7893	4 1 12	+0.009
22.005	11	4.036	1 1 6	+0.005	52.610	1	1.7382	2 1 16	-0.049
22.963	7	3.877	0 3 0	-0.002	53.075	3	1.7241	1 6 4	-0.002
23.402	15	3.798	2 1 4	+0.003	53.267	2	1.7183	5 1 10	+0.006
24.667	1	3.606	0 1 8	+0.023	53.727	3	1.7047	3 4 8	-0.001
26.575	100	3.351	2 2 0	-0.001	54.580	1	1.6800	2 3 14	-0.011
28.086	84	3.174	2 0 8	+0.009	54.734	8	1.6757	4 4 0	-0.004
29.032	6	3.073	3 0 6	+0.006	54.850	2	1.6724	3 3 12	-0.049
30.126	29	2.964	1 3 4	+0.003	56.264	5	1.6337	1 1 18, 1 3 16	+0.001, +0.019
30.462	2	2.932	1 0 10	-0.017	56.775	5	1.6202	3 5 4	-0.003
31.151	18	2.869	1 2 8	+0.005	56.952	1	1.6156	4 3 10	+0.011
32.026	2	2.792	2 2 6	-0.009	57.408	4	1.6038	6 1 8	-0.012
33.018	14	2.711	4 0 4	+0.001	57.975	2	1.5895	4 4 6	-0.045
34.144	6	2.624	2 3 2	+0.006	58.102	2	1.5863	4 0 16	-0.019
34.647	1L	2.587	1 3 7	+0.037	59.829	2	1.5446	3 0 18, 3 2 16	+0.003, +0.020
35.408	13	2.5330	1 4 0	-0.008	59.964	2	1.5414	4 2 14	+0.003
35.520	3	2.5253	0 0 12	-0.020	60.100	3	1.5382	7 1 0	+0.019
35.697	4	2.5131	3 2 4	+0.003	60.196	1	1.5360	6 0 12	-0.01
35.967	6	2.4949	2 1 10	+0.006	60.497	1	1.5291	1 6 10	+0.007
36.583	14	2.4543	3 1 8	+0.005	60.923	4	1.5194	0 7 8	-0.002
38.022	3	2.3646	1 1 12	+0.006	61.697	2	1.5022	1 5 14	+0.003
39.055	35	2.3044	0 4 8	+0.001	61.898	1	1.4978	5 2 12	+0.017
39.774	5	2.2644	4 1 6	-0.007	62.637	6	1.4819	2 6 8	+0.002
40.335	9	2.2342	3 3 0	-0.003	63.159	2	1.4709	7 1 6	-0.013
40.846	4	2.2074	1 3 10	+0.000	63.300	2	1.4680	0 5 16	-0.009
41.402	6	2.1791	2 3 8	-0.003	63.564	3	1.4625	6 3 0	-0.011
41.549	2	2.1717	4 2 2	+0.005	63.908	1	1.4555	3 5 10	+0.017
42.391	1L	2.1305	0 1 14	+0.031	64.958	6	1.4344	2 4 16	+0.015
42.895	2	2.1066	2 4 4	-0.021	66.154	1	1.4114	7 2 2	-0.045
43.125	1	2.0959	4 0 10, 3 1 11	-0.016, +0.042	66.590	3	1.4032	4 1 18, 5 1 16	+0.026, +0.042
44.308	1	2.0427	3 3 6	-0.020	66.914	1	1.3972	4 4 12	+0.035
44.888	11	2.0176	2 2 12	+0.001	67.632	2	1.3841	4 5 8	+0.012
45.060	5	2.0103	5 1 4	-0.006	68.352	2	1.3712	3 1 20	-0.019
45.283	5	2.0009	3 2 10	-0.003	69.249	2	1.3557	8 0 8	+0.021
45.802	2	1.9794	5 0 8	-0.013	69.870	2	1.3451	3 3 18, 4 3 16	+0.005, +0.021
46.723	2	1.9425	1 2 14	+0.012	69.985	1	1.3432	0 4 20	-0.033
46.919	12	1.9349	6 0 0	-0.003	70.143	1	1.3406	0 2 22, 5 5 0	-0.021, -0.004
47.862	24	1.8989	4 2 8	+0.003	70.304	1	1.3379	8 1 4	+0.021
48.014	2	1.8933	3 4 2	-0.012	70.876	3	1.3285	7 2 8	+0.004
48.959	10	1.8589	5 2 0	-0.005					

^{*} $CuK_{\alpha 1}$ -излучение; $F(3\sigma) = 65.5(0.0070; 65)$
[†] $CuK_{\alpha 1}$ -radiation; $F(3\sigma) = 65.5(0.0070; 65)$

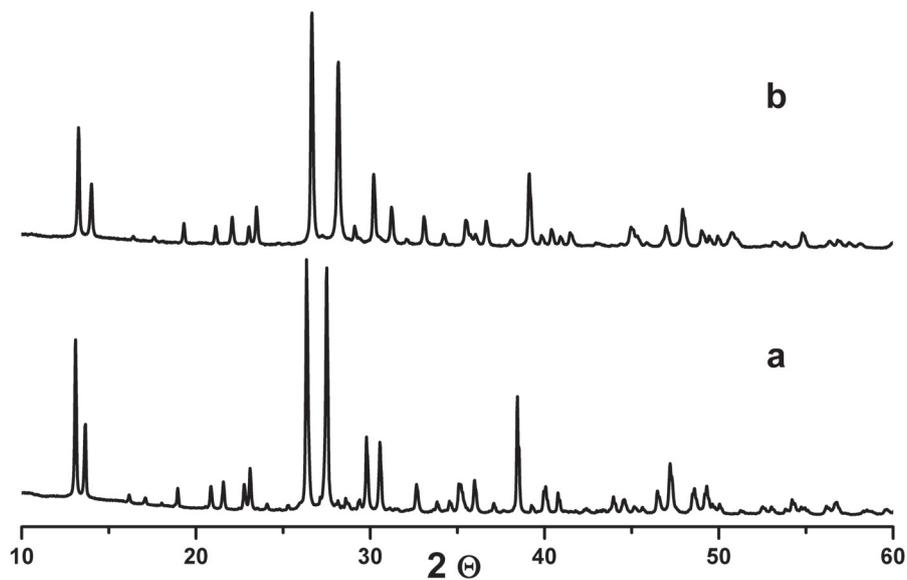


Рис. 1. Дифрактограммы: *a)* $Rb_3NdB_6O_{12}$, полученный методом твердофазного синтеза, *b)* $Rb_3HoB_6O_{12}$, полученный цитратным золь-гель методом
[Fig. 1. Typical X-ray diffraction pattern: *a)* $Rb_3NdB_6O_{12}$ obtained by solid-state reactions, *b)* $Rb_3HoB_6O_{12}$ obtained by sol-gel synthesis]

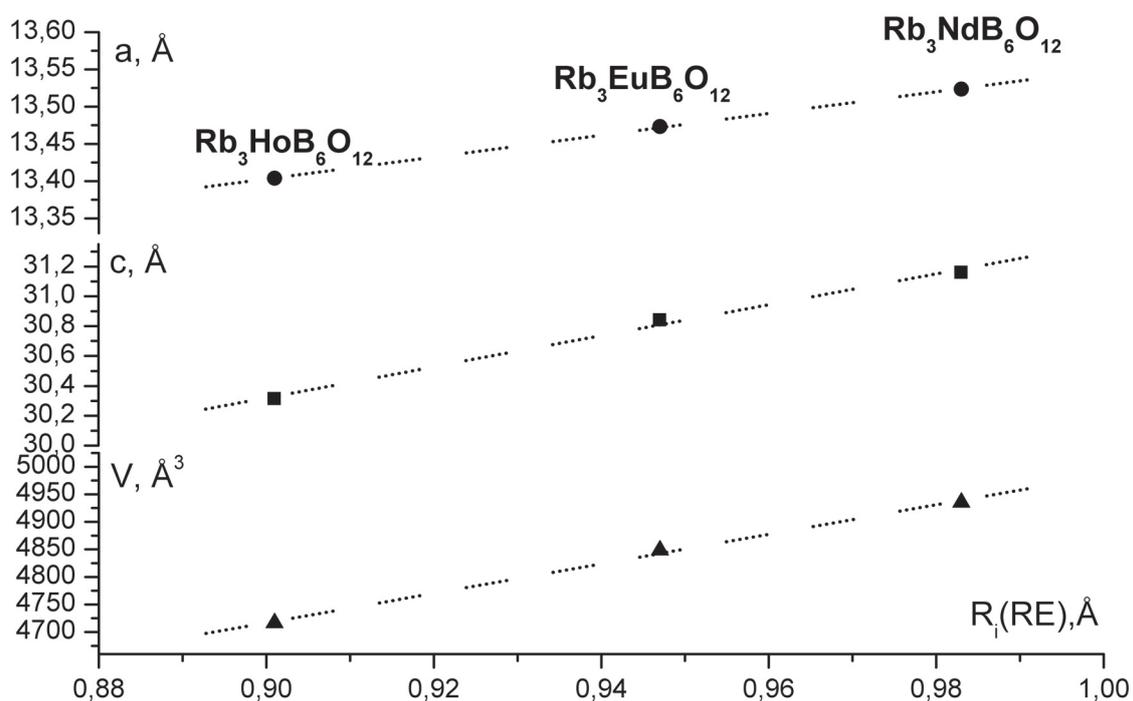


Рис. 2. Зависимость кристаллографических характеристик $Rb_3REB_6O_{12}$, $RE = Ho, Eu, Nd$ от ионного радиуса редкоземельного элемента
[Fig. 2. The dependence of unit cell volume and parameters vs ionic radius of the rare earth element $Rb_3REB_6O_{12}$, $RE = Ho, Eu, Nd$]

По данным ДСК, $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ плавится при $818\text{ }^\circ\text{C}$. Характер плавления (как и у остальных членов рассматриваемого ряда) – инконгруэнтный. В охлажденном плаве наряду с исследуемым двойным боратом рентгенографически фиксируется присутствие HoVO_3 и $\text{Rb}_2(\text{B}_4\text{O}_5\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{3,6}$. Появление последней фазы обусловлено высокой гигроскопичностью образовавшегося при разложении $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ бората рубидия $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Размеры частиц $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ оценивали методом сканирующей электронной микроскопии. При твердофазном синтезе образуются монолитные частицы, размеры которых достигают $100\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 3). На микрофотографиях образца, полученного по золь-гель технологии, зафиксированы агломераты размерами $50\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ из сильно сросшихся частиц около $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 4).

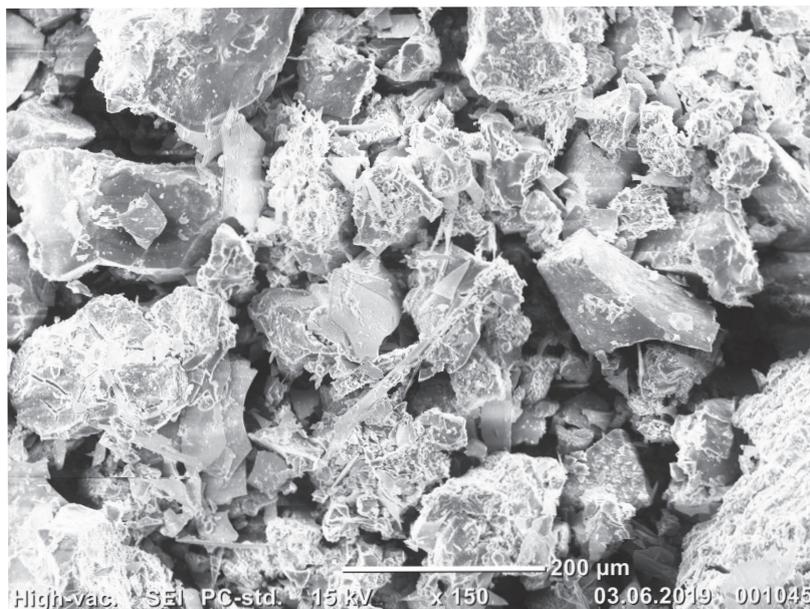


Рис. 3. Микрофотография $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$, полученного методом твердофазного синтеза
[Fig. 3. Scanning electron microscopy pattern $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ obtained by solid-state reactions]

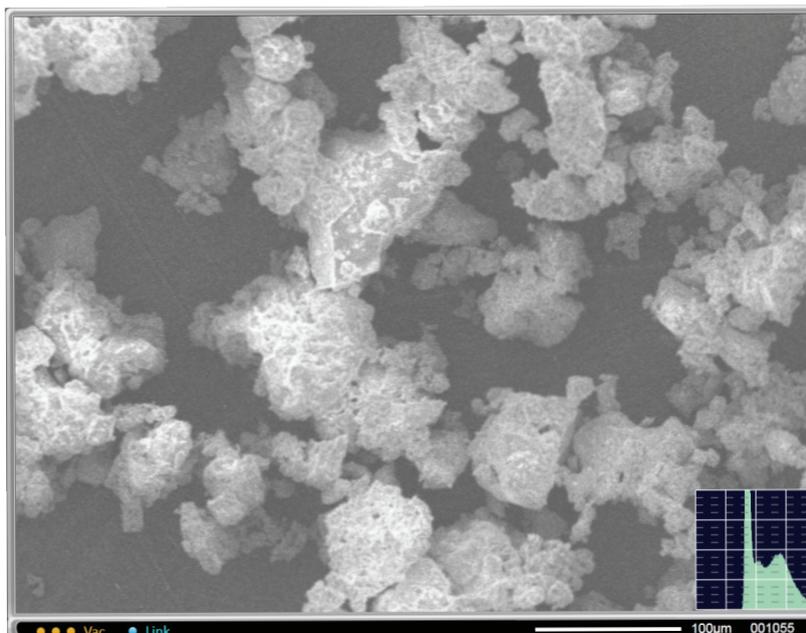


Рис. 4. Микрофотография $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$, полученного цитратным золь-гель методом
[Fig. 4. Scanning electron microscopy pattern $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ obtained by sol-gel synthesis]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по цитратной золь-гель технологии синтезирован новый двойной борат рубидия-гольмия состава $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$. Показано, что использованный метод позволяет получить однофазный и мелкодисперсный препарат. Соединение изоструктурно $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$ и ранее полученным нами боратам $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$), кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 13.4038(7)$, $c = 30.315(2)$ Å (пр. гр. $R32$) и плавится incongruently при 818 °С. Кристаллографические характеристики $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ коррелируют с ранее полученными данными изоструктурных соединений $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$).

Попытки получить в однофазном состоянии $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ методом твердофазных реакций не привели к положительному результату.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-00985 а).

БЛАГОДАРНОСТИ

Сканирующая электронная микроскопия проводилась на оборудовании ЦКП Бурятского государственного университета им. Доржи Базарова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu C., Yang G., Humphrey M.G., Zhang C. Recent advances in ultraviolet and deep-ultraviolet second-order nonlinear optical crystals // *Coord. Chem. Rev.*, 2018, v. 375, pp. 1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.02.017
2. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates – crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations // *Crystals*, 2017, v. 7, pp. 1–32. DOI: 10.3390/cryst7030093
3. Becker P. Borate materials in nonlinear optics // *Adv. Mater.*, 1998, v. 10, pp. 979–992. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N
4. Chen C., Li R. The anionic group theory of the nonlinear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series // *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1988, v. 8, pp. 65–91. DOI: 10.1080/01442358909353223
5. Chen C., Wu Y., Jiang A., Wu B., You G., Li R., Lin S. New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 1989, v. 6, pp. 616–621. DOI: 10.1364/JOSAB.6.000616
6. French R. H., Ling J. W., Ohuchi F. S., Chen C. T. Electronic structure of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ and LiB_3O_5 nonlinear optical crystals // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1991, v. 44, pp. 8496–8502. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.8496
7. Yusuke Mori, Ikio Kuroda, Satoshi Nakajima, Takamoto Sasaki, Sadao Nakai. New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate // *Appl. Phys. Lett.*, 1995, v. 67, pp. 1818–1820. DOI: 10.1063/1.115413
8. Haohai Yu, Zhongben Pan, Huaijin Zhang, Jiyang Wang. Recent advances in self-frequency-doubling crystals // *J. Mater. Res.*, 2016, v. 2, pp. 55–65. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.12.001
9. Bajor A.L., Kisielewski J., Klos A., Kopzyński K., Lukaszewicz T., Mierczyk J., Młyńczak J. Assessment of gadolinium calcium oxoborate (GdCOB) for laser applications // *Opto-electronics Review*, 2011, v. 19, pp. 439–448. DOI: 10.2478/s11772-011-0042-2
10. Dan Zhao, Cong-Kui Nie, Ye Tian, Bao-Zhong Liu, Yun-Chang Fan, Ji Zhao. A new luminescent host material $\text{K}_3\text{GdB}_6\text{O}_{12}$: synthesis, crystal structure and luminescent properties activated by Sm^{3+} // *Z. Kristallogr.*, 2018, v. 233, pp. 411–419. DOI: 10.1515/zkri-2017-2101
11. Dan Zhao, Fa-Xue Ma, Rui-Juan Zhang, Wei Wei, Juan Yang, Ying-Jie Li. A new rare-earth borate $\text{K}_3\text{LuB}_6\text{O}_{12}$: crystal and electronic structure, and luminescent properties activated by Eu^{3+} // *J. Mater. Sci: Mater Electron.*, 2017, pp. 1–9. DOI: 10.1007/s10854-016-5501-6
12. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Dorzhieva S. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Pugachev A. M., Tushinova Yu. L., Yelissev A. P. Exploration of structural, thermal, vibrational and spectroscopic properties of new non-centrosymmetric double borate $\text{Rb}_3\text{NdB}_6\text{O}_{12}$ // *Adv. Powder Technol.*, 2017, v. 28, pp. 1309–1315. DOI: 10.1016/j.apt.2017.02.019
13. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Stefanovich S. Yu. Structural and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric selfactivated borate $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$ with B_5O_{10} units // *Mater. Des.*, 2018, v. 140, pp. 488–494. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.12.004
14. Sangen Zhao, Guochun Zhang, Jiyong Yao, Yicheng Wu. $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$: A new nonlinear optical crystal with a short UV cutoff edge // *Mater. Res. Bull.*, 2012, v. 47, pp. 3810–3813. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.05.062.
15. Miriding Mutailipu, Zhiqing Xie, Xin Su, Min Zhang, Ying Wang, Zhihua Yang, Muhammad Ramzan

Saeed Ashraf Janjua, Shilie Pan. Chemical cosubstitution-oriented design of rare-earth borates as potential ultraviolet nonlinear optical materials // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, v. 139, pp. 18397–18405. DOI: 10.1021/jacs.7b11263

16. Li Yang, Yingpeng Wan, Honggen Weng, Yanlin Huang, Cuili Chen, Hyo Jin Seo. Luminescence and color center distributions in $K_3YB_6O_{12} : Ce^{3+}$ phosphor // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2016, v. 49 (325303), pp. 1–12. DOI: 10.1088/0022-3727/49/32/325303

UDC 546.05

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/765>

Received 10.05.2019

Accepted 15.05.2019

NEW DOUBLE BORATE $Rb_3HoB_6O_{12}$: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

© 2019 A. K. Subanakov¹✉, E. V. Kovtunets¹, S. Zh. Choydonov², S. G. Dorzhieva¹, B. G. Bazarov¹

¹*Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
6, Sakhyanova str., 670047 Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation*

²*Banzarov Buryat State University
24a, Smolin str., 670000 Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation*

Abstract

Objective. At the present time the interest of researchers has arisen to complex borates as self-frequency-doubling crystals, which combine laser and non-linear optical properties due to the presence of rare-earth elements and the borate matrix. Recently, we reported on the properties of the new noncentrosymmetric borates: $Rb_3NdB_6O_{12}$ and $Rb_3EuB_6O_{12}$. The main purpose of this paper is to synthesize and to characterize new double borate $Rb_3HoB_6O_{12}$.

Methods and methodology. In our study we use synthesis methods of solid state reaction and citrate sol-gel synthesis. Our analysis is based on X-ray powder diffraction method, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy.

Results. Polycrystalline $Rb_3HoB_6O_{12}$ was prepared by sol-gel synthesis. The purity of the double borate was confirmed by X-ray powder diffraction analysis. While specimens obtained by solid-state reactions show $Rb_3HoB_6O_{12}$ and small amount of impurity $HoBO_3$. Indexing of the diffraction pattern of single-phase $Rb_3HoB_6O_{12}$ by the isostructural compounds $RbREB_6O_{12}$ ($RE = Nd, Eu$) showed satisfactory results. $Rb_3HoB_6O_{12}$ crystallized in space group $R32$ with unit cell parameters $a = 13.4038(7)$, $c = 30.315(2)$ Å, $V = 4716.76$ Å³. From differential scanning calorimetry measurements, the incongruent melting temperature $Rb_3HoB_6O_{12}$ is observed at 818 °C. From scanning electron microscopy observations, single particles with sizes up to 100 µm formed by solid phase synthesis. The sol-gel synthesis resulted in the agglomerates 50–100 µm in size formed by strongly coalescent individual grains with a diameter below 2–3 µm.

Conclusions. New double borate $Rb_3HoB_6O_{12}$ were prepared by sol-gel synthesis. Obtained $Rb_3HoB_6O_{12}$ is single-phase with average particle size of 50–100 µm. The unit cell volumes and the parameters $Rb_3REB_6O_{12}$ ($RE = Nd, Eu, Ho$) correlate.

Keywords: double borates rubidium and rare-earth elements, solid-state synthesis, citrate sol-gel synthesis.

SOURCE OF FINANCING

The work was supported by Basic Project of BINM SB RAS. The reported study was partially funded by RFBR according to research project № 18-08-00985.

ACKNOWLEDGMENTS

SEM results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Banzarov Buryte State University.

✉ Subanakov Alexey K., e-mail: subanakov@mail.ru

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Wu C., Yang G., Humphrey M.G., Zhang C. Recent advances in ultraviolet and deep-ultraviolet second-order nonlinear optical crystals. *Coord. Chem. Rev.*, 2018, v. 375, pp. 1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.02.017
2. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates – crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations. *Crystals*, 2017, v. 7, pp. 1–32. DOI: 10.3390/cryst7030093
3. Becker P. Borate materials in nonlinear optics. *Adv. Mater.*, 1998, v. 10, pp. 979–992. DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N
4. Chen C., Li R. The anionic group theory of the nonlinear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1988, v. 8, pp. 65–91. DOI: 10.1080/01442358909353223
5. Chen C., Wu Y., Jiang A., Wu B., You G., Li R., Lin S. New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 . *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 1989, v. 6, pp. 616–621. DOI: 10.1364/JOSAB.6.000616
6. French R. H., Ling J. W., Ohuchi F. S., Chen C. T. Electronic structure of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ and LiB_3O_5 nonlinear optical crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1991, v. 44, pp. 8496–8502. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.8496
7. Yusuke Mori, Ikio Kuroda, Satoshi Nakajima, Takamoto Sasaki, Sadao Nakai. New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, v. 67, pp. 1818–1820. DOI:10.1063/1.115413
8. Haohai Yu, Zhongben Pan, Huaijin Zhang, Jiyang Wang. Recent advances in self-frequency-doubling crystals. *J. Materiomics*, 2016, v. 2, pp. 55–65. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.12.001
9. Bajor A.L., Kisielowski J., Klos A., Kopzyński K., Lukasiewicz T., Mierczyk J., Młyńczak J. Assessment of gadolinium calcium oxoborate (GdCOB) for laser applications. *Opto-electronics Review*, 2011, v. 19, pp. 439–448. DOI:10.2478/s11772-011-0042-2
10. Dan Zhao, Cong-Kui Nie, Ye Tian, Bao-Zhong Liu, Yun-Chang Fan, Ji Zhao. A new luminescent host material $\text{K}_3\text{GdB}_6\text{O}_{12}$: synthesis, crystal structure and luminescent properties activated by Sm^{3+} . *Z. Kristallogr.*, 2018, v. 233, pp. 411–419. DOI: 10.1515/zkri-2017-2101
11. Dan Zhao, Fa-Xue Ma, Rui-Juan Zhang, Wei Wei, Juan Yang, Ying-Jie Li. A new rare-earth borate $\text{K}_3\text{LuB}_6\text{O}_{12}$: crystal and electronic structure, and luminescent properties activated by Eu^{3+} . *J. Mater. Sci: Mater Electron.*, 2017, pp. 1–9. DOI: 10.1007/s10854-016-5501-6
12. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Dorzhieva S. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molochev M. S., Oreshonkov A. S., Pugachev A. M., Tushinova Yu. L., Yelissev A. P. Exploration of structural, thermal, vibrational and spectroscopic properties of new non-centrosymmetric double borate $\text{Rb}_3\text{NdB}_6\text{O}_{12}$. *Adv. Powder Technol.*, 2017, v. 28, pp. 1309–1315. DOI: 10.1016/j.apt.2017.02.019
13. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molochev M. S., Oreshonkov A. S., Stefanovich S. Yu. Structural and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric selfactivated borate $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$ with B_5O_{10} units. *Mater. Des.*, 2018, v. 140, pp. 488–494. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.12.004
14. Sangen Zhao, Guochun Zhang, Jiyong Yao, Yicheng Wu. $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$: A new nonlinear optical crystal with a short UV cutoff edge. *Mater. Res. Bull.*, 2012, v. 47, pp. 3810–3813. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.05.062.
15. Miriding Mutailipu, Zhiqing Xie, Xin Su, Min Zhang, Ying Wang, Zhihua Yang, Muhammad Ramzan Saeed Ashraf Janjua, Shilie Pan. Chemical cosubstitution-oriented design of rare-earth borates as potential ultraviolet nonlinear optical materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, v. 139, pp. 18397–18405. DOI: 10.1021/jacs.7b11263
16. Li Yang, Yingpeng Wan, Honggen Weng, Yanlin Huang, Cuili Chen, Hyo Jin Seo. Luminescence and color center distributions in $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$: Ce^{3+} phosphor. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2016, v. 49 (325303), pp. 1–12. DOI: 10.1088/0022-3727/49/32/325303

Субанакое Алексей Карпович – к. х. н., с. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: subanakov@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1674-283X.

Subanakov Alexey K. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: subanakov@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1674-283X.

Ковтунец Евгений Викторович – аспирант, лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0003-1301-1983.

Чойдонов Сампил Жаргалович – бакалавр, химический факультет, Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова (БГУ), Улан-Удэ, Российская Федерация.

Доржиева Сэсэгма Гэлэгжамсуевна – к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация.

Базаров Баир Гармаевич – д. ф.-м. н., доцент, в. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0003-1712-6964.

Kovtunets Evgeniy V. – graduate student, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation; ORCID iD 0000-0003-1301-1983.

Choydonov Sampil Zh. – student, Chemical Department, Banzarov Buryat State University (BSU), Ulan-Ude, Russian Federation.

Dorzhiyeva Sesegma G. – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation.

Bazarov Bair G. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation; ORCID iD 0000-0003-1712-6964.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ SnAs–P ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Sn–As–P

© 2019 Т. П. Сушкова✉, А. В. Шевелюхина, Г. В. Семенова, Е. Ю. Проскурина

*Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация*

Аннотация. Проведено исследование фазовых равновесий в тройной системе Sn–As–P в области высокой концентрации летучих компонентов. Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа изучены сплавы политермического разреза SnAs–P. Показано, что растворимость фосфора в моноарсениде олова в направлении этого разреза менее 0.05 мол.д. фосфора. Построена T -х диаграмма политермического сечения SnAs–P. Наличие на T -х диаграмме горизонтали при температуре 827 ± 2 К соответствует реализации в системе Sn–As–P нонвариантного перитектического равновесия $L + (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$, где (δ) , β и γ – трехкомпонентные твердые растворы на основе $As_{1-x}P_x$, SnAs и SnP_3 соответственно.

Ключевые слова: система Sn–As–P, фазовые равновесия, твердые растворы.

ВВЕДЕНИЕ

Промежуточные фазы, существующие в системах Sn–B^V (B – P, As) в последние годы активно тестируются в качестве материалов для изготовления анодов Li (Na, K)-ионных аккумуляторов [1–7]. Более перспективным представляется использование твердых растворов на основе бинарных соединений. Так как фосфор и мышьяк являются электронными аналогами, а разница радиусов атомов составляет 9 %, можно ожидать достаточно широкие области твердофазной растворимости при замещении мышьяка атомами фосфора и наоборот. Исследование фазовых диаграмм трехкомпонентных систем позволяет установить условия существования и протяженность твердых растворов.

Ранее в тройной системе Sn–As–P были изучены политермические разрезы Sn_4As_3 – Sn_4P_3 [8], SnAs– Sn_4P_3 , SnAs– $Sn_{0,45}P_{0,57}$, SnAs– $Sn_{0,5}P_{0,5}$ [9], SnAs– SnP_3 [10,11]; установлено образование непрерывного твердого раствора Sn_4As_3 – Sn_4P_3 (α -твердый раствор) [8], а также ограниченных твердых растворов β и γ на основе соединений SnAs и SnP_3 соответственно [9]. Область существования твердого раствора на основе моноарсенида олова имеет асимметричную форму, смещенную в сторону избытка летучих компонентов, причем максимальная растворимость фосфора (30–40 mol. %) отвечает направлению по-

литермического разреза SnAs– SnP_3 [11]. В работе [9] было показано, что в системе Sn–As–P при температуре 820 К осуществляется эвтектическое равновесие $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$. Авторы [10] по данным термографического исследования одного сплава предположили существование перитектического равновесия $L + \delta \leftrightarrow \beta + \gamma$ при температуре 824 К.

Целью настоящей работы являлось исследование политермического сечения SnAs–P тройной системы Sn–As–P методами рентгенофазового (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА) и построение T -х диаграммы этого сечения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы, составы которых принадлежат сечению SnAs–P, получали путем кристаллизации из расплава в однозонной печи SNOL4/1100ALS с программируемым режимом нагрева и охлаждения. Для синтеза использовали олово марки ОВЧ-000, фосфор ОСЧ-9-5 и мышьяк ОСЧ-9-5, предварительно очищенный от оксидов сублимацией в вакууме. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $1 \cdot 10^{-3}$ г.

Синтез проводили в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ hPa, в соответствии со следующим режимом: нагрев печи до 520 К (температура плав-

✉ Сушкова Татьяна Павловна, e-mail: sushtp@yandex.ru

ления олова 505 K), затем изотермическая выдержка в течение 1 h для взаимодействия расплавленного олова с мышьяком и фосфором, что позволяет снизить давление пара в ампуле; далее печь нагревали до температуры 1100 K, что немного выше температуры плавления мышьяка (1090 K) и выдерживали 4 часа для гомогенизации расплава, после чего образцы медленно охлаждали до комнатной температуры в режиме остывания печи. Гомогенизирующий твердофазный отжиг проводили при 773 K в течение 150 часов. Таким образом было приготовлено восемь сплавов $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$ с содержанием фосфора от 0.05 до 0.60 mol. f.; образцы с более высокой концентрацией фосфора получить не удалось из-за высокого давления пара летучих компонентов, что приводило к разгерметизации реакционных сосудов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на установке, в которой нагрев печи программируется с помощью ПИД-регуляторов ОВЕН ТРМ-151 и ТРМ-202. Обработка оцифрованного сигнала хромель-алюмелевых термопар производилась при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Установку ДТА калибровали по следующим реперным веществам: олово (505 K), теллур (683 K), сурьма (903 K). Погрешность определения температуры фазовых превращений не превышала ± 2 K. Исследуемое вещество измельчали и наполняли им кварцевые сосуды Степанова, которые затем вакуумировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ hPa. Эталонном являлся прокаленный оксид алюминия, также находящийся в сосуде Степанова. Дифференциально-термический анализ проводили при скорости нагревания 5 K/min. Поскольку сплавы исследуемой системы склонны к сильному переохлаждению, температуру фазовых переходов определяли по кривым нагревания.

Рентгенофазовый анализ сплавов проводили методом порошка на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Θ – Θ с фокусировкой по Бреггу–Брентано. Источником изучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом со следующими характеристиками: максимальная мощность – 2200 Вт; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 0,1541$ nm; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 2}) = 0,1544$ nm. При съемке дифрактограмм шаг составлял $0,04^\circ$, время выдержки – 3 секунды. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ nm. Для расшифровки дифрактограмм использовали таблицы Картотеки дифракции на порошках (Powder Diffraction File, PDF-2, 2012 г.).

В исследуемой области составов в фазовых равновесиях участвует промежуточная бертоллидная фаза $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$ с широкой областью гомогенности ($x = 0.3$ – 0.4) [12] (будем обозначать ее далее δ -фаза). Известно, что ее структура подобна структуре черного фосфора [12, 13]. В базе данных PDF-2 нет карточки с рентгеновскими данными для этой фазы, имеются лишь сведения [14] о кристаллической структуре высокобарической фазы $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$, полученной при давлении 1–3 hPa, тогда как в условиях нашего эксперимента давление не превышало 0.45 mol. f.

Чтобы иметь возможность идентифицировать δ -фазу в сплавах изучаемого разреза, были синтезированы и исследованы методом РФА бинарные сплавы системы As–P с содержанием фосфора 0.15, 0.33, 0.36, 0.45 mol. f. На дифрактограммах сплавов $\text{As}_{0.85}\text{P}_{0.15}$ и $\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33}$ наблюдались две группы рефлексов, одна из которых принадлежала твердому раствору на основе α -мышьяка, а другая была отнесена к δ -фазе. На дифрактограммах образцов $\text{As}_{0.64}\text{P}_{0.36}$ и $\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45}$ практически отсутствовали линии (As), следовательно эти составы соответствуют области гомогенности δ -фазы. Чтобы учесть сдвиг рефлексов за счет растворения олова в δ -фазе, приготовили и исследовали методом РФА еще 3 сплава вдоль разреза $\text{As}_{0.64}\text{P}_{0.36}$ –Sn с содержанием олова 0.03, 0.10, 0.30 mol. f. Таким образом, мы получили набор рефлексов, относящихся к твердому раствору Sn в δ -фазе (далее будет обозначаться (δ)), что позволило определять его наличие в трехкомпонентных сплавах разреза SnAs–P.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В бинарных системах, ограничивающих тройную систему Sn–As–P, существует шесть промежуточных бинарных фаз. Фосфид Sn_4P_3 при плавлении разлагается на две жидкие фазы [15], Sn_3P_4 является «висячей» фазой и существует в узком температурном диапазоне [16], характер плавления SnP_3 до сих пор не установлен. Арсенид состава Sn_4As_3 разлагается перитектически, моноарсенид олова плавится конгруэнтно [17], при этом обе фазы имеют осязательную область гомогенности [11, 17]. Промежуточная фаза в системе As–P плавится по перитектической схеме и является бертоллидом с широкой областью гомогенности [12, 13]. На основе мышьяка и фосфора также образуются твердые растворы [12, 13]. Следовательно, ни один из политермических разрезов не может осуществлять сингулярную триангуляцию тройной системы, возможно лишь субсолидусное фазовое разграни-

чение. Его осуществляют разрезы $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_4\text{P}_3$ и SnAs-SnP_3 [8, 10].

Рентгенофазовый анализ образцов поли-термического сечения SnAs-P показал, что все они представляют собой смесь трех фаз: β -, γ - и (δ)-твердых растворов. В сплавах с малым содержанием фосфора доминируют линии β -твердого раствора на основе моноарсенида олова (рис. 1 *a, b*). Наблюдается закономерное смещение рефлексов β -фазы в

сторону больших углов по мере увеличения молярной доли фосфора в сплавах. На рис. 2 представлено изменение параметра кубической решетки β -твердого раствора в зависимости от валового состава образцов. Следует отметить, что, поскольку сплав состава $(\text{SnAs})_{0.95}\text{P}_{0.05}$ был гетерофазным, растворимость фосфора в моноарсениде олова вдоль исследуемого разреза менее 0.05 mol. f., что существенно меньше, чем в направлении сечения SnAs-SnP_3 [11].

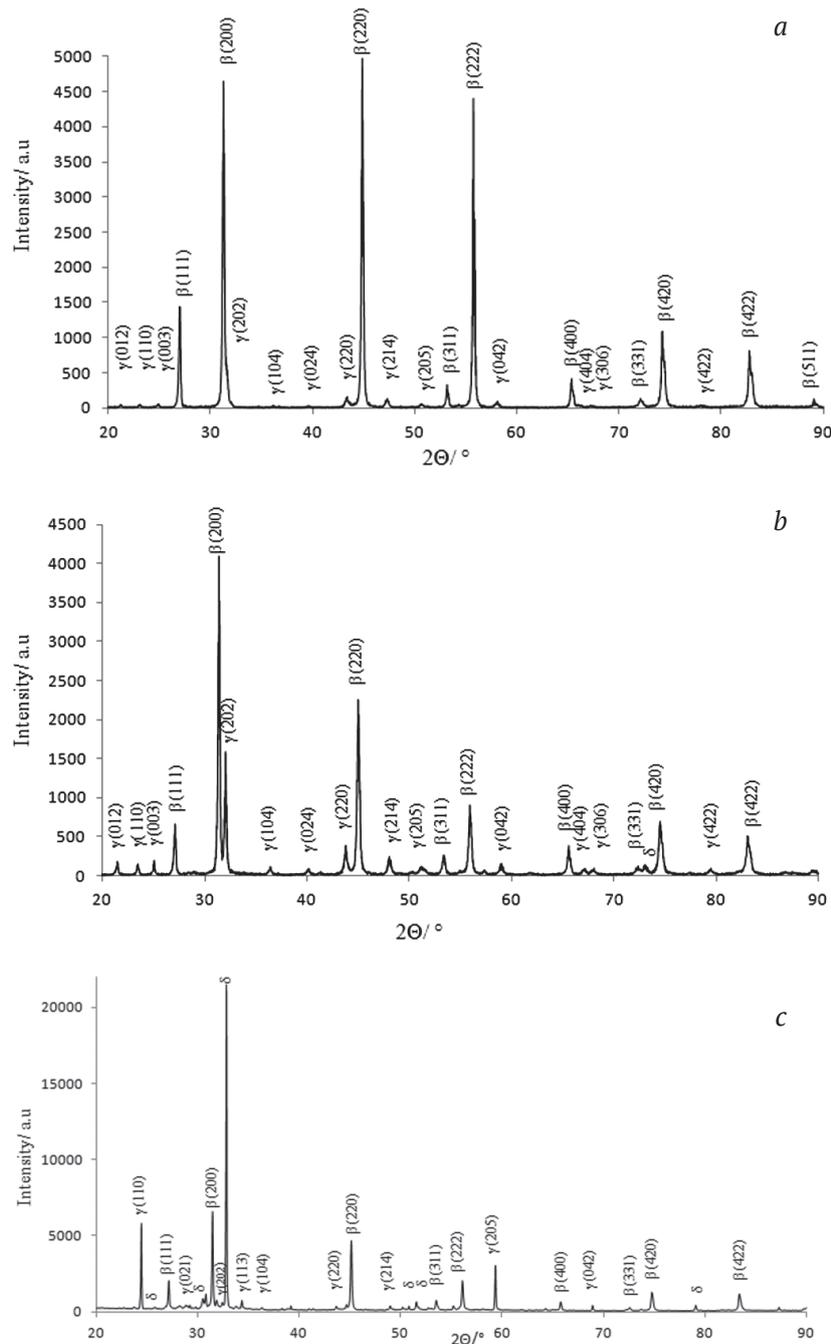


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$: *a* – 0.05, *b* – 0.30, *c* – 0.60 mol. f. P
[Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of alloys $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$: *a* – 0.05, *b* – 0.30, *c* – 0.60 mol. f. P]

Относительная интенсивность рефлексов (δ)-фазы для образца $(\text{SnAs})_{0.95}\text{P}_{0.05}$ менее 1%, однако при повышении концентрации фосфора их интенсивность растет, и в сплаве состава $(\text{SnAs})_{0.40}\text{P}_{0.60}$ самая интенсивная линия принадлежит (δ)-фазе (рис. 1 с).

Таким образом, по результатам рентгенофазового анализа, процесс кристаллизации всех образцов завершается совместным выделением твердых фаз β , γ и (δ) (т. U_3 на схеме фазовых равновесий в тройной системе, рис. 3). Точка U_3 по предварительным данным, полученным в работе [10], соответствует перитектическому равновесию $L + (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$ (824 К). Результаты, по-

лученные в настоящей работе, подтверждают существование этого четырехфазного равновесия, но при чуть более высокой температуре. На кривых нагревания сплавов, содержащих от 0.20 до 0.60 mol. f. фосфора, наблюдалась одинаковая температура начала первого эндоэффекта: 827 ± 2 К (рис. 4). Так как не все фазовые превращения были зафиксированы экспериментально, для построения T - x диаграммы сечения SnAs–P необходимо проанализировать последовательность процессов кристаллизации сплавов.

Исследуемый разрез пересекает три поля первичной кристаллизации фаз: β , (δ) и (P), где (P) – твердый раствор на основе фосфора, соот-

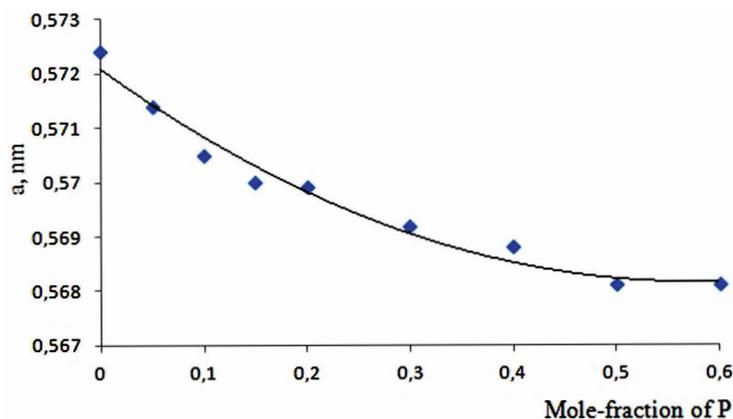


Рис. 2. Параметр решетки β -твердого раствора в зависимости от состава сплавов политермического сечения SnAs–P
[Fig. 2. Lattice parameter of a β -solid solution depending on the composition of alloys of the polythermal section SnAs–P]

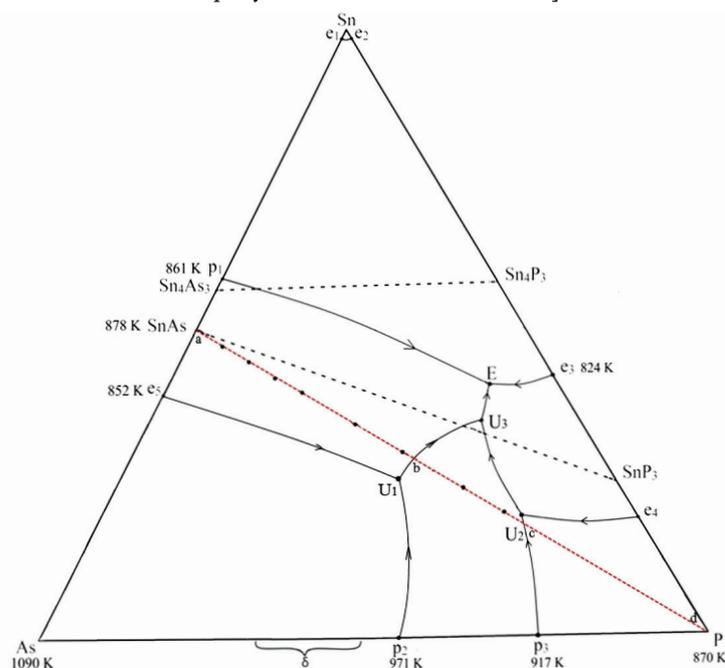


Рис. 3. Схема фазовых равновесий в тройной системе Sn–As–P
[Fig. 3. Diagram of phase equilibria in the Sn–As–P ternary system]

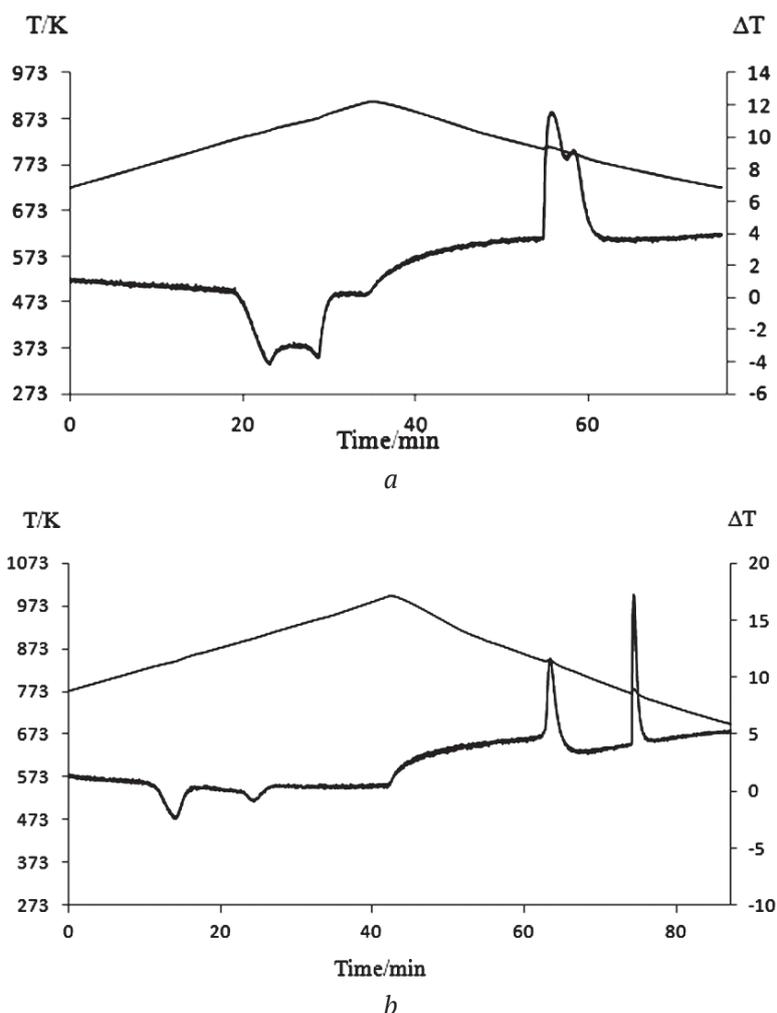


Рис. 4. Термограммы сплавов $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$: $a - 0.20$, $b - 0.60$ мол.д. P
[Fig. 4. Thermograms of alloys $(\text{SnAs})_{1-x}\text{P}_x$: $a - 0.20$, $b - 0.60$ mol.f. P]

ветственно на T - x диаграмме (рис. 5) ликвидус состоит из трех ветвей. Для сплавов, чьи составы находятся на отрезке ab (рис. 3), после первичной кристаллизации β -твердого раствора вторичная кристаллизация $L \rightarrow \beta + (\delta)$ протекает вдоль моновариантной кривой U_1U_3 . Судя по направлению коннод, вторичная кристаллизация у всех этих сплавов начинается при почти одинаковой температуре, поэтому линия, разделяющая фазовые поля $(L + \beta)$ и $(L + \beta + (\delta))$ на T - x диаграмме, является очень пологой.

У сплавов, составы которых находятся на отрезке bc , после первичной кристаллизации (δ) -фазы фигуративная точка расплава попадает либо на кривую U_1U_3 , либо на кривую U_2U_3 , вдоль последней осуществляется процесс $L \rightarrow (\delta) + \gamma$; у одного из составов вторичная кристаллизация отсутствует и после первичного выделения кристаллов (δ) -фазы сразу следует четырехфазный процесс $L + (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$ (т. U_3).

Сплавы, содержащие более 0.60 мол.д. фосфора не были получены в настоящей работе, кроме того, для бинарной системы Sn–P нет экспериментальных данных в области богатых фосфором составов [15, 16]. Можно лишь предположить, что для сплавов отрезка cd будет иметь место следующая последовательность процессов кристаллизации: первичная $L \rightarrow (P)$; вторичная у одних сплавов $L + (\delta) \rightarrow (P)$ вдоль кривой p_3U_2 , у других $L \rightarrow (P) + \gamma$ (если в системе Sn–P есть эвтектика между фосфором и SnP_3 , в противном случае процесс будет перитектическим). Завершится процесс кристаллизации в точке U_2 , которой будет соответствовать вторая (высокотемпературная) горизонталь на T - x диаграмме. С учетом этих рассуждений была построена T - x диаграмма политеермического сечения SnAs–P (рис. 5).

Точки U_1 и U_2 будут являться перитектическими, соответствующие четырехфазные равнове-

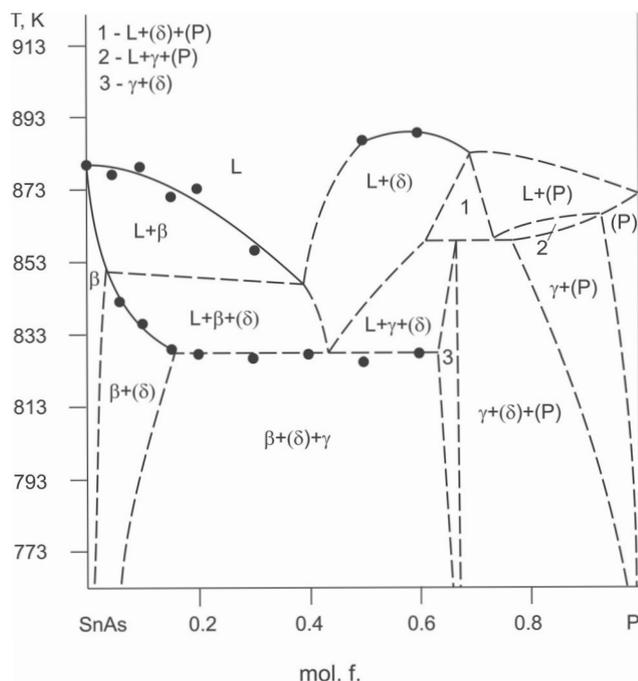


Рис. 5. T-x диаграмма политермического сечения SnAs–P
[Fig. 5. T-x diagram of the polythermal section SnAs–P]

сия: $L + (As) \leftrightarrow \beta + (\delta)$ и $L + (P) \leftrightarrow (\delta) + \gamma$. Для установления координат этих невариантных равновесий необходимо исследование сплавов с еще большим содержанием мышьяка и фосфора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование политермического сечения SnAs–P методом рентгенофазового анализа показало, что сплавы $(SnAs)_{1-x}P_x$ ($x = 0.05–0.60$ mol. f.) представляют собой смесь твердых растворов, образующихся на основе SnAs, SnP_3 и $As_{1-x}P_x$. Растворимость фосфора в моноарсениде олова вдоль разреза SnAs–P существенно меньше, чем в направлении SnAs– SnP_3 .

На основании данных дифференциально-термического анализа с учетом результатов РФА построена T-x диаграмма политермического сечения SnAs–P. Установлено существование в тройной системе Sn–As–P при температуре 827 ± 2 К невариантного перитектического равновесия $L + (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang W., Mao J., Li S., Chen Z., Guo Z. Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, v. 139(9), pp. 3316–3319. DOI: 10.1021/jacs.6b12185
- Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L., Chen X. Solvothermal preparation of tin phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries // *J. of Power Sources*, 2016, v. 304, pp. 346–353. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.056
- Zhang W., Pang W., Sencadas V., Guo Z. Understanding High-Energy-Density Sn_4P_3 Anodes for Potassium-Ion Batteries // *Joule*, 2018, v. 2(8), pp. 1534–1547. DOI: 10.1016/j.joule.2018.04022
- Lan D., Wang W., Shi L., Huang Y., Hu L., Li Q. Phase pure Sn_4P_3 nanotops by solution-liquid-solid growth for anode application in sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A*, 2017, v. 5, pp. 5791–5796. DOI: 10.1039/C6TA10685D
- Mogensen R., Maibach J., Naylor A. J., Younesi R. Capacity fading mechanism of tin phosphide anodes in sodium-ion batteries // *J. Dalton Trans.*, 2018, v. 47, pp. 10752–10758. DOI: 10.1039/c8dt01068d
- Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, v. 27, pp. 14–24. URL: <http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no12711/kamali.pdf>
- Kovnir K. A., Kolen'ko Y. V., Baranov A. I., Neira I. S., Sobolev A. V., Yoshimura M., Presniakov I. A., Shevelkov A. V. Sn_4As_3 revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure // *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, v. 182(5), pp. 630–639. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.12.007
- Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. Политермический разрез Sn_4P_3 – Sn_4As_3 // *Журн. неорган. химии*, 2013, т. 58(9), с. 1242–1245. DOI: 10.7868/S0044457X13090201
- Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Наумов А. В., Проскурина Е. Ю. Твердые растворы в системе Sn–As–P // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*, 2017, № 3, с. 30–36. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2017/03/2017-03-05.pdf>
- Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Тарасова Л. А., Проскурина Е. А. Фазовые равновесия в системе Sn–As–P при концентрациях олова менее 50 мол. % // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19(3), с. 408–416. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/218
- Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Зинченко Е. Н., Якунин С. В. Растворимость фосфора в моноарсениде олова // *Конденсированные среды и межфазные*

границы, 2018, т. 20(4), с. 644–649. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/639

12. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. Твердые растворы в тройных системах с участием элементов пятой группы. М.: Моск. физ.-техн. ин-т, 2000, 160 с.

13. Okamoto H. Phase diagrams for binary alloys, Second Edition. Materials Park, OH.: ASM International, 2010, 810 p. URL: <https://www.asminternational.org/...pdf/c36eeb4e-d6ec-4804-b319-e5b0600ea65d>

14. Shirotani I., Shiba S., Takemura K., Shimomura O., Yagi T. Pressure-induced phase transitions of phosphorus-arsenic alloys // *Physica B: Condensed*

Matter, 1993, v. 190, pp. 169–176. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90462-F

15. Arita M., Kamo K. Measurement of vapor pressure of phosphorus over Sn-P alloys by dew point method // *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1985, v. 26(4), pp. 242–250. DOI: 10.2320/matertrans1960.26.242

16. Zavrzhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn-P system // *J Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, v. 134(1), pp. 475–481. DOI: 10.1007/s10973-018-7123-0

17. Gokcen N. A. The As-Sn (Arsenic-Tin) system // *Bulletin of alloy phase diagrams*, 1990, v. 11(3), pp. 271–278. DOI: 10.1007/BF03029298

UDC 541.123.3

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/766>

Received 30.04.2019

Accepted 15.05.2019

THE SnAs–P POLYTHERMIC SECTION OF Sn–As–P TERNARY SYSTEM

© 2019 T. P. Sushkova✉, A. V. Sheveljuhina, G. V. Semenova, E. Yu. Proskurina

Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Objective. In recent years, tin phosphides and arsenides have been actively studied as very promising materials for the manufacture of anodes of Li (Na, K)-ionic batteries. The formation of solid solutions based on these compounds with the mutual replacement of phosphorus and arsenic atoms takes place quite easily. The use of solid solutions instead of pure compounds allows one to expand the range of useful properties of the material. This determines the relevance of the study of phase relationships in the Sn–As–P ternary system. The purpose of this paper is to study the SnAs–P polythermal cross section by the methods of X-ray phase analysis (XRD) and differential thermal analysis (DTA).

Methods and Methodology. The samples were obtained in the concentration range of 0.05–0.60 mol.f. phosphorus by fusing simple substances of tin, arsenic and red phosphorus in evacuated quartz ampoules. Then the alloys were annealed at a temperature $T = 773$ K for 150 hours. The study of the samples was carried out on the differential thermal analysis (DTA) setup with a programmable heating of the furnace. In our experiments, the heating rate of DTA-setup was $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Thermoanalytical studies were carried out using Stepanov's quartz vessels. X-ray powder diffraction (XRD) analysis of samples of the SnAs–P section were performed using a powder diffractometer ARL X'TRA with the following characteristics: $\text{CuK}\alpha$ -radiation, exposure step 0.06° , exposure time 3.0 seconds.

Results. X-ray phase analysis showed that all the alloys represent the mixture of three phases: solid solution based on SnAs (β), solid solution based on SnP_3 (γ) and solid solution of tin in the intermediate phase $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$ (δ). The extent of the β -solid solution along the SnAs–P section is less than 0.05 mol.f. On thermograms of samples with phosphorus concentration 0.20–0.60 mol. f. the same temperature of onset of the first endothermic effect was observed (827 ± 2 K).

Conclusions. Based on the DTA data, taking into account the XRD-results and the theoretical analysis of phase equilibria in the Sn–As–P system, T-x diagram of the SnAs–P polythermal section was constructed. The presence of a horizontal line at a T-x diagram at a temperature of 827 ± 2 K corresponds to the the existence of the invariant peritectic equilibrium $L + (\delta) \leftrightarrow \beta + \gamma$ in the Sn–As–P system.

Keywords: Sn–As–P system, phase equilibria, solid solutions

✉ Sushkova Tatiana P., e-mail: sushtp@yandex.ru

REFERENCES

- Zhang W., Mao J., Li S., Chen Z., Guo Z. Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, v. 139(9), pp. 3316–3319. DOI: 10.1021/jacs.6b12185
- Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L., Chen X. Solvothermal preparation of tin phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries. *J. of Power Sources*, 2016, v. 304, pp. 346–353. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.056
- Zhang W., Pang W., Sencadas V., Guo Z. Understanding High-Energy-Density Sn_4P_3 Anodes for Potassium-Ion Batteries. *Joule*, 2018, v. 2(8), pp. 1534–1547. DOI: 10.1016/j.joule.2018.04.022
- Lan D., Wang W., Shi L., Huang Y., Hu L., Li Q. Phase pure Sn_4P_3 nanotops by solution-liquid-solid growth for anode application in sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017, v. 5, pp. 5791–5796. DOI: 10.1039/C6TA10685D
- Mogensen R., Maibach J., Naylor A. J., Younesi R. Capacity fading mechanism of tin phosphide anodes in sodium-ion batteries. *J. Dalton Trans.*, 2018, v. 47, pp. 10752–10758. DOI: 10.1039/c8dt01068d
- Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, v. 27, pp. 14–24. URL: <http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no12711/kamali.pdf>
- Kovnir K. A., Kolen'ko Y. V., Baranov A. I., Neira I. S., Sobolev A. V., Yoshimura M., Presniakov I. A., Shevelkov A. V. Sn_4As_3 revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, v. 182(5), pp. 630–639. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.12.007
- Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. Polythermal section Sn_4P_3 – Sn_4As_3 . *Russian J. of Inorganic Chemistry*, 2013, v. 58 (9), pp. 1242–1245. DOI: 10.7868/S0044457X13090201
- Sushkova T. P., Semenova G. V., Naumov A. V., Proskurina E. Yu. Solid solutions in the system Sn-As-P. *Bulletin of VSU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2017, v. 3, pp. 30–36. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2017/03/2017-03-05.pdf>
- Semenova G. V., Sushkova T. P., Tarasova L. A., Proskurina E. Yu. Phase equilibria in a Sn-As-P system with a tin concentration less than 50 mol. %. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, v. 19(3), pp. 408–416. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/218>
- Semenova G. V., Sushkova T. P., Zinchenko E. N., Yakunin S. V. Solubility of phosphorus in tin monoarsenide. *Condensed Matter and Interphases*, 2018, v. 20(4), pp. 644–649. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/639
- Semenova G. V., Goncharov E. G. *Solid Solutions Involving Elements of the Fifth Group*. – Moscow, MFTI Publ., 2000, 160 p. (in Russ.)
- Okamoto H. Phase diagrams for binary alloys, Second Edition. Materials Park, OH.: ASM International, 2010, 810 p. URL: <https://www.asminternational.org/...pdf/c36eeb4e-d6ec-4804-b319-e5b0600ea65d>
- Shirotani I., Shiba S., Takemura K., Shimomura O., Yagi T. Pressure-induced phase transitions of phosphorus-arsenic alloys. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, v. 190, pp. 169–176. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90462-F
- Arita M., Kamo K. Measurement of vapor pressure of phosphorus over Sn-P alloys by dew point method. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1985, v. 26(4), pp. 242–250. DOI: 10.2320/matertrans1960.26.242
- Zavrazhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn–P system. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, v. 134(1), pp. 475–481. DOI: 10.1007/s10973-018-7123-0
- Gokcen N. A. The As-Sn (Arsenic-Tin) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 1990, v. 11(3), pp. 271–278. DOI: 10.1007/BF03029298

Сушкова Татьяна Павловна – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sushtp@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-1969-7082.

Шевелюхина Александра Васильевна – студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alexandrashevelyuhina@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0146-315X.

Sushkova Tatiana P. – Cand.Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sushtp@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-1969-7082.

Sheveljuhina Aleksandra V. – 5rd Student at Faculty of Chemistry, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alexandrashevelyuhina@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0146-315X.

Семенова Галина Владимировна – д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: semen157@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-3877-985X.

Проскурина Елена Юрьевна – к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: helko7@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-6149-1398.

Semenova Galina V. – Dr.Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: semen157@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-3877-985X

Proskurina Elena Yu. – Cand.Sci. (Chem.), Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: helko7@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-6149-1398

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ПАРАХ СЕРЫ НА СКОРОСТЬ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ InP, СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА ПЛЁНОК

© 2019 О. С. Тарасова¹✉, А. И. Донцов^{1,2}, Б. В. Сладкопевцев¹, И. Я. Миттова¹

¹Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация
²Воронежский государственный технический университет
Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация: Предложена методика модифицирования InP в парах серы, методом локального рентгеноспектрального микроанализа подтверждено её наличие на поверхности. Для плёнок нанометрового диапазона толщины (до 50 нм), выращенных термическим оксидированием InP с предварительно обработанной в парах серы поверхностью, методом Оже-электронной спектроскопии установлено послойное распределение компонентов. По данным атомно-силовой микроскопии модифицирование InP серой приводит к формированию поверхности с зернистой структурой, более упорядоченной по сравнению с эталоном (собственное термооксидирование фосфида индия). Несмотря на то, что в результирующих плёнках сера не обнаружена, они обладают полупроводниковыми свойствами, тогда как для собственных оксидных слоёв на InP характерна омическая проводимость.

Ключевые слова: фосфид индия, поверхность, сера, наноразмерные пленки, термооксидирование, модифицирование.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники A^{III}B^V широко используются в микроэлектронике для создания оптоэлектронных устройств инфракрасного и видимого оптических диапазонов, а также быстродействующих электронных и мощных СВЧ-установок [1, 2]. Для устранения нежелательного воздействия поверхности на свойства приборов применяют пассивацию, в особенности серосодержащими соединениями. Халькогенидное модифицирование таких полупроводников как GaAs и InP позволяет получить стабильные поверхности, позитивно влияет на параметры формирования функциональных плёнок, улучшает их морфологию и электрофизические свойства [3-4].

Пассивация InP и GaAs из растворов широко изучалась. В частности, сульфидная обработка с использованием (NH₄)₂S_x и Na₂S является эффективной для удаления естественного оксида, а также для уменьшения плотности поверхностных состояний и скорости поверхностной рекомбинации [5-6]. Пассивация InP из растворов (сульфида аммония и сульфида натрия) приводит к формированию сульфидного слоя, содержащего связи In-S, которые, изменяя структуру

плёнки, препятствуют диффузии фосфора в неё [7-10]. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что на обработанной раствором сульфида аммония поверхности InP сера находится в четырёх химических состояниях (In-S, In-P-S, S-S, S-O). При этом промывка поверхности водой после обработки (NH₄)₂S приводит к удалению связей S-O и S-S с обработанного InP. После отжига при 320 °C связи, характерные для полисульфидов, исчезли и оставались связи In-S [11-13].

При модифицировании из газовой фазы молекулами H₂S в сверхвысоком вакууме на поверхности InP образуются химические связи аналогичные связям, формирующимся при сульфидировании из растворов [12], но при этом более ярко выражены связи P-S [14-16]. При осаждении на GaAs плёнок серы лазером в газовой среде H₂S атомы серы связываются с атомами мышьяка, как и при обработке (NH₄)₂S_x. Облучение эксимерным лазером ArF в газовой среде H₂S после очистки поверхности является эффективным для предотвращения хемосорбции кислорода на GaAs [5, 17]. В случае адсорбции серы на GaAs с использованием твердотельного электрохимического источника Ag/AgI/Ag₂S/Pt, из кото-

✉ Тарасова Ольга Сергеевна, e-mail: tarasova_os96@mail.ru

рого выходил поток молекулярной серы S_2 , атомы серы, образующиеся при электрохимическом разложении Ag_2S , не образуют S-S-связи на поверхностях GaAs [14, 18] в отличие от обработанных $(NH_4)_2S_x$. При комнатной температуре после хемосорбции атомов серы на GaAs образуются связи Ga-S и As-S. Однако после отжига при 360 °C в течение 10 минут в вакууме преобладают связи Ga-S, что характерно и для образцов GaAs, обработанных $(NH_4)_2S_x$ [19–21]. Учитывая вышеизложенное, возникает интерес к вопросу об эффективности обработки парами серы для улучшения характеристик пленок, выращенных термоокисидированием InP, как самому простому способу модифицирования его поверхности.

Рассмотренные в литературе подходы по обработке $A^{III}B^V$ непосредственно в парах серы требуют, как правило, достаточно сложных технологических решений (наличие электрохимического источника, воздействие лазером, создания вакуума и т. д.). Поэтому необходим поиск экспериментально более простых вариантов модифицирования серой поверхностей указанных полупроводников. Цель данной работы – установление влияния предварительной обработки поверхности InP парами серы на скорость термоокисидирования, распределение компонентов в пленке, морфологические характеристики и электрофизические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент включал следующие этапы: 1) предварительная подготовка полупроводниковых пластин; 2) их обработка в парах серы; 3) термический отжиг полученных образцов с целью закрепления серы на поверхности; 4) термическое окисидирование в атмосфере кислорода при 530 °C.

В работе использовали полированные пластины InP (ФИЭО, (100), легирован оловом, концентрация основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, собственный n -тип проводимости), предварительно обработанные травителем состава H_2SO_4 (ХЧ ГОСТ-4204-77, 92.80 %) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56 %) : $H_2O = 2:1:1$ в течение 10 минут. После этого пластины многократно промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе.

В качестве модификатора использовали серу (ГОСТ 127.4-93), навеску которой помещали в стеклянный стакан. Предметное стекло с закрепленной полупроводниковой пластиной размещали над поверхностью серы на расстоянии 20 mm и фиксировали на стакане так, чтобы об-

разец был обращен лицевой стороной к потоку пара. Процесс модифицирования поверхности InP парами серы проводили в муфельной печи SNOL при температуре 170 °C в течение 60 минут. Далее обработанные парами серы образцы термически отжигали на воздухе при температурах 280 и 360 °C в течение 10 минут в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 с измерителем-регулятором ТРМ-10 (точность регулировки температуры ± 1 °C; указанные температуры были выбраны согласно [3], при этом в указанных условиях после термического отжига сера находилась на поверхности). После этого проводили термическое окисидирование образцов в потоке кислорода при 530 °C в той же печи. Выбранная температура наиболее часто используется при окисидировании полупроводников InP из-за того, что в этих условиях еще не сказывается деградация подложки вследствие испарения летучего компонента, а скорость роста плёнки уже достаточно заметна. Образцы помещали в кварцевый реактор в зону максимального нагрева, куда через шлиф подавали кислород с объёмной скоростью потока 30 l/h (линейная скорость потока газа в реакторе составляет 10 cm/min). Толщину плёнок контролировали методом лазерной эллисометрии (ЛЭ, ЛЭФ-754, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, точность $\pm 1 \text{ nm}$) в начале процесса (первые 10 минут) через 1, 3, 5, 8, 10 минут, а затем – через каждые 5 минут до достижения общего времени процесса, равного 60 минутам.

Эталонным процессом служило термоокисидирование InP в кислороде при той же температуре (530 °C), но без предварительной обработки [22]. Элементный состав оксидных пленок и распределение компонентов по толщине исследовали методами локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, JEOL-6510LV с приставкой энергодисперсионного микроанализа Bruker, безазотный SDD кремниевый дрейфовый детектор Xflash, разрешение в 133 eV) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС, ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность ± 10 %, в сочетании с послойным травлением плёнок ионами аргона). Анализ морфологии поверхности образцов проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 Pro, NT-MDT, полуконтактный режим, кантилевер HA_NC Etalon). Удельное сопротивление сформированных пленок определяли с использованием универсального мультиметра Agilent 344 10A (предварительно на образцы напыляли алюминиевые контакты).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным ЛРСМА для предварительно обработанных в парах серы образцов модифицирование поверхности при выбранных режимах приводит к осаждению на поверхности InP серы в количестве порядка 7 at. %. Анализ кинетических данных (рис. 1) процессов собственного окислирования (а) и термоокислирования модифицированного парами серы InP (после термического отжига при 280 °С (b) и 360 °С (c, d)) в течение 10 минут показал, что после периода довольно быстрого роста (первые 15 минут) значения толщины растущей пленки меняются незначительно. При термическом окислировании InP, модифицированного серой и отожжённого при 280 °С (рис. 1b), толщина формируемых плёнок на несколько нанометров больше по сравнению с эталоном. В то же время в аналогичном процессе окислирования имеет место некоторое уменьшение толщины пленки, сформированной на поверхности модифицированного парами серы InP (отжиг при 360 °С, рис. 1c), по сравнению с эталоном.

Методом ОЭС в составе пленок, синтезированных термоокисливанием модифицированного парами серы InP после отжига при 280 °С (рис. 2a) и 360 °С (рис. 2b), сера уже обнаружена не была, что может свидетельствовать о её испарении в процессе роста плёнки. Однако изначально её присутствие на поверхности даёт определённый результат, что также будет показано далее. Достаточно большое содержание углерода в плёнках может быть связано с достаточно

частым (каждые 5 минут) контролем толщины методом ЛЭ в процессе синтеза, что приводит к контакту поверхности образца с атмосферой.

В рассматриваемом нами процессе наблюдается отличие в ходе профилей распределения элементов и их положении друг относительно друга по сравнению с эталонным процессом (рис. 3), что свидетельствует о влиянии предварительной обработки поверхности в парах серы. В случае окислирования эталона явно выражено высокое содержание индия в плёнках (наряду с низким содержанием кислорода), что свидетельствует о нахождении его в неокисленном состоянии (это подтверждается литературными данными [22], влияние на свойства – наличие омической проводимости). В случае предварительной обработки поверхности InP обращает на себя внимание достаточно большое содержание кислорода и наличие фосфора даже вблизи внешней границы раздела (для отожжённых при 280 °С образцов), а при увеличении температуры предварительного отжига до 360 °С уже на небольшой глубине содержание фосфора значительно и резко возрастает при дальнейшем травлении.

Сравнение приведенных на рис. 2 результатов показывает различие в характере распределения компонентов в пленках, синтезированных в различных условиях предварительной термообработки. В случае более низкой температуры компоненты полупроводника и кислород имеют близкие и достаточно равномерные профили распределения. При более высокой температу-

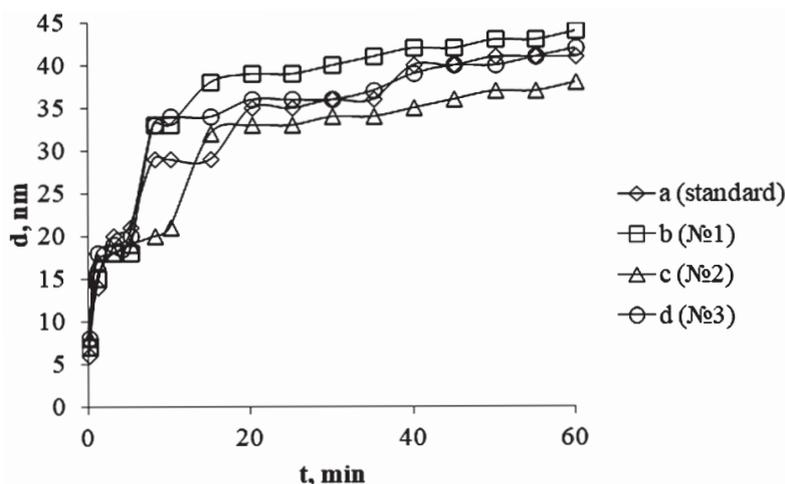


Рис. 1. Кинетические кривые процесса окислирования в режиме 530 °С, 60 мин образцов: а – InP (эталон); b – модифицированного парами серы InP (отжиг 280 °С, 10 мин); c, d – модифицированного парами серы InP (отжиг 360 °С, 10 мин)

[Fig. 1. Kinetic curves of the oxidation process in the mode of 530 °С, 60 min samples: a - InP (standard); b - modified with sulfur vapor InP (annealing 280 °С, 10 min); c, d - modified with sulfur vapor InP (annealing 360 °С, 10 min)]

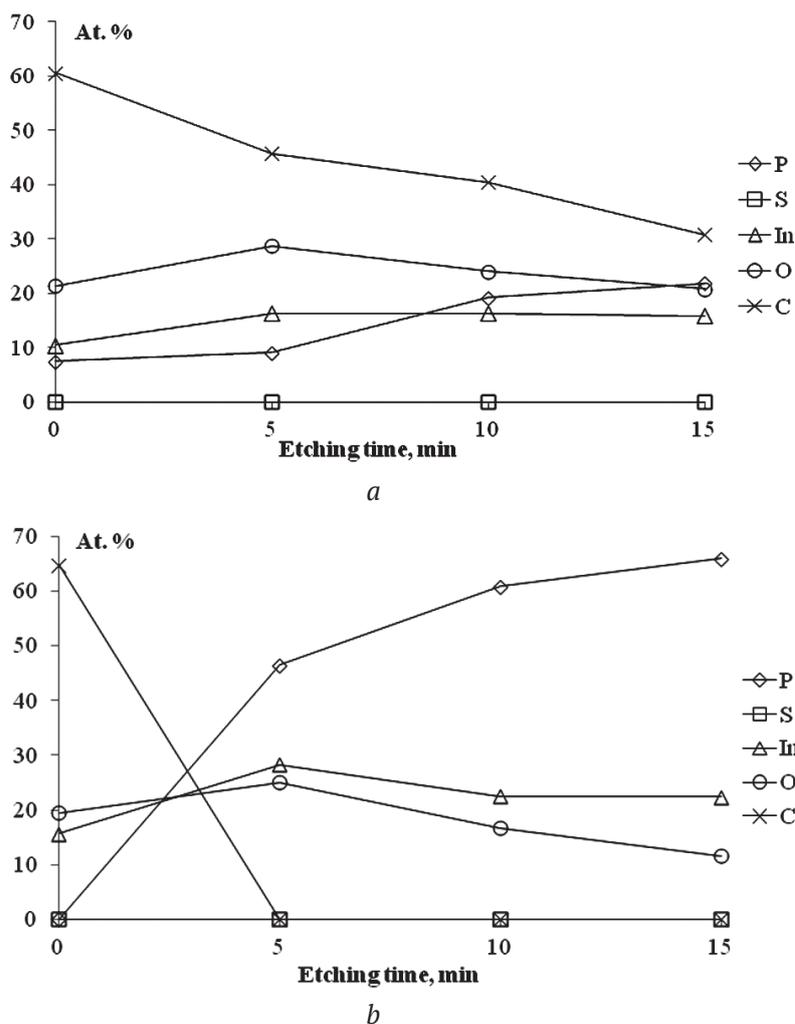


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов в термически окисленных образцах InP, модифицированных в парах серы и предварительно отожжённых при температурах 280 °C (a) и 360 °C (b) в течение 10 мин

[Fig. 2. Auger profiles of the distribution of elements in thermally oxidized InP samples, modified in sulfur vapor and pre-annealed at temperatures of 280 °C (a) and 360 °C (b) for 10 minutes]

ре фосфор на внешней границе раздела отсутствует, а по мере продвижения в глубину его содержание возрастает. После 15 минут травления концентрация кислорода не падает до нуля, поэтому есть вероятность, что следы серы могли бы быть обнаружены при более длительном травлении, что позволяет сделать предположение о её влиянии именно на внутреннюю границу раздела «плёнка – полупроводник».

По данным АСМ после термоокисления модифицированного парами серы InP (рис. 4, отжиг в режиме 280 °C, 10 минут) на поверхности имеются включения округлой формы с большой дисперсией по размеру. В случае термоокисления модифицированного парами серы InP, отожжённого в режиме 360 °C, 10 минут, (рис. 5), поверхность имеет зернистую структуру без ярко

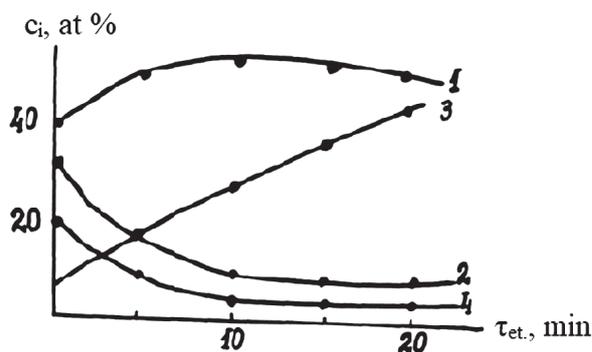


Рис. 3. Распределение компонентов (ат. %) в оксидных плёнках, выращенных на InP (эталон) в режиме 500 °C, 30 мин. 1 – In, 2 – O, 3 – P, 4 – C [22]
[Fig. 3. The distribution of components (at. %) In oxide films grown on InP (standard) in the mode of 500 °C, 30 min. 1 - In, 2 - O, 3 - P, 4 - C [22]]

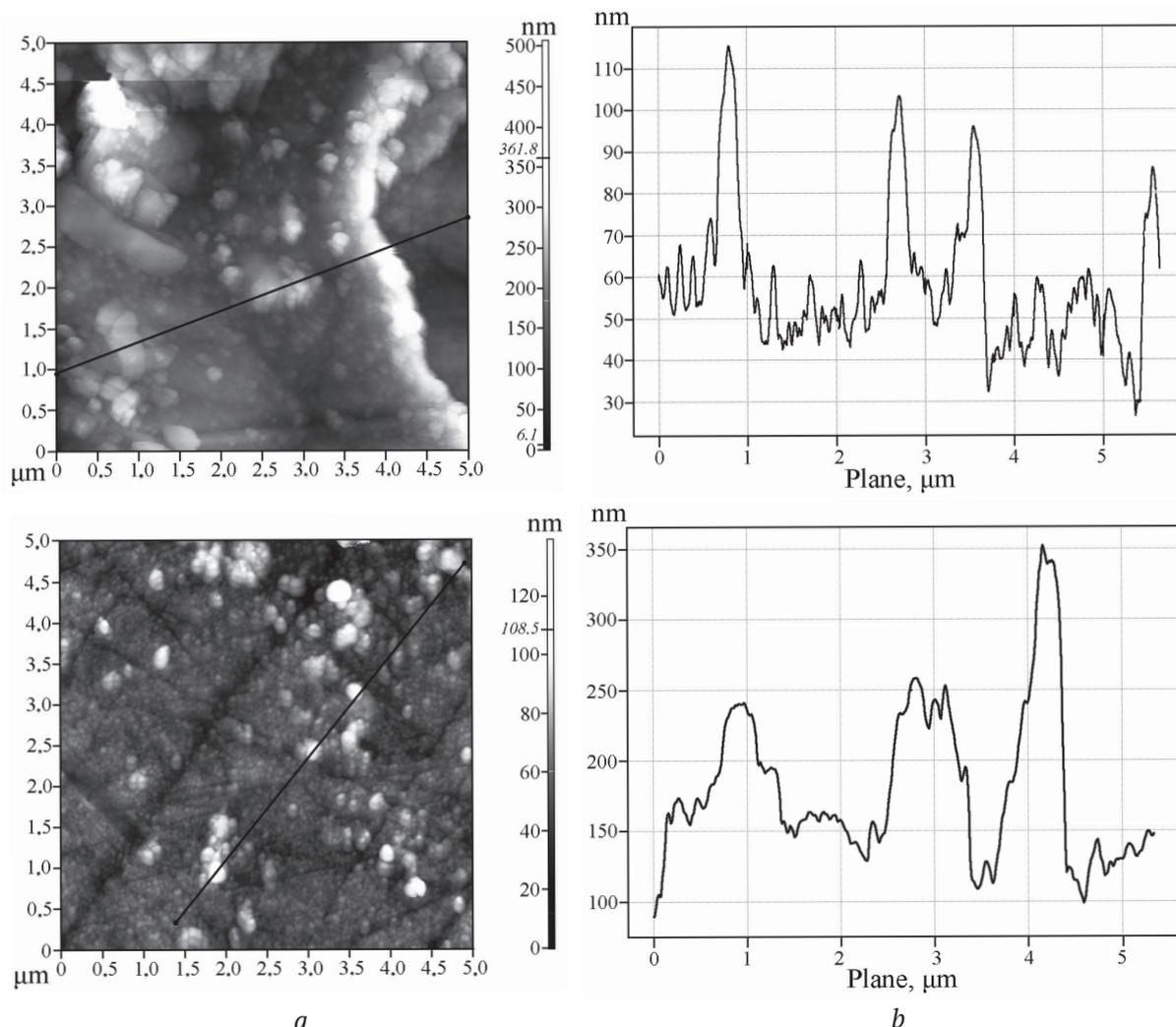


Рис. 4. АСМ-изображение (a) и профиль поверхности (b) (для двух разных точек поверхности) модифицированного парами серы InP (отжиг в режиме 280 °С, 10 минут) после термического окисидирования в режиме 530 °С, 60 минут (размер области сканирования 5×5 мкм²)

[Fig. 4. AFM image (a) and surface profile (b) (for two different surface points) modified with InP sulfur vapor (annealing at 280 °C, 10 minutes) after thermal oxidation at 530 °C, 60 minutes (scan area size 5×5 μm²)]

выраженных дефектов с тенденцией к упорядоченности в латеральном направлении.

Сравнивая полученные данные (табл. 1), можно сделать ряд выводов для образцов, прошедших термическое окисидирование в режиме 530 °С, 60 минут: 1) термическое окисидирование InP, модифицированного в парах серы (отжиг в режиме 360 °С, 10 минут), приводит к уменьшению среднего перепада высот рельефа *Average* плёнок с 53.2 до 17 nm по сравнению с InP, отожжённым в режиме 280 °С, 10 минут; 2) значение средней арифметической шероховатости S_a также изменяется для модифицированного серой InP после отжига при 360 °С, 10 минут (с 9.1 до 3.7 nm), то есть образец имеет достаточно гладкую поверхность по сравнению с модифи-

цированным InP, отожжённым при более низкой температуре (режим 280 °С, 10 минут); 3) значительное улучшение качества пленки, синтезированной термоокисидированием модифицированного InP после отжига при 360 °С, 10 минут, в сравнении с эталоном (рис. 6). Для последнего характерно наличие на поверхности включений и трещин, что неблагоприятно сказывается на электрофизических характеристиках плёнок.

Исследование электрофизических характеристик плёнок, сформированных в результате термоокисидирования поверхностно модифицированного в парах серы InP, показало, что пленки обладают полупроводниковым характером. Предварительный термический отжиг (после обработки в парах серы) при 280 °С

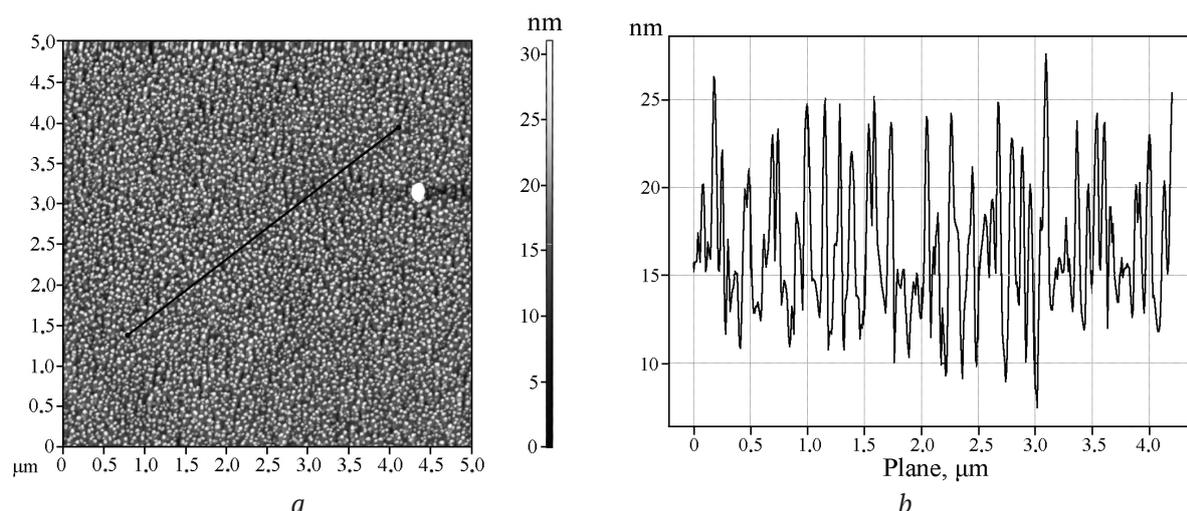


Рис. 5. АСМ-изображение (a) и профиль поверхности (b) (для двух разных точек исследования) модифицированного парами серы InP (отжиг в режиме 360 °С, 10 минут) после термического оксидирования в режиме 530 °С, 60 минут (размер области сканирования 5×5 мкм²)
[Fig. 5. AFM image (a) and surface profile (b) (for two different test points) modified with InP sulfur vapor (annealing at 360 °C, 10 minutes) after thermal oxidation at 530 °C, 60 minutes (scan area size 5×5 μm²)]

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности InP после модифицирования серой и термооксидирования по результатам обработки АСМ-изображений размером 5×5 мкм²
[Table 1. InP roughness parameters after modification of sulfur and thermal oxidation according to the results of processing an AFM image of 5×5 μm²]

Образец [Sample]	Режим обработки серой [Sulfur treatment mode]	Режим отжига [Annealing mode]	Параметры шероховатости [Roughness parameters]				
			Average, нм [Average, nm]	S _z , нм [S _z , nm]	S _y , нм [S _y , nm]	S _a , нм [S _a , nm]	S _q , нм [S _q , nm]
InP (S, No.1) (1 точка) [(1 point)]	T = 170 °C; t = 60 мин [min]	T = 280 °C; t = 10 мин [min]	53.2	69.5	139	9.1	12.5
InP (S, No.1) (2 точка) [(2 point)]	T = 170 °C; t = 60 мин [min]	T = 280 °C; t = 10 мин [min]	166.6	248.4	505.8	49.1	63
InP (S, No.2)	T = 170 °C; t = 60 мин [min]	T = 360 °C; t = 10 мин [min]	17	15.8	31	3.7	4.5

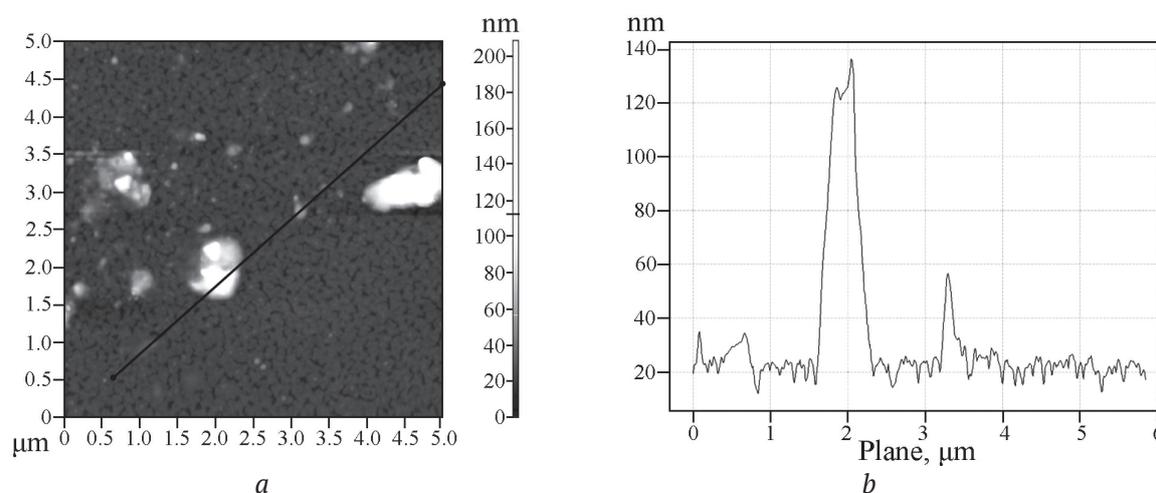


Рис. 6. АСМ-изображение (a) и профиль (b) поверхности эталона InP после термооксидирования в режиме 530 °С, 60 минут (размер области сканирования 5×5 мкм²) [23]
[Fig. 6. The AFM image (a) and the profile (b) of the surface of the InP standard after thermal oxidation in the 530 °C mode, 60 minutes (the size of the scanning area is 5×5 μm²) [23]]

приводит к увеличению на порядок значения удельного сопротивления ($\rho \sim 1 \cdot 10^7$ до $\rho \sim 1 \cdot 10^8$ Ohm-cm) по сравнению с образцами, отожжёнными при более высокой температуре (360 °C, $\rho \sim 1.8 \cdot 10^7$ Ohm-cm).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЛРСМА установлено, что предложенная методика модифицирования InP позволяет осаждать на поверхности серу в количестве порядка 7 ат. %. На основании проведенных исследований можно утверждать, что предварительное модифицирование InP парами серы с последующим термическим отжигом при температурах 360 или 280 °C влияет на темп роста плёнок, формируемых в процессе термоокислирования образцов в кислороде. По данным ОЭС сера в синтезированных пленках не была обнаружена, но есть вероятность, что её следы могут быть найдены на внутренней границе раздела при более длительном травлении, так как концентрация кислорода не падает до нуля. Несмотря на то, что сера не входит в состав результирующих плёнок, её модифицирующая роль проявляется в изменении свойств и характеристик поверхности плёнок. Имеет место отличие в ходе профилей распределения компонентов подложки и кислорода с эталоном, что свидетельствует о влиянии предварительной обработки поверхности серой. Морфология поверхности сформированных термоокисливанием модифицированного парами серы InP (отжиг при 360 °C) плёнок улучшается, что проявляется в увеличении упорядоченности зерен и уменьшением шероховатости по сравнению как с собственным окисливанием, так и с модифицированным InP (отжиг при 280 °C). Плёнки, сформированные в результате термоокисливания поверхностно модифицированного InP, обладают полупроводниковыми свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00354 а.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марков В. Ф., Мухамедзянов Х. Н., Маскаева Л. Н. *Материалы современной электроники*. Екатеринбург, Издательство Урал. ун-та, 2014, 272 с.
2. Oktyabrsky S. *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*. Springer Science LCC, 2013, 447 p.
3. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. Халькогенидная пассивация полупроводников A^{III}B^V // *Физика и техника полупроводников*, 1998, т. 32(11), с. 1281–1299.
4. Миттова И. Я., Сошников И. М., Терехов В. А., Семенов В. Н. Термическое окисливание гетероструктур V₂S₃/InP в кислороде // *Неорганические материалы*, 2000, т. 36(10), с. 1165–1168.
5. Yoshida N., Chichibu S., Akane T., Totsuka M., Uji H., Matsumoto S., Higuchi H. Surface passivation of GaAs using ArF excimer laser in a H₂S gas ambient // *Applied Physics Letters*, 1993, v. 63(22), pp. 3035–3037. DOI: 10.1063/1.110250
6. Liu K. Z., Shimomura M., Fukuda Y. Band Bending of n-GaP(001) and p-InP(001) Surfaces with and without sulfur treatment studied by Photoemission (PES) and Inverse Photoemission Spectroscopy (IPES) // *Advanced Materials Research*, 2011, v. 222, pp. 56–61. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.222.56
7. Tian Sh., Wei Zh., Li Y., Zhao H., Fang X. Surface state and optical property of sulfur passivated InP // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, v. 17, pp. 33–37. DOI:10.1016/j.mssp.2013.08.008
8. Sundararaman C. S., Poulin S., Currie J. F., Leonelli R. The sulfur-passivated InP surface // *Canadian Journal of Physics*, 2011, v. 69(3-4), pp. 329–332. DOI: 10.1139/p91-055
9. Lau W. M., Kwok R. W. M., Ingreys S. Controlling surface band-bending of InP with polysulfide treatments // *Surface Science*, 1992, v. 271(3), pp. 579–586. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90919-W
10. Tao Y., Yelon A., Sacher E., Lu Z. H., Graham M. J. S-passivated InP (100)-(1×1) surface prepared by a wet chemical process // *Applied Physics Letters*, 1992, v. 60(21), pp. 2669–2671. DOI: 10.1063/1.106890
11. Chasse T., Peisert H., Streubel P., Szargan R. Sulfurization of InP(001) surfaces studied by X-ray photoelectron and X-ray induced Auger electron spectroscopies (XPS/XAES) // *Surface Science*, 1995, v. 331–333, pp. 434–440. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00306-1
12. Maeyama S., Sugiyama M., Heun S., Oshima M. Electron J. (NH₄)₂S_x-treated InP(100) surfaces studied by soft x-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Electronic Materials*, 1996, v. 25(5), pp. 593–596. DOI: 10.1007/BF02666509
13. Sugahara H., Oshima M., Klausner R. Bonding states of chemisorbed sulfur atoms on GaAs // *Surface Science*, 1991, v. 242(1–3), pp. 335–340. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90289-5

14. Koebbel A., Leslie A., Dudzik E., Mitchell C. E. J. X-ray standing wave study of wet-etch sulphur-treated InP 100 surfaces // *Applied Surface Science*, 2000, v. 166(1–4), pp. 196–200. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00413-X
15. Nelson A. J., Frigo S., Rosenberg R. Soft x-ray photoemission characterization of the H₂S exposed surface of p-InP // *Journal of Applied Physics*, 1992, v. 71(12), pp. 6086–6089. DOI: 10.1063/1.350415
16. Nelson A. J., Frigo S. P., Rosenberg R. Surface type conversion of InP by H₂S plasma exposure: A photoemission investigation // *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1993, v. 11(4), pp. 1022–1027. DOI: 10.1116/1.578807
17. Kwok R.W.M., Lau W.M. X-ray photoelectron spectroscopy study on InP treated by sulfur containing compounds // *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1992, v. 10(4), pp. 2515–2520. DOI: 10.1116/1.578091
18. Wang X., Weinberg W. H. Structural model of sulfur on GaAs(100) // *Journal of Applied Physics*, 1994, v. 75(5), pp. 2715–2717. DOI: 10.1063/1.356203
19. Berkovits V. L., Paget D. Optical study of surface dimers on sulfur-passivated (001)GaAs // *Applied Physics Letters*, 1992, v. 61(15), pp. 1835–1837. DOI: 10.1063/1.108390
20. Bessolov V. N., Konenkova E. V., Lebedev M. V. Sulfidization of GaAs in alcoholic solutions: a method having an impact on efficiency and stability of passivation // *Materials Science and Engineering: B*, 1997, v. 44(1–3), pp. 376–379. DOI: 10.1016/S0921-5107(96)01816-8
21. Сладкопеев Б. В., Миттова И. Я., Томина Е. В., Бурцева Н. А. Формирование пленок оксидов ванадия на поверхности InP в мягких условиях и термоокисидирование полученных структур // *Неорганические материалы*, 2012, т. 48(2), с. 205–212.
22. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопеев Б. В., Самсонов А. А., Андреев С. Ю. Влияние магнетронно напыленного слоя MnO₂ на кинетику термоокисидирования InP, состав и морфологию синтезированных пленок // *Неорганические материалы*, 2017, т. 53(1), с. 41–48. DOI: 10.7868/S0002337X17010171

UDC 542.943:546.682'18'22

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/767>

Received 19.04.2019

Accepted 15.05.2019

THE EFFECT OF SULPHUR VAPOUR TREATMENT ON THE SPEED OF INP THERMAL OXIDATION, COMPOSITION, SURFACE MORPHOLOGY, AND PROPERTIES OF FILMS

© 2019 O. S. Tarasova¹✉, A. I. Dontsov^{1,2}, B. V. Sladkopevtsev¹, I. Ya. Mittova¹¹Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State Technical University

14, Moscow ave., 394026 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. At present, A^{III}B^V type compounds are considered to be the most promising semiconductors in modern electronics. They are widely used to create high-speed optoelectronic and microelectronic devices. One way to protect the surface of semiconductors is chalcogenide passivation, which to some extent prevents the negative effects of self-oxidation and reduces the density of surface states at the internal interface. The proposed method for modifying the InP surface is the simplest, since it does not require ultra-high vacuum conditions and allows controlling the process parameters. The purpose of this work is to establish the effect of the pre-treatment of the InP surface with sulphur vapours on the oxidation speed, the distribution of components in the film, and the morphological characteristics and electrophysical properties.

Methods and methodology. The modification from the gas phase with sulphur vapour was carried out at the temperature of 170 °C for 60 minutes, followed by thermal annealing of the samples for 10 minutes at the temperatures of 280 °C and 360 °C. Thermal oxidation of sulphur-modified InP was carried out at a temperature of 530 °C for 60 minutes.

Results. The modification from the gas phase with sulphur vapour followed by thermal annealing of the samples for 10 minutes at the temperatures of 280 °C and 360 °C results in fixing of the

✉ Tarasova Olga S., e-mail: tarasova_os96@mail.ru

sulphur layer on the InP surface (the content is about 7 at. %). The study of the kinetic data of thermal oxidation of sulphur-modified InP established the effect on the growth rate of the formed oxide films. According to the AES data, the sulphur content in the synthesized films was not detected, however, the difference in the distribution profiles of the substrate components and oxygen with the reference indicated the effect of preliminary surface treatment with sulphur on the process of thermal oxidation. The surface morphology of the films formed by thermal oxidation of sulphur-modified InP after annealing at 360 °C improves, which is manifested in an increase in grain order and decrease in film roughness compared to both the controlled and modified InP after annealing at 280 °C.

Conclusions. The modification by sulphur vapour of the InP surface positively affects the parameters of film formation and improves their morphology. Films synthesized by thermal oxidation of surface-modified InP possess semiconductor properties.

Keywords: indium phosphide, surface, sulphur, nanoscale films, thermal oxidation, modification.

ACKNOWLEDGMENTS

The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (project No.18-03-00354-360595 a).

The results of the research were obtained using the equipment of Shared Scientific Equipment Centre of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Markov V. F., Mukhamedzyanov Kh. N., Mas-kaeva L. N. *Materialy sovremennoj jelektroniki* [Materials of modern electronics]. Ekaterinburg, Publishing Ural. un-one, 2014, 272 p. (in Russ.)
2. Oktyabrsky S. *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*. Springer Science LCC, 2013, 447 p.
3. Bessolov V. N., Lebedev M. V. Hal'kogenidnaja passivacija poluprovodnikov A^{III}B^V [Chalcogenide passivation of III-V semiconductor surfaces]. *Semiconductors*, 1998, v. 32(11), pp. 1141–1156. DOI: 10.1134/1.1187580
4. Mittova I. Ya., Soshnikov I. M., Terekhov V. A., Semenov V. N. Termicheskoe oksidirovanie geterostruktury V₂S₃/InP v kislorode [Thermal oxidation of V₂S₃/InP heterostructures in oxygen]. *Inorganic Materials*, 2000, v. 36(10), pp. 975–978. DOI: 10.1007/BF02757971
5. Yoshida N., Chichibu S., Akane T., Totsuka M., Uji H., Matsumoto S., Higuchi H. Surface passivation of GaAs using ArF excimer laser in a H₂S gas ambient. *Applied Physics Letters*, 1993, v. 63(22), pp. 3035–3037. DOI: 10.1063/1.110250
6. Liu K. Z., Shimomura M., Fukuda Y. Band Bending of n-GaP(001) and p-InP(001) Surfaces with and without sulfur treatment studied by Photoemission (PES) and Inverse Photoemission Spectroscopy (IPES). *Advanced Materials Research*, 2011, v. 222, pp. 56–61. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.222.56
7. Tian Sh., Wei Zh., Li Y., Zhao H., Fang X. Surface state and optical property of sulfur passivated InP. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, v. 17, pp. 33–37. DOI:10.1016/j.mssp.2013.08.008
8. Sundararaman C. S., Poulin S., Currie J. F., Leonelli R. The sulfur-passivated InP surface. *Canadian Journal of Physics*, 2011, v. 69(3–4), pp. 329–332. DOI: 10.1139/p91-055
9. Lau W. M., Kwok R. W. M., Ingre S. Controlling surface band-bending of InP with polysulfide treatments. *Surface Science*, 1992, v. 271(3), pp. 579–586. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90919-W
10. Tao Y., Yelon A., Sacher E., Lu Z. H., Graham M. J. S-passivated InP (100)-(1×1) surface prepared by a wet chemical process. *Applied Physics Letters*, 1992, v. 60(21), pp. 2669–2671. DOI: 10.1063/1.106890
11. Chasse T., Peisert H., Streubel P., Szargan R. Sulfurization of InP(001) surfaces studied by X-ray photoelectron and X-ray induced Auger electron spectroscopies (XPS/XAES). *Surface Science*, 1995, v. 331–333, pp. 434–440. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00306-1
12. Maeyama S., Sugiyama M., Heun S., Oshima M. Electron J. (NH₄)₂S_x-treated InP(100) surfaces studied by soft x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electronic Materials*, 1996, v. 25(5), pp. 593–596. DOI: 10.1007/BF02666509
13. Sugahara H., Oshima M., Klauser R. Bonding states of chemisorbed sulfur atoms on GaAs. *Surface Science*, 1991, v. 242(1–3), pp. 335–340. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90289-5
14. Koebbel A., Leslie A., Dudzik E., Mitchell C. E. J. X-ray standing wave study of wet-etch sulphur-treated InP 100 surfaces. *Applied Surface Science*, 2000, v. 166(1–4), pp. 196–200. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00413-X
15. Nelson A. J., Frigo S. P., Rosenberg R. Soft x-ray photoemission characterization of the H₂S exposed surface of p-InP. *Journal of Applied Physics*, 1992, v. 71(12), pp. 6086–6089. DOI: 10.1063/1.350415
16. Nelson A. J., Frigo S. P., Rosenberg R. Surface type conversion of InP by H₂S plasma exposure: A

photoemission investigation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1993, v. 11(4), pp. 1022–1027. DOI: 10.1116/1.578807

17. Kwok R. W. M., Lau W. M. X-ray photoelectron spectroscopy study on InP treated by sulfur containing compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1992, v. 10(4), pp. 2515–2520. DOI: 10.1116/1.578091

18. Wang X., Weinberg W. H. Structural model of sulfur on GaAs(100). *Journal of Applied Physics*, 1994, v. 75(5), pp. 2715–2717. DOI: 10.1063/1.356203

19. Berkovits V. L., Paget D. Optical study of surface dimers on sulfur-passivated (001)GaAs. *Applied Physics Letters*, 1992, v. 61(15), pp. 1835–1837. DOI: 10.1063/1.108390

20. Bessolov V. N., Konenkova E. V., Lebedev M. V. Sulfidization of GaAs in alcoholic solutions: a method having an impact on efficiency and stability of pas-

sivation. *Materials Science and Engineering: B*, 1997, v. 44(1–3), pp. 376–379. DOI: 10.1016/S0921-5107(96)01816-8

21. Sladkopevtsev B. V., Mittova I. Ya., Tomina E. V., Burtseva N. A. Growth of vanadium oxide films on InP under mild conditions and thermal oxidation of the resultant structures. *Inorganic Materials*, 2012, v. 48(2), pp. 161–168. DOI: 10.1134/S0020168512020173

22. Tretyakov N. N., Mittova I. Ya., Sladkopevtsev B. V., Samsonov A. A. Vliyanie magnetronno napylennoogo sloja MnO₂ na kinetiku termooksidirovaniya InP, sostav i morfologiju sintezirovannyh plenok [The effect of the magnetron-deposited MnO₂ layer on the InP thermal oxidation kinetics, composition and morphology of the synthesized films]. *Inorganic Materials*, 2017, v. 53(1), pp. 41–48. DOI: 10.7868/S0002337X17010171 (in Russ.)

Тарасова Ольга Сергеевна – магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tarasova_os96@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-1619-8755.

Донцов Алексей Игоревич – к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-3645-1626.

Сладкопеев Борис Владимирович – к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0372-1941.

Миттова Ирина Яковлевна – д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6919-1683.

Tarasova Olga S. – master’s student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tarasova_os96@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-1619-8755.

Dontsov Aleksey I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Associate Professor of the Department of Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-3645-1626.

Sladkopevtsev Boris V. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0372-1941.

Mittova Irina Y. – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6919-1683.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ОРТОФЕРРИТА ИТТРИЯ И ДОПИРОВАНИЕ ЕГО НИКЕЛЕМ

© 2019 Е. В. Томина✉, Н. А. Куркин, С. А. Мальцев

*Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация*

Аннотация. Установлено активирующее действие микроволнового излучения в процессе синтеза нанопорошков ортоферрита иттрия, допированного никелем, заключающееся в значительном увеличении скорости процесса, снижении температуры отжига, высокой химической гомогенности синтезированных образцов. Реальная степень допирования согласно результатам локального рентгеноспектрального микроанализа оказалась несколько ниже номинальной, максимальная реальная степень допирования составляет 0.12. Средний размер частиц $YFeO_3$ и $Ni_xY_{1-x}FeO_3$ находится в диапазоне 200–300 нм.

Ключевые слова: микроволновый синтез, ортоферрит иттрия, допирование.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений материаловедения является создание эффективных магнитоэлектрических ферритов. Ортоферрит иттрия – материал, который обладает спектром практически значимых свойств, а именно значительной коэрцитивной силой, высокой подвижностью доменных границ, каталитической активностью с возможностью ее магнитного восстановления и др. [1]. Все больший интерес вызывает синтез и исследование свойств допированных ферритов, которые находят широкое применение при изготовлении устройств хранения информации. Так, варьируя состав материалов, можно изменять их магнитные характеристики, что значительно расширяет сферы их применения. Синтез оксидов редкоземельных металлов в кристаллической форме с использованием классической керамической технологии [2] требует дорогостоящего оборудования, позволяющего достичь высоких температур вплоть до 1500 °С и выше. Основным недостатком такого синтеза ферритов является высокая энергоемкость и длительность процесса [3]. Поэтому актуальной остается разработка простого и масштабируемого синтеза наночастиц магнитных материалов [4], позволяющего обеспечить химическую гомогенность, снизить энергозатраты и значительно увеличить ско-

рость получения конечного многокомпонентного продукта.

Цель работы – синтез нанопорошков недопированного и допированного никелем $YFeO_3$ под воздействием микроволнового излучения.

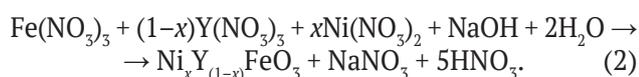
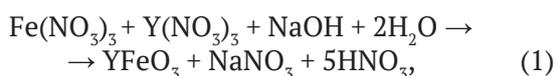
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ортоферрита иттрия и допирование его ионами Ni^{2+} осуществляли под воздействием микроволнового излучения на раствор прекурсоров. Для синтеза $YFeO_3$ в качестве прекурсоров были выбраны кристаллогидраты нитратов железа и иттрия, так как они интенсивно поглощают микроволновое излучение. Данный эффект связан с тем, что молекулы воды обладают значительным дипольным моментом, а вследствие своей электронейтральности жестко не закреплены в кристаллической структуре и способны к переориентации и вращению при микроволновом воздействии. Разложение кристаллогидратов в микроволновом поле до оксидного продукта происходит в том случае, если образование оксида начинается до удаления всей содержащейся в системе воды, чему в полной мере соответствуют нитраты $3d$ -металлов ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$).

К растворенному в 50 ml воды нитрату железа (III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ХЧ ТУ 6-09-02-553-96) в эквивалентном количестве добавляли нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА CAS 13494-98-9) и 20 % NaOH (ЧДА ГОСТ 432877), а при легирова-

✉ Томина Елена Викторовна,
e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

нии ионами Ni^{2+} – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (ЧДА ГОСТ 4055-48). Объем водного раствора гидроксида натрия определяли из расчета количества, необходимого для полного осаждения ионов Y^{3+} , Fe^{3+} и достижения $\text{pH} = 7$ (отдельные образцы синтезировали при $\text{pH} = 9$). Для активации процесса синтеза ортоферрита иттрия раствор прекурсоров подвергали воздействию микроволнового излучения (MMW-2013, $P_{\text{max}} = 800$ W, рабочая частота – 2450 MHz) 10 минут при заданной мощности 700 W. Реакции синтеза протекают по уравнениям:



Образующиеся осадки помещали в ультразвуковую ванну (ВУ-09-«Я-ФП»-02) на 10 минут для повышения степени дисперсности. После охлаждения до комнатной температуры промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и высушивали на воздухе. Затем порошки отжигали в муфельной печи (SNOL 8,2/1100) 1 час при температурах 750, 650 и 600 °С.

При синтезе ортоферрита иттрия, допированного никелем, концентрации ионов никеля и железа вычисляли по стехиометрическому соотношению: $\text{Y}^{3+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = (1 - x) : x : 1$, где $x = 0.05, 0.10, 0.15$ – номинальная степень допирования.

Для исследования фазового состава образцов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с анодом Мо ($\lambda = 0.71075$ nm). Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) по данным рентгенофазового анализа (РФА) рассчитывали по формуле Шеррера [5]:

$$D_{hkl} = \frac{kx\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta}, \quad (3)$$

где D_{hkl} – средний размер частиц, Å, k – поправочный коэффициент (для кубической и орторомбической структуры $k = 0.9$), λ – длина волны рентгеновской трубки, θ – положение максимума пика, град., β_{hkl} – истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад.

Элементный состав синтезированных порошков определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, рэстровый электронный микроскоп JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа *Bruker*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно [6] разложение кристаллогидратов 3d-элементов в микроволновом поле осуществляется до оксидной фазы в несколько ступеней. Изначально растворы кристаллогидратов поглощают микроволновое излучение за счет кристаллизационной воды. При температурах 130–180 °С начинается гидролиз солей с формированием в качестве промежуточных продуктов оксо- и гидроксо соединений. Образующиеся после разложения солевых композиций высокодисперсные частицы оксидов, равномерно распределенные по реакционному объему, способны активно взаимодействовать друг с другом. Значительный вклад вносит и специфическое «нетермическое» воздействие микроволнового излучения, связанное с генерацией ионных токов на межкристаллитных границах, интенсивность которых существенно возрастает в высокодисперсных системах. Таким образом, микроволновое излучение стимулирует разложение солевых прекурсоров, дегидратацию и синтез YFeO_3 за счет однородности и высокой скорости микроволнового нагрева и ускорения процессов «зародышеобразования» под влиянием «нетермических» эффектов [7, 8].

Синтез феррита иттрия под действием микроволнового излучения при $\text{pH} = 9$ приводит к формированию многофазных образцов, о чем свидетельствуют данные РФА (рис. 1). Поэтому в качестве оптимального значения pH раствора прекурсоров было выбрано $\text{pH} = 7$, что позволяло формировать практически однофазные образцы YFeO_3 [9] с незначительным содержанием оксида иттрия (рис. 2). По данным РФА методом «корундовых чисел» [10] установлено, что содержание примеси в недопированном YFeO_3 не превышает 3 %, а в образцах $\text{Ni}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ – 4 %. Снижение температуры отжига с 750 °С до 650–600 °С приводило к уширению рефлексов феррита иттрия на дифрактограммах, что, видимо, связано с уменьшением степени кристаллическости образцов. Поэтому в дальнейшем отжиг осуществляли при 750 °С. Отсутствие на дифрактограммах никельсодержащих фаз свидетельствует о встраивании ионов Ni^{2+} в кристаллическую решетку феррита иттрия.

В силу близости атомных характеристик и кристаллохимических параметров никель должен встраиваться в решетку феррита иттрия в положение железа. Этому, по всей видимости, должны способствовать и более близкие радиусы ионов Ni^{2+} и Fe^{3+} (по данным [11] – 0.083 nm для Ni^{2+} и 0.079 nm для Fe^{3+}) по сравнению с ра-

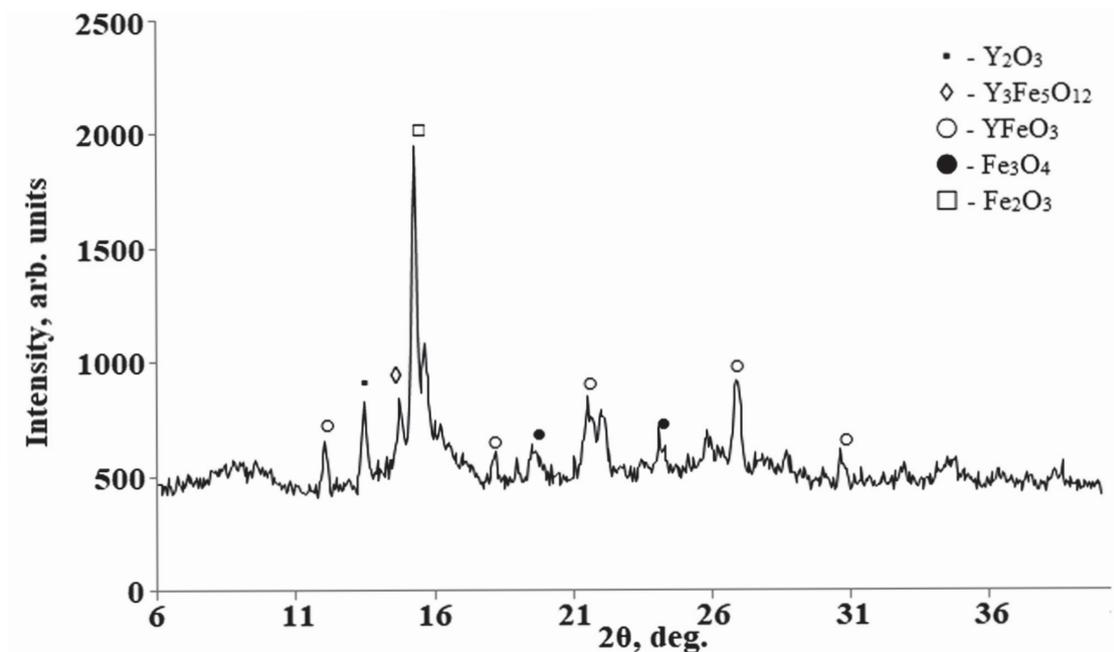


Рис. 1. Дифрактограмма образца $YFeO_3$, синтезированного под воздействием микроволнового излучения при $pH = 9$
 [Fig. 1. Diffraction pattern of the $YFeO_3$ sample synthesized under microwave radiation at $pH = 9$]

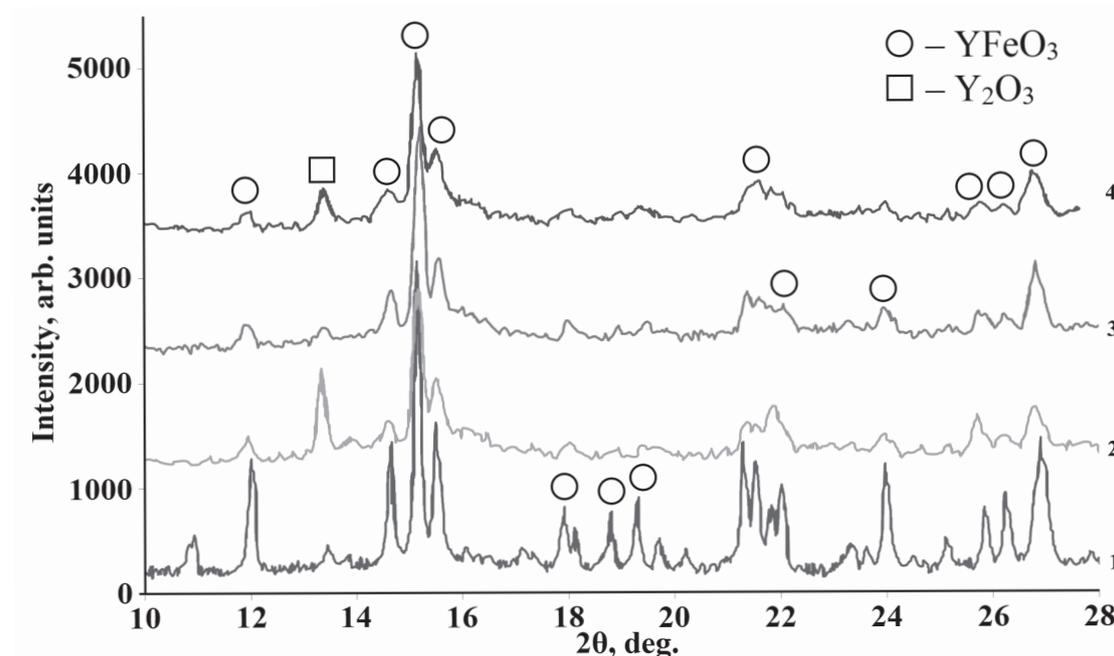


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, синтезированных под воздействием микроволнового излучения при $pH = 7$: 1 - $YFeO_3$, 2 - $Ni_{0.05}Y_{0.95}FeO_3$, 3 - $Ni_{0.10}Y_{0.90}FeO_3$, 4 - $Ni_{0.15}Y_{0.85}FeO_3$
 [Fig. 2. Diffraction patterns of samples synthesized by the microwave radiation at $pH = 7$: 1 - $YFeO_3$, 2 - $Ni_{0.05}Y_{0.95}FeO_3$, 3 - $Ni_{0.10}Y_{0.90}FeO_3$, 4 - $Ni_{0.15}Y_{0.85}FeO_3$]

диусом иона Y^{3+} (0.090 nm). Однако сдвиг самого интенсивного рефлекса $YFeO_3$ на дифрактограммах в сторону меньшего значения угла 2θ при увеличении степени допирования никелем (рис. 3) указывает на встраивание ионов никеля на место иттрия, на что обращали внимание и авторы [12]. Таким образом, однозначно говорить о встраивании допанта в положение железа либо иттрия на данном этапе достаточно затруднительно.

Расчет параметров и объема элементарной ячейки синтезированных образцов ферритов в программе «UnitCell» (табл. 1) выявил тенденцию уменьшения как параметров (хотя и несколько немонотонную), так и объема ячейки с ростом степени допирования $YFeO_3$ никелем. Данный факт свидетельствует о встраивании иона Ni^{2+} (ионный радиус 0.083 nm) в положение иона с большим радиусом, а именно Y^{3+} (0.090 nm).

Расчет ОКР для синтезированных образцов ферритов по формуле Шеррера показал, что средний размер частиц $YFeO_3$ и $Ni_xY_{1-x}FeO_3$ находится в диапазоне 200–300 nm (табл. 2), причем для допированного феррита диаметр частиц в среднем на 100 nm меньше недопированного $YFeO_3$.

В табл. 3 представлены результаты элементного анализа однофазных образцов $Ni_xY_{1-x}FeO_3$, так как выделение второй фазы затрудняет определение их реального состава. Согласно данным ЛРСМА образцы $Ni_xY_{1-x}FeO_3$ содержат в своем составе никель, однако его содержание меньше номинальной степени допирования. Тем не менее, с увеличением степени допирования феррита иттрия, содержание никеля в синтезированных образцах также возрастает. Максимальная реальная степень допирования феррита иттрия никелем составляет $x = 0.12$.

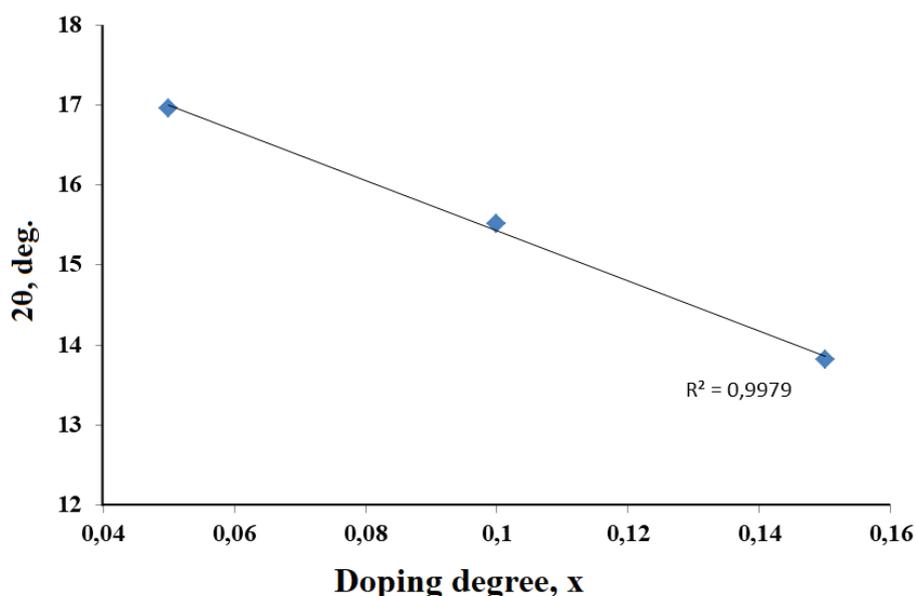


Рис. 3. Зависимость значения угла 2θ самого интенсивного рефлекса $YFeO_3$ от степени допирования никелем

[Fig. 3. Dependence of the angle 2θ of the most intense $YFeO_3$ reflex on nickel doping]

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки синтезированных образцов $YFeO_3$ и $Ni_xY_{1-x}FeO_3$

[Table 1. Parameters and volume of the unit cell of synthesized $YFeO_3$ and $Ni_xY_{1-x}FeO_3$ samples]

Параметры ячейки, Å [Cell parameters, Å]	Эталон $YFeO_3$ [Standard $YFeO_3$]	Образец № 1 $YFeO_3$ [Sample No. 1 $YFeO_3$]	Образец № 2 $Ni_{0,05}Y_{0,95}FeO_3$ [Sample No. 2 $Ni_{0,05}Y_{0,95}FeO_3$]	Образец № 3 $Ni_{0,10}Y_{0,90}FeO_3$ [Sample No. 3 $Ni_{0,10}Y_{0,90}FeO_3$]	Образец № 4 $Ni_{0,15}Y_{0,85}FeO_3$ [Sample No. 4 $Ni_{0,15}Y_{0,85}FeO_3$]
<i>a</i>	5.2819	5.28359	5.21246	5.24684	5.19749
<i>b</i>	5.5957	5.59712	5.62689	5.58342	5.58931
<i>c</i>	7.6046	7.60705	7.58622	7.55702	7.61134
Объем, (Å) ³	224.8	224.9621	222.5033	221.3850	221.1126

Таблица 2. Размер ОКР (данные РФА) частиц $Ni_xY_{1-x}FeO_3$ с номинальным содержанием никеля x от 0 до 0.15

[Table 2. Average particle diameter of all samples $Ni_xY_{1-x}FeO_3$ with a nominal nickel content of x from 0 to 0.15]

ОКР, nm	Образец № 1 $YFeO_3$ [Sample No. 1 $YFeO_3$]	Образец № 2 $Ni_{0.05}Y_{0.95}FeO_3$ [Sample No. 2 $Ni_{0.05}Y_{0.95}FeO_3$]	Образец № 3 $Ni_{0.10}Y_{0.90}FeO_3$ [Sample No. 3 $Ni_{0.10}Y_{0.90}FeO_3$]	Образец № 4 $Ni_{0.15}Y_{0.85}FeO_3$ [Sample No. 4 $Ni_{0.15}Y_{0.85}FeO_3$]
D_1	386±13	167±4	175±3	104±2
D_2	311±8	227±6	174±7	305±6
D_3	237±6	185±5	223±8	239±4
D_{aver}	311±9	193±5	191±6	216±3

Таблица 3. Результаты элементного анализа (ЛРСМА) образцов $Ni_xY_{1-x}FeO_3$

[Table 3. The results of elemental analysis of samples $Ni_xY_{1-x}FeO_3$]

Номинальный состав образцов (Н) [Nominal composition sample (N)]	Элементный состав, ат. % [Elemental composition, at. %]				Реальный состав образцов (Р) [Real composition sample (R)]
	Y	Ni	Fe	O	
$Ni_{0.05}Y_{0.95}FeO_3$	10.57±1.41	0.54±0.08	16.11±1.56	71.64±1.81	$Ni_{0.034}Y_{0.65}FeO_{4.45}$
$Ni_{0.1}Y_{0.9}FeO_3$	14.86±1.54	1.00±0.11	17.18±1.62	66.95±1.70	$Ni_{0.058}Y_{0.86}FeO_{3.89}$
$Ni_{0.15}Y_{0.85}FeO_3$	9.76±1.32	2.08±0.18	17.25±1.64	70.91±1.78	$Ni_{0.121}Y_{0.57}FeO_{4.11}$

Таким образом, активация синтеза феррита иттрия микроволновым излучением значительно увеличивает скорость процесса, снижает температуру отжига и обеспечивает высокую химическую гомогенность образцов (РФА).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика активированного микроволновым и ультразвуковым излучением синтеза нанопорошков $YFeO_3$ и $Ni_xY_{(1-x)}FeO_3$. Результаты РФА подтвердили высокую химическую гомогенность синтезированных образцов. Наличие никеля в допированных образцах $Ni_xY_{(1-x)}FeO_3$ (данные ЛРСМА) при отсутствии рефлексов никельсодержащих фаз на дифрактограммах (данные РФА) свидетельствует о встраивании ионов Ni^{2+} в кристаллическую решетку феррита иттрия. Сдвиг самого интенсивного рефлекса $YFeO_3$ на дифрактограммах нанопорошков $Ni_xY_{(1-x)}FeO_3$ в сторону меньшего значения угла 2θ , уменьшение объема элементарной ячейки допированных образцов ферритов при увеличении степени допирования никелем являются аргументами в пользу встраивания Ni^{2+} в кристаллической решетке $YFeO_3$ в положение Y^{3+} .

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользова-

ния научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <http://skp.vsu.ru>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попков В. И., Альмяшева О. В. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия $YFeO_3$ в условиях глицин-нитратного горения // *Журнал Прикладной Химии*, 2014, т. 87(2), с. 185–189.
2. Летюк Л. М., Костишин В. Г., Гончар А. В. *Технология ферритовых материалов магнетроники*. М.: МИСиС, 2005, 352 с.
3. Petrova E., Kotsikau D., Pankov V. Structural characterization and magnetic properties of sol-gel derived $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, v. 378. Pp. 429–435. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.11.076
4. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лаврушина С. С. *Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных нанокристаллических материалов: учебное пособие для вузов*. Воронеж: ЛОП ВГУ, 2007, 35 с.
5. Брандон Д., Каплан У. *Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля*. М.: Техносфера, 2004, 384 с.

6. Третьяков Ю. Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // *Успехи химии*, 2004, т. 74(9), с. 899–916.

7. Томина Е. В., Миттова И. Я., Бурцева Н. А. Патент РФ, № 2548089, 2015.

8. Кузнецова В. А., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. Влияние микроволновой и ультразвуковой обработки на образование CoFe_2O_4 в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.*, 2009, т. 35(2), с. 266–272.

9. *International Center for Diffraction Data.*

10. Шпанченко Р. В., Розова М. Г. *Методическая разработка для спецпрактикума к курсу лекций*

«Практические аспекты рентгеновской дифрактометрии». М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998, 25 с.

11. Третьяков Ю. Д. *Неорганическая химия. Химия элементов: учебник для студ. вузов, обуч. по направлению 510500 “Химия” и специальности 011000 “Химия”: в 2 т.* М.: Изд-во Моск. ун-та : Академкнига, 2007, т. 1, 538 с.; т. 2, 670 с.

12. Томина Е. В., Даринский Б. М., Миттова И. Я., Чуркин В. Д., Бойков Н. И., Иванова О. В. Синтез нанокристаллов $\text{YCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ под воздействием микроволнового излучения // *Неорганические материалы*, 2019, т. 55(4), с. 421–425. DOI: 10.1134/S0002337X19040158

UDC 542.943:546.682'18

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/768>

Received 01.04.2019

Accepted 15.05.2019

MICROWAVE SYNTHESIS OF YTTRIUM ORTHOFERRITE DOPED WITH NICKEL

© 2019 E. V. Tomina✉, N. A. Kurkin, S. A. Mal'tsev

Voronezh State University
1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. Nanocrystals, thin films, heterostructures based on nanoscale doped yttrium ferrite are promising AS functional magnetic materials. Solid-phase synthesis of ferrite-based materials requires prolonged heating to temperatures of up to 1500 °C, which significantly increases energy costs. It is a pressing challenge to synthesize multifunctional nanomaterials based on yttrium ferrite using simple and low-cost methods. The purpose of this work was to synthesize nanopowders of undoped and nickel-doped YFeO_3 under the influence of microwave radiation.

Methods and methodology. Microwave radiation stimulates decomposition of salt precursors, dehydration and synthesis of yttrium ferrite due to homogeneity and high speed of microwave heating and acceleration of the processes of the “nucleation” under the influence of “nonthermal” effects. It was established by the XRD method that the synthesis carried out at pH = 7, the impurity content in undoped YFeO_3 does not exceed 3 %, and 4 % in $\text{Ni}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ samples.

Results. The presence of nickel in the doped samples of $\text{Ni}_x\text{Y}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ (EPXMA data) in the absence of nickel-containing phases on diffraction patterns indicates the incorporation of Ni^{2+} ions into the crystal lattice of yttrium ferrite, presumably in the Y^{3+} position. This is confirmed by the shift of the most intense YFeO_3 reflection on the diffractograms of $\text{Ni}_x\text{Y}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ nanopowders to a smaller angle 2θ and a decrease in the unit cell volume of doped yttrium ferrite samples with an increase in nickel doping from 0.05 to 0.15. The size of the coherent scattering regions of the synthesized YFeO_3 and $\text{Ni}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ samples is in the range of 200–300 nm.

Conclusions. Activation of the synthesis of yttrium ferrite by microwave radiation significantly increases the speed of the process, lowers the annealing temperature, and ensures high chemical homogeneity of the samples.

Keywords: microwave synthesis, yttrium orthoferrite, doping.

✉ Tomina Elena V., e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

ACKNOWLEDGEMENT

The results of the research were obtained using the equipment of Shared Scientific Equipment Centre of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Popkov V. I., Almjasheva O. V. Yttrium orthoferrite $YFeO_3$ nanopowders formation under glycine-nitrate combustion conditions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, v. 87(2), pp. 167-171. DOI: 10.1134/S1070427214020074
2. Letyuk L. M., Kostishin V. G., Gonchar A. V. *Tekhnologiya ferritovykh materialov magnitoelektroniki* [Technology of ferrite materials of magnetoelectronics]. Moscow, MISiS Publ., 2005, 352 p. (in Russ.)
3. Petrova E., Kotsikau D., Pankov V. Structural characterization and magnetic properties of sol-gel derived $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, v. 378, pp. 429-435. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.11.076
4. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lavrushina S. S. *Nanomaterialy: sintez nanokristallicheskih poroshkov i poluchenie kompaktnykh nanokristallicheskih materialov : uchebnoe posobie dlya vuzov* [Nanomaterials: the synthesis of nanocrystalline powders and the production of compact nanocrystalline materials: a textbook for universities]. Voronezh, LOP VGU Publ., 2007, 35 p. (in Russ.)
5. Brandon D., Kaplan W. *Microstructural Characterization of Materials*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1999, 424 p.
6. Tretyakov Yu. D. Development of inorganic chemistry as a fundamental for the design of new generations of functional materials. *Russian Chemical Reviews*, 2004, v. 73(9), pp. 831-846. DOI: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000914
7. Tomina E. V., Mittova I. Ya., Burtseva N. A., Patent RF, N 2548089, 2015.
8. Kuznetsova V. A., Almjasheva O. V., Gusarov V. V. Influence of microwave and ultrasonic treatment on the formation of $CoFe_2O_4$ under hydrothermal conditions. *Glass Physics and Chemistry*, 2009, v. 35(2), pp. 205-209.
9. *International Center for Diffraction Data*.
10. Shpanchenko R. V., Rozova M. G. *Metodicheskaya razrabotka dlya spetspraktikuma k kursu lektsii «Prakticheskie aspekty rentgenovskoi diffraktometrii»* [Methodical development for the special practical course for lectures "Practical aspects of X-ray diffraction"]]. Moscow, Izd-vo Mosk. un-ta Publ., 1998, 25 p. (in Russ.)
11. Tretyakov Yu. D. *Neorganicheskaya khimiya. Khimiya elementov: uchebnyy dlya stud. vuzov, obuch. po napravleniyu 510500 "Khimiya" i spetsial'nosti 011000 "Khimiya" : v 2 t* [Inorganic chemistry. Chemistry of elements: a textbook for students. universities enrolled in the direction 510500 "Chemistry" and specialization 011000 "Chemistry": in 2 volumes]. Moscow, Izd-vo Mosk. un-ta: Akademkniga Publ., 2007, v. 1, 538 p.; v. 2, 670 p. (in Russ.)
12. Tomina E. V., Darinskii B. M., Mittova I. Ya., Churkin V. D., Boikov N. I., Ivanova O. V. Sintez nanokristallov $YCo_xFe_{1-x}O_3$ pod vozdeistviem mikrovolnovogo izlucheniya [Synthesis of $YCo_xFe_{1-x}O_3$ Nanocrystals Under the Microwave Radiation], *Inorganic Materials*, v. 55(4), 2019, pp. 421-425. DOI: 10.1134/S0002337X19040158 (in Russ.)

Томина Елена Викторовна – д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID – 0000-0002-5222-0756.

Куркин Николай Андреевич – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kurkin.nik@yandex.ru. ORCID – 0000-0002-0468-8207.

Мальцев Сергей Анатольевич – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sergmal-tsev97@mail.ru. ORCID – 0000-0002-7051-7940.

Tomina Elena V. – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID – 0000-0002-5222-0756.

Kurkin Nikolay A. – Student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kurkin.nik@yandex.ru. ORCID – 0000-0002-0468-8207.

Mal'tsev Sergei A. – Student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sergmal-tsev97@mail.ru. ORCID – 0000-0002-7051-7940.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И АНИОННО-ПРИМЕСНОГО ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОПОЛЕВУЮ КОАЛЕСЦЕНЦИЮ АТОМОВ СЕРЕБРА В МИКРОКРИСТАЛЛАХ ЕГО ГАЛОГЕНИДОВ

© 2019 О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко✉

*Кубанский государственный университет
ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Российская Федерация*

Аннотация. На примере фотоэмульсионных микрокристаллов галогенидов серебра математически описана зависимость коалесценции атомов серебра под действием неоднородного электрического поля от температуры окружающей среды и концентрации содержащихся в микрокристаллах примесей анионов йода. Показана корреляция экспериментальных данных по электрополевой чувствительности на примере промышленно выпускаемых фотоматериалов и специально изготовленных с результатами физико-математического моделирования коалесцентно-электрополевого процесса. Установлено, что при малом изменении температуры в 6 К (относительно стандартной в 298 К) и естественном влагосодержании желатины ~7.5 % происходит быстрый рост поверхностных атомов Ag. Такой же эффект достигается путем замещения в микрокристаллах AgBr доли анионных примесей йода до величины порядка 5 % от доли ионов брома при температуре 298 К.

Ключевые слова: электрополевое изображение, электрополевая чувствительность, галогениды серебра, коалесценция атомов и кластеров серебра, термовлияние, анионные примеси.

ВВЕДЕНИЕ

В 1970 году авторами [1–3] был обнаружен эффект образования проявляемых центров скрытого изображения (ЦСИ) в галогенсеребряных (AgHal) фотоэмульсиях под действием неоднородного электрического поля без какого-либо освещения. Благодаря способности выявлять малейшие изменения топографии электрополевой неоднородности эффект получил название «электротопографический» (ЭТГ). Тогда же был предложен возможный механизм ЭТГ-эффекта [1–3]. В его основу первооткрывателями положена существовавшая в то время термодинамическая теория фотографического процесса [4], которую, по их мнению, ЭТГ-эффект подтверждал. Позднее, на основе концепции светочувствительности К. В. Чибисова о существовании в микрокристаллах (МК) AgHal первичных и вторичных серебряных (Ag) центров – центров проявления (также включающих ЦСИ) [5], рассматривалась их термическая устойчивость

с указанием на неудачливость названия «термодинамическая теория» [6]. Термическую ассоциацию Ag-кластеров с образованием более крупных агрегатов и распад уже возникших ЦСИ путем отщепления от них отдельных атомов или малоатомных кластеров Ag авторы формально уподобляли каплям жидкости, находящейся в контакте с паром, от чего описываемый процесс ими назван «коалесцентным» [6]. Особая роль в нем уделялась локализованным на различного рода ловушках (особенно поверхностных) фотоэлектронам, в неоднородном электрическом поле которых осуществляют свое движение поляризованные атомы Ag и/или их малоатомные кластеры, преодолевая диполь-дипольное отталкивание и устремляясь в сторону наибольшего электрополевого градиента, где и образуют в итоге устойчивый Ag-агрегат или ЦСИ. На основе этих рассуждений авторы приходят к заключению об отсутствии принципиальных отличий между способами создания такого поля: будет ли оно создано локализованным электроном или каким-либо внешним источником [6]. Раз-

✉ Бойченко Александр Павлович,
e-mail: bojchenco@yandex.ru

ница состоит лишь в масштабах времени, расстояния, напряженности электрического поля и степени его неоднородности [6]. Таким образом, сущность ЭТГ-эффекта заключается в принудительной коалесценции (слипанию) атомов Ag и образовании из них проявляемых ЦСИ на какой-то определенной части МК AgHal, куда их стягивает внешнее неоднородное электрическое поле или поле индуцированных им зарядов межфазной (например, на границе раздела между МК и желатиной фотоэмульсии) поляризации [1–3, 6]. Именно неоднородность поля оказывает решающее значение в формировании Ag-центров электрополевого изображения (ЭПИ), что экспериментально доказано авторами ЭТГ-эффекта на примере ЭПИ металлической сеточки и сферического электрода, изображение которого имеет форму кольца [1, 2]. Так, в центре ЭПИ, где сферический электрод контактирует с AgHal-фотоэмульсией, напряженность поля (включая и создаваемый им ток имеющих носителей заряда) максимальна, но оно там однородно, поэтому изображение в центре отсутствует (изображение на уровне плотности оптической вуали). На периферии же электрода поле минимально, но имеет убывающий градиент, благодаря чему и формируется кольцевая форма ЭПИ такого или геометрически подобных ему электродов [1, 2].

Из вышеизложенного ясно, что ЭТГ-эффект оказывается крайне чувствительным к градиентным изменениям электрического поля. Это позволило его первооткрывателям разработать технологию электролевой дефектоскопии, с успехом использованной на орбитальной станции «Салют-7» для выполнения ряда исследований по динамике деградации модельных и конструкционных материалов под действием физических факторов космического пространства [7]. Несмотря на то, что позднее названный эффект обнаружился на некоторых электродах (живичной канифоли и сополимера стирола с октилметакрилатом [2]), МК AgHal остаются в настоящее время пока не превзойденными по своей чувствительности к электролевому воздействию. Как установлено в [1, 2] и нашими исследованиями [8, 9], это свойство определяется не только размерами, формой и степенью химической (восстановительной) сенсibilизации МК AgHal, но и определенной сбалансированностью Θ удельных электропроводностей фотоэмульсионного слоя σ_f , содержащего кристаллики, и подложки фотоматериала σ_p , которая при наличии тонкого воздушного про-

межутка над фотослоем подчиняется условию:

$$0.09 \leq \Theta = \sqrt{\frac{\sigma_p \epsilon_f}{\sigma_f \epsilon_p}} \leq 0.23, \text{ где } \epsilon_f \text{ и } \epsilon_p - \text{ диэлектрические}$$

проницаемости вышеназванных слоев. Такое условие баланса способствует эффективной локализации объемного электрического заряда межфазной поляризации в AgHal-слое. Как уже было сказано, под действием градиента созданного им электрического поля в МК и формируются Ag-ЦСИ [1–3]. Физико-математическая модель кинетики протекания этого процесса впервые предложена в нашей работе [10]. Из нее следует ряд научно важных и практически значимых результатов: в зависимости от термодинамических, электрофизических, химических факторов, а также в особенности от влагосодержания желатины, определяющую роль процесса коалесценции могут играть как поверхностные, так и глубинные атомы Ag. Например, при всех прочих равных условиях наибольшая электролевая чувствительность (ЭПЧ) МК AgHal может достигаться при уменьшении температуры T (относительно стандартной $T_r = 298 \text{ K}$) или замещением в кристалликах ионов брома (Br^-) ионами йода (I^-), чего ранее в механизме ЭТГ-эффекта не рассматривалось [1–3, 6]. Предложенная модель допускает вариацию многих параметров, влияющих на эффективность электролевой коалесценции атомов Ag при формировании ЭПИ. Поэтому настоящая статья посвящена экспериментальной проверке некоторых результатов моделирования, представляющих практический интерес для электролевой визуализации на AgHal-фотоматериалах, у которых при определенном влагосодержании желатины и разном долевом содержании МК AgHal в фотоэмульсии P_k возможно существенное повышение ЭПЧ как путем малого изменения T , так и введением в МК AgBr малых концентраций ионов I^- , замещающих ионы Br^- .

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для физико-математического описания кинетики процессов формирования ЭПИ из атомов Ag рассматривался МК AgBr микронных размеров радиусом r с варьируемой в нем долей α примеси ионов I^- от 0 до 30 %. При этом учитывались атомы Ag, группируемые полем не только на поверхности МК, но и в их глубине, а также концентрационная кинетика глубинных атомов Br и I. К перечисленным атомам в рассмотрение включены их неподвижные ионы Ag_0^+ , Br_0^- , I_0^- , образующие решетку кристалли-

ка, и подвижные, создающие в нем катионные дефекты V_{Ag} из ионов Ag^+ и анионные V_{Br} и V_I – из ионов Br^- и I^- , а также темновые электроны e и дырки h , совместно образующиеся в процессе синтеза и химической сенсibilизации таких МК. В модели также учитывался характер распределения напряженности электрического поля на границе раздела МК и желатиновой матрицы в зависимости от ее удельной электропроводности $\sigma_G = e(n_{v+}\mu_{v+} + n_{v-}\mu_{v-}) \exp\left\{\frac{ea_G E_f}{2kT}\right\}$

и диэлектрической проницаемости $\epsilon_G = \epsilon_{0G}(1 + P_V A^{-1})$, где ϵ_{0G} – проницаемость безводной желатины; $A = (1 - P_V) \cdot 3^{-1} + \epsilon_{0G} \cdot (\epsilon_v - \epsilon_{0G})^{-1}$; диэлектрическая проницаемость воды ϵ_v с ее объемной долей P_V в желатине; $a_G = 1.35 \cdot 10^{-9}$ м – диаметр молекулы желатины; μ_{v+} , μ_{v-} и $n_{v+} = n_{v-} = \sqrt{1.12 \cdot 10^{11} P_V B \exp(-C)}$ – соответственно подвижности и начальная концентрация ионов гидроксония и гидроксила, равновесно образующихся в биополимере при диссоциации адсорбированных им молекул воды диаметром a_v , молекулярной массой M_v и плотностью воды ρ_v ; $B = \rho_v N_A (M_v \cdot 10^{-3})^{-1}$; $C = e^2 (8\pi k T \epsilon_0 \epsilon_v a_v)^{-1}$; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; k и N_A – постоянные Больцмана и Авогадро; e – элементарный электрический заряд; $E_f = \frac{\epsilon_p \cdot U}{d_f \epsilon_p + d_p \epsilon_f}$ – напряженность электрического

поля в фотоэмульсии толщиной $d_f = 5 \cdot 10^{-6}$ м и $\epsilon_f = Q + \sqrt{Q^2 + 0.5 \epsilon_G \epsilon_k}$, нанесенной на полимерную подложку толщиной $d_p = 1.65 \cdot 10^{-4}$ м и диэлектрической проницаемостью $\epsilon_p = 3.23$; $Q = 0.25[(3P_G - 1)\epsilon_G + (3P_k - 1)\epsilon_k]$, где ϵ_k – диэлектрическая проницаемость МК AgBr и P_G – доля желатины в фотоэмульсии.

Как правило, для формирования Ag-центров скрытого ЭПИ достаточно одиночного импульса электрического поля с $E_f \approx 10^5$ В/м [9] и длительностью $\tau \geq 0.1$ с [8]. Поэтому для моделирования был выбран часто встречающийся и технологически просто реализуемый видеоимпульс напряжения U колоколообразной формы, описываемый уравнением вида [10]:

$$U = N_U U_0 \left[\exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) + \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_2}\right) \right] \times \left[\exp\left(-\frac{\tau}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) \cdot \frac{(\tau + \tau_1)\tau_2}{(\tau + \tau_2)\tau_1} \right], \quad (1)$$

где $N_U = 1.26$ – поправочный коэффициент; U_0 – начальное напряжение импульса, выбранное

на уровне 1 кВ; $\tau_1 = 10^{-2}$ с и $\tau_2 = 5 \cdot 10^{-1}$ с – выбранные для моделирования длительности его переднего и заднего фронтов.

Согласно [2, 11], при указанной величине $\tau_1 \leq 10^{-2}$ с существенно проявление релаксационных процессов поля как в объеме МК AgHal E_k , так и на его поверхности E_{sk} . Поэтому с учетом экспериментально исследованных систем МК AgBr–желатина (фотоэмульсий) [11] уравнения для E_k и E_{sk} записывались в виде:

$$E_k = 3E'_k - 3\tau_k^{-1} \exp(-\tau\tau_k^{-1}) \cdot \int_0^\tau E'_k \exp(\tau\tau_k^{-1}) d\tau; \quad (2)$$

$$E_{sk} = 3E_f \sqrt{K} - 3\tau_f^{-1} \exp(-\tau\tau_f^{-1}) \int_0^\tau E_f \sqrt{K} \exp(\tau\tau_f^{-1}) d\tau, \quad (3)$$

где

$$K = \left[\sigma_G^2 + (2\pi\tau_f^{-1})^2 \epsilon_G^2 \epsilon_0^2 \right] \times \left[(\sigma_k + 2\sigma_G + 2\sigma_{sk} \cdot r^{-1})^2 + (2\pi\tau_f^{-1})^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_k + 2\epsilon_G)^2 \right]^{-1};$$

$\tau_k = \epsilon_0 \epsilon_k \sigma_k^{-1}$ и $\tau_f = \epsilon_0 \epsilon_f \sigma_f^{-1}$ – время ионной релаксации МК AgHal и фотоэмульсии.

Для упрощения записи кинетических уравнений, входящие в них параметры систематизировались путем присвоения каждой частице порядкового номера, в совокупности выраженных через обобщенный индекс i , а варианты комбинаций возможных взаимодействий частиц друг с другом – через вспомогательные индексы j , l , η и q . Расшифровка индексов параметров приведена в табл. 1. Тогда с учетом изложенного, некоторые макропараметры, выражающиеся через микропараметры, примут вид: удельная объемная электропроводность МК AgBr $\sigma_k = \left(eZ \sum_{i=1}^8 n_{0i} \mu_i \right) \exp\left\{ \frac{ea_k E_f}{2kT} \right\}$

и их поверхностная электропроводность $\sigma_{sk} = \left(eZR_d \sum_{i=1}^8 n_{0i} \mu_i \right) \exp\left\{ \frac{ea_k E_f}{2kT} \right\}$, где

$$R_d = \sqrt{\epsilon_k \epsilon_0 k T e^{-2} Z^{-2} \left(\sum_{i=1}^8 n_{0i} \right)^{-1}}$$

– дебаевский радиус МК с кратностями заряда входящих в него подвижных ионов $Z = 1$, радиусом r_i и их начальной концентрацией $n_{01-06} = \sqrt{\frac{r}{r_{1-6}}} a_k^{-3} \exp\left\{ -\frac{W_f}{2kT} \right\}$, равновесно образующихся со своими вакансиями при рассматриваемой T в диапазоне 273–313 К и энергией протекания этого процесса по Я. Френкелю – $W_f = 1.7 \cdot 10^{-19} - 1.1 \cdot 10^{-18} kT$ [12]. При этом математическая запись для σ_f примет вид:

Таблица 1. Расшифровка индексов параметров, входящих в уравнения (4)–(9)
[Table 1. Interpretation of indices of parameters included in equations (4)–(9)]

Параметр [Parameter]	Значение индекса [Index value]				
	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>l</i>	η	<i>q</i>
V_{Ag}	1	–	9–11, 13	1	–
Ag^+	2	–	9–12, 14, 15	2	–
Br^-	3	–	9–11, 13	3	–
V_{Br}	4	–	9–11, 14, 15	4	–
I^-	5	–	9–11, 13	5	–
V_I	6	–	9–11, 14, 15	6	–
<i>e</i>	7	–	9–13	7	–
<i>h</i>	8	–	9–12, 14, 15	8	–
Ag	9	1–11	10, 11	–	9
Br	10	1–11	9, 10	–	10
I	11	1–11	9, 11	–	11
Ag_s	12	2, 7, 8, 12	–	–	12
Ag_0^+	13	–	–	–	–
Br_0^-	14	–	–	–	–
I_0^-	15	–	–	–	–

$\sigma_f = G + \sqrt{G^2 + 0.5\sigma_G\sigma_k}$, где $G = 0.25[(3P_G - 1)\sigma_G + (3P_k - 1)\sigma_k]$, а $E'_k = U[(2 + \epsilon_k\epsilon_f^{-1})(d_f + d_p\epsilon_f\epsilon_p^{-1})]^{-1}$ – мгновенная напряженность поля в МК, когда $\tau_k \gg \tau$ [11]. Начальные концентрации для электронов и дырок записывались в виде: $n_{07} = n_{08} = (n_{03} + n_{05}) \exp\left\{-\frac{W_e}{2kT}\right\}$ (причем, $n_{05} = \alpha n_{03}$), а $n_{09} = n_{015} n_{07} k_1 \exp\left\{-\frac{W_{Ag}}{2kT}\right\}$ и $n_{010,011} = n_{03,05} \exp\left\{-\frac{W_e}{2kT}\right\}$ – для соответствующих атомов, где $k_1 = \frac{4}{3}\pi L_a^3$ – константа реакции межатомного взаимодействия, в которой $L_a = 2.6055 \cdot 10^{-9}$ м – расстояние взаимодействия между ионами Ag^+ внутри МК AgBr, теоретически определенное в [13];

$$n_{012} = n_{013} k_2 \left[n_{07} \exp\left\{-\frac{W_{sAg}}{2kT}\right\} + n_s \exp\left\{-\frac{W_s}{2kT}\right\} + n_{Au} \exp\left\{-\frac{W_{Au}}{2kT}\right\} \right]$$

– начальная концентрация поверхностных атомов Ag_s , где $k_2 = \frac{4}{3}\pi R_d^3$ – константа реакции вза-

имодействия между неподвижными ионами Ag_0^+ с электронами и другими частицами-сенсбилизаторами в поверхностном слое МК AgBr, а n_s и n_{Au} – концентрации вводимых ионов серы и золота при сернисто-золотой сенсбилизации; W_s и W_{Au} – энергии адсорбции серы [14] и золота [15]. На основе данных [16] в диапазоне рассматриваемых T и α с помощью полиномов выведена функциональная зависимость постоянной кристаллической решетки МК AgBr от этих параметров: $a_k = (5.77476 \cdot 10^{-10} + \alpha_T \cdot \alpha) \cdot \sqrt[3]{\Psi}$, где $\Psi = (1 + 3\alpha_k + 3\alpha_k^2 \cdot (T - T_R) + \alpha_k^3 \cdot (T - T_R)^2) \cdot (T - T_R)$, а $T_R = 298$ К, $\alpha_T = 2.57226(6) \cdot 10^{-13}$ м и $\alpha_k = 3.37 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ – коэффициенты. Следует отметить, что в рассматриваемой модели ϵ_k является функцией от α и T , а ϵ_v – от последнего параметра. Математическая запись функциональных зависимостей для перечисленных параметров подробно рассмотрена в нашей обобщенной работе [17].

Вышеизложенное позволяет записать для всех рассматриваемых частиц МК AgBr систему одномерных кинетических уравнений непрерывности, справедливых для кристалликов микронных размеров [10, 12], совместно с уравнением Пуассона и соответствующими граничными условиями:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} + \sum_j P_{ij} n_j - n_i \sum_l P_{li}; \quad (4)$$

$$J_i = -D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} \pm \mu_{\eta} n_{\eta} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{F_q n_q}{m_q \gamma_q}; \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{eZ}{\epsilon_k \epsilon_0} \left(\sum_{v=2(\beta+1)} n_v - \sum_{\rho=2\beta+1} n_{\rho} \right), \beta = 0, 1, 2, 3; \quad (6)$$

$$n_i(0, t) = n_{0i} \exp \left(\pm \frac{\mu_{\eta} E_k R_d}{D_{\eta}} - \frac{F_q R_d}{kT} \right); \quad (7)$$

$$\frac{\partial n_i(r, t)}{\partial r} = n_{0i} \left(\mp \frac{\mu_{\eta} E_k}{D_{\eta}} + \frac{F_q}{kT} \right) \exp \left(\pm \frac{2\mu_{\eta} E_k [R_d - r]}{D_{\eta}} - \frac{2F_q [R_d - r]}{kT} \right); \quad (8)$$

$$F_q' = \begin{cases} F_s = eE_{sk} - \frac{E_k d_q}{a_k}, & q = 12; \\ F = \frac{E_k d_q}{a_k}, & q \neq 12, \end{cases} \quad (9)$$

где n_i – текущие концентрации частиц, участвующих в процессе коалесценции; J_i – потоки этих частиц; $P_{ij} = \pi n_{0i} r_i^2 v_j$ – вероятности захвата i -ой частицей j -ой частицы, а $P_{li} = \pi n_{0l} r_l^2 v_i$ – вероятности захвата l -ой частицей i -ой частицы. Причем, для неподвижных ионов кристаллической решетки ($i = 13 - 15$) с кратностями их зарядов $Z_x = 1$, кинетические уравнения отсутствуют, а

$$r_{13-15} = \frac{e^2 Z Z_x}{\epsilon_0 \epsilon_k kT} [16]. \text{ Параметры } D_{1-8} = \frac{v_{1-8} n_{01-08}^{-1/3}}{3} \exp \left(-\frac{W_k}{kT} \right) \text{ и } \mu_{1-8} = \frac{eZ D_{1-8}}{kT} - \text{ диффузии}$$

и подвижности частиц массы m со скоростями их теплового движения $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$; $W_k = \frac{\alpha_M e^2 Z_x^2}{4\pi \epsilon_k \epsilon_0 a_k}$ – потенциальная энергия взаимодействия ионов кристаллической решетки AgBr с ее постоянной Маделунга $\alpha_M = 1,7476$ [16]; F_q' – силы, действующие на соответствующие атомы с их дипольными моментами d_q и коэффициентами диффузии $D_{9-12} = \frac{v_{9-12} a_k}{3} \exp \left(-\frac{W_k}{kT} \right)$; $\gamma_q = \frac{kT}{m_q D_q}$ – ко-

эффициент сопротивления среды; ϕ – потенциал, создаваемый всеми подвижными электрически заряженными частицами МК AgHal; x и t – текущие координата и время. В табл. 2 приведены используемые при численном решении системы названия и обозначения физических параметров, часть значений которых с соответствующими значащими цифрами после запятой взята из [6, 13–16, 18]. Отметим, что содержащи-

еся в уравнениях (4)–(9) слагаемые, индексы параметров которых отсутствуют в табл. 1 (прочерк), обращаются в нуль. Система уравнений (4)–(9) с начальными условиями для всех рассмотренных выше частиц и граничными условиями (7), (8) численно решалась методом Рунге–Кутты. Для представления результатов моделирования в виде поверхностных и глубинных концентраций атомов Ag, отнесенных к рассматриваемому МК радиусом r , его поверхность представлялась сферическим слоем толщиной, равной R_d и объемом слоя $V_s = V_k - V_0$, где $V_k = \frac{4}{3} \pi r^3$ – объем всего МК, а $V_0 = \frac{4}{3} \pi (r - R_d)^3$ – объем его глубинной части. На трехмерных графиках рис. 1 и рис. 2 представлены результаты моделирования для концентраций поверхностных (1) n_{sAg} ($i = 12$) и глубинных (2) n_{Ag} ($i = 9$) атомов Ag, образующих под действием импульса электрического поля с $\tau = 1$ с центры скрытого ЭПИ в МК AgHal диаметром 10^{-6} м при различных условиях. Рис. 1 отражает влияние термического и анионно-примесного факторов на этот процесс при $P_k = 30$ % и 7.5 % влагосодержания желатины, а рис. 2 – зависимость этого процесса от долевого содержания МК AgBr в фотоэмульсии и ее влагосодержания при $T_R = 298$ К.

Из первого графика (рис. 1) видно, что весьма чувствительными к термическому и анионно-примесному факторам оказываются поверхностные атомы Ag. Причем их максимальная концентрация во время электрополевой коалесценции достигается при ~5 % содержании ионов Γ^- в МК или с понижением температуры от 298 до 292 К. Эффективность этого процесса быстро убывает при уменьшении температуры ниже ~288 К. Однако, начиная с этой температуры и повышением концентрации ионов Γ^- от 23 до 30 %, существенный вклад в коалесцентно-электрополевой процесс вносят глубинные атомы Ag, максимум n_{Ag} которых приходится на 282 К. В этом случае величина n_{Ag} оказывается на три порядка больше n_{sAg} , тогда как при 298 К – на один. Как видно из второго графика (рис. 2), на электрополевую коалесценцию атомов Ag существенное влияние оказывает не только влагосодержание желатины, но и концентрация содержащихся в ней МК. На примере беспримесных МК AgBr видно, что максимальная эффективность названного процесса достигается при значениях первого параметра в ~4 % и второго – в 5 %, т. е. в условиях минимальной концентрации МК в фотоэмульсии и ее расчетной

Таблица 2. Значения физических и геометрических параметров, выбранных для численных расчетов

[Table 2. The values of physical and geometrical parameters, selected for numerical calculations]

Параметр, его обозначение и размерность [Parameter, its designation and dimension]		Значение [Value]
Эффективная масса электрона, kg [Effective electron mass, kg]	m_7	$2.642 \cdot 10^{-31}$
Эффективная масса дырки, kg [Effective electron hole mass, kg]	m_8	$4.555 \cdot 10^{-30}$
Масса атома серебра, kg [Silver atom mass, kg]	$m_{9,12}$	$1.791 \cdot 10^{-25}$
Радиус атома серебра, m [Silver atom radius, m]	$r_{9,12}$	$1.44 \cdot 10^{-10}$
Масса иона серебра, kg [Silver ion mass, kg]	m_2	$1.777 \cdot 10^{-25}$
Радиус иона серебра и его вакансии, m [Silver ion and vacancy defect radius, m]	$r_{1,2}$	$1.13 \cdot 10^{-10}$
Масса ионной вакансии серебра, kg [Silver ion vacancy defect mass, kg]	m_1	$2.0 \cdot 10^{-20}$
Масса атома брома, kg [Bromine atom mass, kg]	m_{10}	$1.317 \cdot 10^{-25}$
Радиус атома брома, m [Bromine atom radius, m]	r_{10}	$1.14 \cdot 10^{-10}$
Масса иона брома, kg [Bromine ion mass, kg]	m_3	$1.331 \cdot 10^{-25}$
Радиус иона брома и его вакансии, m [Bromine ion and vacancy defect radius, m]	$r_{3,4}$	$1.96 \cdot 10^{-10}$
Масса ионной вакансии брома, kg [Bromine ion vacancy defect mass, kg]	m_4	$1.5 \cdot 10^{-20}$
Масса атома йода, kg [Iodine atom mass, kg]	m_{11}	$2.107 \cdot 10^{-25}$
Радиус атома йода, m [Iodine atom radius, m]	r_{11}	$1.33 \cdot 10^{-10}$
Масса иона йода, kg [Iodine ion mass, kg]	m_5	$2.121 \cdot 10^{-25}$
Радиус иона йода и его вакансии, m [Iodine ion and vacancy defect radius, m]	$r_{5,6}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$
Масса ионной вакансии йода, kg [Iodine ion vacancy defect mass, kg]	m_6	$2.387 \cdot 10^{-20}$
Дипольный момент атома серебра, C·m [Silver atom electric dipole moment, C·m]	$d_{9,12}$	$4.6143 \cdot 10^{-29}$
Дипольный момент атома брома, C·m [Bromine atom electric dipole moment, C·m]	d_{10}	$3.653 \cdot 10^{-29}$
Дипольный момент атома йода, C·m [Iodine atom electric dipole moment, C·m]	d_{11}	$4.262 \cdot 10^{-29}$
Энергия образования электронов и дырок в кристалле AgHal, J [The energy of formation of electrons and electron hole in an AgHal crystal, J]	W_e	$2.3315 \cdot 10^{-19}$
Энергия образования глубинных атомов серебра, J [The deep atom of silver the formation energy, J]	W_{Ag}	$1.009 \cdot 10^{-21}$
Энергия образования поверхностных атомов серебра, J [The surface atom of silver the formation energy, J]	W_{sAg}	$3.365 \cdot 10^{-20}$
Энергия адсорбции серы на поверхности кристалла AgBr, J [Sulfur adsorption energies on the surface of an AgBr crystal, J]	W_s	$8.01 \cdot 10^{-20}$
Энергия адсорбции золота на поверхности кристалла AgBr, J [Gold adsorption energies on the surface of an AgBr crystal, J]	W_{Au}	$6,408 \cdot 10^{-20}$

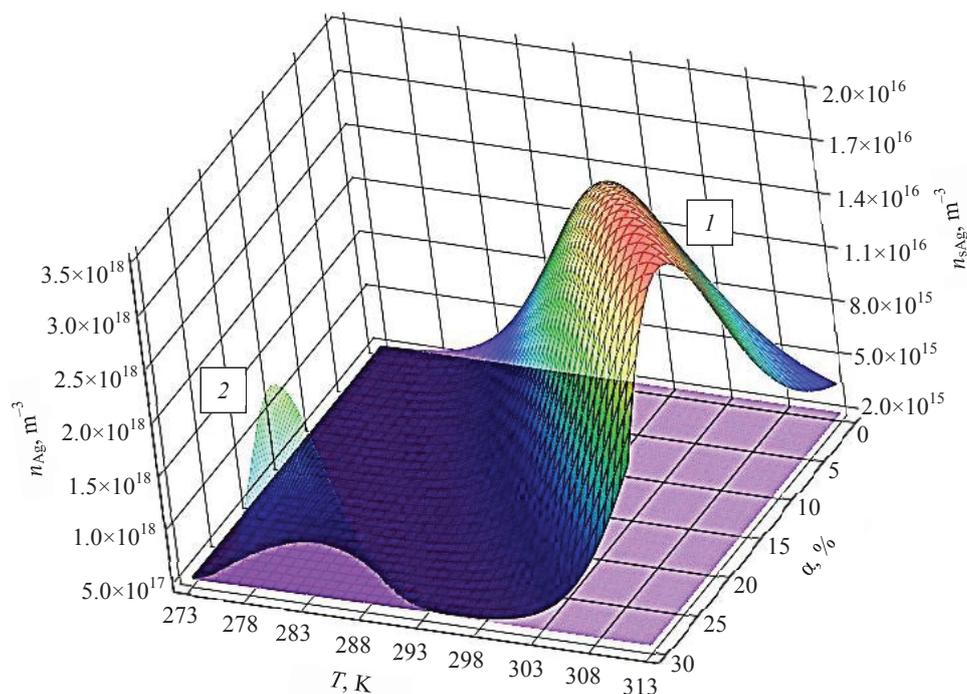


Рис. 1. Изменение концентраций поверхностных (1) и глубинных (2) атомов Ag в МК AgHal в зависимости от температуры T и доли анионных примесей α в виде ионов I^- при $P_k = 30\%$ и $P_v = 7.5\%$
[Fig. 1. The changes in the concentrations of surface (1) and deep (2) Ag atoms in AgHal microcrystals as a function of temperature T and the fraction of anionic impurities α in the form of I^- ions at the $P_k = 30\%$ and at the $P_v = 7.5\%$]

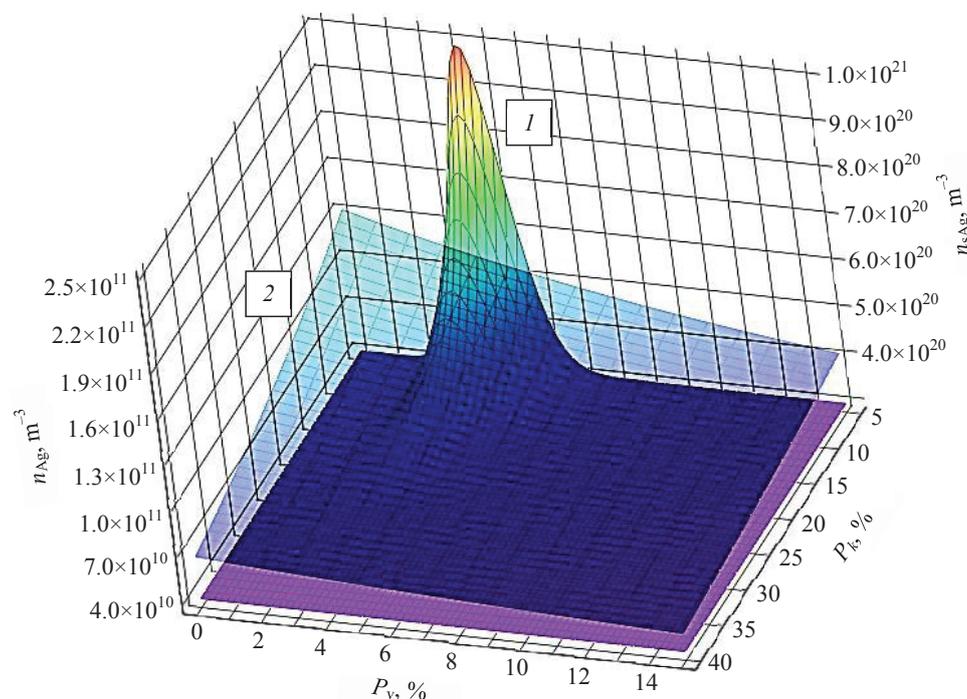


Рис. 2. Изменение концентраций поверхностных (1) и глубинных (2) атомов Ag в МК AgBr в зависимости от P_k и P_v при $T_R = 298\text{ K}$
[Fig. 2. The changes in the concentrations of surface (1) and deep (2) Ag atoms in AgBr microcrystals as a function of P_k and P_v at the $T_R = 298\text{ K}$]

$\sigma_f \approx 3.6 \cdot 10^{-9}$ S/m. Этот факт имеет экспериментальное подтверждение в [2] и объясняется низким экранирующим эффектом электрического поля за счет незначительного взаимовлияния кристалликов друг на друга благодаря их малой концентрации в фотоэмульсии и максимально-му действию поля на каждый МК AgHal. Однако в этом случае, как известно, будет уменьшаться оптическая плотность изображений, несмотря на эффективность процесса электрополевой коалесценции как поверхностных, так и глубинных атомов Ag на каждом кристаллике. Поэтому с практической точки зрения целесообразно выбирать при синтезе электрочувствительных AgHal-фотоэмульсий компромиссный вариант между величинами P_k и P_v .

Из данных моделирования следует весьма обширный перечень параметров, вариацией которых возможно управление коалесценцией атомов Ag и, как следствие, ЭПЧ AgHal-фотоматериалов. С практической точки зрения интерес представляют следующие ситуации: а) когда для беспримесного МК AgBr малое изменение температуры в 6 К приводит к быстрому росту поверхностных атомов Ag при естественном влагосодержании желатины (обычно составляющем от 6 до 8 % [11]), что эквивалентно увеличению ЭПЧ; б) достижение такого же эффекта путем замещения в МК AgHal 5 % ионов Br⁻ ионами I⁻ при фиксированной $T_r = 298$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная проверка результатов физико-математического моделирования осуществлялась как на промышленно выпускаемых

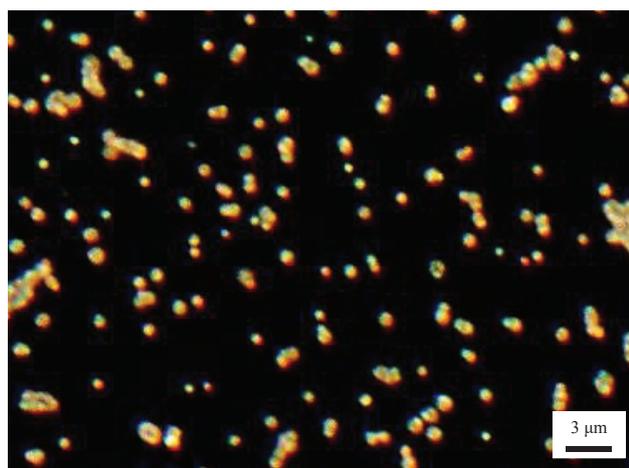


Рис. 3. Оптическая микрофотография синтезированных МК AgBr
[Fig. 3. Optical microphotograph of synthesized AgBr microcrystals]

AgHal-фотоматериалах, так и изготовленных путем полива на полимерную подложку специально синтезированных фотоэмульсий, содержащих МК сферической формы и средних размеров 10^{-6} м, в которых доля анионных примесей I⁻ от ионов Br⁻ составляла 0, 5 и 45 % соответственно. На рис. 3 представлено оптико-микроскопическое изображение синтезированных МК на примере AgBr. В первую группу были отобраны фотоэмульсии для медицинской рентгенографии «Retina», выпускаемые немецкой фирмой «Foto-Handelsgesellschaft MBH», и «Agfa» – бельгийской фирмой «Agfa HealthCare NV». Последний фотоматериал при стандартных термодинамических условиях обладает рекордно высокой ЭПЧ [8, 9], соответствующая $\Theta = 0.22$ благодаря удачному балансу его $\sigma_p = 8.7 \cdot 10^{-13}$ S/m и $\sigma_f = 2.0 \cdot 10^{-11}$ S/m, поэтому на полимерную подложку от него наносились синтезированные AgHal-фотоэмульсии. Все они подвергались сернисто-золотой сенсibilизации по технологии [19], а изготовленные на их основе фотоэмульсии были отнесены ко второй группе, как удовлетворяющие выбранным значениям параметров модели. По величинам концентраций вводимых примесей анионов I⁻ в МК AgBr трем последним фотоэмульсиям даны соответствующие названия: «ЭФМ-0», «ЭФМ-5» и «ЭФМ-45» (аббревиатура от слова «электрофотоматериал»).

Электрополевая экспозиция (ЭПЭ) всех образцов исследуемых фотоматериалов осуществлялась для каждого из них в пяти повторностях при неактивном освещении (ЭПЭ фотоэмульсии «Retina» осуществлялась через подложку от «Agfa» с целью локализации поляризованного заряда в фотоэмульсии) однократным импульсом напряжения длительностью 1 с разной полярности и амплитуды, которое прикладывалось между плоским и полусферическим электродами ЭТГ-ячейки, описанной в [9]. Эксперименты проводились при контролируемой температуре, поддерживаемой на уровне (298.0 ± 0.5) К, включая и условия химико-фотографической обработки фотоматериалов. (Для восстановления Ag-центров скрытого ЭПИ до видимого использовался фенидон-гидрохиноновый проявитель, состав которого приведен в табл. 3). Аналогично описанным проводились эксперименты по термовлиянию на формирование ЭПИ, но с использованием холодильной камеры, в которой размещалась ЭТГ-ячейка с исследуемыми фотоматериалами. В этом варианте эксперимента выбиралась расчетная температура (292.0 ± 0.5) К, при которой наиболее высока эффективность

Таблица 3. Состав раствора восстановителя Ag (проявителя)
[Table 3. The composition of the Ag reducing agent (developer)]

Химический компонент [Chemical component]	* Масса в растворе, g [* Weight in solution, g]
Метилфенидон [Methylphenidone]	0.8
Гидрохинон [Hydroquinone]	10
Натрий сернистокислый (безводный) [Sodium sulfite (anhydrous)]	60
Натрий углекислый [Sodium carbonate] или [or] Калий углекислый [Potassium carbonate]	50 65
Калий бромистый [Potassium bromide]	3
** Бензотриазол [Benzotriazole]	0.1
** 1-Фенил-5-меркаптотетразол [1-Phenyl-5-mercaptotetrazole]	0.007

* Весовые значения компонент приведены на 1 литр дистиллированной воды

[* The weight values of the components are given in 1 liter of distilled water]

** Использовались этанольно-спиртовые растворы этих соединений, которые вводились в общий раствор при его приготовлении

[** Ethanol-alcohol solutions of these compounds were used, which were introduced into the total solution during its preparation]

коалесцентно-электрополевого процесса для поверхностных атомов Ag.

Полученные на фотопленках ЭПИ полусферического электрода (рис. 4) микро-денситометрировались по модернизированной методике [1]. Оценка оптической плотности ЭПИ (D) осуществлялась по разнице обратных логарифмов интенсивностей световых потоков, прошедших через изображение I_s и участок фотоматериала, не содержащего ЭПИ (оптическая вуаль) – I_v : $D = (\lg I_s)^{-1} - (\lg I_v)^{-1}$. Кроме названного параметра определялись геометрические размеры изображений – диаметр их колец L . Для вы-

явления различий между опытными и контрольными образцами проводилась оценка «эффекта влияния» исследуемого фактора воздействия на оптическую плотность ЭПИ ξ и их размеры χ по формулам: $\xi = (D' - D_0)/D_0$ и $\chi = (L' - L_0)/L_0$, где D_0 и D' – исходная оптическая плотность ЭПИ и измеренная при исследуемом факторе воздействия, а L_0 и L' – соответственно размеры ЭПИ, измеренные при тех же условиях. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 4 и табл. 5 с погрешностью значений параметров, не превышающей 1.2 %.

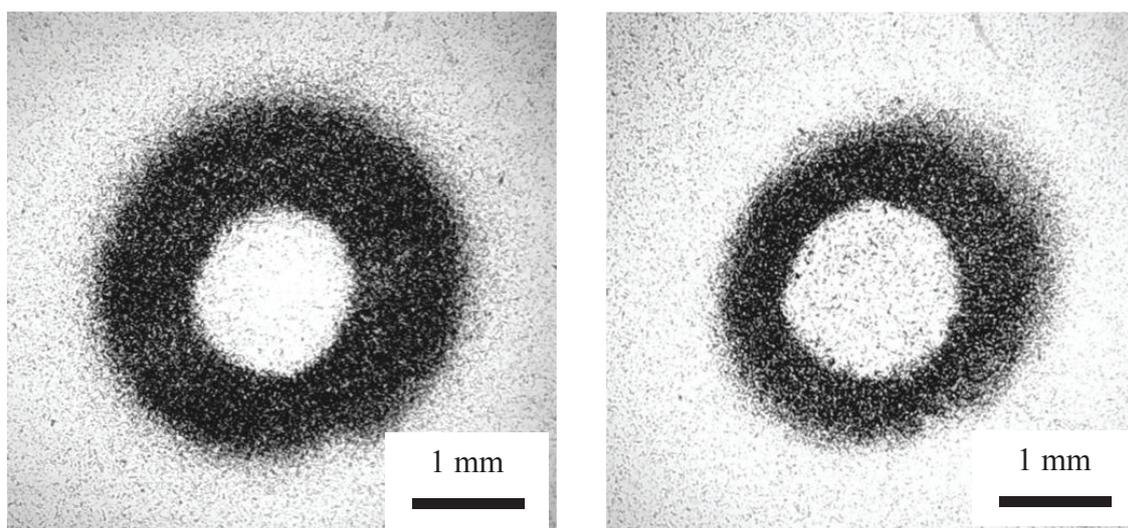


Рис. 4. Негативные ЭПИ полусферического электрода на фотопленке «ЭФМ-5» при положительной (слева) и отрицательной (справа) полярности напряжения в (1.00 ± 0.01) kV

[Fig. 4. EFI-negative of hemispherical electrode on photo-film «EPhM-5» with positive (left) and negative (right) polarity of voltage in (1.00 ± 0.01) kV]

Таблица 4. Результаты термовлияния на формирование ЭПИ при напряжении (1.00 ± 0.01) kV
 [Table 4. The results of thermal influence on the formation of electric field images at a voltage (1.00 ± 0.01) kV]

Фото-материал [Photographic material]	Полярность [Polarity]	Оптическая плотность ЭПИ [Optical density of EFI]		Размер ЭПИ, 10^{-3} m [EFI size, 10^{-3} m]		«Эффект влияния» [«Effect of influence»]	
		D_0	D'	L_0	L'	ξ	χ
«Agfa»	+	2.48	4.69	1.73	2.77	0.89	0.60
	-	0.84	3.15	0.65	1.03	2.75	0.58
«RETINA»	+	2.21	3.07	1.83	2.06	0.39	0.13
	-	2.42	3.00	1.15	1.25	0.24	0.09
«ЭФМ-0» [EPhM-0]	+	0.32	1.68	0.85	1.02	4.25	0.20
	-	0.30	2.40	0.55	0.61	7.00	0.11

Таблица 5. Результаты влияния анионных примесей в МК AgHal на формирование ЭПИ при $T_R = 298$ K

[Table 5. The results of an anion-impurity effect in AgHal microcrystal on the formation of electric field images at $T_R = 298$ K]

Фотоматериал [Photographic material]	Полярность [Polarity]	Оптическая плотность ЭПИ [Optical density of EFI]	Размер ЭПИ, 10^{-3} m [EFI size, 10^{-3} m]	«Эффект влияния» [«Effect of influence»]*	
				ξ	χ
Амплитуда импульса напряжения (1.00 ± 0.01) kV [Amplitude of the voltage pulse (1.00 ± 0.01) kV]					
«ЭФМ-0» [EPhM-0]	+	0.32	0.85	-	-
	-	0.30	0.55	-	-
«ЭФМ-5» [EPhM-5]	+	0.61	0.97	0.91	0.14
	-	0.45	0.75	0.50	0.36
«ЭФМ-45» [EPhM-45]	+	0.13	1.17	-0.59	0.38
	-	0.02	0.67	-0.93	0.22
Амплитуда импульса напряжения (1.50 ± 0.01) kV [Amplitude of the voltage pulse (1.50 ± 0.01) kV]					
«ЭФМ-0» [EPhM-0]	+	0.56	1.80	-	-
	-	0.43	1.05	-	-
«ЭФМ-5» [EPhM-5]	+	2.97	2.00	4.30	0.11
	-	1.63	1.50	2.79	0.43
«ЭФМ-45» [EPhM-45]	+	0.22	2.03	-0.61	0.13
	-	0.18	1.20	-0.58	0.14

* «Эффект влияния» оценивался относительно параметров ЭПИ, сформированных на фотопленке «ЭФМ-0» при заданном напряжении

[* The «Effect of influence» was evaluated with respect to the EFI parameters formed on the «EPhM-0» film at a given voltage]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из полученных результатов эксперимента, они повторяют основные закономерности коалесцентно-электрополевого процесса на атомах Ag в МК AgHal, установленные при физико-математическом моделировании. Особенно четко это выражено на фотопленках со специально синтезированными фотоэмульсиями. Так, эффект термовлияния на D ЭПИ для фотопленки

«ЭФМ-0» в 1.5 и более раз превосходит этот параметр для промышленных фотопленок «Agfa» и «Retina» (табл. 4). Данный факт явно указывает на наличие в последних добавок или покрытий, увеличивающих общую электропроводность рентгеновских фотоматериалов, обычно вводимых или наносимых для устранения электростатического эффекта во время их эксплуатации. С точки зрения электролевой фотографии такие

добавки уменьшают ЭПЧ фотоматериалов, поэтому в синтезированные эмульсии они не вводились. Тем не менее, на всех фотопленках обнаружен положительный эффект термовлияния, как по D ЭПИ, так и их размерам при обеих полярностях прикладываемого напряжения.

Примесь анионов Γ^- в МК AgBr также изменяет исходную D ЭПИ и соответственно, ЭПЧ фотоматериалов (табл. 5). Однако, как и предсказано моделью, этот фактор эффективен лишь при небольших концентрациях вводимого аниона. При однокиловольтных импульсах положительной полярности D ЭПИ электрода на фотопленке «ЭФМ-5» почти в 2 раза превышает этот параметр для пленки «ЭФМ-0» и в 1.5 раза – для импульсов напряжения той же амплитуды отрицательной полярности. Увеличение экспонирующего напряжения до 1.5 kV увеличивает исходную плотность и размеры ЭПИ, но не меняет знака эффектов ни по ξ , ни по χ для фотоэмульсионных МК с анионными примесями. В случае импульсов положительной полярности D ЭПИ электрода между пленками «ЭФМ-5» и «ЭФМ-0» различается в 5.3 раза, а при отрицательной полярности – в 3.8 раза. Для размеров ЭПИ эти различия меньше и соответственно составляют 1.1 и 1.4 раза при напряжении 1.5 kV.

Противоположный, отрицательный эффект анионно-примесного влияния Γ^- наблюдается для ξ между фотопленками «ЭФМ-45» и «ЭФМ-0» при разнополярном напряжении и разной амплитуде. При ЭПЭ импульсами напряжения 1 kV положительной полярности на пленке «ЭФМ-45» обнаруживается D ЭПИ электрода почти в 2.5 раза меньше того же параметра на пленке «ЭФМ-0», а при отрицательной – в 15 раз. При амплитуде 1.5 kV соответствующее снижение составляет 2.5 и 2.4 раза для разнополярных импульсов. Согласно разработанной модели и данных [16], наблюдаемую закономерность можно объяснить следующими соображениями. При замещении в МК AgBr ионов Br⁻ ионами Γ^- , после 42 % наблюдается образование двух фаз фотоэмульсионных МК, состоящих из кристалликов AgI смешанного состава (содержащих в кристаллической решетке ионы Br⁻ и Γ^- определенного соотношения) и отдельно AgI. Такое фазообразование изменяет электрофизические свойства фотоэмульсии даже при постоянных величинах P_k и P_v . Причем, наибольшие изменения отражаются именно на ее электропроводности. Так, например, замещение в МК AgBr ионов Γ^- концентрацией от 0 до 30 % уменьшает ϵ_r всего на 0.38 единиц, а σ_r при этом падает в

2.3 раза. В свою очередь такие изменения существенно влияют на время ионной релаксации фотоэмульсии и как следствие – на распределение электрических полей в объеме МК и на их поверхности. Понятно, что наличие в фотоэмульсии новой фазы из AgI, которой соответствует фотопленка «ЭФМ-45», лишь усилит электрополевого перераспределение между МК за счет существенных различий электрофизических параметров между AgI и AgBr [16]. Такое перераспределение полей эквивалентно уменьшению ЭПЭ и соответственно ЭПЧ фотоматериала.

В связи с тем, что кинетическая модель [10] относится к микроскопическим и не позволяет предсказывать изменений размеров ЭПИ под действием каких-либо факторов, представляются интересными экспериментальные результаты по оценке параметра χ . Между ним и ξ имеется определенная, хотя и неоднозначно интерпретируемая корреляция. Так, с изменением T при импульсах отрицательной полярности эффект ξ для фотопленок «Agfa» и «ЭФМ-0» оказывается больше, чем при положительной полярности, а для параметра χ наблюдается противоположная закономерность для всех фотопленок. Лишь у фотопленки «Retina» тенденция изменения величин χ совпадает с ξ при разнополярном напряжении, что, по-видимому, связано с ее ЭПЭ через подложку от фотопленки «Agfa» (в противном случае ЭПИ на «Retina» вообще не формируются). Сказанное справедливо и для фотоэмульсионных МК с анионными примесями Γ^- . Для пленок «ЭФМ-5» и «ЭФМ-45» при напряжении 1 и 1.5 kV обеих полярностей тенденция изменения величин эффектов χ и ξ носит между собой противоположный характер.

Особого внимания заслуживает знак эффекта χ для фотопленки «ЭФМ-45». В отличие от параметра ξ он имеет положительный знак при обеих полярностях напряжения разной амплитуды, что на первый взгляд не является очевидным фактом. Было бы естественно ожидать уменьшения размеров изображений с падением их D , ибо с наблюдаемым для других фотоматериалов ростом D ЭПИ также растут и их размеры. Рост размеров изображений относительно их исходных значений означает вовлеченность в коалесцентно-электрополевого процесс большего количества фотоэмульсионных МК AgI, распределенных на единице площади фотоматериала. В случае фотопленки «ЭФМ-45», как уже отмечалось, имеется две фазы разнообъемных долей МК в фотоэмульсии. Очевидно, что с большей вероятностью в коалесцентно-электрополевого

процесс будет вовлечена фаза из МК AgHal смешанного состава, имеющая большую объемную долю в фотоэмульсии по сравнению с фазой МК из чистого AgI. Судя по данным χ и результатам моделирования можно предположить, что в сравнении с МК AgI наибольшей ЭПЧ обладают смешанные кристаллики AgHal, но меньшей, чем, например, у чистого AgBr, поэтому на фотоэмульсии «ЭФМ-45» и реализуются эффекты ξ и χ с противоположными знаками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Чуть меньше четверти века назад AgHal-фотография уступила свое лидерство цифровой. Однако, по мнению ведущих специалистов [20], эта уступка относится лишь к оптической части электромагнитного спектра, давшая толчок развитию физико-химии наночастиц [21]. Ядерно-физический эксперимент, физика космических лучей, голография, радио- и рентгенография пока не торопятся к отказу от использования уникальных свойств МК AgHal, чувствительных не только к действию фотонного излучения. Как показано в более ранних работах и настоящей, они проявляют высокую ЭПЧ (порой превосходящую свето- или рентгеночувствительность того же материала) и, в отличие от цифровых приемников оптической информации, допускают ее регистрацию непосредственным размещением в электрических полях большой напряженности. Это дало нам основание назвать данный вид фотографии «электрополевая» [9]. Независимо и одновременно с нашими работами по обнаружению магнитоэлектротопографического эффекта на AgHal-материалах [22], группой исследователей Воронежского университета был заложен фундамент для зарождения еще одной разновидности фотографии [23] – магнитополевой, ждущей своего научного обоснования и применения. Таким образом, научная фотография на основе МК AgHal далека от завершения и исчерпания, примером чего является ЭТГ-эффект, многие теоретические и прикладные аспекты которого удалось обосновать лишь в XXI веке. Этому существенно способствовала разработка кинетической модели электрополевой коалесценции атомов Ag в МК его галогенидов [10], а также экспериментальные результаты ее апробации, полученные ранее и в настоящей работе. Из обобщения последних можно сделать следующие основные выводы:

1. С помощью кинетической модели электрополевой коалесценции атомов Ag в МК его гало-

генидов теоретически показана возможность управления этим процессом и, как следствие, ЭПЧ AgHal-фотоматериалов путем вариации многих макро- и микроскопических параметров, например таких, как температура, влагосодержание фотоэмульсии, объемная доля содержащихся в ней МК AgHal, а также концентрация замещающих в МК ионов Br⁻ ионами I⁻.

2. Теоретически установлено, что эффективность коалесцентно-электрополевого процесса на атомах Ag может достигаться при уменьшении температуры (относительной стандартной в 298 K), либо замещением в МК 5 % ионов Br⁻ ионами I⁻, а также вариацией влагосодержания фотоэмульсии в диапазоне от 3 до 8 % или концентрации содержащихся в ней МК AgHal от 5 до 30 %.

3. Для практически интересных ситуаций на промышленно выпускаемых фотоэмульсиях «Agfa» и «Retina», а также специально изготовленных с фотоэмульсионными МК AgHal, в которых доля анионных примесей I⁻ от ионов Br⁻ составляет 0, 5 и 45 %, экспериментально показана корреляция изменения D ЭПИ с результатами физико-математического моделирования. При этом установлено, что наибольшая эффективность коалесцентно-электрополевого процесса и соответственно ЭПЧ достигается при криотермическом воздействии для фотоэмульсии «ЭФМ-0», содержащей беспримесные МК AgBr, а при $T_R = 298$ K – для фотоэмульсии «ЭФМ-5» с 5 % содержанием ионов I⁻ в МК.

4. При разнополярных импульсах напряжения между D ЭПИ и их размерами выявлена определенная корреляция. Независимо от термического или анионно-примесного фактора воздействия при импульсе какой-то одной полярности, параметр ξ оказывается меньше χ и, наоборот, при импульсе противоположной полярности. Исключением из этого правила оказалась фотоэмульсия «Retina» по причине, вероятно связанной с ее ЭПЭ через подложку от «Agfa». У фотоэмульсии «ЭФМ-45» эффекты ξ и χ хотя и сохраняют описанную корреляцию, но имеют противоположные знаки, что очевидно связано с наличием двух фаз МК в фотоэмульсии, состоящих из чистого AgI и AgHal смешанного состава галогенов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликтов интересов, повлиявших на результаты исследования или их интерпретацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А. Е., Резников М. А., Пипа В. И., Фок М. В. О природе электрочувствительности фотографических эмульсионных слоев // *Журнал научной и прикладной фото- и кинематографии*, 1977, т. 22(3), с. 186–195.
2. Кравцов А. Е., Пипа В. А., Резников М. А., Фок М. В. Электротопографический эффект в фотоэмульсиях и его применения // *Труды ФИАН*, 1981, т. 129, с. 13–65.
3. Fok M. V., Reznikow M. A., Kravtsov A. E. Coalescence of silver atoms on the surface of a silver-halide crystal in the electric field // *J. Signal AM*, 1982, vol. 10(5), pp. 303–309.
4. Галашин Е. А. Термодинамическая теория фотографического процесса // *Журнал научной и прикладной фото- и кинематографии*, 1968, т. 13(3), с. 203–210.
5. Senchenkov E. P., Galashin E. A., Fedorov Yu V., Chibisov K. V. Electron microscope studies of photographic process and nature of photographic sensitivity // *J. Signal AM*, 1982, vol. 10(1), pp. 3–15
6. Резников М. А., Фок М. В. Устойчивость серебряных кластеров на поверхности галогенида серебра // *Успехи научной фотографии*, 1986, т. 24, с. 143–157.
7. Гречко Г. М. *Современные достижения космонавтики*. Сборник статей. Сер. Космонавтика, астрономия. М.: Знание, 1983(12), с. 3–32.
8. Шишканов О. Н., Бойченко А. П. О высокой электрополевой чувствительности рентгеновской фотопленки «Agfa» «Вопросы образования и науки: теоретический и методический аспекты». Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции, 31 мая 2014 г., Тамбов, 2014, с. 170–171.
9. Шишканов О. Н., Бойченко А. П., Яковенко Н. А. Химико-фотографические исследования процессов электрополевой коалесценции атомов серебра в микрокристаллах его галогенидов // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС)*, 2015(2), с. 89–100.
10. Шишканов О. Н., Бойченко А. П. Кинетическая модель коалесценции атомов серебра в микрокристаллах его галогенидов под действием электрического поля // *Фундаментальные исследования*, 2014(8–3), с. 607–613. URL: <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=34602> (дата обращения: 06.05.2019).
11. Гущин Е. М., Лебедев А. Н., Сомов С. В. О диэлектрических свойствах галогенсеребряных фотоэмульсий // *Журнал научной и прикладной фото- и кинематографии*, 1986, т. 31(2), с. 95–99.
12. Ханефт А. В., Крашенинин В. И. Кинетика поляризации и эффект термогенерации дефектов Френкеля в галогенидах серебра // *Журнал научной и прикладной фото- и кинематографии*, 1998, т. 43(1), с. 34–43.
13. Молоцкий М. И., Латышев А. Н. К устойчивости агрегатов F-центров в бромиде серебра // *Журнал научной и прикладной фото- и кинематографии*, 1969, т. 14(5), с. 380–382.
14. Латышев А. Н., Леонова Л. Ю., Саввин Н. И. Химико-физическая модель сернисто-серебряных центров светочувствительности // *Журнал научной и прикладной фото- и кинематографии*, 1995, т. 40(6), с. 18–22.
15. Иноуе К., Китахара А., Косеки С. и др. *Капиллярная химия: Пер. с японского*. М.: Мир, 1983. 272 с.
16. Мейкляр П. В. *Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения*. М.: Наука, 1972. 400 с.
17. Шишканов О. Н., Овеченко Д. С., Бойченко А. П. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости галогенсеребряных фотоэмульсий с различным влажосодержанием. «Приоритетные научные направления: от теории к практике». Сборник материалов X Международной научно-практической конференции, 10 апреля 2014 г., Новосибирск, 2014, с. 102–106.
18. Латышев А. Н., Молоцкий М. И., Чибисов К. В. Образование серебряных частиц вблизи мест выхода дислокации на поверхность бромида серебра // *Журнал научной и прикладной фото- и кинематографии*, 1976, т. 21(3), с. 161–165.
19. Сидоров Ю. Д., Ли Н. И., Крестникова Е. Д., Сидорова Т. В. Способ изготовления йодбромсеребряной фотографической эмульсии. Авторское свидетельство № 883845 РФ. 1981, бюл. изобр. № 43.
20. Редько А. В. *Основы фотографических процессов*. СПб.: Лань, 1999, 512 с.
21. Латышев А. Н., Овчинников О. В. От научной фотографии к физике наночастиц // *Вестник ВГУ, сер. физика, математика*, 2013(1), с. 63–93.
22. Бойченко А. П. Изучение влияния магнитного поля высокой напряженности на электротопографический эффект. «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Труды VII Международной конференции, Ульяновск, 2005. С. 23.
23. Волошина Т. В., Дронов М. А., Ефимова М. А., Латышев А. Н., Левин М. Н., Москинов В. А. Влияние магнитного поля на свойства фотоматериалов // *Химия высоких энергий*, 2005, т. 39(3), с. 213–217.

UDC 535.662.2+778.68

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/769>

Received 03.04.2019

Accepted 15.05.2019

THE EFFECT OF THERMAL AND ANION-IMPURITY FACTORS ON THE ELECTRO-FIELD COALESCENCE OF SILVER ATOMS IN ITS HALIDE MICROCRYSTALS

© 2019 O. N. Shishkanov, A. P. Boychenko✉

Kuban State University

149, Stavropolskaya str., 350040 Krasnodar, Russian Federation

Abstract

Purpose. The discovery, in 1970, of the “electrotopographic” effect on halogen-silver photographic materials contributed to the appearance of the photograph of a new kind, later called “electro-field photography”. The development of the physical and mathematical model of the kinetics of the electro-field coalescence of silver atoms in its halide microcrystals in 2014 allowed substantiating the previously existing theoretical and applied aspects of the process and predicting the conditions for controlling it. This paper is dedicated to the experimental verification of the influence of the cryothermic and anion-impurity factors on this process in the form of iodine ions, replacing bromine ions in silver halide microcrystals.

Methods and methodology. The study of the thermal influence was carried out on commercially available films for radiographs “Agfa” and “Retina”, as well as on specially made photographic films with AgBr microcrystals with a decreased temperature compared to the standard 298 K. The study of the effect of anion-impurity factors was tested on specially manufactured photographic films with mixed AgHal microcrystals with different amounts of iodine ions and bromine ions.

Results and conclusions. Using both commercially produced films for radiographs and specially made films showed the gain in the coalescence process of silver atoms affected by the electric field with a decrease in temperature from 298 to 292 K, or a 5% substitution of bromine ions to iodine ions in AgBr crystals at 298 K. A certain correlation was found between the optical density of the electro-field images and their dimensions with voltage impulses of varying polarity. Regardless of the thermal or anion-impurity factor, the parameter ξ appears to be smaller than χ with the impulse of the same polarity, and vice versa with the impulse of the opposite polarity. An exception to this rule was the “Retina” film. This can be due to its exposure to the electric field through the base of the “Agfa” film. The effects ξ and χ for the “EPhM-45” film, while retaining the described correlation, have opposing qualities, which is obviously due to the presence of two phases of microcrystals in a photo-emulsion consisting of a pure AgI and AgHal with a mixed composition of halogens.

Keywords: electric field image, electric field sensitivity, silver halides, coalescence of silver atoms and clusters, thermal influence, anions impurities.

CONFLICT OF INTEREST

Authors report no conflicts of interest affecting research results or their interpretation.

REFERENCES

1. Kravcov A. E., Reznikov M. A., Pipa V. I., Fok M. V. *Zhurnal nauchnoj i prikladnoj foto- i kinematografii*, 1977, v. 22(3), pp. 186–195. (in Russ.)

2. Kravcov A. E., Reznikov M. A., Pipa V. I., Fok M. V. *Elektrotopograficheskiy effekt v fotoemul'siyakh i ego*

primeneniya [Electrophotographic effect in photo-emulsions and its applications]. *Trudy FIAN*, 1981(129), pp. 13–65. (in Russ.)

3. Fok M. V., Reznikov M. A., Kravtsov A. E. *J. Signal AM*, 1982, v. 10(5), pp. 303–309.

4. Galashin E. A. *Zhurnal nauchnoj i prikladnoj foto- i kinematografii*, 1968, v. 13(3), pp. 203–210. (in Russ.)

5. Senchenkov E. P., Galashin E. A., Fedorov Yu V., Chibisov K. V. Electron microscope studies of photographic process and nature of photographic sensitivity. *J. Signal AM*, 1982, vol. 10(1), pp. 3–15.

✉ Boychenko Aleksandr P., e-mail: bojchenco@yandex.ru

6. Reznikov M. A., Fok M. V. *Uspehi nauchnoj fotografii*, 1986, v. 24, pp. 143–157. (in Russ.)
7. Grechko G. M. *Sovremennye dostizheniya kosmonavtiki* [Modern achievements of astronautics]. Moscow, Znanie Publ., 1983(12), pp. 3–32. (in Russ.)
8. Shishkanov O. N., Boychenko A. P. «*Issues of Education and Science: Theoretical and Methodological Aspects*». Proceedings of the International scientific-practical Conference, May 31, 2014, Tambov, 2014, pp. 170–171. (in Russ.)
9. Shishkanov O. N., Boychenko A. P., Yakovenko N. A. Khimiko-fotograficheskie issledovaniya protsessov elektropolevoy koalestsentsii atomov srebra v mikrokrystallakh ego galogenidov [Chemical-photographic studies of the processes of electropole coalescence of silver atoms in the microcrystals of its halides]. *Ehkologicheskij vestnik nauchnykh centrov Chernomorskogo ehkonomicheskogo sotrudnichestva (CHEHS)*, 2015(2), pp. 89–100. (in Russ.)
10. Shishkanov O. N., Boychenko A. P. Kinetic model coalescence atoms silver in microcrystals halogens under action an electrical field. *Fundamental research*, 2014(8), pt. 3, pp. 607–613. URL: <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=34602>
11. Gushchin E. M., Lebedev A. N., Somov S. V. *Zhurnal nauchnoj i prikladnoj foto- i kinematografii*, 1986, vol. 31(2), pp. 95–99. (in Russ.)
12. Hanefit A. V., Krashenin V. I. Kinetika polarizatsii i effekt termogeneratsii defektov Frenkelya v galogenidakh srebra [Kinetics of polarization and the effect of thermogeneration of Frenkel defects in silver halides]. *Zhurnal nauchnoj i prikladnoj foto- i kinematografii*, 1998, v. 43(1), pp. 34–43. (in Russ.)
13. Molockij M. I., Latyshev A. N. K ustoychivosti agregatov F-tsentrov v bromide srebra [To the stability of aggregates of F centers in silver bromide]. *Zhurnal nauchnoj i prikladnoj foto- i kinematografii*, 1969, v. 14(5), pp. 380–382. (in Russ.)
14. Latyshev A. N., Leonova L. Ju., Savvin N. I. Khimiko-fizicheskaya model' sernisto-srebryanykh tsentrov svetochuvstvitel'nosti [Chemical-physical model of sulfur silver sensitivity centers]. *Zhurnal nauchnoj i prikladnoj foto- i kinematografii*, 1995, vol. 40(6), pp. 18–22. (in Russ.)
15. Inoue K., Kitahara A., Koseki S., et al. *Kapillarnaja himija: Per. s japonского*. [Capillary chemistry: Trans. from Japanese]. Moscow, Nauka Publ., 1983, 272 p. (in Russ.)
16. Mejklyar P. V. *Fizicheskie processy pri obrazovanii skrytogo fotograficheskogo izobrazheniya* [Physical processes in the formation of a hidden photographic image]. Moscow, Nauka Publ., 1972, 400 p. (in Russ.)
17. Shishkanov O. N., Ovechenko D. S., Boychenko A. P. «*Priority research areas: from theory to practice*». Proceedings of the X International scientific-practical Conference, April 10, 2014, Novosibirsk, 2014, pp. 102–106. (in Russ.)
18. Latyshev A. N., Molockij M. I., Chibisov K. V. Obrazovanie srebryanykh chastits vblizi mest vykhoda dislokatsii na poverkhnost' bromida srebra [Formation of silver particles near the sites of dislocation on the surface of silver bromide]. *Zhurnal nauchnoj i prikladnoj foto- i kinematografii*, 1976, vol. 21(3), pp. 161–165. (in Russ.)
19. Sidorov Yu. D., Li N. I., Krestnikova E. D., Sidороva T. V. Author's certificate of the USSR no. 883845, 1981. (in Russ.)
20. Red'ko A. V. *Osnovy fotograficheskikh processov* [Foundation of photographic processes]. St. Petersburg, Lan' Publ., 1999, 512 p. (in Russ.)
21. Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V. From photographic science to nanoparticle physics. *Vestnik VGU, ser. fizika, matematika* [Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics], 2013(1), pp. 63–93. (in Russ.)
22. Boychenko A. P. «*Opto-, nanoelectronics, nanotechnologies and microsystems*». Proceedings of the VII International Conference, Ulyanovsk, 2005, p. 23. (in Russ.)
23. Voloshina T. V., Dronov M. A., Efimova M. A., Latyshev A. N., Levin M. N., Moskinov V. A. Effect of magnetic field on the properties of photographic materials. *High Energy Chemistry*, 2005, vol. 39(3), pp. 175–178. DOI: 10.1007/s10733-005-0035-0

Шишканов Олег Николаевич – аспирант кафедры оптоэлектроники, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация; e-mail: shishkanovoleg@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-5373-871X.

Бойченко Александр Павлович – д. ф.-м. н., доцент, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация; e-mail: bojchenco@yandex.ru. ORCID iD 0000-0001-5750-5200.

Shishkanov Oleg N. – postgraduate student, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: shishkanovoleg@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-5373-871X.

Boychenko Aleksandr P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: bojchenco@yandex.ru. ORCID iD 0000-0001-5750-5200.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Sm_2Te_3 – GeTe

© 2019 З. М. Мухтарова✉

*Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева НАНА
пр. Г. Джавида-113, AZ-1143 Баку, Азербайджан*

Аннотация. Методами физико-химического анализа – дифференциально-термическим, высокотемпературным дифференциально-термическим, рентгенофазовым, микроструктурным, а также измерением микротвердости изучена система Sm_2Te_3 – GeTe , которая является квазибинарным сечением тройной системы Ge – Sm – Te . При соотношении исходных теллуридов 1:1 (50 мол. %) и температуре 1100 К по перитектической реакции $\text{ж} + \text{Sm}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{GeSm}_2\text{Te}_4$ образуется тройное соединение GeSm_2Te_4 . Образцы системы, богатые GeTe , представляют собой компактные слитки блестяще-серого цвета, а сплавы, богатые Sm_2Te_3 – спек черного цвета. Ликвидус системы Sm_2Te_3 – GeTe состоит из трех ветвей: Sm_2Te_3 , GeSm_2Te_4 и α -твердых растворов на основе GeTe . Рентгенофазовый анализ закристаллизованных образцов показал, что набор рентгеновских отражений соответствует фазам Sm_2Te_3 , GeSm_2Te_4 и α -твердых растворов на основе GeTe . Установлено образование инконгруэнтно плавящегося соединения состава GeSm_2Te_4 , которое может использоваться как термоэлектрический материал. На основе GeTe образуется узкая область твердого раствора.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, эвтектика, микротвердость, квазибинарное сечение, полупроводник, термограмма.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид германия нашел практическое применение в качестве материала термоэлектрических преобразователей и в ИК технике. Поиск новых неорганических материалов, обладающих самым разнообразным сочетанием практически важных свойств, представляет собой одну из основных задач, стоящих перед химией полупроводников. GeTe и некоторые сплавы на его основе являются перспективными материалами. В литературе имеются сведения о влиянии разных элементов и соединений на термоэлектрические свойства теллурида германия [1–18].

Синтез новых сложных тройных сплавов из областей твердых растворов на основе исходных полупроводниковых соединений позволяет рекомендовать полученные материалы для использования в различных областях науки и техники.

Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий в системе Sm_2Te_3 – GeTe с построением фазовой диаграммы, опре-

делением областей гомогенности и новых полупроводниковых фаз.

Система Sm – Te . Диаграмма состояния системы Sm – Te построена в работе [19]. Полуторный теллурид самария Sm_2Te_3 плавится при 1773 ± 50 К. Соединение Sm_2Te_3 имеет кристаллическую структуру типа Sb_2S_3 , относится к ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 12.04$, $b = 11.86$, $c = 7.34$ Å.

Система Ge – Te . В системе найдено одно соединение – GeTe . Монотеллурид германия плавится конгруэнтно при 996 К. Эвтектика между монотеллуридом германием имеет температуру 993 К и состав 49.85 mol % Te . GeTe кристаллизуется в кубической сингонии (структура типа NaCl) с периодом решетки: $a = 6.01$ Å [10].

Для определения характера взаимодействия в тройной системе Ge – Te – Sm нами ранее были исследованы разрезы: $\text{Ge}_{0.80}\text{Te}_{0.20}$ – $\text{Sm}_{0.80}\text{Te}_{0.20}$ [20] и GeTe – Sm_5Ge_3 [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разрез Sm_2Te_3 – GeTe исследован методами физико-химического анализа: дифференци-

✉ Мухтарова Зияфат Мамед кызы,
e-mail: ziyafatmukhtarova47@mail.ru

ально-термическим (ДТА), высокотемпературным дифференциально-термическим (ВДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также измерением плотности и микротвердости.

ДТА проводили на пирометре НТР-75 в вакуумированных до 0.1333 Па кварцевых ампулах, эталоном служил Al_2O_3 . Скорость нагрева составляла 9–10 K/min (погрешность ± 5 K).

ВДТА проводили по аналогичной методике. В связи с высокой температурой плавления исходных компонентов, ВДТА осуществляли в высокотемпературном анализаторе (установка марки ВДТА-8). Образцы для ВДТА готовили в виде прессованных штапиков диаметром $5.7 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-3}$ м и высотой около $5 \cdot 10^{-3}$ м. В качестве эталонного образца использовали штапик из молибдена.

РФА порошкообразных образцов проводили на рентгенодифрактометре ДРОН-2 в CuK_α -излучении с Ni-фильтром.

МСА осуществляли с помощью микроскопа МИМ-8 на предварительно приготовленных шлифах, полированных пастой ГОИ. Травителем служила смесь 1н HNO_3 и 3 %-ной H_2O_2 в соотношении 2:1, время травления – 10–15 секунд.

Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой 0.15 Н.

Плотность сплавов определяли пикнометрически, наполнителем служил толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам, полученным методами физико-химического анализа, построена диаграмма состояния разреза Sm_2Te_3 –GeTe, который является квазибинарным сечением тройной системы Ge–Te–Sm.

Для исследования были синтезированы двойные соединения: Sm_2Te_3 и GeTe из элементов высокой степени чистоты следующих марок: германий – В-4, теллур – В-3, самарий – СМ-1. Вакуумированные кварцевые ампулы с исходными веществами нагревали со скоростью 50 K/min до 1300 K, выдерживали в расплавленном состоянии 1.5–2 часа, после чего охлаждали медленно до комнатной температуры.

Сплавы с составами в интервале 40–100 mol % Sm_2Te_3 отжигали в течение 500 часов при 1000 K. Сплавы с составами в интервале 60–100 mol % GeTe отжигали в зависимости от состава при 700–800 K в течение 240–300 часов. Отожженные сплавы исследовали классическими методами физико-химического анализа. Образцы системы, богатые GeTe, представляют собой компактные слитки блестяще-серого цвета, а сплавы, богатые Sm_2Te_3 , спек черного цвета.

Рассмотрим диаграмму состояний системы Sm_2Te_3 –GeTe. Разрез Sm_2Te_3 –GeTe является квазибинарным сечением тройной системы Ge–Te–Sm (рис. 1). При соотношении исходных теллуридов 1:1 (50 mol %) и температуре 1100 K по перитектической реакции $ж + Sm_2Te_3 \rightarrow GeSm_2Te_4$ образуется тройное соединение $GeSm_2Te_4$.

Ликвидус системы Sm_2Te_3 –GeTe состоит из трех ветвей, отвечающих плавлению Sm_2Te_3 , $GeSm_2Te_4$ и α -твердых растворов на основе GeTe.

Рентгенфазовый анализ (рис. 2) закристаллизованных образцов показал, что набор рентгеновских отражений соответствует фазам Sm_2Te_3 , $GeSm_2Te_4$ и α -твердых растворов на основе GeTe.

Для определения растворимости Sm_2Te_3 в GeTe проведен дополнительный отжиг сплавов 1, 3, 5 mol % Sm_2Te_3 при 920 K (время отжига – 340 часов). После отжига по данным химического анализа определена растворимость Sm_2Te_3 в GeTe, которая составила 2 mol %.

С практической точки зрения полученное соединение может быть перспективным термо-

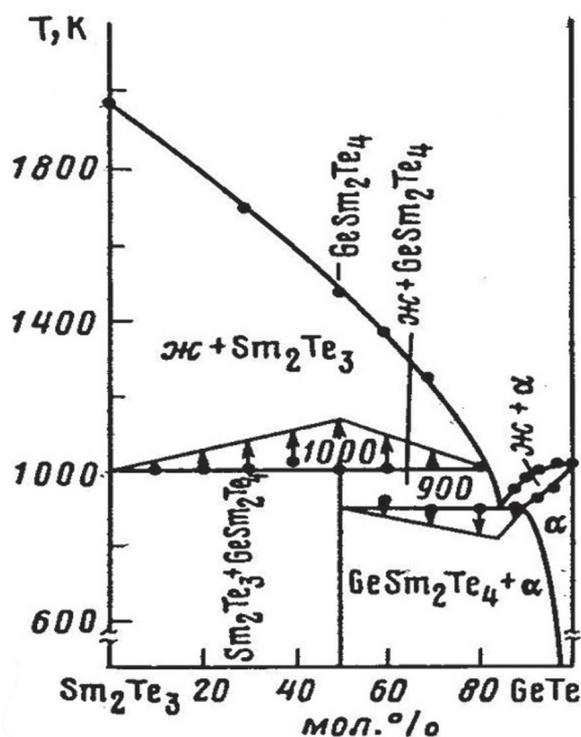


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Sm_2Te_3 –GeTe
[Fig.1. Diagram of the system Sm_2Te_3 –GeTe]

электрическим материалом для изготовления положительной ветви термоэлемента.

Твердые растворы на основе GeTe имеют кубическую решетку. Значения параметров решетки исследуемых твердых растворов на основе GeTe по сравнению с параметрами решетки GeTe незначительно выше. Параметр решетки GeTe $a = 6.01\text{E}$, а параметр решетки исследуемых твердых растворов на основе GeTe $a = 6.08\text{E}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, построена фазовая диаграмма Sm_2Te_3 – GeTe . Установлено, что разрез Sm_2Te_3 – GeTe является квазинарным сечением тройной системы Ge – Te – Sm . В системе при соотношении исходных теллуридов 1:1 (50 mol %) образуется инконгруэнтно плавящееся тройное соединение состава GeSm_2Te_4 . На основе GeTe образуется узкая область твердого раствора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kohri H., Shiota I., Kato M., Ohsugi J., Goto T. Synthesis and Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 – GeTe Pseudo Binary System // *Advances in Science and Technology*, 2006, v. 46, pp. 168–173. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ST.46.168
2. Gelbstein Y., Dado B., Ben-Yehuda O., Sadia Y., Dashevsky Z. and Dariel M.P. Highly efficient Ge-rich $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ thermoelectric alloys // *Journal of Electronic Materials*, 2010, v. 39(9), pp. 2049–2052. DOI: 10.1007/s11664-009-1012-z
3. Gelbstein Y., Davidow J., Girard S.N., Chung D. Y. and Kanatzidis M. Controlling metallurgical phase separation reactions of the $\text{Ge}_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{Te}$ alloy for high thermoelectric performance // *Advanced Energy Materials*, 2013, v. 3, pp. 815–820. DOI: 10.1002/aenm.201200970
4. Gelbstein Y., Dashevsky Z., Dariel M. P. Highly efficient bismuth telluride doped p-type $\text{Pb}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}\text{Te}$ for thermoelectric applications // *Physical Status Solidi*, 2007, v. 1(6), pp. 232–234. DOI: 10.1002/pssr.200701160
5. Gelbstein Y., Ben-Yehuda O., Dashevsky Z., Dariel M. P. Phase transitions of p-type (Pb,Sn,Ge)Te-based alloys for thermoelectric applications // *Journal of Crystal Growth*, 2009, v. 311(18), pp. 4289–4292. DOI: 10.1007/s11664-008-0652-8
6. Gelbstein Y., Ben-Yehuda O., Pinhas E., et al. Thermoelectric properties of (Pb,Sn,Ge) Te-based alloys // *Journal of Electronic Materials*, 2009, v. 38(7), pp. 1478–1482. DOI: 10.1007/s11664-008-0652-8

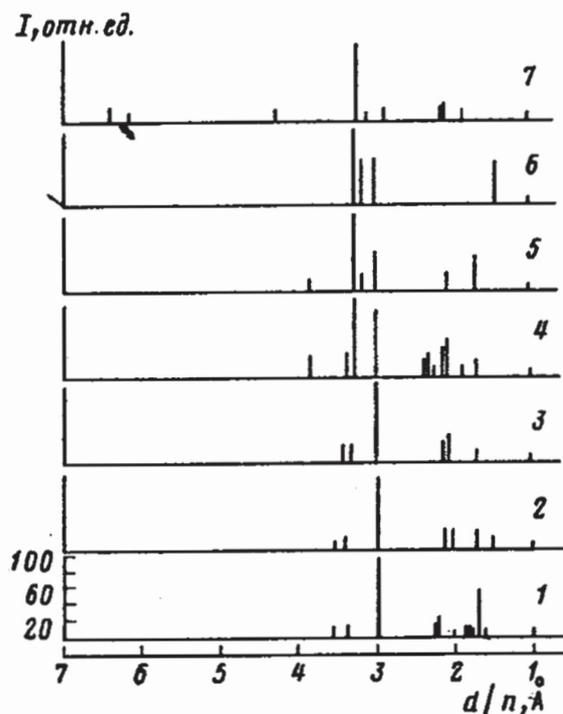


Рис. 2. Штрихдиаграммы сплавов системы Sm_2Te_3 – GeTe : 1 – GeTe ; 2 – 5 мол. % Sm_2Te_3 ; 3 – 20 мол. % Sm_2Te_3 ; 4 – 50 мол. % Sm_2Te_3 ; 5 – 60 мол. % Sm_2Te_3 ; 6 – 80 мол. % Sm_2Te_3 ; 7 – Sm_2Te_3
[Fig. 2. Stick-diagram of alloys of Sm_2Te_3 – GeTe : 1 – GeTe ; 2 – 5 mol % Sm_2Te_3 ; 3 – 20 mol % Sm_2Te_3 ; 4 – 50 mol % Sm_2Te_3 ; 5 – 60 mol % Sm_2Te_3 ; 6 – 80 mol % Sm_2Te_3 ; 7 – Sm_2Te_3]

7. Li J., Chen Z., Zhang X., Sun Y., Yang J., Pei Y. Electronic origin of the high thermoelectric performance of GeTe among the p-type group IV monotellurides // *NPG Asia Materials*, 2017, v. 9, p. 353. DOI: 10.1038/am.2017.8
8. Sante D.Di., Barone P., Bertacco R., Picozzi S. Electric control of the giant rashba effect in bulk GeTe // *Advanced materials*, 2013, v. 25(27), pp. 3625–3626. DOI: 10.1002/adma.201203199
9. Li J., Zhang X., Lin S., Chen Z., Pei Y. Realizing the high thermoelectric performance of GeTe by Sb-doping and Se-alloying // *Chem. Mater.*, 2017, v. 29 (2), pp. 605–611. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04066
10. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений AIV BVI*. М.: Наука, 1975, 195 с.
11. Коржуев М. А. Влияние легирования на параметры GeTe . Серия 6. М.: 1983, no. 6 (179), с. 33–36.
12. Okoye I. Electronic and optical properties of SnTe and GeTe // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, v. 14(36), pp. 8625–8637. DOI: 10.1088/0953-8984/14/36/318
13. Gelbstein Y., Rosenberg Y., Sadia Y., Dariel M. P. Thermoelectric properties evolution of spark plasma

sintered $(\text{Ge}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.1})\text{Te}$ following a spinodal decomposition // *Journal of Physical Chemistry*, 2010, v. 114(30), pp. 13126–13131. DOI: 10.1021/jp103697s

14. Rosenthal T., Schneider N., Stiewe C., Düblinger M., Oeckler O. Real Structure and Thermoelectric Properties of GeTe-Rich Germanium Antimony Tellurides // *Chem. Mater.*, 2011, v. 23(19), pp. 4349–4356. DOI: 10.1021/cm201717z

15. Li J., Chen Z., Zhang X., Yu H., Wu Z., Xie H., Chen Y., Pei Y. Simultaneous Optimization of Carrier Concentration and Alloy Scattering for Ultrahigh // *Chem. Mater.*, 2017, v. 4(12), p. 341. DOI: 10.1002/advs.201700341

16. Bletskan D.I. Phase equilibrium in the system AIV-BVI—part II: systems germanium-chalcogen // *Journal of Ovonic Research*, 2005, v. 1(5), p. 53–60.

17. Li S. P., Li J. Q., Wang Q. B., Wang L., Liu F. S., Ao W. Q. Synthesis and thermoelectric properties of

the $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{PbTe})_x$ alloys // *Solid State Sciences*, 2011, v. 13(2), pp. 399–403. DOI: 10.1016/j.solidstate-sciences.2010.11.045

18. Gelbstein Y., Dado B., Ben-Yehuda O., Sadia Y., Dashevsky Z. and Dariel M.P. High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type $\text{Ge}_x(\text{Sn}_y\text{Pb}_{1-y})_{1-x}\text{Te}$ alloys following a spinodal decomposition reaction // *Chemistry of Materials*, 2010, v. 22(3), pp. 1054–1058. DOI: 10.1021/cm902009t

19. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. *Халькогениды редкоземельных элементов: синтез и кристаллохимия*. М.: Наука, 1975. 258 с

20. Mukhtarova Z. M., Bakhtiyarly I. B., Azhdarova D. S. Politermicheskoye secheniye $\text{Ge}_{0.80}\text{Te}_{0.20}-\text{Sm}_{0.80}\text{Te}_{0.20}$ // *Azerb. khim. zhurn.*, 2010, no. 4, pp. 144–146.

21. Mukhtarova Z. M., Bakhtiyarly I. B., Azhdarova D. S. Issledovaniye politermicheskogo secheniye $\text{Ge}_{0.84}\text{Te}_{0.16}-\text{Sm}_5\text{Ge}_2\text{Te}_7$ v troynoy sisteme Ge–Te–Sm // *Azerb. khim. zhurn.*, 2011, no. 4, pp. 57–59.

UDC 546.659.289.24

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/770>

Received 19.02.2019

Accepted 15.05.2019

PHASE EQUILIBRIUM IN SYSTEM $\text{Sm}_2\text{Te}_3-\text{GeTe}$

© 2019 Z. M. Mukhtarova✉

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences,
113 H. Javid ave., AZ-1143 Baku, Azerbaijan*

Abstract

Objective. GeTe and some alloys on its basis are prospective materials. There are information on the influence of rare earth chalcogenides on thermoelectrically properties of germanium telluride in literature. Synthesis of new complicated triple alloys from the fields of solid solutions on the base of initial semiconductive compounds allows me to recommend the obtained materials for usage in different possible fields of science and technics.

Purpose. The aim of this work is an investigation of phase equilibrium interaction in $\text{Sm}_2\text{Te}_3-\text{GeTe}$ system with phase diagram construction, definition of homogeneity fields and new semiconductive phases.

Methods and methodology. The section of $\text{Sm}_2\text{Te}_3-\text{GeTe}$ was studied by methods of physical-chemical analysis: differential-thermal (DTA), high temperature differential-thermal (HTDT), X-ray phase, microstructural analysis (MSA), as well as measurement of density and micro hardness. DTA was performed with pyrometer HTP-75. HTDT was performed with HTDT-8m ($T_{\text{melt}} \geq 1500 \times 2000$ K) by analogical method. X-ray phase analysis was performed by powder method with X-ray diffractometer DRON-2 (CuK_α -radiation with Ni-filter). MSA was performed with microscope MIM-8. Micro hardness of alloys was measured with micro-hardness tester PMP-3. Density of alloys was determined by pycnometer test.

Results. Based on data of physical-chemical analysis the diagram of state of $\text{Sm}_2\text{Te}_3-\text{GeTe}$ system has been constructed. The cutting is a quasibinary section of a triple system Ge-Te-Sm. At the ratio of initial tellurides 1:1 (50 mol %) and the temperature 1100 K according to peritectic reaction $m+\text{Sm}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{GeSm}_2\text{Te}_4$ the triple complex GeSm_2Te_4 is formed. The liquidus of $\text{Sm}_2\text{Te}_3-\text{GeTe}$ system consists of three branches, which are responsible for fusion (melting) of Sm_2Te_3 , GeSm_2Te_4 and α -solid solutions based on GeTe. X-ray phase analysis of crystallized samples

✉ Mukhtarova Ziyafat, e-mail: ziyafatmuxtarova47@mail.ru

showed, that collection of X-ray reflections corresponds to the phases Sm_2Te_3 –GeTe, GeSm_2Te_4 and γ - solid solutions based on GeTe. In order to determine the dissolution of Sm_2Te_3 in GeTe there has been carried out additional burning of alloys 1,3,5 mol % Sm_2Te_3 at 920K (time of annealing – 340 hours). After annealing, according to the data of chemical analysis, the dissolution of Sm_2Te_3 in GeTe was 2 mol %.

From practical point of view the obtained compound can be a perspective thermoelectrical material for making a positive branch of thermoelement.

Conclusions. Thus, the phase diagram Sm_2Te_3 – GeTe has been constructed. It has been established, that the cutting Sm_2Te_3 –GeTe is a quasibinary section of a triple system Ge–Te–Sm. In the system, at the ratio of initial tellurides 1:1 (50 mol %) an incongruently melting triple compound of in GeSm_2Te_4 composition is formed. On the base of GeTe a narrow field of solid solution is formed.

Keywords: phase diagram, eutectic, microhardness, quasi binary sections, semiconductor, thermogram.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Kohri H., Shiota I., Kato M., Ohsugi J., Goto T. Synthesis and Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 –GeTe Pseudo Binary System. *Advances in Science and Technology*, 2006, v. 46, pp. 168–173. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ST.46.168
2. Gelbstein Y., Dado B., Ben-Yehuda O., Sadia Y., Dashevsky Z. and Dariel M. P. Highly efficient Ge-Rich $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ thermoelectric alloys. *Journal of Electronic Materials*, 2010, v. 39(9), pp. 2049–2052. DOI: 10.1007/s11664-009-1012-z
3. Gelbstein Y., Davidow J., Girard S.N., Chung D. Y. and Kanatzidis M. Controlling Metallurgical Phase Separation Reactions of the $\text{Ge}_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{Te}$ Alloy for High Thermoelectric Performance. *Advanced Energy Materials*, 2013, v. 3, pp. 815–820. DOI: 10.1002/aenm.201200970
4. Gelbstein Y., Dashevsky Z. and Dariel M. P. Highly efficient bismuth telluride doped p-type $\text{Pb}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}\text{Te}$ for thermoelectric applications. *Physical Status Solidi*, 2007, v. 1(6), pp. 232–234. DOI: 10.1002/pssr.200701160
5. Gelbstein Y., Ben-Yehuda O., Dashevsky Z. and Dariel M. P. Phase transitions of p-type (Pb,Sn,Ge)Te-based alloys for thermoelectric applications. *Journal of Crystal Growth*, 2009, v. 311(18), pp. 4289–4292. DOI: 10.1007/s11664-008-0652-8
6. Gelbstein Y., Ben-Yehuda O., Pinhas E., et al. Thermoelectric properties of (Pb,Sn,Ge) Te-based alloys. *Journal of Electronic Materials*, 2009, v. 38(7), pp. 1478–1482. DOI: 10.1007/s11664-008-0652-8
7. Li J., Chen Z., Zhang X., Sun Y., Yang J., Pei Y. Electronic origin of the high thermoelectric performance of GeTe among the p-type group IV monotellurides. *NPG Asia Materials*, 2017, v. 9, p. 353. DOI: 10.1038/am.2017.8
8. Sante D. Di., Barone P., Bertacco R., Picozzi S. Electric control of the giant rashba effect in bulk GeTe. *Advanced materials*, 2013, v. 25(27), pp. 3625–3626. DOI: 10.1002/adma.201203199
9. Li J., Zhang X., Lin S., Chen Z., Pei Y. Realizing the high thermoelectric performance of GeTe by Sb-doping and Se-alloying. *Chem. Mater.*, 2017, v. 29(2), pp. 605–611. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04066
10. Abrikosov N. Kh., Shelimova L. B. *Poluprovodnikovye materialy na osnove soedineniy AIV BVI*. [Semiconductor materials based on compounds AIV BVI.]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 195 p. (in Russ.)
11. Korzhuev M. A. *Vliyanie legirovaniya na parametric of GeTe. Series 6*. [Effect of doping on GeTe parameters. Series 6]. Moscow, 1983, no. 6 (179), pp. 33–36. (in Russ.)
12. Okoye I. Electronic and optical properties of SnTe and GeTe. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, v. 14(36), pp. 8625–8637. DOI: 10.1088/0953-8984/14/36/318
13. Gelbstein Y., Rosenberg Y., Sadia Y. and Dariel M. P. Thermoelectric properties evolution of spark plasma sintered $(\text{Ge}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.1})\text{Te}$ following a spinodal decomposition. *Journal of Physical Chemistry*, 2010, v. 114(30), pp. 13126–13131. DOI: 10.1021/jp103697s
14. Rosenthal T., Schneider N., Stiewe C., Düblinger M., Oeckler O. Real Structure and thermoelectric properties of GeTe-rich germanium antimony tellurides. *Chem. Mater.*, 2011, v. 23(19), pp. 4349–4356. DOI: 10.1021/cm201717z
15. Li J., Chen Z., Zhang X., Yu H., Wu Z., Xie H., Chen Y., Pei Y. Simultaneous optimization of carrier concentration and alloy scattering for ultrahigh. *Chem. Mater.*, 2017, v. 4(12), p. 341. DOI: 10.1002/advs.201700341
16. Bletskan D. I. Phase equilibrium in the system AIV-BVI-part II: systems germanium–chalcogen. *Journal of Ovonic Research*, 2005, v. 1(5), p. 53–60.

17. Li S. P., Li J. Q., Wang Q. B., Wang L., Liu F. S., Ao W. Q. Synthesis and thermoelectric properties of the $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{PbTe})_x$ alloys. *Solid State Sciences*, 2011, v. 13(2), pp. 399–403. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.045

18. Gelbstein Y., Dado B., Ben-Yehuda O., Sadia Y., Dashevsky Z., Dariel M. P. High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type $\text{Ge}_x(\text{Sn}_y\text{Pb}_{1-y})_{1-x}\text{Te}$ alloys following a spinodal decomposition reaction. *Chemistry of Materials*, 2010, v. 22(3), pp. 1054–1058. DOI: 10.1021/cm902009t

19. Yarembash E. I., Eliseev A. A. *Khal'kogenidy redkozemel'nykh elementov: sintez i kristallokhimiya* [Chalcogenides of rare-earth elements: synthesis and crystal chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1975, p. 258. (in Russ.)

20. Mukhtarova Z. M., Bakhtiyarly I. B., Azhdarova D. S. Politermicheskoye secheniye $\text{Ge}_{0.80}\text{Te}_{0.20}\text{-Sm}_{0.80}\text{Te}_{0.20}$. *Azerb. khim. zhurn.*, 2010, no. 4, pp. 144–146.

21. Mukhtarova Z. M., Bakhtiyarly I. B., Azhdarova D. S. Issledovaniye politermicheskogo secheniye $\text{Ge}_{0.84}\text{Te}_{0.16}\text{-Sm}_5\text{Ge}_2\text{Te}_7$ v troynoy sisteme Ge–Te–Sm. *Aze-rb. khim. zhurn.*, 2011, no. 4, pp. 57–59.

Мухтарова Зияфат Мамед кызы – доктор философии по химии, ведущий научный сотрудник, Институт катализ и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: ziyafatmukhtarova@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-1222-969X.

Mukhtarova Ziyafat – PhD in Chemistry, Leading Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: ziyafatmukhtarova@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-1222-969X.