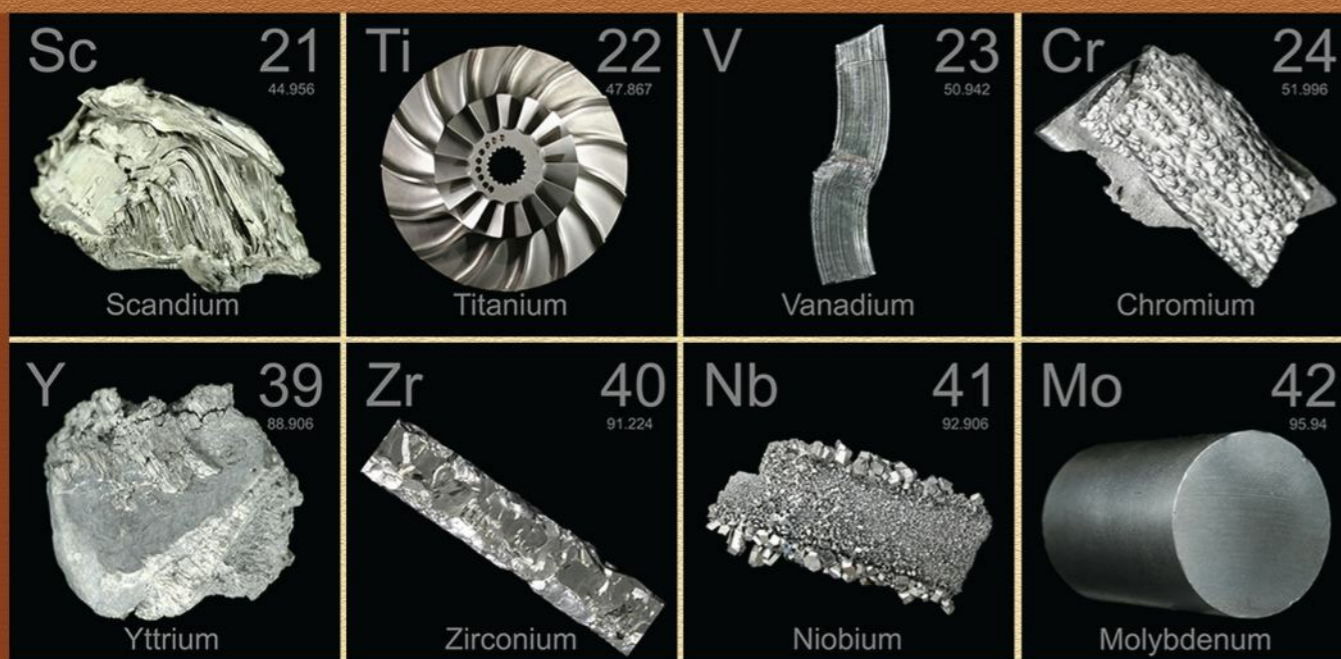


# КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

## CONDENSED MATTER AND INTERPHASES

ТОМ 21, № 1  
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, № 1, 2019

ISSN 1606-867X

## УЧРЕДИТЕЛИ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный 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 законодательства 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 результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по химическим и физико-математическим наукам  
специальности: 02.00.01 – Неорганическая химия, 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.05 – Электрохимия, 02.00.21 – Химия твердого тела, 01.04.07 – Физика конденсированного 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](mailto:kcmf@main.vsu.ru)

Дата выхода в свет 25.03.2019

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 20,0.  
Тираж 50 экз. Заказ 173

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. Беллеце, 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 (Колхапур, 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. Викклер, 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. 1, 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  
ПИ 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](mailto:kcmf@main.vsu.ru)

The price – free.  
Date of publication 25.03.2019.

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. (Küln, Germany)

## Responsible secretary

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

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ	ORIGINAL ARTICLES
<i>Байков Ю. А., Петров Н. И., Тимошина М. И., Акимов Е. В.</i> Модель микрокристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме	<i>Baikov Yu. A., Petrov N. I., Timoshina M. I., Akimov E. V.</i> The Model of Microcrystallization of 50 % Binary Metallic Melts in the Diffusive Relaxation Mode
4	
<i>Бордонский Г. С., Гурулев А. А., Крылов С. Д., Цыренжапов С. В.</i> Использование микроволновой спектроскопии для изучения состояния переохлажденной воды	<i>Bordonskiy G. S., Gurulev A. A., Krylov S. D., Tsyrenzhapov S. V.</i> Using Microwave Spectroscopy to Study the State of Supercooled Water
16	
<i>Буданов А. В., Власов Ю. Н., Котов Г. И., Руднев Е. В., Подпругин П. И.</i> Формирование тонких пленок соединений $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	<i>Budanov A. V., Vlasov Yu. N., Kotov G. I., Rudnev E. V., Podprugin P. I.</i> Formation of $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ and $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ Thin Films
24	
<i>Бусов Н. С., Углев Н. П.</i> Влияние температуры на скорость расслоения расплавов Sn–Pb в капиллярах	<i>Boosov N. S., Ouglev N. P.</i> The Influence of Temperature on the Separation Rate of Sn–Pb Melts in Capillaries
30	
<i>Волков В. В., Сидей В. И., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Малыгина Е. Н., Завражных А. Ю.</i> Высокотемпературная кубическая модификация сульфида галлия ( $x_s = 59$ мол. %) и $T, x$ -диаграмма системы Ga–S	<i>Volkov V. V., Sidey V. I., Naumov A. V., Nekrylov I. N., Brezhnev N. Yu., Malygina E. N., Zavrazhnov A. Yu.</i> The Cubic High-temperature Modification of Gallium Sulphide ( $x_s = 59$ mol %) and the $T, x$ -diagram of the Ga–S System
37	
<i>Дыбов В. А., Сериков Д. В., Рыжкова Г. С., Донцов А. И.</i> Рост и субструктура пленок ниобата лития	<i>Dybov V. A., Serikov D. V., Ryzhkova G. S., Dontsov A. I.</i> Grown and Substructure of Lithium Niobate Films
51	
<i>Завражных А. Ю., Наумов А. В., Малыгина Е. Н., Косяков А. В.</i> Давление насыщенного пара монохлорида индия по данным спектрофотометрии и нуль-манометрии	<i>Zavrazhnov A. Yu., Naumov A. V., Malygina E. N., Kosyakov A. V.</i> The Pressure of Indium Monochloride Vapour: the Vapour-gauge and Spectrophotometric Experimental Data
60	
<i>Кулешова Н. Е., Бобринская Е. В., Введенский А. В., Рычкова Е. Б.</i> Роль структурно-морфологического состояния поверхности платины в кинетических и термодинамических характеристиках процесса адсорбции аниона серина	<i>Kuleshova N. E., Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Rychkova E. B.</i> The Effect of the Structural and Morphological Properties of the Surface of Platinum on the Kinetic and Thermodynamic Characteristics of the Serine Anion Adsorption Process
72	
<i>Митрофанов Ю. П.</i> Особенности релаксации сдвиговой упругости металлических стекол	<i>Mitrofanov Yu. P.</i> Features of the Shear Elasticity Relaxation of Metallic Glasses
84	
<i>Михайлюк Е. А., Прокопова Т. В., Жукалин Д. А.</i> Электрофизические измерения твердых растворов $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	<i>Mikhailyuk E. A., Prokopova T. V., Zhukalin D. A.</i> Electrophysical Measurements Solid Solutions of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$
93	
<i>Мокшина Н. Я., Пахомова О. А., Шаталов Г. В., Тарасов Д. П.</i> Межфазное распределение сорбиновой кислоты при экстракции сополимером N-винилформамида с 1-винил-3,5-диметилпиразолом	<i>Mokshina N. Ya., Pakhomova O. A., Shatalov G. V., Tarasov D. P.</i> Interphase Distribution of Sorbic Acid During Extraction by Copolymers of N-vinylformamide and 1-vinyl-3,5-dimethylpyrazol
99	

<i>Нечаев И. В., Введенский А. В.</i> Квантово-химическое моделирование взаимодействия в системе $Me_n(H_2O)_m$ ( $Me = Cu, Ag, Au; n = 1-3; m = 1, 2$ )	105	<i>Nechaev I. V., Vvedenskii A. V.</i> Quantum Chemical Modeling of the Interaction in $Me_n(H_2O)_m$ ( $Me = Cu, Ag, Au; n = 1-3; m = 1, 2$ ) System
<i>Паринова Е. В., Федотов А. К., Койуда Д. А., Федотова Ю. А., Стрельцов Е. А., Малащенко Н. В., Овсыанников Р., Турищев С. Ю.</i> Изучение особенностей формирования композитных структур на основе столбиков никеля в матрице диоксида кремния с помощью синхротронных XANES исследований в режиме регистрации выхода электронов или фотонов	116	<i>Parinova E. V., Fedotov A. K., Koyuda D. A., Fedotova Yu. A., Streltsov E. A., Malashchenok N. V., Ovsyannikov R., Turischev S. Yu.</i> The Composite Structures Based on Nickel Rods in the Matrix of Silicon Dioxide Formation Peculiarities Study Using Synchrotron XANES in the Electrons and Photons Yield Registration Modes
<i>Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шейн А. Б.</i> Анодные процессы на $Mn_3Si_3$ -электроде в щелочном электролите	126	<i>Polkovnikov I. S., Panteleeva V. V., Shein A. B.</i> Anodic Processes on $Mn_3Si_3$ Electrode in Alkaline Electrolyte
<i>Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х.</i> Структура и свойства нанопористых анодных оксидных пленок на алюминиде титана	135	<i>Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson H.</i> The Structure and Properties of Nanoporous Anodic Oxide Films on Titanium Aluminide
<i>Сырков А. Г., Плескунов И. В., Кавун В. С., Тарабан В. В., Кущенко А. Н.</i> Изменение сорбционных свойств дисперсной меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые соединения, при взаимодействии с парами воды	146	<i>Syrkov A. G., Pleskunov I. V., Kavun V. S., Taraban V. V., Kushchenko A. N.</i> Changes in the Sorption Properties of Dispersed Copper Containing Ammonium Compounds in the Surface Layer Resulting from Interaction with Water Vapours
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	155	RULES FOR AUTHORS

УДК 669.017.3:536.421.4

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/711

Поступила в редакцию 30.11.2018

Подписана в печать 15.02.2018

## МОДЕЛЬ МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ 50 % ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В ДИФфуЗИОННО-РЕЛАКСАЦИОННОМ РЕЖИМЕ

© 2019 Ю. А. Байков<sup>1</sup>, Н. И. Петров\*<sup>1</sup>, М. И. Тимошина<sup>2</sup>, Е. В. Акимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Миусская пл., 9, 125047 Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup>Московский технический университет связи и информатики

Авиамоторная ул., 8а, 111024, Москва, Российская Федерация

**Аннотация.** Рассмотрена модель микрокристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме. При этом развита модель переходной двухфазной зоны (ПДЗ) в пространстве концентраций мономеров роста, принадлежащих двум агрегатным состояниям – расплаву и кристаллу. Записаны кинетические дифференциально-разностные уравнения, описывающие эволюцию структуры ПДЗ во времени с учетом ее «ступенчатой» формы, образованной механизмом спонтанных флуктуаций с ограниченным спектром изменения концентраций мономеров роста (в модели ПДЗ) во всех монослоях переходной конечной области, отделяющей собой двухкомпонентный расплав от кристаллической фазы. Учтены зависимости частот обмена мономерами роста между расплавом и кристаллом от энергий связи двух ближайших мономеров и от температуры кристаллизующейся системы расплав-кристалл. Эта модель соответствует схеме реальной конечной протяженности поверхности раздела двух соприкасающихся фаз и носит название кристалла Косселя–Странского.

**Ключевые слова:** переходная двухфазная зона, мономеры роста, параметр дальнего порядка, высоты изломов, образованных концентрациями мономеров роста кристаллической фазы, параметр «шероховатости» ПДЗ, скорость кристаллизации.

### ВВЕДЕНИЕ

При создании современных металлических материалов, отвечающих требованиям практического их использования, весьма насущным является изучение физической природы фазовых переходов при образовании кристаллических систем в зависимости от выбранной модели их микрокристаллизации. Весьма актуально развитие теории фазовых переходов или специфических физических эффектов в концентрированных кристаллических фазах, формирующихся из различных исходных маточных сред. К ним относится теория кристаллизации. Весьма актуальным является изучение различия в кинетике кристаллизации металлов и сплавов с одной стороны и неметаллами с другой. В частности, при кристаллизации одно- и многокомпонентных металлических расплавов существ-

венную роль должна играть морфология поверхности раздела двух соприкасающихся фаз системы расплав-кристалл в двух известных в кристаллографии режимах – кинетическом (бездиффузионном) и диффузионно-релаксационном. Эти различия предполагается описать и изучить в пределах некоторой переходной области – переходной двухфазной зоны (ПДЗ), отделяющей две соприкасающиеся массивные фазы в двух вышеупомянутых режимах. В кинетическом режиме эта ПДЗ подробно изучена в работах [1–7].

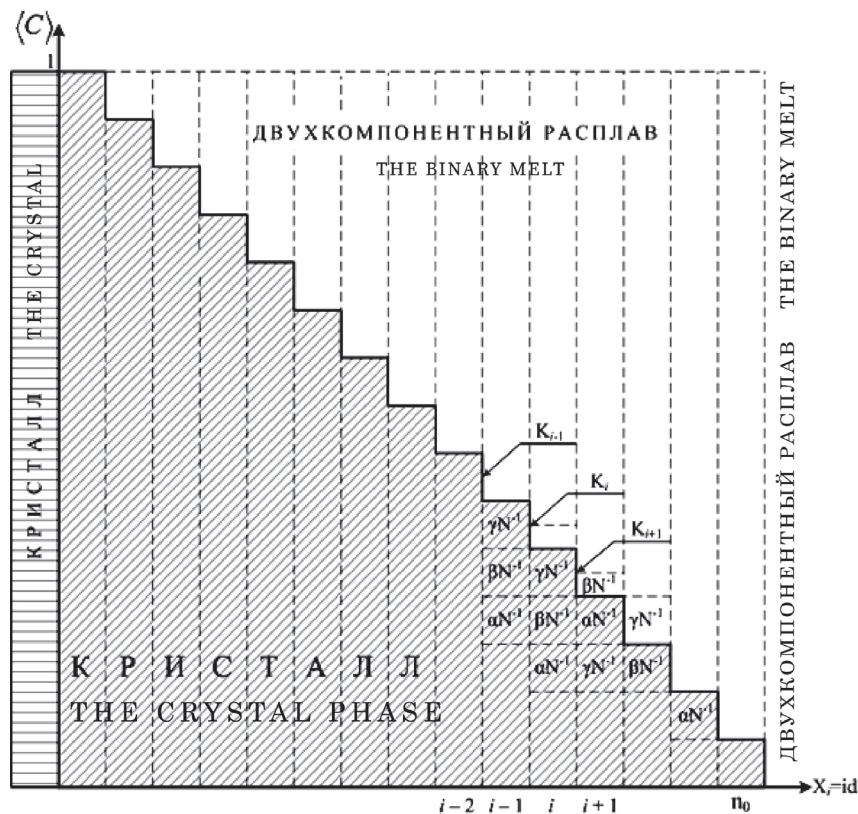
В этих работах в целях теоретического удобства описания морфологии переходной двухфазной зоны, отделяющей собой металлический расплав от кристалла, были введены понятия мономеров роста в пространстве концентраций двух возможных агрегатных состояний (расплав и кристалл), заменяющих собой реальные металлические мик-

✉ Петров Николай Иванович, e-mail: nik\_petrov@mail.ru.

рочастицы в реальных переходных межфазных областях. В работах [1–7] используемая модель переходной двухфазной зоны (ПДЗ) в пространстве концентраций мономеров роста имела «ступенчатую» форму (см. рис. 1), обусловленную действием механизма спонтанных флуктуаций с ограниченным спектром изменения концентраций мономеров роста твердой фазы. Такая схема ПДЗ имела сходство с известными свойствами реальных поверхностей раздела системы расплав-кристалл, а именно: ее конечность –  $n_0$  (число монослоев ПДЗ) и ступень с изломами. Эти реальные поверхности раздела носят название поверхности Коссея–Странского.

По оси абсцисс рис. 1 отложены номера монослоев ПДЗ, отделяющих собой кристалл от двухкомпонентного металлического расплава. По оси ординат отложены величины концентраций мономеров роста, находящихся в кристаллическом состоянии (заштрихованные столбики  $c_i = \frac{m_i}{N}$ , где  $m_i$  – число мономеров роста кристалла в слое  $i$ ,  $N$  – общее количество мономеров роста обоих состояний (жидкого и кристалличес-

кого и обоих сортов) в каждом слое ПДЗ толщины  $d$ , характеризующей размер одного мономера роста вдоль каждого из трех направлений объемной переходной двухфазной зоны. Число  $N = \text{const}$ . На рис. 1 представлено сечение ПДЗ плоскостью  $Z = 0$  (плоскостью рисунка) [8]. Незаштрихованные части каждого из  $n_0$  столбиков толщины  $d$  определяют концентрации мономеров роста, находящихся в двухкомпонентном 50 % металлическом расплаве. Каждый заштрихованный столбик на рис. 1 в случае двухкомпонентной системы расплав-кристалл предполагается состоящим из конечного числа мономеров, обозначаемых как  $\alpha N^{-1}$ ,  $\beta N^{-1}$ ,  $\gamma N^{-1}$  и т. д., где  $\alpha, \beta, \gamma = A, B$  – индексы, отмечающие сортность того или иного мономера роста, каждый из которых находится в кристаллическом состоянии. Всего мономеров роста кристаллического состояния во всех  $n_0$ -монослоях ПДЗ очевидно есть  $N \sum_{i=1}^{n_0} \bar{c}_i$  [9, 10]. Соответственно число мономеров роста жидкого состояния во всех  $n_0$  слоях ПДЗ есть  $N(n_0 - \sum_{i=1}^{n_0} \bar{c}_i)$ . Фигурирующие здесь концентрации  $\bar{c}_i = \langle c_i \rangle$  являются ус-



**Рис. 1.** Модель переходной двухфазной зоны (ПДЗ) «ступенчатой» формы в пространстве концентраций мономеров роста  
**[Fig. 1.** The step-like transitional diphase zone (DTZ) model presented in the growth monomers concentration space]

редненными величинами в соответствии с функциями распределения вероятностей реализации спонтанных флуктуаций концентраций частиц твердого состояния (мономеров роста в модели ПДЗ) с ограниченным спектром их изменения (см. [5, 11, 12, 13]). Конечной протяженности структура ПДЗ ( $n_0 = \text{const}$ ) характеризуется величинами изломов границы раздела двух соприкасающихся двухкомпонентных фаз (расплав–кристалл). В процессе действия флуктуационного механизма с ограниченным спектром в слоях ПДЗ оказывается, что в результате флуктуации концентрации мономеров роста твердой фазы в  $i$ -слое ( $i = 1, 2, \dots, n_0$ ) данная концентрация не может быть больше соответствующей концентрации мономеров роста твердого состояния в соседнем  $(i - 1)$  слое и не может быть меньше аналогичной концентрации в соседнем  $(i + 1)$  слое ПДЗ. В результате величины (высоты) этих изломов, определяемые как  $K_{i-1} = \langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i-2} \rangle$ ,  $K_i = \langle C_i \rangle - \langle C_{i-1} \rangle$ ,  $K_{i+1} = \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_i \rangle$ , оказываются неположительными при всех  $i = 1, \dots, n_0 - 1$ . На рис. 1 высоты этих изломов показаны на границах монослоев  $(i - 2), (i - 1); (i - 1), i$  и  $i, (i + 1)$ . В направлении оси  $Z$ , направленной вертикально вниз по отношению к плоскости указанного сечения (плоскость рисунка), за каждым из отмеченных мономеров роста, находящихся в определенном агрегатном состоянии, находится некий мономер роста того же агрегатного состояния. Выше плоскости сечения в модели ПДЗ какие-либо мономеры роста, по определению, отсутствуют.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

На первой стадии, используя понятия мономеров роста двух агрегатных состояний (двухкомпонентные расплав и кристалл) и связанную с ними модель переходной двухфазной зоны (ПДЗ) в пространстве концентраций вышеупомянутых мономеров роста, необходимо описать структуру и эволюцию данной ПДЗ в условиях диффузионно-релаксационного режима кристаллизации 50 % двухкомпонентного металлического расплава. При этом необходимо учесть зависимости частот обмена мономерами роста в модели ПДЗ в процессе ее эволюции от энергий взаимодействия данных мономеров разных агрегатных состояний и от температуры (переохлаждения) кристаллизующейся системы расплав-кристалл. При реализации диффузионно-релаксационного режима кристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов необходимо учесть зависимость от времени всех основных характеристических функций, описываю-

щих структуру ПДЗ, а также введение времен релаксации, фигурирующих в исходных дифференциально-разностных уравнениях описания эволюции ПДЗ. Средняя скорость кристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов в модели ПДЗ должна иметь зависимость от времени.

На второй стадии исследования ставится задача отыскания критических температур (переохлаждений системы расплав-кристалл), при достижении которых хаос двухкомпонентного расплава передается двухкомпонентной кристаллической фазе стехиометрического состава с простой кубической ячейкой, а также нахождение времен релаксации, по прошествии которых восстанавливается упорядоченная структура двухкомпонентного кристалла (в понятиях параметров дальнего порядка). При этом ставятся задачи в условиях диффузионно-релаксационного режима кристаллизации найти математические законы, описывающие как процесс разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы, так и обратный процесс восстановления со временем регулярного упорядоченного двухкомпонентного кристалла с элементарной кубической решеткой и стехиометрического состава.

Одновременно ставится задача определения особенностей в кинетике эволюции переходной двухфазной зоны (ПДЗ) в условиях диффузионно-релаксационного режима при образовании полностью разупорядоченной и упорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы.

### СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ

Сама структура ПДЗ описывается наборами тех же функций, что были использованы в работах [5–13], но в новом диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации двухкомпонентных 50 % металлических расплавов при образовании кристаллической двухкомпонентной фазы с простой кубической элементарной решеткой (кубическая сингония) и стехиометрического состава. Это означает, что функции, описывающие структуру ПДЗ, зависят от времени. Таким образом, структура переходной двухфазной зоны, не меняя своей кристаллографической симметрии – протяженности и кубической сингонии, перераспределяется внутри себя по составу мономеров роста, занимающих узлы двух подрешеток кристаллической фазы, на которые разбивается исходная кубическая простая ячейка. Физически это означает, что первоначально полностью, возможно, разупорядоченная двухкомпонентная кристаллическая фаза в данном режиме



кристаллизации с течением времени получает возможность перейти в полностью упорядоченное состояние. При этом для систем с элементарной простой кубической ячейкой и стехиометрического состава, параметр дальнего порядка  $\eta(t)$ , определяемый аналогично работам [5–13], является функцией времени и может изменяться в пределах  $0 \leq \eta(t) \leq 1$ . Это свойство параметра  $\eta(t)$  изменяться с течением времени в указанных пределах сохраняется при любых допустимых переохлаждениях системы двухкомпонентный расплав-кристалл, что было невозможно при кинетическом режиме кристаллизации двухкомпонентных 50 % металлических расплавов (см. [1–4]). Очевидно, будет иметь место некий релаксационный процесс, характеризующийся временем релаксации и коэффициентом диффузии.

Для систем с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава, когда данная простая кубическая решетка разбивается на две эквивалентные подрешетки с чередующимися узлами, вводят функции  $X_\alpha^{(i)}$ , определяющие априорную вероятность замещения мономерами роста сорта « $\alpha$ » какого-либо узла, принадлежащего  $i$ -ой подрешетке ( $\alpha = A, B; i = 1, 2$ ). Эти вероятности зависят от параметра дальнего порядка  $\eta(t)$  и имеют вид:

$$\begin{aligned} X_A^{(1)}(t) &= \frac{1}{2}(1 + \eta(t)), X_B^{(1)}(t) = \frac{1}{2}(1 - \eta(t)), \\ X_A^{(2)}(t) &= \frac{1}{2}(1 - \eta(t)), X_B^{(2)}(t) = \frac{1}{2}(1 + \eta(t)) \end{aligned} \quad (1)$$

Если ввести числа  $\bar{N}, \bar{N}^{(1)}, \bar{N}^{(2)}$ , обозначающие общее количество узлов твердой фазы обеих подрешеток, подрешеток первого и второго типов соответственно, то параметр дальнего  $\eta(t)$  порядка можно определить следующим образом

$$\eta(t) = \frac{X_A^{(1)}(t) - v_0}{1 - v_0}, \quad (2)$$

где  $v_0 = \frac{\bar{N}^{(1)}}{\bar{N}}, 1 - v_0 = \frac{\bar{N}^{(2)}}{\bar{N}}$ .

При этом полностью разупорядоченная двухкомпонентная кристаллическая структура с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава характеризуется следующими величинами априорных вероятностей:

$$X_A^{(1)} = X_A^{(2)} = v_0 = C_A, X_B^{(1)} = X_B^{(2)} = 1 - v_0 = C_B$$

где  $C_A$  и  $C_B$  – концентрации мономеров роста в кристаллической фазе в каждом заштрихованном столбике ПДЗ соответственно сортов  $A$  и  $B$

Функции, определяющие структуру всех  $n_0$  монослоев переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций мономеров роста кристалли-

ческой фазы (см. рис. 1) в произвольный момент времени « $t$ » по аналогии с подобными функциями в кинетическом режиме следующие. Пусть функция  $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}, t)$  есть вероятность обнаружить столбцы кристаллической фазы в модели ПДЗ, оканчивающиеся сверху мономерами роста  $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}$ , принадлежащими узлам подрешеток « $i$ » и « $k$ » соответственно, в конфигурации с изломами  $K_i$  и  $K_{i+1}$  слева и справа от него в момент времени « $t$ » ( $\alpha, \beta = A, B; j, k = 1, 2; i = 1, 2, \dots, n_0$ ). Функция  $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t)$  есть вероятность обнаружить столбик, оканчивающийся мономерами роста  $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}$ , принадлежащими соответственно узлам подрешеток « $j$ » и « $k$ » у излома высоты  $K_i$  в тот же момент времени « $t$ » ( $i = 1, 2, \dots, n_0$ ). Далее, например, функция  $X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkl)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}, t)$  есть вероятность обнаружить столбик, оканчивающийся мономерами роста  $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}, \gamma N^{-1}$ , принадлежащими узлам подрешеток  $j, k, l$  соответственно, в конфигурации с изломами  $K_i + N^{-1}$  слева и  $K_{i+1}$  справа от него в момент времени « $t$ » ( $i = 1, 2, \dots, n_0$ ). Введение подобных функций совершенно необходимо для описания эволюции кристаллизующейся ПДЗ во времени с меняющейся структурой.

Обмен мономерами роста разных сортов и в разных структурных конфигурациях между соприкасающимися массивными фазами – расплавом и кристаллом – в модели ПДЗ в пространстве концентраций описывают частотами отрыва мономера роста  $\beta N^{-1}$  от мономера роста  $\alpha N^{-1}$ , принадлежащими узлам подрешеток « $j$ » и « $k$ » соответственно кристаллической фазы в конфигурации, характеризуемой высотами  $K_i$  и  $K_{i+1}$   $\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ , частотами присоединения мономера роста  $\beta N^{-1}$  расплава к мономеру  $\alpha N^{-1}$  твердой фазы в соответствующих конфигурациях  $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ .

Эти частоты обменов мономерами роста были использованы в работах [1–5] и имеют следующий вид:

$$\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \begin{cases} v \exp \left[ -\frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{11} + \sum_{\delta} \epsilon_{\delta\beta}^{11} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \omega_{1\alpha\beta}^{(jk)} & \text{при } K_i > 0, K_{i+1} < 0; \\ v \exp \left[ -\frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{11} + 2 \sum_{\delta} \epsilon_{\delta\beta}^{11} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} & \text{при } K_i > 0, K_{i+1} \geq 0, \text{ либо } K_i \leq 0, K_{i+1} < 0; \\ v \exp \left[ -\frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{11} + 3 \sum_{\delta} \epsilon_{\delta\beta}^{11} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} & \text{при } K_i \leq 0, K_{i+1} \geq 0. \end{cases}$$

$$\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) = \omega_{+1\alpha\beta}^{(jk)} = v_+ \exp\left[-\frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{12} + \sum_{\delta} \epsilon_{\delta\beta}^{12} x_{\delta}^{(j)}}{T}\right] \quad (3)$$

при  $K_i - N^{-1} < 0, K_{i+1} < 0,$

$$\omega_{+\beta\gamma}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \omega_{+1\beta\gamma}^{(jk)} = v_+ \exp\left[-\frac{\epsilon_{\beta\gamma}^{12} + \sum_{\delta} \epsilon_{\delta\gamma}^{12} x_{\delta}^{(j)}}{T}\right] \quad (4)$$

при  $K_i < 0, K_{i+1} \leq 0.$

В выражениях (3) и (4) постоянная Больцмана принята за единицу,  $v_+$  и  $v$  есть частотные факторы, характеризующие степень колебаний около положений равновесий мономеров роста в двухкомпонентных металлических расплавах и в двухкомпонентных кристаллических фазах соответственно, величины  $\epsilon_{\alpha\beta}^{11}$  и  $\epsilon_{\alpha\beta}^{12}$  и им подобные означают взятые с обратным знаком энергии связи двух ближайших мономеров роста  $\alpha N^{-1}$  и  $\beta N^{-1}$ , находящихся в кристалле, а также аналогичных мономеров роста кристалла и расплава. Индексы сверху 1 и 2 относятся к кристаллу и расплаву соответственно. Индексы, отмечающие номера подрешеток в кристаллической фазе при этом опущены. Функции  $x_{\delta}^{(j)}$  определены равенствами (1) и (2).

В работах [1–4] было отмечено, что формулы (3) и (4) для частот присоединения мономеров роста из двухкомпонентного расплава к мономерам роста кристаллической фазы были справедливы при условии, что по крайней мере, один из мономеров роста находится в жидкой фазе (расплаве), типы же мономеров роста, взаимодействующих в первом приближении, при этом особой роли не играют. Эти обстоятельства выражаются в виде следующих равенств:

$$\epsilon_{AA}^{12} = \epsilon_{AB}^{12} = \epsilon_{AA}^{22} = \epsilon_{AB}^{22} = \epsilon_{BB}^{12} = \epsilon_{BA}^{12} = \epsilon_{BB}^{22} = \epsilon_{BA}^{22} \quad (5)$$

Из равенств (5) следует, что частоты присоединения, характеризующие переходы мономеров роста из расплава в двухкомпонентную кристаллическую фазу, не зависят от конкретной конфигурации ПДЗ, где происходят подобные обмены, но зависят от энергии связи ближайших односортовых мономеров роста, находящихся в разных агрегатных состояниях и от температуры кристаллизующегося двухкомпонентного расплава. Если ввести параметр  $q_2 = \exp\left[-\frac{2\epsilon_{AA}^{12}}{T}\right]$ , где  $\epsilon_{AA}^{12}$  – взятая с обратным знаком энергия взаимодействия односортовых мономеров роста  $A - A$ , находящихся в разных агрегатных состояниях, то в силу равенств (5) можно

получить для частот присоединения мономеров роста следующие равенства:

$$\omega_{+ab}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) = \omega_{+\beta\gamma}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = v_+ q_2$$

при  $K_i - N^{-1} < 0, K_i < 0, K_{i+1} \leq 0$

$$\omega_{+\beta\gamma}^{(k,j)}(K_i, K_{i+1}) = \omega_{+1\beta\gamma}^{(k,j)} = v_+ q_2.$$

Если ввести новую величину  $q_1 = \exp\left[-\frac{2\epsilon_{AA}^{11}}{T}\right] =$

$$= \exp\left[-\frac{2\epsilon_{BB}^{11}}{T}\right],$$

связанную с энергиями связи двух ближайших мономеров роста одного сорта в кристалле, то, используя условия (5) и равенства  $\epsilon_{AA}^{12} = \epsilon_{AB}^{12} = n\epsilon_{AA}^{11} = n\epsilon_{BB}^{11}$ , где  $n$  обычно меньше единицы ( $n = \frac{1}{2}; \frac{1}{3}$ ), то получаем равенства:

$$q_1^n = \exp\left[-\frac{2\epsilon_{AB}^{12}}{T}\right] = \exp\left[-\frac{2\epsilon_{BA}^{12}}{T}\right],$$

то есть

$$q_2 = q_1^{2n} \quad (6)$$

При  $n = \frac{1}{2}$ , имеем  $q_1 = q_2$ . Эти результаты бу-

дут использованы при исследовании кристаллизации двухкомпонентных 50 % металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме. Связь энергий связи в приближении ближайших соседей между разносортовыми и односортовыми мономерами роста, находящихся в кристаллической фазе, есть  $\epsilon_{AB}^{11} = m\epsilon_{AA}^{11}$ , где  $m > 1$ .

Физически модель конечной протяженности переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций мономеров роста обусловлена механизмом спонтанных флуктуаций концентраций мономеров роста кристаллического состояния с ограниченным спектром изменения величин этих концентраций. Если ввести величину  $c_i(t_i) = X_{ii}$ , которая определяет величину концентрации мономеров роста после флуктуации в  $i$ -ом монослое переходной зоны в момент времени  $t_i$ , то концентрация мономеров роста кристаллической двухкомпонентной фазы равна ограниченной величине

$$X_{i+1+i} \leq X_{ii} \leq X_{i-i-i},$$

где  $X_{i-i-i} = c_{i-1}(t_{i-1}); X_{i+1+i} = c_{i+1}(t_{i+1})$  – соответствующие аналогичные концентрации в слоях  $(i-1)$  в момент времени  $t_{i-1}$  и  $(i+1)$  в момент времени  $t_{i+1}$ , причем  $t_{i-1} = t_i - \tau, t_{i+1} = t_i + \tau$  ( $\tau$  – период одной спонтанной флуктуации) (см. [5]). Тогда при законах распределения подобных флуктуаций можно ввести понятие величины средней концентрации  $\bar{X}_{ii}$  мономеров роста твердого состояния в мо-

нослое  $i(i=1,2,\dots,n_0)$  в момент времени  $t_i$ . Для хорошо развитых переходных двухфазных зон, характеризуемых большим числом монослоев  $n_0$ , теория спонтанных флуктуаций с ограниченным спектром изменения концентраций мономеров роста твердого состояния дает следующее выражение:  $\bar{X}_{ii} = (\frac{1}{2})^i, i(i=1,2,\dots,n_0)$ . При этом протяженность самой ПДЗ (число ее монослоев) отвечает условию  $n_0 < 1 + 1.4 \ln N$ .

В модели ПДЗ, связанной с механизмом спонтанных флуктуаций концентраций мономеров роста кристаллического состояния с ограниченным спектром изменения этих концентраций, размер  $i$ -го слоя в  $t_i$  – момент дискретного времени, состоящего лишь из кристаллической двухкомпонентной фазы, очевидно равен  $N\bar{X}_{ii}d$ , где  $d$  – линейный размер мономера роста,  $t_i = t_0 + i\tau, (i=1,2,\dots,n_0)$ ,  $t_0$  – начальный момент упорядоченного действия вышеупомянутого флуктуационного механизма. Очевидно время релаксации (установления упорядоченности двухкомпонентной кристаллической фазы), в рассматриваемой модели ПДЗ в каждом  $i$ -монослое ( $i=1,2,\dots,n_0$ ) можно определить соотношением  $\tau = N\bar{X}_{ii}/v$ . Общая протяженность неоднородности по составу мономеров роста двухкомпонентной кристаллической фазы (сумма всех заштрихованных столбиков по высоте на рис. 1) равна

$$L = Nd \sum_{i=1}^{n_0} \bar{X}_{ii}$$

Полное время релаксации, связанное с возможными перемещениями всех мономеров роста кристаллической двухкомпонентной фазы во всех  $n_0$  монослоях сечения ПДЗ плоскостью  $Z=0$ , очевидно равно

$$\tau_p = \sum_{i=1}^{n_0} \tau_{pi} = \frac{N}{v} \sum_{i=1}^{n_0} \bar{X}_{ii} = \frac{N}{v} \left[ 1 - (\frac{1}{2})^{n_0} \right],$$

где  $\sum_{i=1}^{n_0} \bar{X}_{ii} = 1 - (1/2)^{n_0}$  – конечная сумма членов убывающей геометрической прогрессии со знаменателем  $q=1/2$ . С другой стороны, если ввести коэффициент диффузии  $D$ , связанный с перемещением мономеров роста кристаллической фазы во всех  $n_0$  монослоях ПДЗ, то из известного диффузионного соотношения  $L^2 = D\tau_p$  следует выражение для времени релаксации:

$$\tau_p = \sum_{i=1}^{n_0} \tau_{pi} = \frac{N}{v} \left[ 1 - (1/2)^{n_0} \right] = L^2/D,$$

где  $(Nd)^2 = (\sum_{i=1}^{n_0} \bar{X}_{ii})^2 = \frac{DN}{v} \sum_{i=1}^{n_0} \bar{X}_{ii}$ .

Таким образом, получаем выражение для времени релаксации во всей кристаллической двухкомпонентной фазе в модели ПДЗ:

$$\tau_p = \frac{D}{(vd)^2} \quad (7)$$

В таком случае усредненное время релаксации для взятого отдельно  $i$ -го монослоя ПДЗ можно записать в виде  $\tau_{pi} = \tau_p/n_0$ . Например, если считать  $n_0 = 10$ ;  $N = 10^5$ ;  $v = 10^{13}$  Гц, то оценка времени релаксации, даваемая флуктуационной теорией есть  $\tau_{pi} = (N/v)\bar{X}_{ii} = 10^{-11}$  сек. Если положить коэффициент диффузии в металлических двухкомпонентных сплавах в кристалле  $D = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $(vd) = 10^2$  м/с, то время релаксации в диффузионно-релаксационном режиме окажется равным  $\tau_{pi} = \tau_p/n_0$ , то есть времена релаксации в среднем даваемые флуктуационной теорией (см. [5]) и диффузионно-релаксационным режимом кристаллизации 50% двухкомпонентных расплавов практически совпадают.

### УРАВНЕНИЯ ЭВОЛЮЦИИ ПЕРЕХОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ ПРИ ДИФФУЗИОННО-РЕЛАКСАЦИОННОМ РЕЖИМЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ 50 % МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

При переходе от кинетического режима кристаллизации двухкомпонентных 50% металлических расплавов, описанного в работах [1–8], к диффузионно-релаксационному режиму подобных расплавов изменение состояния переходной двухфазной зоны (ПДЗ) должно описываться структурными функциями, зависящими от времени, с учетом наличия времен релаксации  $\tau_{pi} (i=1,2,\dots,n_0)$ . В соответствии со «ступенчатой» формой раздела двух соприкасающихся двухкомпонентных массивных фаз (расплава и кристалла) и при наличии времен релаксации дифференциально-разностные кинетические уравнения, описывающие эволюцию ПДЗ во времени и при учете условий  $K_i \leq 0, K_{i+1} \leq 0$ , имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} & \frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t)}{dt} = \\ & = \sum_{\substack{K_{i+1}=0 \\ (\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0}} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}, t) + \\ & + \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha\beta\gamma}^{(jk)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}, t) - \\ & - \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}, t) - \\ & - \sum_{K_{i+1}=0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}, t) = - \frac{X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t)}{\tau_{pi}} \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma = A, B; j, k = 1, 2$

Знак минус в правой части дифференциально-разностного уравнения (8) следует из физического требования на решения дифференциального уравнения

$$\frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t)}{dt} = \frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t)}{\tau_{pi}}$$

то есть на функцию

$$X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t) = X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, 0)e^{-\left(\frac{t}{\tau_{pi}}\right)} = Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)e^{-\left(\frac{t}{\tau_{pi}}\right)}, \quad (9)$$

а именно  $\lim_{t \rightarrow \infty} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, t) = 0$ , что означает исчезновение переходной двухфазной зоны при достаточно большом интервале  $t$ , а, следовательно, и всех ее характеристик (процесс кристаллизации прекращается). При введении новых функций:

$$X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}, 0) = Z_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1});$$

$$X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}, 0) = Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1});$$

$$X_{\alpha\beta\gamma}^{(jk)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}, 0) = Z_{\alpha\beta\gamma}^{(jk)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1});$$

описывающих начало кристаллизации ПДЗ в момент времени  $t = 0$ , уравнение (8) переходит в следующее:

$$\begin{aligned} & \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1})Z_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) + \\ & + \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1})Z_{\alpha\beta\gamma}^{(jk)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1})Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = -\frac{Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)}{\tau_{pi}}. \end{aligned} \quad (10)$$

По аналогии с работами [1–4] все фигурирующие в уравнении функции  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$ ,  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ ,  $Z_{\alpha\beta\gamma}^{(jk)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1})$  и им подобные отвечают условиям сверток по величинам  $K_i, K_{i+1}$  и сортам мономеров роста  $\alpha, \beta, \gamma = A, B$

$$\begin{aligned} \sum_{K_i, K_{i+1}} Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) &= \sum_{K_i} Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) = Z_{\alpha\beta}^{(jk)}, \\ \sum_{\alpha, \beta, \gamma} Z_{\alpha\beta\gamma}^{(jk)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) &= Z(K_i + N^{-1}, K_{i+1}). \end{aligned}$$

Одновременно имеют место условия нормировки для функций  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$ ,  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ :

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

и т. д. Сами функции  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$  определены, аналогичны работам [1-4], в классе произведений

$$Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) = \begin{cases} Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)\lambda^{K_i} & \text{при } K_i \geq 0, \\ Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)\lambda^{|K_i|} & \text{при } K_i < 0, \end{cases} \quad (11)$$

где  $\lambda$  заключена в пределах  $0 < \lambda \leq 1$  и носит название параметра «шероховатости» границы раздела фаз расплав-кристалл,  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)$  – функция, определяющая вероятность найти в модели ПДЗ столбик кристаллической фазы, оканчивающийся мономерами роста  $\alpha N^{-1}$ ,  $\beta N^{-1}$  принадлежащими подрешеткам «j» и «k» соответственно, у излома нулевой высоты. Корреляция соседних изломов в модели ПДЗ, представленной на рис. 1, по аналогии с работами [1–4] может быть записана в виде равенства для функций  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}), Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i), Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_{i+1})$ :

$$Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \frac{Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_{i+1})}{Z_{\alpha\beta}^{(jk)}}. \quad (12)$$

С учетом вычисленных сумм

$$\begin{aligned} \sum_{K_i \neq 0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \lambda^{|K_i - N^{-1}|} &= \sum_{K_i=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \lambda^{|K_i - N^{-1}|} - \lambda^{N^{-1}} = \\ &= \lambda^{2N^{-1}} \left( \frac{1 - \lambda^{\Delta_i}}{1 - \lambda^{N^{-1}}} \right), \end{aligned}$$

$$\sum_{K_i \neq 0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \lambda^{|K_i + N^{-1}|} = \sum_{K_i=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \lambda^{|K_i + N^{-1}|} - \lambda^{N^{-1}} = \frac{1 - \lambda^{\Delta_i}}{1 - \lambda^{N^{-1}}}, \quad (13)$$

$$\sum_{K_i \neq 0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \lambda^{|K_i|} = \sum_{K_i=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1}) < 0} \lambda^{|K_i|} - 1 = \lambda^{N^{-1}} \left( \frac{1 - \lambda^{\Delta_i}}{1 - \lambda^{N^{-1}}} \right),$$

$$\Delta_i = (\bar{c}_{i-1} - \bar{c}_{i+1}) > 0.$$

соотношений для энергий связи мономеров роста (5), после ввода параметров  $R = (v_+ / v)q_2$ ,  $R_1 = (v_+ / v)q_2^{1/2}$  и коэффициентов  $S_{\rho\alpha\beta}^{(jk)} = \omega_{\rho\alpha\beta}^{(jk)} / v$ , где  $\rho = (1, 2, 3)$ , оказывается при  $\Delta_i \approx N^{-1} \ll 1$ , что

$$1) \text{ величины } (1 - \lambda^{N^{-1}}) \approx (1 - \lambda^{\Delta_i}) \approx (1 - \lambda^{N^{-1} + \Delta_i})$$

– одного порядка малости;

2) из инвариантности функций  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) = \text{inv}$  для случая кристаллизации 50 % двухкомпонентных металлических расплавов для кристаллической кубической элементарной решетки стехиометрического состава следует инвариантность частот  $\omega_{\rho\alpha\beta}^{(jk)} = \text{inv}$  и коэффициентов  $S_{\rho\alpha\beta}^{(jk)} = \text{inv}$  при одновременном преобразовании  $A \leftrightarrow B, j \leftrightarrow k (j, k = 1, 2)$ . В таком случае из кинетического уравнения (10), описывающего эволюцию переходной двухфазной зоны в диффузионно-релаксационном режиме, при соблюдении выражений (11), (12), (13) может быть получена следующая линейная относительно функций  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)$  при  $\alpha = A, \beta = B, j = 1, k = 2$  система уравнений с шестью неизвестными переменными  $Z_{AA}^{(12)}(0), Z_{AB}^{(12)}(0), Z_{BA}^{(12)}(0), Z_{BB}^{(12)}(0), \lambda(\eta)$  и  $\eta$  – параметра дальнего порядка, входящего неявным образом в  $Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)[\eta]$  – функции, когда  $K_i \leq 0, K_{i+1} \leq 0$ :

$$\begin{cases} a_1 Z_{AA}^{(12)}(0) + a_5 Z_{AB}^{(12)}(0) = 0; \\ a_5 Z_{AA}^{(12)}(0) + a_2 Z_{AB}^{(12)}(0) = 0; \\ a_3 Z_{BA}^{(12)}(0) + a_5 Z_{BB}^{(12)}(0) = 0; \\ a_5 Z_{BA}^{(12)}(0) + a_4 Z_{BB}^{(12)}(0) = 0; \\ b_1 Z_{AA}^{(12)}(0) + b_3 Z_{BA}^{(12)}(0) - b_5 Z_{BB}^{(12)}(0) = R\lambda^{N-1}; \\ -b_6 Z_{AA}^{(12)}(0) + b_2 Z_{AB}^{(12)}(0) + b_4 Z_{BB}^{(12)}(0) = R\lambda^{N-1}. \end{cases} \quad (14)$$

Здесь фигурируют следующие функциональные коэффициенты:

$$\begin{aligned} a_1 &= R\lambda^{2N-1} + \left(\frac{1}{\nu\tau_{pi}} - 2R\right)\lambda^{N-1} + S_{3AA}^{(12)}(1 - \lambda^{N-1}); \\ a_2 &= R\lambda^{2N-1} + \left(\frac{1}{\nu\tau_{pi}} - 2R\right)\lambda^{N-1} + S_{3AB}^{(12)}(1 - \lambda^{N-1}); \\ a_3 &= R\lambda^{2N-1} + \left(\frac{1}{\nu\tau_{pi}} - 2R\right)\lambda^{N-1} + S_{3BA}^{(12)}(1 - \lambda^{N-1}); \\ a_4 &= R\lambda^{2N-1} + \left(\frac{1}{\nu\tau_{pi}} - 2R\right)\lambda^{N-1} + S_{3BB}^{(12)}(1 - \lambda^{N-1}); \\ a_5 &= R\lambda^{2N-1}; \\ b_1 &= 2R_1 - \frac{1}{\nu\tau_{pi}} + \lambda^{N-1} S_{2AA}^{(12)} + S_{3AA}^{(12)}; \\ b_2 &= 2R_1 - \frac{1}{\nu\tau_{pi}} + S_{3AB}^{(12)} - \lambda^{2N-1} S_{1AB}^{(12)}; \\ b_3 &= 2R_1 - \frac{1}{\nu\tau_{pi}} + S_{3BA}^{(12)} - \lambda^{N-1} S_{1BA}^{(12)}; \\ b_4 &= 2R_1 - \frac{1}{\nu\tau_{pi}} + \lambda^{N-1} S_{2BB}^{(12)} + S_{3BB}^{(12)}; \\ b_5 &= \lambda^{N-1} (S_{2BB}^{(12)} + \lambda^{N-1} S_{1BB}^{(12)}); \\ b_6 &= \lambda^{N-1} (S_{2AA}^{(12)} + \lambda^{N-1} S_{1AA}^{(12)}) \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом соотношений (1) функциональные коэффициенты  $S_{\rho\alpha\beta}^{(12)}(\eta)$ ,  $p = 1, 2, 3; \alpha, \beta = A, B$  имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} S_{1AA}^{(12)}(\eta) &= q_1^{1+\frac{1}{2}(1+\eta)+\frac{m}{2}(1-\eta)}; S_{2AA}^{(12)}(\eta) = q_1^{1+(1+\eta)+m(1-\eta)}; \\ S_{3AA}^{(12)}(\eta) &= q_1^{1+\frac{3}{2}(1+\eta)+\frac{3m}{2}(1-\eta)}; S_{1AB}^{(12)}(\eta) = q_1^{m+\frac{m}{2}(1+\eta)+\frac{1}{2}(1-\eta)}; \\ S_{2AB}^{(12)}(\eta) &= q_1^{m+m(1+\eta)+(1-\eta)}; S_{3AB}^{(12)}(\eta) = q_1^{m+\frac{3m}{2}(1+\eta)+\frac{3}{2}(1-\eta)}; \\ S_{1BA}^{(12)}(\eta) &= q_1^{m+\frac{1}{2}(1+\eta)+\frac{m}{2}(1-\eta)}; S_{2BA}^{(12)}(\eta) = q_1^{m+(1+\eta)+m(1-\eta)}; \\ S_{3BA}^{(12)}(\eta) &= q_1^{m+\frac{3}{2}(1+\eta)+\frac{3m}{2}(1-\eta)}; S_{1BB}^{(12)}(\eta) = q_1^{1+\frac{m}{2}(1+\eta)+\frac{1}{2}(1-\eta)}; \\ S_{2BB}^{(12)}(\eta) &= q_1^{1+m(1+\eta)+(1-\eta)}; S_{3BB}^{(12)}(\eta) = q_1^{1+\frac{3m}{2}(1+\eta)+\frac{3}{2}(1-\eta)} \end{aligned} \quad (16)$$

При этом преобразование  $A \leftrightarrow B$  во всех функциональных коэффициентах эквивалентно преобразованию  $\eta = -\eta$ . Имеют место равенства:

$$S_{pAA}^{(12)}(-\eta) = S_{pBB}^{(12)}(\eta), S_{pAB}^{(12)}(-\eta) = S_{pAB}^{(12)}(\eta)$$

при  $p = 1, 2, 3$

Система шести независимых уравнений (14) инвариантна относительно преобразования  $A \leftrightarrow B$ , то есть при замене  $\eta = -\eta$  остается неизменной. При этом в силу свойств коэффициентов  $S_{\rho\alpha\beta}^{(12)}(\eta)$  при преобразовании  $\eta = -\eta$  первое уравнение переходит в четвертое уравнение и наоборот, второе уравнение переходит в третье уравнение и наоборот, пятое уравнение переходит в шестое уравнение и наоборот. Это свойство инвариантности системы должно сохраняться при любых значениях параметра дальнего порядка  $\eta(t)$ , включая  $\eta(t) = 0$ , когда двухкомпонентная кристаллическая фаза полностью разупорядочена, так и  $\eta(t) = 1$ , когда двухкомпонентная кристаллическая фаза с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава полностью упорядочена. Кроме того, все функции  $Z_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$  и функциональные коэффициенты  $S_{\rho\alpha\beta}^{(jk)}$  инвариантны ( $Z_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = inv, S_{\rho\alpha\beta}^{(jk)} = inv$ ) относительно одновременных преобразований  $A \leftrightarrow B, 1 \leftrightarrow 2$ .

### КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕХОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ В ДИФФУЗИОННО-РЕЛАКСАЦИОННОМ РЕЖИМЕ ДЛЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ 50 % МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

В диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации двухкомпонентных 50 % металлических расплавов посредством введения функций  $X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}, t)$ ,  $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}, t)$  и частот обмена мономеров роста между двухкомпонентным расплавом и кристаллом  $\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}), \omega_{-\alpha\beta}^{(kj)}(K_i, K_{i+1})$  среднюю скорость эволюции ПДЗ можно определить в виде:

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

где

$$\begin{aligned} V_i(t) &= \sum_{K_i, K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \sum_{\beta\gamma} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}, t) - \\ &- \sum_{K_i, K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \sum_{\alpha\beta} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}, t). \end{aligned} \quad (17)$$

На языке функций  $Z_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}), Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$  выражение для  $i$ -ой компоненты средней скорости  $V(t)$  имеет вид:

$$V_i(t) = \left[ \sum_{K_i, K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \sum_{\beta\gamma} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) Z_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}) - \sum_{K_i, K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \sum_{\alpha\beta} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) \right] e^{-t/\tau_{pi}} \quad (18)$$

С учетом равенства  $\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) = \omega_{1\beta\gamma}^{(kj)} = v_+ q_2$ , а также сумм (13), выражений (11) и (12) первая четверная сумма в формуле (18) может быть представлена в виде:

$$\sum_{K_i, K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \sum_{\beta\gamma} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) Z_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}) = \frac{2v_+ q_2^{1/2}}{1 - \lambda^{N-1+\Delta_i}} \left[ (1 - \lambda^{N-1}) + q_2^{1/2} \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{\Delta_i}) \right] \quad (19)$$

Вторая четверная сумма в выражении (18) в том же приближении имеет следующий вид:

$$\sum_{K_i, K_{i+1}=0}^{(\bar{c}_{i+1}-\bar{c}_{i-1})<0} \sum_{\beta\gamma} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) Z_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}) = \lambda^{N-1} \left( \frac{1 - \lambda^{\Delta_i}}{1 - \lambda^{N-1}} \right) \sum_{\alpha\beta} \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) + \sum_{\alpha\beta} \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) \quad (20)$$

После введения параметров  $R = (v_+ / v) q_2$ ,  $R_1 = (v_+ / v) q_2^{1/2}$  коэффициентов  $S_{2\alpha\beta}^{(jk)} = \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} / v$ ,  $S_{3\alpha\beta}^{(jk)} = \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} / v$  выражение для приведенной  $i$ -ой компоненты средней скорости кристаллизации ПДЗ  $\bar{V}_i = V_i / v$  может быть записано в виде:

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

Если ввести новую функцию

$$F(R, R_1, \lambda) = \frac{2}{1 - \lambda^{N-1+\Delta_i}} \left[ R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{\Delta_i}) + R_1 (1 - \lambda^{N-1}) \right], \quad (21)$$

для разности концентраций мономеров роста твердого состояния в монослоях  $(i-1)$  и  $(i+1)$  принять минимальное значение, то есть  $\Delta_i = 2N-1$ , то можно получить выражение для приведенной  $i$ -ой компоненты скорости кристаллизации ПДЗ в следующем виде:

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

Соответственно эволюция во времени приведенной скорости кристаллизации ПДЗ с учетом релаксационных процессов восстановления упорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы может быть представлена в виде:

$$\bar{V}_i(t) = \sum_{i=1}^{n_0} \bar{V}_i(t), \quad \bar{V}_i(t) = \left\{ \frac{\left[ R_q + R \lambda^{N-1} (1 + \lambda^{N-1}) \right]}{1 + \lambda^{N-1} + \lambda^{2N-1}} - \lambda^{N-1} (1 + \lambda^{N-1}) \sum_{\alpha,\beta} S_{2\alpha\beta}^{(jk)} Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) - \sum_{\alpha,\beta} S_{3\alpha\beta}^{(jk)} Z_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) \right\} e^{-t/\tau_{pi}}$$

Здесь использованы формулы (17)–(21).

### НАУЧНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

В представленной работе данные имеют общий характер и применимы для любых двухкомпонентных металлических кристаллов с простой кубической элементарной ячейкой и стехиометрического состава, растущих из двухкомпонентных 50 % металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации. Научная значимость подтверждается тем обстоятельством, что исследуемая модель микрокристаллизации двухкомпонентных 50 % расплавов в модели ПДЗ наиболее близка к реально наблюдаемым на эксперименте процессам обмена микрочастицами между двумя соприкасающимися массивными фазами, находящимися в разных агрегатных состояниях. Представленная выше модель микрокристаллизации двухкомпонентных расплавов в диффузионно-релаксационном режиме с элементарной кубической решеткой близка по своей природе к процессам гетероэндотаксии металлов и полупроводников, когда на изначальной металлической подложке накладываются слои друг на друга разных компонент [14]. Последующие результаты исследования получения полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы позволяют дать практические рекомендации по выращиванию соответствующих металлических кристаллов с совершенной внутренней упорядоченной структурой в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлена новая модель микрокристаллизации в модели переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций мономеров роста твердой двухкомпонентной фазы с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава в диффузионно-релаксационном режиме. Определена в общем виде кинетика эволюции ПДЗ во времени через основные функциональные характеристики структуры переходной конечной протяженности области, отделяющей две массивные соприкасающиеся фазы – расплав и кристалл. Получена система шести неоднородных трансцендентных независимых уравнений, обладающих свойством инвариантности при преобразовании  $\eta = -\eta$ . В случае кристаллизации двухкомпонентных 50% металлических расплавов с образованием кристаллической двухкомпонентной фазы с простой кубической решеткой это преобразование эквивалентно инвариантности всех функций и других параметров относительно переобозначений  $A \leftrightarrow B$ . Новая модель микрокристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов позволяет изучить процессы перехода от возникающей при определенных условиях термодинамики неупорядоченной кристаллической фазы к полностью упорядоченной фазе, а также выявить времена релаксации, способствующие этому процессу.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байков Ю. А., Петров Н. И. // *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2014, т. 57, № 4, с. 35–43. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21564600>
2. Байков Ю. А., Петров Н. И. // *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2014, т. 57, № 5, с. 32–44. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21689205>
3. Байков Ю. А., Петров Н. И. // *Вестник МГОУ. Сер. «Физика–Математика»*, 2014, № 2, с. 63. URL: <https://www.vestnik-mgou.ru/Articles/Doc/7435>
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](http://misis.ru/files/6902/Petrov_AR.pdf)
5. Саркисов П. Д., Байков Ю. А., Мешалкин В. П. *Математическое моделирование кристаллизации одно- и двухкомпонентных металлических расплавов*. М: Физматлит, 2003, 378 с. URL: <https://istina.msu.ru/publications/book/101828661/>
6. Sarkisov P. D., Baikov Yu. A., Meshalkin V. P. // *Collection of Works. The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials*, Russia–Israel Conference, Moscow – Yekaterinburg, 2002. p. 172. URL: <https://istina.msu.ru/publications/article/103469568/>
7. Sarkisov P. D., Meshalkin V. P., Baikov Yu. A. // *Collection of Works. The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials*, Russia–Israel Conference, Moscow – Yekaterinburg, 2002. p. 184. URL: <https://istina.msu.ru/publications/article/103469593/>
8. Саркисов П. Д., Байков Ю. А., Мешалкин В. П. // *ДАН РФ*, 2003, т. 390, № 6, с. 763. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17396040>
9. Байков Ю. А., Чистяков Ю. Д. // *Известия АН СССР, сер. Металлы*, 1990, № 4, с. 53.
10. Байков Ю. А., Чистяков Ю. Д. // *Известия АН СССР, сер. Металлы*, 1991, № 3, с. 62.
11. Baikov Yu. A., Zelenev Yu. V., Haubenreisser W., Pfeiffer H. // *Phys. Stat. Solidi (a)*, 1980, Bd. 61, № 2, p. 435.
12. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A., Schneider H. G., Ruth V. // *Crystal Research and Technology*, 1985, vol. 20, № 8, 1985, p. 1007. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=31861841>
13. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A., Schneider H. G., Ruth V. // *Crystal Research and Technology*, 1985, vol. 20, № 9, 1985. p. 1149. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=31831082>
14. Schneider H. G. *Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Akademiai Kiado, Budapest, 1976, p. 23.

UDC 669.017.3:536.421.4

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/711

Received 30.11.2018

Accepted 15.02.2019

## THE MODEL OF MICROCRYSTALLIZATION OF 50 % BINARY METALLIC MELTS IN THE DIFFUSIVE RELAXATION MODE

© 2019 Yu. A. Baikov<sup>1</sup>, N. I. Petrov\*<sup>1</sup>, M. I. Timoshina<sup>2</sup>, E. V. Akimov<sup>2</sup>

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

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

### Abstract

**Objective.** This research investigates the model of microcrystallization of 50% binary metallic melts in the diffusive-relaxation procedure. The authors developed a scheme of a diphase transition region (DTR) defined in the concentration space of selected growth monomers.

**Methods and methodology.** The concentration of growth monomers belonged to two different aggregate states: the melt and the crystalline phase. A kinetic differential-difference equation describing the time evolution of the DTR structure was developed. The study used the model of discontinuous DTR configuration formed by the fluctuation mechanism of the above-mentioned concentrations of growth monomers of a limited spectrum. The DTR separates two massive adjoining phases – the binary melt and the crystal.

**Results.** Using approximate nearest neighbours the study defined the frequencies of the growth monomer exchange between the two adjoining massive phases, the binary melt and the crystal, as functions of their interaction energies and the temperature of the crystallizing system. This model corresponds to the real length interface of two contiguous phases, and is known as the Kossel-Stranski crystal.

**Conclusion.** The average crystallization rate of so-called diphase transition region (DTR) in the concentration space of growth monomers was recorded. The definition of diphase transition region kinetics took into account the principal peculiarities of the concentrations of spontaneous fluctuations of limited spectrum, i.e. its discontinuous form. Moreover, some problems associated with the order-disorder processes in binary crystalline phases were considered.

**Keywords:** diphase transition region, growth monomers, a far-order parameter, the growth, the “roughness” parameter, the 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. Baikov Yu. A., Petrov N. I. *Russian Physics Journal*, 2014, vol. 57, no. 4, pp. 459–468. DOI: 10.1007/s11182-014-0262-2
2. Baikov Yu. A., Petrov N. I. *Russian Physics Journal*, 2014, vol. 57, no. 5, pp. 598–614. DOI: 10.1007/s11182-014-0282-y
3. Baikov Yu. A., Petrov N. I. *Vestnik of MGOU*, ser. “Physics and Mathematics”, 2014, no. 2, p. 63. URL: <https://www.vestnik-mgou.ru/Articles/Doc/7435> (in Russ.)
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](http://misis.ru/files/6902/Petrov_AR.pdf) (in Russ.)
5. Sarkisov P. D., Baikov Yu. A., Meshalkin V. P. *The One- and Binary Metallic Melts Mathematical Modeling Crystallization*. Moscow, Physmatlit Publ., 2003, 378 p. URL: <https://istina.msu.ru/publications/book/101828661/> (in Russ.)
6. Sarkisov P. D., Baikov Yu. A., Meshalkin V. P. *Collection of Works. “The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials”*, Russia–Israel Conference, Moscow – Yekaterinburg, 2002, p. 172. URL: <https://istina.msu.ru/publications/article/103469568/>

✉ Petrov Nikolai I., e-mail: [nik\\_petrov@mail.ru](mailto:nik_petrov@mail.ru)



7. Sarkisov P. D., Meshalkin V. P., Baikov Yu. A. *Collection of Works. "The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials"*, Russia-Israel Conference, Moscow – Yekaterinburg, 2002, p. 184. URL: <https://istina.msu.ru/publications/article/103469593/>
8. Sarkisov P. D., Baikov Yu. A., Meshalkin V. P. *Doklady Physics*, 2003, vol. 48, no. 6, pp. 290-295. DOI: 10.1134/1.1591316
9. Baikov Yu. A., Chistyakov Yu. D. *News of USSR Academy of Sciences*, ser. Metals, 1990, no. 4, p. 53. (in Russ.)
10. Baikov Yu. A., Chistyakov Yu. D. *News of USSR Academy of Sciences*, ser. Metals, 1991, no. 3, p. 62. (in Russ.)
11. Baikov Yu. A., Zelenev Yu. V., Haubenreisser W., Pfeiffer H. *Phys. Stat. Solidi (a)*, 1980, Bd. 61, no. 2, p. 435. DOI: 10.1002/pssa.2210610214
12. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A., Schneider H. G., Ruth V. *Crystal Research and Technology*, 1985, vol. 20, no. 8, p. 1007. DOI: 10.1002/crat.2170200802
13. Chistyakov Yu. D., Baikov Yu. A., Schneider H. G., Ruth V. *Crystal Research and Technology*, 1985, vol. 20, no. 9, p. 1149. DOI: 10.1002/crat.2170200903
14. Schneider H. G. *Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Akademiai Kiado, Budapest, 1976, p. 23.

*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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:akimovmtuci@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6339-3495.

*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](mailto:nik_petrov@mail.ru). ORCID iD 0000-0003-3890-2838.

*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](mailto: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](mailto: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](mailto:akimovmtuci@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6339-3495.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ

© 2019 Г. С. Бордонский\*, А. А. Гурулев, С. Д. Крылов, С. В. Цыренжапов

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН  
а/я 1032, Недорезова, 16-а, 672002 Чита, Российская Федерация*

**Аннотация.** Представлены методики экспериментов для изучения переохлажденной воды с использованием микроволновой спектроскопии. Одна методика связана с получением глубокого переохлаждения воды в порах силикатного материала, другая основана на получении аморфного состояния в образце пресного льда при его пластической деформации. Показаны возможности методик при изучении свойств переохлажденной воды. При атмосферном давлении и температуре  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  (на линии Видома) был определен интервал температур, в котором наблюдаются аномалии микроволновых потерь переохлажденной воды, находящейся в порах силикагеля. При пластической деформации поликристаллического льда наблюдали минимум фактора потерь в микроволновом диапазоне на линии Видома.

**Ключевые слова:** микроволновая спектроскопия, переохлажденная вода, линия Видома, структурные превращения.

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, вода обладает многими аномалиями физико-химических свойств как при положительных, так и отрицательных температурах [1]. Одной из ярких особенностей глубоко переохлажденной метастабильной воды является ее вторая критическая точка перехода жидкость-жидкость, обнаруженная при компьютерном моделировании при температуре  $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении около 100 МПа [2]. Влияние второй критической точки простирается в область низких давлений через особую линию на фазовой диаграмме температура-давление: линию Видома [3, 4]. Вблизи атмосферного давления температура на этой линии составляет  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Предполагается, что многие аномалии холодной воды связаны со второй критической точкой.

Однако изучение переохлажденной воды затруднено из-за сложностей ее получения, так как жидкость находится в метастабильном состоянии. Особые сложности возникают при охлаждении воды ниже  $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температуры гомогенной нуклеации [4]. Последнее достижение – охлаждение капель микронных размеров в вакууме на время порядка миллисекунд до температуры  $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$  [5]. Изучение структуры капель осуществляли с использованием импульсного рентгеновского лазера фемтосекундной длительности.

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

Отмеченные сложности можно в значительной степени преодолеть при охлаждении воды, находящейся в порах твердых тел. Однако исследование такой воды сложно осуществить оптическими и иными методами из-за влияния на излучение материала матрицы. Для поиска простого и эффективного способа изучения переохлажденной воды в работе [6, 7] была предложена методика микроволновой спектроскопии пористой увлажненной среды, основанная на измерении затухания излучения. Для устранения влияния матрицы на поглощение была выбрана среда с малым погонным затуханием по сравнению с водой. Такой средой оказались нанопористые силикатные материалы, широко используемые в качестве сорбентов (силикагели, специальные материалы *SBA-15*, *SBA-16*, *MCM-41* и другие). Особо важно то, что большая часть объема поровой воды в этих материалах имеет свойства, близкие к свойствам объемной метастабильной воды [8–11]. Как было показано с использованием методов компьютерного моделирования кластеров воды в порах силикатов, преимущественно первый слой воды на поверхности пор оказывается прочно связанным с поверхностью материала. Последующие слои воды имеют параметры (плотность, число водородных связей на молекулу воды и другие), близкие к параметрам объемной воды. В то же время вода в порах достаточно стабильна,

по крайней мере, на время, необходимое для проведения измерения ее характеристик. Связанная вода в порах твердых гидрофильных сред находится в равновесном состоянии из-за влияния энергии поверхности раздела, при этом близкие к поверхности слои имеют измененную структуру. Число таких слоев определяется химическими особенностями материала поверхности пор.

Другой особенностью объемной воды является ее точка фазового перехода лед–вода, равная при давлении 1 бар 0 °С. Свойства воды при 0 °С трудно исследовать из-за неустойчивости ее фазового состояния при этой температуре и неоднозначности измеряемых характеристик при процессах охлаждения и нагревании, определяемых тепловой историей образцов. Для исследования такого состояния в [12] была использована методика измерения затухания при радиопросвечивания блоков льда, подвергающихся медленному нагреванию.

Цель настоящей работы – рассмотреть усовершенствованные методики микроволновой спектроскопии, которые можно использовать для более информативных исследований переохлажденной воды в широком интервале температур, например, для изучения химических превращений с ее участием в порах твердой фазы.

### МЕТОДИКИ МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МИКРОВОЛНОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

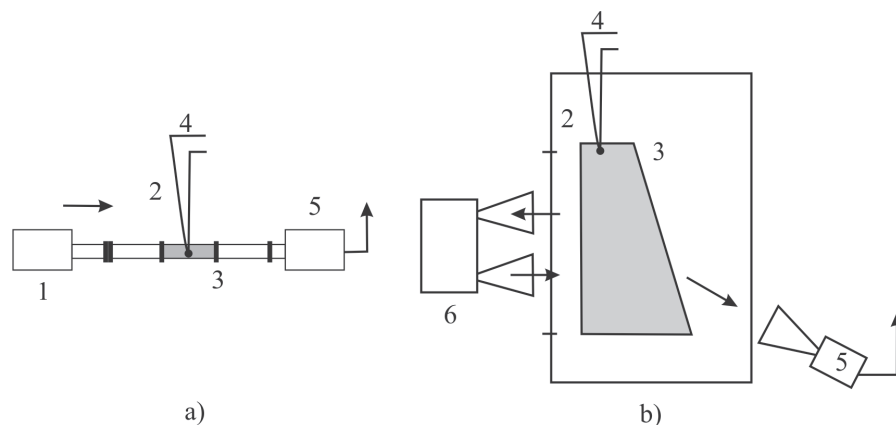
Усовершенствование методик микроволновых измерений было направлено на получение более полной информации о состоянии переохлаждения воды в нанопористых средах, так и в монолитных ледяных образцах, подвергаемых пластической деформации. Возможность глубокого переохлаждения воды, близкой по свойствам к объемной метастабильной воде при использовании нанопористых силикатов, обсуждена выше. Недостаток этого способа – трудность его осуществления для температур ниже –50...–70 °С.

Вместе с тем, при исследованиях льда вблизи 0 °С [12] был сделан вывод о том, что при нагревании блока льда в нем возникают температурные напряжения и возникает пластическая деформация при скольжении частей кристаллов льда  $lh$  по базисным плоскостям. Тот же эффект имеет место, если лед образуется из воды в пространстве, ограниченном прочными стенками [13, 14]. В этом случае в среде образуются слои с разорванными водородными связями, которые могут быть отождествлены с аморфной фракцией или жидкос-

тью. В принципе, таким способом можно получать аморфное состояние, близкое к жидкому при любых температурах и давлениях. Пластическую деформацию можно осуществить при механическом воздействии на образец льда, однако использование температурных напряжений в твердой фазе является более удобным способом, так как позволяет сохранять монолитность образцов. Некоторые отличия свойств образующейся фазы с разорванными водородными связями от жидкости в этом случае, по-видимому, будут связаны с ее взаимодействием с кристаллическими слоями. Этот вопрос, о соответствии текучей фазы свойствам объемной воде, требует специального изучения. Однако эта методика представляет большой интерес, так как позволяет достичь температур переохлаждения в области «*no man's land*»: –37...–120 °С [1, 4].

Другой путь совершенствования методик измерений относится к инструментальным способам обработки зондирующих сигналов. Для этого необходимо: 1 – расширить спектральный диапазон от единиц гигагерц до частот терагерцового диапазона ~ 200 GHz (так как погонное затухание существенно изменяется с частотой); 2 – измерять не только интенсивность прошедшего излучения, но и сдвиг фазы волны ( $\varphi$ ), а также комплексный коэффициент отражения, то есть его модуль и фазу; 3 – выбирать определенные режимы нагревания и охлаждения образцов для выявления нелинейных свойств среды. Схемы измерительных установок, реализующие отмеченные усовершенствования, представлены на рис. 1а, б.

В схеме на рис. 1а измеряется пропускание мощности излучения через увлажненную нанопористую среду или лед в зависимости от температуры и ее скорости изменения. Образец (сыпучий или твердый) размещается в волноводной секции. Генератор (1) и приемник (5) могут иметь частоты от 5 до 200 GHz. Программируемая климатическая камера (2) имеет диапазон регулировки температуры от +150 до –65 °С (авторы использовали камеру *Espec SU-261*). При циклическом изменении температуры появляется возможность изучения гистерезисных явлений, связанных с фазовыми превращениями воды в пористых средах, а также компоненты во льду, обладающей текучестью. По схеме рис. 1б выполняются измерения твердых пористых и монолитных образцов. В этой схеме образец имеет форму усеченной неравносторонней призмы для устранения интерференции сигнала, излучаемого векторным анализатором, при отражении от противоположных граней. В данной методике кроме мо-



**Рис. 1.** Схемы установок для микроволновой спектроскопии переохлажденной воды в дисперсных средах и монокристаллических образцах льда, подвергающихся пластической деформации: *a)* измерения поглощения; *b)* измерения параметров отраженных и проходящих сигналов. 1 – генератор микроволнового излучения; 2 – программируемая климатическая камера; 3 – образец; 4 – термопара для измерения температуры образца; 5 – приемник излучения; 6 – векторный анализатор сигналов

[**Fig. 1.** Schematics of experimental setup to microwave spectroscopy of the supercooled water in the dispersed media and monolithic samples of ice which are under go to a plastic deformation: *a)* absorption measurement; *b)* measurement of parameters of the reflected and propagated signals. 1 – microwave generator; 2 – programmable climatic camera; 3 – sample; 4 – thermocouple for measurement of sample temperature; 5 – radiation receiver; 6 – vector signal analyzer]

дуля амплитуды отраженного и прошедшего через образец зондирующего излучения определяется и сдвиг фаз между падающей и отраженной волнами. Измерения температуры образцов выполняются с помощью термопары (4).

### НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

С использованием представленных методик измерений были выполнены исследования состояния воды в силикагеле вблизи  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также ее поведения в деформируемых ледяных структурах при различных температурах. Ранее в [15] установлена возможность ускорения химических превращений при  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Химические реакции могут ускоряться при данной температуре из-за резкого возрастания флуктуаций энтропии ( $S$ ) и плотности ( $\rho$ ) на линии Виганда [3, 4]. Согласно [16], средний квадрат флуктуаций энтропии пропорционален  $C_p$  – теплоемкости при постоянном давлении по формуле  $\langle(\Delta S)^2\rangle = kC_p$ , где  $k$  – постоянная Больцмана. Резкое возрастание  $C_p$  при приближении к  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  установлено в ряде работ [2–4]. Поэтому эффект ускорения химических реакций может объясняться тем, что флуктуации энтропии связаны с флуктуациями энергии, которые позволяют с большей вероятностью преодолеть энергетический барьер реакций.

В настоящем исследовании авторы ставили задачу определения температурного интервала существенного возрастания интенсивности флуктуации энергии. Этот вопрос интересен в связи с

нахождением условий ускорения химических реакций с участием жидкой переохлажденной воды. Возрастание флуктуаций энергии дипольной жидкости должно отражаться на поглощении электромагнитного излучения из-за роста восприимчивости среды при разрыве водородных связей. Была использована схема рис. 1 *a*, по которой измеряли мощность прошедшего излучения через увлажненный порошкообразный силикагель марки КСКГ (со средними размерами пор  $8\text{ nm}$ ) на частоте  $20\text{ GHz}$  в зависимости от температуры. Регистрацию сигналов осуществляли при помощи системы сбора информации фирмы «Agilent». Время опроса этой системой выходных сигналов приемника и напряжения термопары составляло  $1\text{ s}$ . Точность измерения температуры около  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Результаты одного из опытов приведены на рис. 2*a*. Как следует из полученных данных, при температуре вблизи  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдали резкое поглощение излучения. В различных экспериментах температура этого эффекта изменялась в пределах нескольких градусов, а ширина области поглощения составляла около  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Эти данные совпадают с ранее полученными результатами в работе [15]. На рис. 2*b* приведен график регистрации мощности, проходящего через образец сигнала, при возникновении реакции хемосорбции водорода на поверхность пор силикагеля при температуре  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Так же наблюдали импульс тепловыделения. Скорость изменения температуры образца силикагеля в экспериментах [15] на часто-

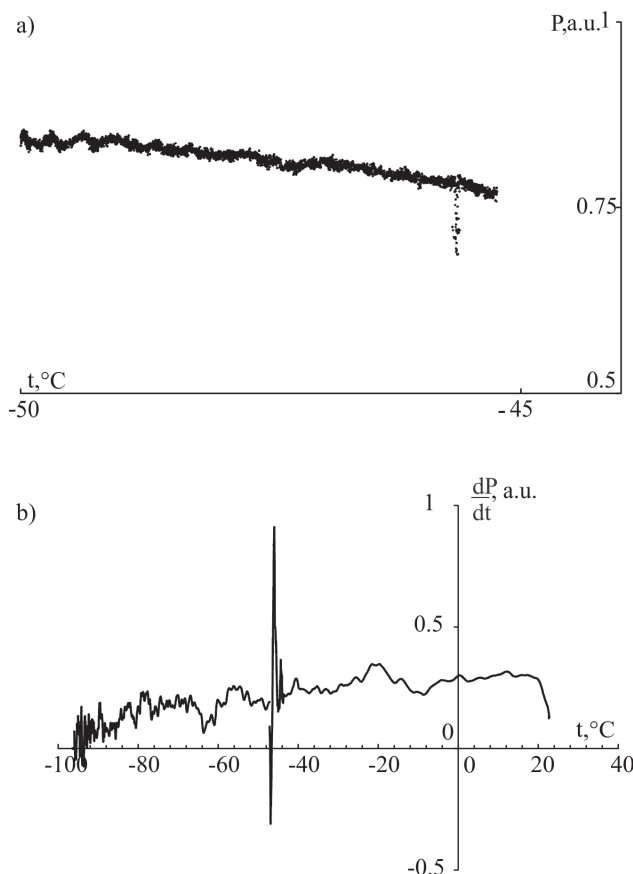
те 34 GHz составляла  $\sim 2$  deg/min.

Анализ полученных данных показывает, что наиболее интенсивные вариации микроволновых сигналов наблюдались в интервале температур не более одного градуса Цельсия. Следует отметить, что влияние линии Видома на тепловые величины (теплоемкости при постоянном давлении, изотермической сжимаемости, коэффициента теплового расширения) [2–4], а также фактора потерь переохлажденной воды для микроволнового излучения [7], простирается на интервал порядка десяти градусов. Однако эти параметры непосредственно при температуре  $-45$  °C для переохлажденной воды никем не измерялись. Исключение составляет работа [18], где исследование было выполнено для воды в порах силикагеля с их размерами 1.7...2.4 nm. Для среды с такими порами резкого изменения тепловых величин не наблюдали, их возрастание составило значения порядка десятков процентов при изменении температуры в интервале  $\pm 10$  °C.

Исследование деформируемого льда по схеме рис. 1 а проводили на образцах в волноводе, полученных замораживанием сверхчистой воды. Вода получена на установке Direct-Q3, ее электропроводность при комнатной температуре составила  $0.05$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Для плавности процесса использовали методику создания во льду термических напряжений, определяемых градиентом температуры. Он возникает в образцах при их нагревании или охлаждении. При скоростях нагрева  $1...10$  °C/min в образцах не наблюдали трещин и разрушения. Предполагалось, что пластическая деформация происходила, в основном, путем сдвига вдоль базисных плоскостей гексагональных кристаллов льда.

В эксперименте с исследованием аморфной (текучей) компоненты льда, которая, как предполагается, в определенной степени обладает свойствами жидкой воды, измерения выполнены на частоте 125 GHz. В качестве приемника излучения применен модуляционный радиометр; в качестве генератора использовали умножитель частоты на полупроводниковом диоде (частота задающего генератора 25 GHz). Результаты измерений приведены на рис. 3. Наблюдали зависимость проходящей мощности от температуры при ее линейном возрастании от  $-62$  до  $-10$  °C. Проходящая мощность достигла максимума при  $-45$  °C. Точность измерения температуры составляла  $1$  °C.

Совпадение минимума потерь при  $-45$  °C (рис. 3) со значением температуры на линии Ви-



**Рис. 2.** Результаты измерений: *a*) мощности излучения ( $P$ ) на частоте 20 GHz, прошедшего через образец увлажненного силикагеля, находящегося в волноводной ячейке, с весовой влажностью 20 % в процессе охлаждения; *b*) производной мощности прошедшего излучения на частоте 34 GHz в зависимости от температуры при охлаждении от 20 °C. Мощность представлена в относительных единицах

[Fig. 2. Observed datas: *a*) power of the radiation ( $P$ ) at a frequency of 20 GHz which propagate through example of the wet silica gel which is in a waveguide cell with moisture content of 20 % in the course of cooling; *b*) power derivation of propagated radiation at 34 GHz depending on temperature when cooling from 20 °C. Power is represented at arbitrary units]

дома представляется не случайным. Отсюда следует, что текучая компонента в образце обладает свойствами жидкой переохлажденной метастабильной воды. Однако такая вода, как оказалось, имеет более низкий фактор потерь, чем кристаллический лед. Возможное объяснение связано с тем, что образующаяся вода имеет вид тонких пленок, то есть двумерных структур. Их высокочастотная проводимость существенно отлична ото льда и объемной воды и имеет меньшее значение.

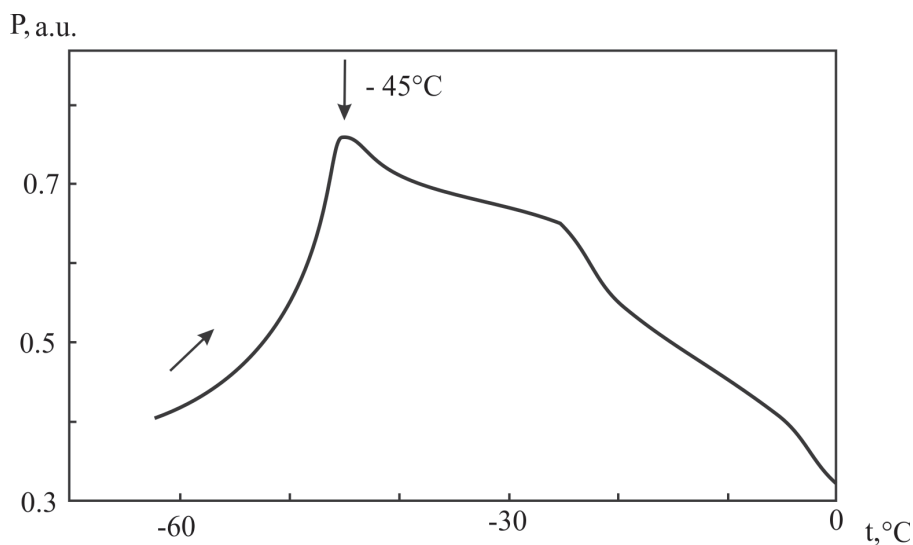
Аналогичный эксперимент для блока льда в свободном пространстве проведен по схеме рис. 1б.

Образец изымали из ледяного покрова пресного озера, его линейные размеры составляли значение порядка десятков сантиметров. Измерения выполнены на частотах 9...13.5 GHz. Блок льда перенесли в лабораторное помещение, находящееся при температуре +20 °С, где он нагревался от исходной температуры –10 до 0 °С.

Для получения информации о структуре льда измеряли комплексный коэффициент отражения, конкретно – мощность отраженного излучения и его фазу. Мощность отраженной волны определяется значением действительной части диэлектри-

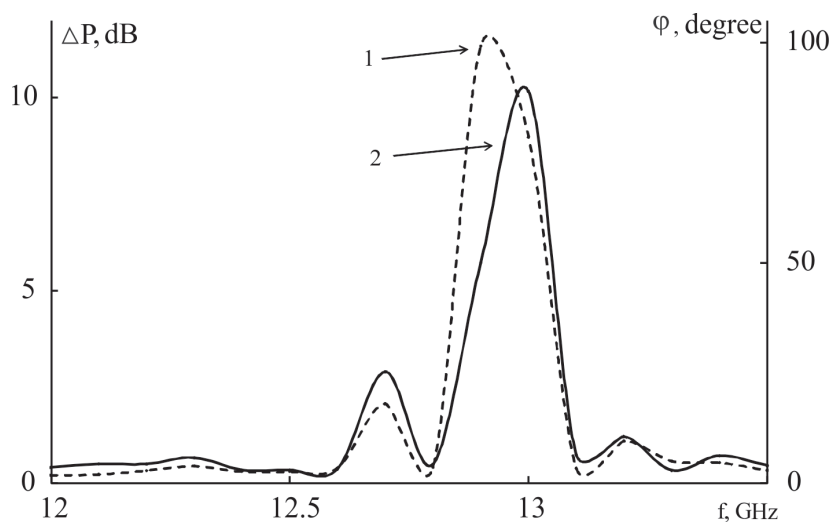
ческой проницаемости образца и, следовательно, появлением в нем жидкости, а также ее распределением в объеме исследуемого тела. Фаза коэффициента отражения характеризует как значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, так и особенности структуры, например, появлением слоев с различными электромагнитными свойствами.

В выполненном эксперименте были обнаружены флуктуации фазы коэффициента отражения, которые имели выраженную частотную зависимость – рис. 4. Их экстремум соответствовал час-



**Рис. 3.** Зависимость проходящей через лед мощности излучения на частоте 125 GHz от температуры. Мощность представлена в относительных единицах

[Fig. 3. Temperature dependence of the radiation propagating through ice at a frequency of 125 GHz. Power is represented at arbitrary units]



**Рис. 4.** Зависимости амплитуды флуктуаций фазы (1) и приращений мощности отраженного излучения (2) от частоты для блока пресного льда при температуре -5 °С

[Fig. 4. Frequency dependences of phase amplitude of fluctuations (1) and increments of the reflected radiation power (2) for the block of fresh ice at a temperature of -5 °С]

тоте 13 GHz (длина волны 1.35 см во льду). Полученный результат можно связать с возникновением во льду волн течения сантиметровой длины при пластической деформации [19]. Эти волны, имеющие вид дифракционных решеток, хаотически распределены в объеме образца, что и приводит к флуктуациям  $\varphi$ .

### ВЫВОДЫ

Предложенные методики микроволнового исследования переохлажденной воды в поровом пространстве нанопористых силикатов и льда, подвергающегося пластической деформации, дополняют известные методы ее изучения. В данной статье были продемонстрированы возможности усовершенствованных методик и показано следующее.

1. Определен температурный интервал наиболее сильных флуктуаций энтропии и плотности воды вблизи  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  на линии Видома при давлении 0.1 МПа, который составляет по данным микроволновой спектроскопии значение  $0.1 \dots 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

2. Обнаружен минимум электромагнитных потерь при  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  на частоте 125 GHz, который показывает существование особенности при этой температуре. Совпадение температур минимума потерь и теоретического значения на линии Видома подтверждает ее существование.

3. Методика измерений с использованием векторного анализатора излучения, с помощью которого обнаружено возрастание флуктуаций фазы отраженного от блока льда монохроматического излучения на частоте 13 GHz, позволила подтвердить существование волн макроскопической пластичности сантиметровой длины в поликристаллической среде.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-05-00085.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaplin M. *Water Structure and Science*. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html> (дата обращения: 18.01.2019).
2. Mishima O. // *Journal of Chemical Physics*, 2010, vol. 133, № 14, p. 144503/6. DOI: 10.1063/1.3487999
3. Xu L., Kumar P., Buldyrev S. V., Chen S.-H., Poole P. H., Sciortino F., Stanley H. E. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, vol. 102, iss. 46, pp. 16558–16562. DOI: 10.1073/pnas.0507870102
4. Franzese G., Stanley H. E. // *Journal of Physics Condensed Matter*, 2007, vol. 19, p. 205126/1-16. DOI: 10.1088/0953-8984/19/20/205126
5. Sellberg J. A., Huang C., McQueen T. A., Loh N. D., Laksmono H., Schlesinger D., Sierra R. G., Nordlund D., Hampton C. Y., Starodub D., Deponte D. P., Beye M., Chen C., Martin A. V., Barty A., Wikfeldt K. T., Weiss T. M., Caronna C., Feldkamp J., Skinner L. B., Seibert M. M., Messerschmidt M., Williams G. J., Boutet S., Pettersson L. G. M., Bogan M. J., Nilsson A. // *Nature*, 2014, vol. 510, no. 7505, pp. 381–384. DOI: 10.1038/nature13266
6. Бордонский Г. С., Крылов С. Д. // *Журнал физической химии*, 2012, т. 86, № 11, с. 1806.
7. Бордонский Г. С., Гурулев А. А., Крылов С. Д., Сигачев Н. П., Щегрина К. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 3, с. 304–311.
8. Castrillyn S. R.-V., Giovambattista N., Aksay U. A., Debenedetti P. G. // *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, vol. 113, iss. 23, pp. 7973–7976. DOI: 10.1021/jp9025392
9. Cerveny S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L. // *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, iss. 13, pp. 7608–7625. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00609
10. Gallo P., Rovere M., Chen S.-H. // *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, vol. 1, iss. 4, pp. 729–733. DOI: 10.1021/jz9003125
11. Меньшиков Л. И., Меньшиков П. Л., Федичев П. О. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2017, т. 152, № 6, с. 1374–1392.
12. Бордонский Г. С., Гурулев А. А., Крылов С. Д. // *Радиотехника и электроника*, 2014, т. 59, № 6, с. 587–592.
13. Бордонский Г. С., Крылов С. Д. // *Письма в ЖТФ*, 2017, т. 43, № 21, с. 64–71.
14. Silonov V. M., Chubarov V. V. // *Journal of Surface Investigation*, 2016, vol. 10, iss. 4, pp. 883–886. DOI: 10.1134/S1027451016030356
15. Бордонский Г. С., Гурулев А. А. // *Письма в ЖТФ*, 2017, т. 43, № 8, с. 34–40.
16. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика. Том 5. Статистическая физика. Часть I*. М.: Физматлит, 2002, 616 с.
17. Орлов А. О. // *Вестник Забайкальского государственного университета*, 2016, т. 22, № 8, с. 14–20.
18. Nagoe A., Kanke Y., Oguni M., Namba S. // *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol. 114, iss. 44, pp. 13940–13943. DOI: 10.1021/jp104970s
19. Зуев Л. Б. // *Успехи физики металлов*, 2015, т. 16, № 1, с. 35–60.

UDC 537.874.7

<https://doi.org/>

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/712

Received 31.01.2019

Accepted 15.02.2019

## USING MICROWAVE SPECTROSCOPY TO STUDY THE STATE OF SUPERCOOLED WATER

© 2019 G. S. Bordonskiy\*, A. A. Gurulev, S. D. Krylov, S. V. Tsyrenzhapov

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
POB 1032, 16-a Nedorezova str., 672002 Chita, Russian Federation*

### ABSTRACT

**Objective.** One of the anomalies of water is its second critical point of the liquid-liquid transition at a temperature of  $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$  and a pressure of about 100 MPa. It is known that on the pressure-temperature diagram the so-called Widom line flows from this point into a single-phase region. This line is characteristic of increased entropy fluctuations and water density. At a pressure of 0.1 MPa, the temperature on the Widom line is  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . This temperature is reached in Earth's polar regions and atmosphere. It is, therefore, important to investigate the physical and chemical processes determined by the second critical point of water. However, the study of deeply supercooled water is difficult due to the lack of a technology for its production. For this reason, the temperature range from  $-37$  to  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  is called "no man's land". This complexity can be overcome by cooling water in the pores of solid bodies. It is also possible to produce supercooled water by creating an amorphous phase in ice.

**Methods and methodology.** This paper presents methods for the study of supercooled water in the pores of silicate materials and in the case of ice amorphization. Amorphization was achieved with plastic deformation caused by a temperature gradient. The techniques are based on the measurements of water microwave characteristics in samples since silicates and polycrystalline ice are sufficiently transparent for microwave radiation and do not have a significant effect on it. The distinctive features of the techniques are associated with the expansion of the range of used frequencies from 5 to 200 GHz and the measurement of the intensity and the phase of the transmitted and the reflected radiation. In case of amorphization, the peculiarities are associated with the creation of special heating and cooling modes for ice samples.

**Results.** As an example, the study presents the results of determining the temperature range on the Widom line, for which increased entropy fluctuations and density of supercooled water were observed. This range was about  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . During the plastic deformation of ice caused by the heating of the sample, a decrease in microwave losses was found in the proximity of  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Strong fluctuations in the phase of radiation reflected from a block of fresh polycrystalline ice with an extremum in proximity of 13 GHz were also detected.

**Conclusions.** This effect is supposed to be associated with the emergence of macrolocalized plasticity waves. Thus, the proposed methods of microwave spectroscopy of supercooled water can complement the known methods used to study its state.

**Keywords:** microwave spectroscopy, supercooled water, Widom line, structural transformations.

### SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-05-00085).

### CONFLICT OF INTEREST

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

✉ Bordonskiy Georgy S., e-mail: lgc255@mail.ru

### REFERENCES

1. Chaplin M. *Water Structure and Science*. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html> (accessed 18 January 2019).
2. Mishima O. *Journal of Chemical Physics*, 2010, vol. 133, no. 14, p. 144503/6. DOI: 10.1063/1.3487999/
3. Xu L., Kumar P., Buldyrev S. V., Chen S.-H., Poole P. H., Sciortino F., Stanley H. E. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of*



*America*, 2005, vol. 102, iss. 46, p. 16558–16562. DOI: 10.1073/pnas.0507870102

4. Franzese G., Stanley H. E. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2007, vol. 19, p. 205126/1-16. DOI: 10.1088/0953-8984/19/20/205126

5. Sellberg J. A., Huang C., McQueen T. A., Loh N. D., Laksmono H., Schlesinger D., Sierra R. G., Nordlund D., Hampton C. Y., Starodub D., Deponte D. P., Beye M., Chen C., Martin A. V., Barty A., Wikfeldt K. T., Weiss T. M., Caronna C., Feldkamp J., Skinner L. B., Seibert M. M., Messerschmidt M., Williams G. J., Boutet S., Pettersson L. G. M., Bogan M. J., Nilsson A. *Nature*, 2014, vol. 510, no. 7505, pp. 381–384. DOI: 10.1038/nature13266

6. Bordonskiy G. S., Krylov S. D. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 86, iss. 11, pp. 1682–1688. DOI: 10.1134/S0036024412110064

7. Bordonskiy G. S., Gurulev A. A., Krylov S. D., Sigachev N. P., Schegrina K. A. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 3, pp. 304–311. (in Russ.)

8. Castrillyn S. R.-V., Giovambattista N., Aksay U. A., Debenedetti P. G. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, vol. 113, iss. 23, pp. 7973–7976. DOI: 10.1021/jp9025392

9. Cervený S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, iss. 13, pp. 7608–7625. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00609

10. Gallo P., Rovere M., Chen S.-H. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, vol. 1, iss. 4, pp. 729–733. DOI: 10.1021/jz90003125

11. Menshikov L. I., Menshikov P. L., Fedichev P. O. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 125, iss. 6, pp. 1173–1188. DOI: 10.1134/S1063776117120056

12. Bordonskiy G. S., Gurulev A. A., Krylov S. D. *Journal of Communications Technology and Electronics*, vol. 59, iss. 6, pp. 536–540. DOI: 10.1134/S1064226914060060

13. Bordonskiy G. S., Krylov S. D. *Technical Physics Letters*, vol. 43, iss. 11, pp. 983–986. DOI: 10.1134/S1063785017110025

14. Silonov V. M., Chubarov V. V. *Journal of Surface Investigation*, 2016, vol. 10, iss. 4, pp. 883–886. DOI: 10.1134/S1027451016030356

15. Bordonskiy G. S., Gurulev A. A. *Technical Physics Letters*, vol. 43, iss. 4, pp. 380–382. DOI: 10.1134/S1063785017040174

16. Landau L. D., Lifshic E. M. *Teoreticheskaya fizika. Tom 5. Statisticheskaya fizika. CHast' I*. M.: Fizmatlit Publ., 2002, 616 p. (in Russ.)

17. Orlov A. O. *Vestnik Zabajkal'skogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, vol. 22, no. 8, pp. 14–20. (in Russ.)

18. Nagoe A., Kanke Y., Oguni M., Namba S. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol. 114, iss. 44, pp. 13940–13943. DOI: 10.1021/jp104970s

19. Zuev L. B. *Usp. Fiz. Met.*, 2015, vol. 16, no. 1, pp. 35–60. (in Russ.)

*Бордонский Георгий Степанович* – д. ф.-м. н., профессор, зав. лабораторией геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, Российская Федерация; e-mail: lgc255@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0009-0822.

*Гурулев Александр Александрович* – к. ф.-м. н., с. н. с., доцент, Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, Российская Федерация; e-mail: sansang@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-2232-3583.

*Крылов Сергей Дмитриевич* – к. ф.-м. н., с. н. с., Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, Российская Федерация; e-mail: krylov\_s\_d@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-2920-1722.

*Цыренжапов Сергей Васильевич* – м. н. с., Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, Российская Федерация; e-mail: arahley@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-7590-5619.

*Bordonskiy Georgy S.* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Laboratory of Geophysics of Cryogenesis, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russian Federation; lgc255@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0009-0822.

*Gurulev Aleksandr A.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Associate Professor, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russian Federation; e-mail: sansang@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-2232-3583.

*Krylov Sergey D.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russian Federation; e-mail: krylov\_s\_d@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-2920-1722.

*Tsyrenzhapov Sergey V.* – Junior Researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russian Federation; e-mail: arahley@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-7590-5619.

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СОЕДИНЕНИЙ $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ И $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

© 2019 А. В. Буданов<sup>1</sup>, Ю. Н. Власов<sup>1</sup>, Г. И. Котов<sup>1</sup>, Е. В. Руднев\*<sup>2</sup>, П. И. Подпругин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий  
пр. Революции, 19, 394036 Воронеж, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет  
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

**Аннотация.** Показана возможность синтеза соединений  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  на стеклянных подложках путём отжига в парах халькогена тонкой металлической плёнки сплава  $\text{Cu}:\text{Sn} = 2:1$  в вакуумной графитовой камере типа квазизамкнутого объёма. Методом рентгеновской дифракции установлено, что полученные плёнки халькогенидов имеют подобную сфалериту кристаллическую структуру. Для кубической модификации  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  преимущественными плоскостями отражений являются (111), (220) и (311). Элементный состав плёнок соответствует стехиометрии соединений  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Методом ИК-спектроскопии определены энергии активации прямозонных переходов для  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - 0.96$  eV, а для  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - 0.70$  eV.

**Ключевые слова:** халькогениды металлов,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , квазизамкнутый объём.

### ВВЕДЕНИЕ

Технология тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений халькопиритов типа  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$  и кестеритов типа  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$ , называемых соответственно SIGS (SIGSSe) и CZTS (CZTSSe), активно разрабатывается в последние годы [1]. Прямозонные полупроводники *p*-типа проводимости SIGS и CZTS обладают шириной запрещенной зоны от 1.1 до 1.5 eV, имеют высокие коэффициенты поглощения света в видимом диапазоне частот (более  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) и достаточно высокую подвижность носителей заряда до  $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , что оптимально для использования их в качестве фотоактивного слоя СЭ [2]. По данным Национальной лаборатории возобновляемой энергетики США (National Renewable Energy Laboratory USA) на 2018 год максимальное значение КПД на основе соединения SIGSSe достигает 23 %. Однако элементы In и Ga являются малораспространенными, дорогими материалами. Кроме того, они являются токсичными и требуют специальной утилизации. Переход от соединений дорогостоящих редкоземельных элементов к дешевым и безопасным для человека соединениям

из цинка и олова в производстве СЭ вызывает интерес множества исследователей в последнее время, причём с активным слоем из CZTSSe удастся достичь КПД 10 % [2, 3]. Для получения тонких пленок CZTS используют методы реактивного термического отжига предварительно созданных на подложках слоёв меди, цинка и олова, термического испарения в вакууме, лазерного осаждения, магнетронного распыления, спрей-пиролиза. Методом спрей-пиролиза получены тонкие пленки CZTS с шириной запрещенной зоны 1.54 eV и подвижностью носителей заряда  $85 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , что позволяет использовать их в качестве активного слоя СЭ [4]. Однако пленки, полученные таким методом, характеризуются значительным разбросом значений ширины запрещенной зоны и удельного сопротивления. Остаётся нерешённой проблема наличия дополнительных фаз более простых соединений в слое четырех- и пятикомпонентного вещества [5]. Развитие многокомпонентных тонкопленочных СЭ в последние годы пошло по пути снижения количества элементов в составе фотоактивного слоя. Тройные полупроводники типа  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) привлекли пристальное внимание исследователей за счет более простой технологии, малой себестоимости и нетоксичности [2, 6].

✉ Руднев Евгений Владимирович, e-mail: rudnev@phys.vsu.ru.

Осажденные методами термического испарения в вакууме и магнетронного распыления пленки характеризуются большей однородностью фазового состава [6]. Полученные методом химического осаждения из жидкой фазы пленки CTS содержат фазу  $\text{CuS}_2$  и имеют нанокристаллическую структуру, которая требует дополнительного отжига для укрупнения кристаллитов [7]. Невакуумным зольгель методом можно получить образцы нанокристаллических тонких пленок CTS с наиболее стабильными и воспроизводимыми электрофизическими и оптическими свойствами: шириной запрещенной зоны 1.25 eV и эффективной подвижностью дырок  $1.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  [8].

Наилучшего качества пленки CTS (без каверн в слоях и с размером кристаллитов в несколько  $\mu\text{m}$ ) получают вакуумными методами при предварительном нанесении металлических слоев заданного состава на подложку с последующим реактивным термическим отжигом в содержащей серу среде [9]. В этом случае существенным фактором, влияющим на однородность фазового состава, является температура обработки и давление паров серы [9, 10]. Авторы [11] изготовили фоточувствительные гетероструктуры с КПД 2.21 % с активным слоем CTS, синтезированным из  $\text{Cu-Sn}$  прекурсора в парах серы внутри графитового объема. В описанных выше работах металлический прекурсор наносился магнетронным распылением в несколько слоев меди и олова. Таким способом удаётся изготовить пленки CTS толщиной более 1  $\mu\text{m}$ . Однако благодаря высокому коэффициенту поглощения света в CTS может оказаться достаточной и меньшая толщина активного слоя СЭ этого материала. В этом случае представляет интерес изучение отжига в парах халькогена металлического сплава, нанесённого термическим напылением.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка простой технологии получения слоев халькогенидов меди-олова на стеклянной подложке и установление их состава, структуры и оптических свойств (ширины запрещенной зоны, коэффициента поглощения).

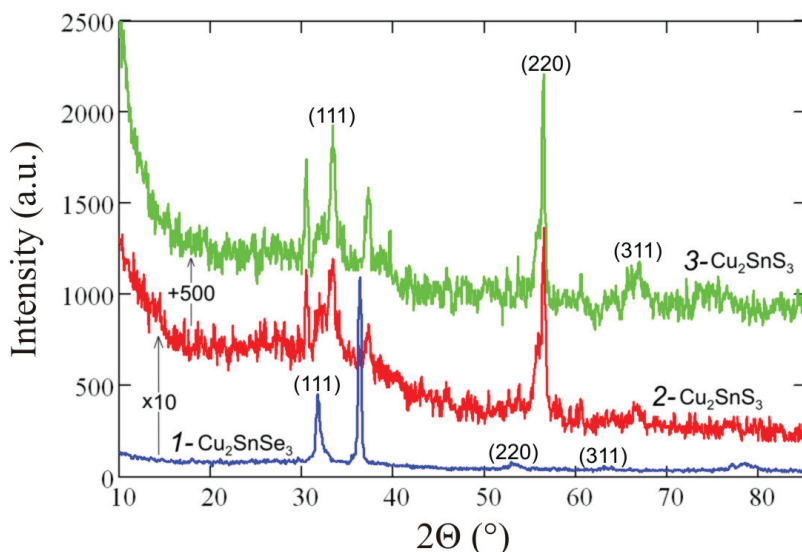
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлический сплав в молярных долях  $\text{Cu}:\text{Sn} = 2:1$  получен путём отжига в кварцевой запаянной вакуумированной ампуле при температуре выше температуры плавления меди при 1150 °C в течение 1 часа. Стеклянные подложки отмывались в растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в концентрированной серной

кислоте с последующей промывкой в дистиллированной воде. Методом термического напыления из сплава на стеклянную подложку осаждались плёнки толщиной от 0.14 до 0.40  $\mu\text{m}$ . Толщина металлических слоёв контролировалась с помощью прибора МИИ-4. Состав плёнок определялся в ЦКПНО ВГУ методом рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250. Обнаруженное соотношение  $\text{Cu}:\text{Sn} = 1.9\div 2.0$  в металлической плёнке обусловлено близостью значений парциальных давлений паров  $\text{Cu}$  и  $\text{Sn}$  при температуре испарения [12]. Затем проводилась термическая обработка плёнок металлов в вакуумной камере в квазизамкнутом графитовом объёме [13] при температуре подложки от 350 до 400 °C, парциальном давлении паров серы (или селена)  $10^{-2} \text{ mm Hg}$  в течение времени от 10 до 35 min. Рентгенофазовый анализ пленок халькогенидов проводился на приборе ДРОН-5 с источником рентгеновского излучения  $\text{CoK}_\alpha$ . Исследование оптических свойств синтезированных пленок были проведены в ЦКПНО ВГУ на двухлучевом ИК-спектрофотометре МРА фирмы Bruker.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что тонкоплёночные соединения  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  кристаллизуются в кубической, тетрагональной и моноклинной модификациях в зависимости от степени упорядочения атомов в катионной подрешётке [5, 6]. При этом атомная структура кристаллических решёток кубической и тетрагональной модификаций подобны, что существенно затрудняет их идентификацию по результатам исследований методом рентгеновской дифракции [6]. На рис. 1 представлены дифрактограммы плёнок  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (1) и  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (2 и 3 – для слоёв различной толщины: 0.25 и 0.65  $\mu\text{m}$ , соответственно). Дифрактограмма пленки селенида содержит серию из трёх наиболее интенсивных пиков дифракции, которые соответствуют межплоскостным расстояниям с индексами  $hkl$ : (111), (220) и (311), характерными для кубической фазы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  группы симметрии  $F\bar{4}3m$  (PDF 01-071-4326). Пик соответствующий  $2\theta = 36.4^\circ$  может отвечать моноселениду олова  $\text{SnSe}$  (PDF 00-048-1224). Дифрактограммы пленок сульфидов также содержат пики, отвечающие отражениям от плоскостей (111), (220) и (311), характерных для кубической фазы  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  группы симметрии  $F\bar{4}3m$  (PDF 01-089-2877). Два оставшихся интенсивных пика при значениях угла  $2\theta = 30.5^\circ$  и  $37.3^\circ$  могут соответствовать моносульфиду олова



**Рис. 1.** Дифрактограммы плёнок  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (линия 1 – плёнка сформирована при температуре отжига в парах селена  $400^\circ\text{C}$  в течение 10 мин),  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (линии 2 и 3 – плёнки сформированы при температуре отжига в парах серы  $400^\circ\text{C}$  в течение 20 и 35 мин соответственно)

[Fig. 1. Diffractograms of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (1 – the film is formed at annealing temperature in selenium vapor  $400^\circ\text{C}$  for 10 minutes) and  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  films (2, 3 – films are formed at an annealing temperature in sulfur vapor  $400^\circ\text{C}$  for 20 and 35 minutes, respectively)]

$\text{SnS}$  (PDF 00-039-0354). При этом пик с  $2\theta = 37.3^\circ$  также может отвечать соединению  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  группы симметрии  $Fm\bar{3}m$  (PDF 00-056-1256). Характерные пики (111), (220) и (311) наблюдаются для  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  на меньших углах, чем для  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , что обусловлено большим ковалентным радиусом атома селена по сравнению с серой. Параметр кристаллической решётки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , рассчитанный из экспериментальных значений межплоскостных расстояний, равен  $5.67 \text{ \AA}$ , а для  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  –  $5.38 \text{ \AA}$ .

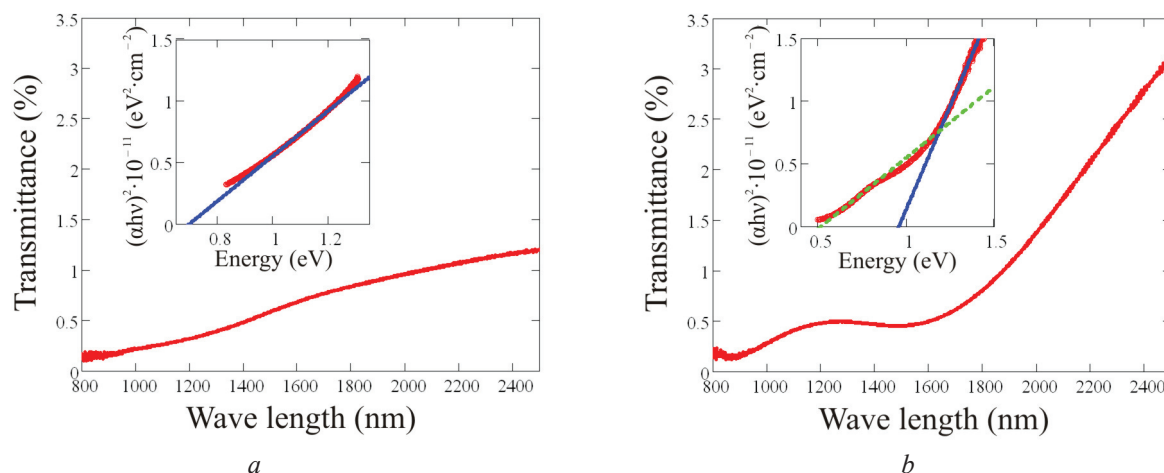
Элементный состав плёнок сульфида, определённый методом рентгеноспектрального микроанализа, соответствует стехиометрическому для  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  соотношению элементов (в атомных %): Cu – 32.0; Sn – 14.8; S – 53.2. Причём обогащение медью Cu:Sn =  $2.1 \div 2.2$  в процессе термического отжига может происходить за счёт испарения с поверхности более летучих сульфидов олова [9]. Аналогичные результаты обнаружены для тонкоплёночных фаз  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

На рис. 2 представлены ИК-спектры пропускания плёнок  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (a) и  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (b) толщиной  $\sim 0.25 \text{ мкм}$  в обоих случаях. Перестроенные в координатах  $(ah\nu)^2$  от  $h\nu$  (где  $a$  – показатель поглощения, а  $h\nu$  – энергия фотона) зависимости показаны на вставках рис. 2a и b. По линейным участкам зависимостей  $(ah\nu)^2$  от  $h\nu$  определены энер-

гии активации прямозонных переходов. По краю собственного поглощения плёнки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  определена ширина запрещённой зоны этого соединения –  $0.70 \text{ eV}$  (коэффициент линейной корреляции Пирсона  $k = 0.999$ ). Это значение близко к величине ширины запрещённой зоны  $0.8 \text{ eV}$  для объёмного кристалла  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , полученной авторами [14] по температурной зависимости удельной проводимости. Для плёнки  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  определены две величины энергий активации прямозонных переходов  $0.96 \text{ eV}$  ( $k = 0.996$ ) и  $0.52 \text{ эВ}$  ( $k = 0.999$ ). Первое значение  $0.96 \text{ eV}$  соответствует ширине запрещённой зоны соединения  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [6, 9]. Второе значение возможно обусловлено переходами в двойном соединении типа  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , значения энергий активаций которых лежат в пределах от  $0.4$  до  $0.6 \text{ eV}$ , как следует из теоретических исследований в работе [15]. Определённые в диапазоне измерения спектров (рис. 2) величины коэффициента поглощения для плёнки  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  изменяются в пределах от  $1.5 \cdot 10^5$  до  $2.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ , а для  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  – от  $0.7 \cdot 10^5$  до  $1.0 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы тонкие плёнки тройных соединений  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  на стеклянных подложках путём реактивного термического отжи-



**Рис. 2.** ИК-спектры пропускания плёнок  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (*a* – плёнка сформирована при температуре отжига в парах селена  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 мин),  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (*b* – плёнка сформирована при температуре отжига в парах серы  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 мин). На вставках приведены зависимости в координатах  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$

**[Fig. 2.** IR transmittance spectra of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  films (*a* – the film is formed at annealing temperature in selenium vapor  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for 10 minutes) and  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (*b* – the film is formed at the annealing temperature in sulfur vapor  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for 20 minutes). The insets show the dependences in coordinates  $(\alpha h\nu)^2$  on  $h\nu$ ]

га металлического слоя  $\text{Cu}_2\text{Sn}$  в парах халькогена. Путём варьирования парциального давления паров серы и селена в квазизамкнутом объёме открывается возможность управления шириной запрещённой зоны в соединениях халькогенидов меди-олова. Кристаллическая структура и близость значений параметров кристаллических решёток синтезированных плёнок  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ( $5.38\text{ \AA}$ ) и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ( $5.67\text{ \AA}$ ) к параметрам решёток кристаллов  $\text{ZnS}$  ( $5.41\text{ \AA}$ ) и  $\text{ZnSe}$  ( $5.67\text{ \AA}$ ) может обеспечить качественную границу раздела с малой концентрацией дефектов при формировании функциональных элементов фотоэлектроники на основе гетеропереходов типа  $p\text{-Cu}_2\text{SnS}_3/n\text{-ZnS}$  и  $p\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3/n\text{-ZnSe}$ .

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-32-00971 – мол\_а.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миличко В. А., Шалин А. С., Мухин И. С. и др. // *УФН*, 2016, т. 186, с. 801–852. URL: <https://ufn.ru/ru/articles/2016/8/a/>
2. Wesley Herche // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 77, pp. 590–595. DOI: 10.1016/j.rser.2017.04.028

3. Rujun Suna, Daming Zhuang, Ming Zhao, et al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, vol. 174, pp. 42–49. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.08.011
4. Орлецкий И. Г. Марьянчук П. Д., Солованс М. Н. и др. // *ФТТ*, 2016, т. 58, № 5, с. 1024–1029. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43062>
5. Ren Y. *Doktoravhandling. Acta Universitatis Upsalensis*, Uppsala, 2017, 85 p. URL: <https://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:1072439/FULLTEXT01.pdf>
6. Lokhande A. C. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, vol. 153, pp. 84–107. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.04.003
7. Shelke H. D., Lokhande A. C., Patil A. M., et al. // *Surfaces and Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 238–244. DOI: 10.1016/j.surfin.2017.08.006
8. Орлецкий И. Г. Солован М.Н., Pinna F. и др. // *ФТТ*, 2017, т. 59, № 4, с. 783–789. DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44283.354
9. Mingrui He // *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 701, pp. 901–908. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.191
10. Pin-Wen, GuanShun-Li Shang, Greta Lindwall // *Solar Energy*, 2017, vol. 155, pp. 745–757. DOI: 10.1016/j.solener.2017.07.017
11. Ju Yeon Lee // *Solar Energy*, 2017, vol. 145, pp. 27–32. DOI: 10.1016/j.solener.2016.09.041
12. Суббогина О. Ю., Кишкопаров Н. В., Фришберг И. В. // *ТВТ*, 1999, т. 37, № 2, с. 220–225. URL: <http://www.mathnet.ru/links/b47d646e0575e888e90edca70b59cf39/tvt2266.pdf>
13. Буданов А. В., Власов Ю. Н., Гречкина М. В., и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 4, с. 481–486. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_4\\_2016\\_004.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_4_2016_004.pdf)

14. Zhang J., Huang L. L., Zhu X. G., et al. // *Scripta Materialia*, 2019, vol. 159, pp. 46–50. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2018.09.010

15. Lukashev P., Lambrecht W. R. L., Kotani T., Schilfgaarde M. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, vol. 76, p. 195202. DOI: 10.1103/physrevb.76.195202

UDK 539.23+539.219.3

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/713

Received 23.11.2018

Accepted 15.02.2018

## FORMATION OF $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ AND $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ THIN FILMS

© 2019 A. V. Budanov<sup>1</sup>, Yu. N. Vlasov<sup>1</sup>, G. I. Kotov<sup>1</sup>, E. V. Rudnev\*<sup>2</sup>, P. I. Podprugin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies  
19, Revolution av., 394036 Voronezh, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State University  
1, Universitetskaya pl. 394018 Voronezh, Russian Federation

### Abstract

**Objective.** The study shows the possibility of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  synthesis on glass substrates by annealing a  $\text{Cu}_2\text{Sn}$  thin metal film in chalcogen vapours in a vacuum graphite chamber of the quasi-closed volume type.

**Methods and methodology.** The initial metal films were deposited by thermal sputtering of a  $\text{Cu}_2\text{Sn}$  alloy. It was shown by X-ray microanalysis that the elemental composition of the films corresponds to the stoichiometry of the  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  compounds. By X-ray diffraction, it was found that the obtained chalcogenide films have a sphalerite-like crystal structure.

**Results.** Diffractograms of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  chalcogenide films contain peaks characteristic of the cubic symmetry group F-43m. These peaks correspond to reflection planes (111), (220), and (311). Lattice constants for  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  are 5.38 Å and 5.67 Å respectively. The activation energies of direct-gap transitions were determined by the method of IR-spectroscopy:  $E_a = 0.96$  eV for  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $E_a = 0.70$  eV for  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . The absorption coefficients for the  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  film is  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , and for the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  film is  $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

**Conclusion.** Similar values of lattice parameters of synthesized films and lattice parameters of ZnS and ZnSe crystals can contribute to the formation of functional elements of photoelectronics based on  $p\text{-Cu}_2\text{SnS}_3/n\text{-ZnS}$  and  $p\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3/n\text{-ZnSe}$  heterojunctions.

**Keywords:** metal chalcogenides,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , quasi-closed volume.

### SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-32-00971 – мол\_a.)

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Milichko V. A., Shalin A. S., Mukhin I. S., et al. *Phys. Usp.*, 2016, vol. 59, pp. 727–772. DOI: 10.3367/ufne.2016.02.037703

2. Wesley Herche. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 77, pp. 590–595. DOI: 10.1016/j.rser.2017.04.028

3. Rujun Suna, Daming Zhuang, Ming Zhao, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, vol. 174, pp. 42–49. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.08.011

4. Orletskii I. G., Mar'yanchuk P. D., Solovan M. N., et al. *Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, no. 5, pp. 1058–1064. DOI: 10.1134/s1063783416050188

5. Ren Y. *Doktoravhandling. Acta Universitatis Upsaliensis*, Uppsala, 2017, 85 p. URL: <https://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:1072439/FULLTEXT01.pdf>

6. Lokhande A. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, August 2016, vol. 153, pp. 84–107. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.04.003

✉ Rudnev Evgeniy V., e-mail: rudnev@phys.vsu.ru

7. Shelke H. D., Lokhande A. C., Patil A. M., et al. *Surfaces and Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 238–244. DOI: 10.1016/j.surfin.2017.08.006
8. Orletskii I. G., Solovan M. N., Pinna F., et al. *Physics of the Solid State*. 2017, vol. 59, no. 4, pp. 801–807. DOI: 10.1134/s1063783417040163
9. Mingrui He. *Journal of Alloys and Compounds*, April 2017, vol. 701, pp. 901–908. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.191>
10. Pin-Wen, GuanShun-Li Shang, Greta Lindwall. *Solar Energy*, 2017, vol. 155, pp. 745–757. DOI: 10.1016/j.solener.2017.07.017
11. Ju Yeon Lee. *Solar Energy*, 2017, vol. 145, pp. 27–32. DOI: 10.1016/j.solener.2016.09.041
12. Subbotina, O. Y., Kishkoparov N. V., Frishberg I. V. *High Temperature*, 1999, vol. 37, no. 2, pp. 198–203. URL: <http://www.mathnet.ru/links/b47d646e0575e888e90edca70b59cf39/tvt2266.pdf>
13. Budanov A. V., Vlasov Yu. N., Grechkina M. V., et al. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 4, pp. 481–486. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_4\\_2016\\_004.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_4_2016_004.pdf) (in Russ.)
14. Zhang J., Huang L. L., Zhu X. G., et al. *Scripta Materialia*, 2019, vol. 159, pp. 46–50. DOI: 10.1016/j.scripamat.2018.09.010
15. Lukashev P., Lambrecht W. R. L., Kotani T., Schilfgaarde M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, vol. 76, p. 195202. DOI: 10.1103/physrevb.76.195202

*Буданов Александр Владимирович* — д. ф.-м. н., зав. кафедрой физики, теплотехники и теплоэнергетики, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: budanova9@gmail.com. ORCID iD 0000-0002-7783-5570.

*Власов Юрий Николаевич* — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, теплотехники и теплоэнергетики, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: youramail@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6733-5399.

*Котов Геннадий Иванович* — д. ф.-м. н., профессор кафедры физики, теплотехники и теплоэнергетики, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: giktv@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-5690-5090.

*Руднев Евгений Владимирович* — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: rudnev@phys.vsu.ru. ORCID iD 000-0001-6983-1898.

*Подпругин Павел Игоревич* — бакалавр, магистрант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: pavel.podprugin@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-2200-9052.

*Budanov Alexander V.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Physics, Heat and Power System Department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation; e-mail: budanova9@gmail.com. ORCID iD 0000-0002-7783-5570.

*Vlasov Yury N.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Physics, Heat and Power System Department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation; e-mail: youramail@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6733-5399.

*Kotov Gen I.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Physics, Heat and Power System Department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation; e-mail: giktv@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-5690-5090.

*Rudnev Evgeniy V.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: rudnev@phys.vsu.ru. ORCID iD 000-0001-6983-1898.

*Podprugin Pavel I.* — Bachelor (Phys.-Math.), Master Student of the Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: pavel.podprugin@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-2200-9052.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РАССЛОЕНИЯ РАСПЛАВОВ Sn-Pb В КАПИЛЛЯРАХ

© 2019 Н. С. Бусов, Н. П. Углев\*

ООО КЦН «Матрица»  
ул. Куйбышева, 47, 614016 Пермь, Россия

**Аннотация.** Проведено исследование влияния температуры на скорость процесса расслоения металлического расплава олово-свинец в наклонном стеклянном капилляре. Основной целью исследования является установление механизма расслоения металлов. Температура считается одним из основных параметров молекулярно-кинетического движения атомов конденсированной системы частиц в жидком состоянии. Скорость движения атомов или кластеров должна определять скорость самого процесса расслоения, если он связан с диффузионными или конвекционными явлениями в системе. Эксперименты показали, что с высокой степенью вероятности температура не влияет на динамику переходных кривых, что указывает на особый механизм этого эффекта, не связанный напрямую с общепринятыми молекулярно-кинетическими закономерностями

**Ключевые слова:** расслоение металлов, кластеры, расслоение в капиллярах, скорость расслоения, барометрическое распределение, молекулярно-кинетический механизм.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема неравномерности состава металлических отливок по высоте, проявляющаяся при выдержке жидких металлических сплавов в литейных формах и тиглях как при производстве отливок, так и при хранении жидкого металла в производственных условиях, имеет не только теоретическое, но и прикладное значение. В работах И. В. Гаврилина [1, 2] и наших более поздних исследованиях [3, 4] было установлено влияние ряда факторов на конечные результаты и скорость расслоения компонентов бинарных металлических расплавов при выдержке их в вертикальных или наклонных кварцевых, алундовых или стеклянных капиллярах. Установлено, что распределение компонентов по высоте капилляра асимптотически приобретает вид барометрической кривой, описывающей распределение крупных кластеров (блоков), составленных из разнородных атомов и для вертикальных капилляров практически достигает равновесия за достаточно короткое время порядка 1–2 часов. Для описания этой зависимости может быть использовано барометрическое уравнение Л. Д. Ландау, предложенное для расчёта равновесного распределения в гравитационном поле частиц (молекул) двух сор-

тов, имеющих различную плотность [5, 6]. Увеличение длительности эксперимента практически не изменяет полученный перепад концентрации по концам капилляра ( $\Delta C$ ), что подтверждает достижение термодинамического равновесия в системе. Установлено, что на скорость расслоения компонентов металлических расплавов оказывают влияние самые разнообразные факторы, связанные с механизмом процесса: длина и диаметр капилляра, форма, положение и угол наклона, характер взаимодействия расплава со стенками капилляра, состав смеси, способ её предварительного перемешивания, наличие механических барьеров для движения частиц внутри капилляра [4, 7]. Известно, также, что наличие градиента температуры по длине капилляра не сказывается на итоговых результатах расслоения [8].

По рис. 1 можно проследить влияние длины вертикального капилляра на скорость расслоения [1, 9]. При длине капилляра 220 мм предельный перепад достигается за 150 min, поэтому изучение динамики расслоения возможно только в этом периоде. При этом необходимо иметь в виду, что объективным значением скорости расслоения может быть только отношение текущей степени расслоения ( $\Delta C_t$ ) к предельной асимптотической величине

\* Углев Николай Павлович, e-mail: Ouglev@mail.ru



не  $\Delta C$ , зависящей от ряда параметров. В частности, по рис. 1 можно сделать вывод, что скорость расслоения при коротком капилляре ( $h = 50 \text{ mm}$ ) значительно выше, чем для длинного (220 mm), поскольку практически заканчивается на 90 минуте. Таким образом, длительность достижения предельного уровня расслоения, при сохранении всех остальных параметров эксперимента неизменными, может служить характеристикой скорости расслоения.

Наиболее важную роль в любой конденсированной системе частиц имеет температура. Её уровень определяет подвижность отдельных атомов, молекул и кластеров, и, соответственно, динамику перехода системы частиц из одного равновесного состояния в другое, поскольку при увеличении температуры увеличивается коэффициент диффузии и уменьшается вязкость – такие изменения этих параметров приводят к увеличению как микрофизической, так и макрофизической (конвекционной) относительной подвижности компонентов. Одновременно при увеличении температуры снижается глубина барометрического расслоения, что выражается уменьшением  $\Delta C$ . Однако следует иметь в виду, что уменьшение степени расслоения в этом случае не имеет отношение к скорости процесса, а, как указано выше, связано с термодинамическим равновесием. В то же время, влияние температуры на скорость расслоения ранее не изучалось, хотя эта информация имеет определяющий характер, и напрямую связана с механизмом процесса. В самом деле, – если скорость расслоения увеличивается с повышением температуры, то механизм процесса связан с молекулярно-кинетическими закономер-

ностями движения атомов, в том числе и с вязкостью; в противном случае – следует искать альтернативные механизмы.

### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Основной задачей эксперимента является сравнение переходных кривых расслоения сплава, находящегося в одинаковых условиях, но при разных температурах.

Процесс расслоения в вертикальных капиллярах протекает достаточно быстро. В работах И. В. Гаврилина показано, что его результаты заметны уже через 5 минут после начала процесса [1], при том, что при введении капилляра в печь граница жидкости продвигается по высоте капилляра сверху вниз за 1–2 минуты, что определяет, в основном, и полное время прогрева образца до заданной температуры. Это создаёт определённые методические затруднения при исследовании динамики расслоения, внося элемент неопределённости в начало процесса, особенно при его малой длительности. Наклон капилляра ускоряет процесс расслоения в 2–3 раза [4]. Ориентируясь на эти данные, нами были выбраны стандартные длительности процесса 10, 20, 40 и 80 минут, однако принципиальное значение для достижения цели данного исследования имеют результаты «расслоения» только в первые 10–15 минут. В качестве модельного объекта исследования выбран расплав Sn–Pb, как наиболее исследованный в отношении процесса расслоения.

Исследование динамики расслоения проводили при пяти температурах (таблица), длина и диаметр образцов сплава во всех капиллярах состав-

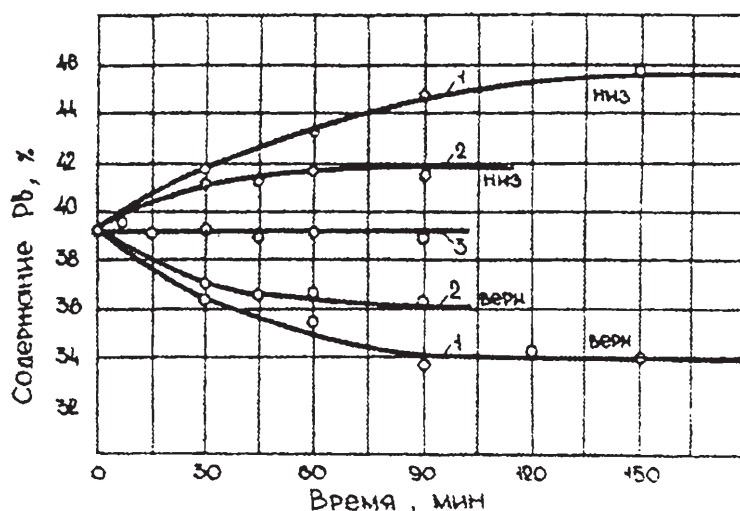


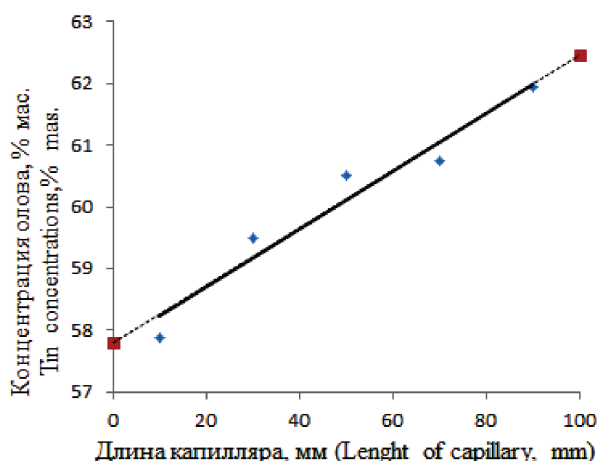
Рис. 1. Расслоение сплава Pb–Sn в вертикальном капилляре: 1 –  $h = 220 \text{ mm}$ ; 2 –  $h = 50 \text{ mm}$ ; 3 – горизонтальный капилляр [1, 9]

[Fig. 1. Pb–Sn alloy stratification in vertical capillary: 1 –  $h = 220 \text{ mm}$ ; 2 –  $h = 50 \text{ mm}$ ; 3 – horizontal capillary [1, 9]]

ляла 100 и 1.95 mm соответственно. Для снижения погрешности при каждой температуре и времени эксперимент проводили в 3 или 2 капиллярах одновременно. В таблицу экспериментальных результатов включены начальные условия – столбец при длительности процесса равной нулю (отсутствие перепада концентрации) для всех исследованных температур.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В наклонную печь электросопротивления, разогретую до заданной температуры, помещали пучок одинаковых стеклянных капилляров, заполненных сплавом Sn-Pb(40 % wt.) и герметизированных с обоих концов. Печь и, соответственно, капилляры находились под наклоном 45° к горизонту. По



**Рис. 2.** Распределение концентрации олова по высоте капилляра (среднее по трём измерениям) при температуре 450 °С и длительности 20 мин, и аппроксимация на всю длину капилляра

[Fig. 2. The distribution of the concentration of tin at the height of the capillary (average of three measurements) at a temperature of 450°C and duration of 20 min, and the approximation on the entire length of the capillary]

истечении каждого заданного времени извлекали из печи по 3 капилляра, переводили их в горизонтальное положение до полного застывания расплавленного металла. После высвобождения твердых образцов из стеклянной оболочки разрезали их по высоте на 5 одинаковых фрагментов и определяли состав последних рентгенофлуоресцентным методом по заранее построенной калибровочной шкале. Методика эксперимента и анализа достаточно подробно представлены в работе [8]. Погрешность определения по свинцу составляла не более 0.11 % wt. По данным трёх измерений определяли средние значения, на основании которых проводили аппроксимацию результатов расслоения уравнением прямой линии (рис. 2). Таким образом, весь массив экспериментальных данных по составу составлял около 300 измерений. Достигнутый перепад концентрации на полной длине образцов определяли вычислением по аппроксимирующим уравнениям прямой линии. Полные результаты эксперимента представлены в таблице.

По данным таблицы уже можно сделать вывод о том, что основной интенсивный период расслоения во всех случаях проходит в интервале от 0 до 10 минут.

Результаты измерений, представленные в таблице, за исключением двух выпадающих результатов (зачеркнуты), аппроксимировали с помощью программы Table Curve 3D двухпараметрическим уравнением:

$$\Delta C = 7.232 + 4.188 \ln(t) - 0.086T - 0.773(\ln(t))^2 + 3.176 \cdot 10^{-4} T^2 + 0.002 \cdot T \cdot \ln(t) - 0.001 \cdot (\ln(t))^3 - 4.01 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 1.113 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \cdot \ln(t) + 2.902 \cdot 10^{-6} T (\ln(t))^2,$$

где  $t$  – длительность выдержки, min,  $T$  – температура, °С, позволяющем построить сглаженные переходные кривые процесса сегрегации от

**Таблица.** Усреднённые результаты расслоения в зависимости от длительности и температуры процесса  
[Table. Averaged results of a stratification depending on the duration and temperature of the process]

Температура, °С [Temperature, °C]	Достигнутый перепад концентрации свинца по концам капилляра (% мас.) при длительности процесса расслоения, мин [The achieved difference in the concentration of lead at the ends of the capillary (% wt.) for the duration of the lamination process, min]				
	0	10	20	40	80
210	0	5.279	2.325	5.459	6.141
250	0	6.387	6.512	3.611	4.184
310	0	7.464	6.988	5.890	4.591
350	0	4.903	7.101	7.053	5.184
450	0	3.809	4.686	3.824	4.520

времени при различных температурах с использованием всей полученной базы данных по «расслоению». На рис. 3 в качестве примера построены расчётные кривые динамики расслоения для двух крайних температур эксперимента.

Полученные расчётные переходные кривые имеют качественно одинаковый вид с данными [1, 9], представленными на рис. 1.

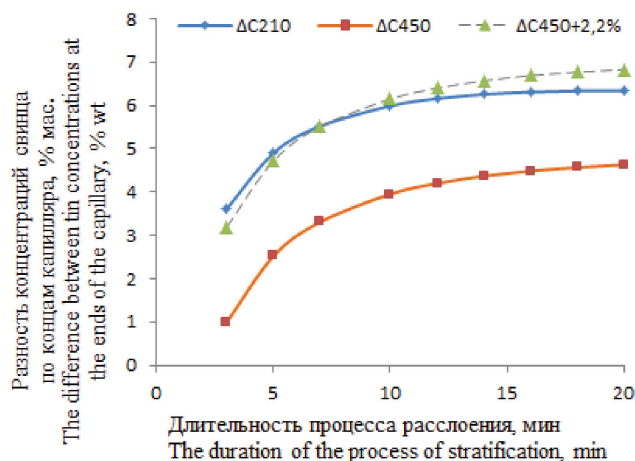
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Основным выявленным результатом является факт слабого, или полного отсутствия влияния температуры (в пределах погрешности эксперимента) на скорость установления равновесного распределения компонентов в капилляре. Уместно отметить, что состояние равновесия в системе во всех случаях устанавливается за время, меньше 25 минут.

Первоначальной достаточно долго обсуждавшейся и окончательно принятой причиной расслоения металлических расплавов было предположение об осаждении кластеров тяжёлого компонента под воздействием центробежных [10], или гравитационных [1, 11, 12] сил. Однако эта гипотеза содержала ряд серьёзных противоречий (например, по скорости осаждения кластера в среде, состоящей из плотной смеси кластеров), что позволило поставить её под сомнение и предложить иной механизм [3], заключающийся в предположении об адсорбции одного из компонентов на внутренней поверхности капилляра с последующим течением этого слоя вверх или вниз из-за отличия его плотности от средней плотности расплава. Позднее возникли сомнения и в этом механизме [13], что привело к отказу от него в пользу другого, основанного на гипотезе двумерного мономолекулярного газа из атомов металлов, сосредоточенного в межфазном пространстве между расплавом и стенкой капилляра, и обладающего достаточно экзотичным свойством сверхтекучести [4, 14].

Отвлекаясь пока от последнего гипотетического механизма, рассмотрим более понятный вариант «расслоения», основанный на течении адсорбированного слоя.

Расслоение в этом случае протекает в три этапа: сначала атомы или кластеры, например, тяжёлого металла, являющегося ПАВ, должны переместиться за счёт диффузии или конвекции из объёма образца к внутренней стенке капилляра; затем по стенке проходит достаточно быстрое течение плёнки вниз; после чего тяжёлый компонент внизу



**Рис. 3.** Изменение перепада концентрации олова по концам капилляров во времени при выдержке их при различной температуре в наклонной печи ( $\Delta C_{210}$  – при 210 °С;  $\Delta C_{450}$  – при 450 °С; Наложение (пунктир) –  $\Delta C_{450+2.2\%}$ )

**[Fig. 3.** Changing the difference in the concentration of tin at the ends of the capillaries over time at their exposure at different temperatures in an inclined furnace ( $\Delta C_{210}$  – at 210 °С;  $\Delta C_{450}$  – at 450 °С; Overlay (dotted line) –  $\Delta C_{450 + 2.2\%}$ )

должен переместиться в объём образца. Поскольку второй компонент не может обладать такими же поверхностно-активными свойствами, его концентрирование в верхней части капилляра может проходить только балансным способом – весь ушедший с тяжёлым компонентом объём будет замещаться за счёт медленного вытеснения расплава снизу. Очевидно, что при таком механизме скорость процесса, исчисляемая как скорость изменения концентрации компонентов, должна быть одинакова как для верха, так и для низа капилляра. Иначе говоря, активные фазы процесса могут закончиться только за равные периоды времени, одновременно, а кривые, отражающие динамику расслоения (рис. 1), должны быть объёмно-симметричными. Фактически, в эксперименте И. В. Гаврилина (рис. 1), для капилляра высотой 220 мм получен иной результат – в верхней части капилляра (нижняя кривая) процесс расслоения закончился на 90-й минуте, в то время как внизу (верхняя кривая) – только на 150-й минуте. Это указывает на независимое движение атомов свинца и олова в этом процессе.

Поскольку путь поперёк капилляра значительно меньше, чем вдоль него, диффузия или конвекция могут справиться с требуемой величиной потока, чтобы обеспечить большой расход в приповерхностном слое, однако, при увеличении диаметра капилляра это условие должно всё более за-

трудняться, поскольку увеличивается средний путь диффузии по радиусу. Следовательно, при увеличении диаметра капилляра следует ожидать снижения скорости расслоения. В действительности, результат противоположный [4] – выявлено, что при увеличении диаметра капилляра скорость расслоения увеличивается практически пропорционально диаметру.

При перераспределении металлов по высоте капилляра за счёт «расслоения» вдоль него возникают продольные градиенты концентрации компонентов, которые вызывают обратные диффузионные потоки по всему сечению образца. Это должно приводить к некоторому снижению достигнутого перепада концентраций. Прямое сравнение скоростей расслоения и диффузии показывает, что при низких температурах диффузионный поток более чем на порядок уступает потоку атомов в процессе расслоения [7]. Учитывая большую разницу скоростей, можно ожидать, что при низких температурах быстрый процесс «расслоения» может привести к «проскоку» динамического равновесия, которое потом устанавливается через какое-то время за счёт развития процесса диффузии, направленной в обратную сторону. При этом разнонаправленное влияние температуры указывает на принципиально различающиеся механизмы и «движущие силы» этих конкурирующих процессов.

Известно, что при изменении температуры от 299 до 622 °С коэффициент самодиффузии олова увеличивается в 3.6 раза [15]. Динамическая вязкость олова в диапазоне 240–500 °С падает в 1.6 раза, а свинца в диапазоне 340–550 °С – в 1.3–1.4 раза [16]. Примерно так же (в 1.47 раз) уменьшается и вязкость сплава Pb–Sn (50 % at.) [16].

Если механизм процесса расслоения металлов в капиллярах определяется процессами диффузии и конвекционного массопереноса, то при увеличении температуры от 210 до 450 °С (таблица) следует ожидать его ускорения, как минимум, в 1.5–3.6 раза, что должно проявиться на форме переходных кривых (рис. 3). В частности, переходная кривая, как это и указано выше, при низких температурах должна быть более пологой, а при высокой температуре – более крутой, чего не наблюдается в эксперименте – переходные кривые в начальном периоде процесса от 0 до 20 минут при всех исследованных температурах практически одинаковы, что указывает на несущественное влияние её на этот процесс.

Таким образом, учитывая вышеперечисленные особенности процесса расслоения, можно сделать

независимое заключение о том, что механизм сегрегации металлов в капиллярах не связан с молекулярно-кинетическими процессами движения отдельных атомов или кластеров расплава, а является особым полумикроскопическим механическим процессом, определяемым поведением крупных структур жидкости в гравитационном или центробежном поле.

## ВЫВОДЫ

1. Процесс «расслоения» металлических расплавов Sn–Pb в стеклянных капиллярах является чрезвычайно быстрым и приходит в состояние равновесия не более чем за 20 минут для наклонных капилляров внутренним диаметром 2 mm при длине 100 mm.

2. Температура не оказывает влияния на скорость достижения равновесия в системе

3. Эксперимент подтверждает, что механизм расслоения бинарного металлического расплава Sn–Pb, содержащего наноразмерные кластеры разных составов, не связан с общепринятыми молекулярно-кинетическими закономерностями движения отдельных атомов или более крупных объектов.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-01-00662a.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилин И. В. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1984, № 3, с. 191–193.
2. Гаврилин И. В. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1985, № 2, с. 66–73.
3. Углев Н. П. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1987, № 2, с. 45–46.
4. Углев Н. П., Углев С. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 4, с. 508–512. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_16\\_4\\_2014\\_014.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_014.pdf)
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т.V. Статистическая физика*. М.: Наука, 1964, 568 с.
6. Углев Н. П. «Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование», материалы Междунар. науч. конф., 2011, Пермь, 2011, т. 2, с. 557–563.
7. Углев Н. П., Углев С. Н. // *Расплавы*, 2018, № 4, с. 411–419. DOI: 10.1134/S023501061804014X

8. Углев Н. П., Дирякова Е. Ю. // *Металлы*, 2015, № 4, с. 26–29.
9. Гаврилин И. В. *Плавление и кристаллизация металлов и сплавов*. Владимирский гос. ун-т, Владимир, 2000, 260 с.
10. Бунин К. П. // *Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgy и топливо*, 1946, № 2, с. 305–307.
11. Дутчак Я. И., Клым Н. М. // *Физика Металлов и Metallovedenie*, 1965, т. 19, № 1, с. 137.
12. Новохатский И. А., Архаров В. И. // *Докл. АН СССР, Химия*, 1971, т. 201, № 4, с. 905–908.
13. Углев Н. П. *Деп. ВИНТИ*, 30.12.86, № 9026-В86.
14. Углев Н. П. // *Расплавы*, 2017, № 1, с. 72–82.
15. Вилсон Д. Р. *Структура жидких металлов и сплавов*. М.: Metallurgy, 1972, 247 с.
16. Андронов В. Н., Чекин Б. В., Нестеренко С. В. *Жидкие металлы и шлаки. Справочник*. М.: Metallurgy, 1977, 128 с.

UDC 621.78.066;669-154;536-33

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/714

Received 25.11.2018

Accepted 15.02.2019

## THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE SEPARATION RATE OF SN-PB MELTS IN CAPILLARIES

© 2019 N. S. Boosov, N. P. Ouglev\*

LLC KCN "Matrix"

47 Kuibyshev str. 614016 Perm, Russian Federation

### Abstract

**Objective.** When holding binary metal melts in vertical capillaries, the effect of their *partial functional stratification* can be observed. The equilibrium height distribution of a heavy component corresponds to the barometric dependence and is achieved in *less than 2 hours*. A further increase in the duration of the stratification process does not lead to an increase in the degree of achieved segregation. It is shown that the obtained distribution can be well described by the Landau parametric equation for a mixture of two types of particles with different densities. The particle size determined by the approximation of experimental data for Sn-Pb melts by the Landau equation corresponds to clusters containing 8.000-10.000 atoms.

The speed of the stratification process depends on many factors: the height and the diameter of the capillary, the inclination of the capillary, the composition of the mixture, the interaction of the melt with the material of the capillary, and other parameters. It is known that the temperature is the main determining factor of the molecular kinetic motion of particles in a liquid. For example, an increase in temperature leads to an increase in diffusion and a decrease in viscosity. Therefore, if the process of stratification is associated with the molecular-kinetic movement, the increase in temperature should result in the acceleration of the stratification process. The *aim of the experiment* was to study the dependence of the current concentration difference at the ends of the capillary on the duration of stratification (*stratification rate*) at different temperatures.

**Methods and methodology.** The process of stratification of Sn-Pb eutectic mixtures was carried out in inclined capillaries of the same length and diameter at different temperatures. The comparison of the obtained transition curves showed that the processes of stratification reach equilibrium in the same time for all given temperatures (from 210 to 450°C). This indicates that the stratification rate is independent of the process temperature.

**Conclusion.** Therefore, it can be concluded that the mechanism of the stratification process of metal melts in capillaries is not related to the classic molecular kinetic motion of atoms in the system. This result is crucial for the study of properties of the liquid state and requires the development of a special theory to explain it.

**Keywords:** stratification of metals, clusters, stratification in capillaries, stratification rate, barometric distribution, molecular kinetic mechanism.

✉ Ouglev Nikolai P., e-mail: ouglev@mail.ru.

### SOURCE OF FINANCING

The reported was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 16-01-00662a).

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Gavrilin I. V., Frolova T. B., Zaharov V. P. *Izv. AN SSSR. Metally*, 1984, no. 3, pp. 191–193. (in Russ.)
2. Gavrilin I. V. *Izv. AN SSSR. Metally*, 1985, no. 2, pp. 66–73. (in Russ.)
3. Uglev N. P. *Izv. AN SSSR. Metally*, 1987, no. 2, pp. 45–46. (in Russ.)
4. Uglev N. P., Uglev S. N. *Condensed Matter and Interphases*, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 508–512. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_16\\_4\\_2014\\_014.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_014.pdf) (in Russ.)
5. Landau L. D., Lifshic E. M. *Teoreticheskaya fizika. vol.5. Statisticheskaya fizika* [Theoretical Physics. Textbook. In 10 Vol. 5. Statistical Physics]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 568 p. (in Russ.)
6. Uglev N. P. "Sintez znanij v estestvennykh naukakh", *sbornik materialov Mezhdunarodnoi nauch. Konferencii*, Perm. gos. nats. issl. un-t; Perm, 2011, vol. 2, pp. 557–563. (in Russ.)
7. Uglev N. P., Uglev S. N. *Rasplavy*, 2018, no. 4, pp. 411–419. DOI: 10.1134/S023501061804014X
8. Uglev N. P., Diryakova E. Yu. *Metally*, 2015, no. 4, pp. 26–29. (in Russ.)
9. Gavrilin I. V. *Plavlenie i kristallizaciya metallov i splavov* [Melting and Crystallization of Metals and Alloys]. Vladimirsij gos. un-t., Vladimir, 2000, 260 p. (in Russ.)
10. Bunin K. P. *Izv. AN SSSR. OTN. Metallurgiya i toplivo*, 1946, no. 2, pp. 305–307. (in Russ.)
11. Dutchak Ya. I., Klym N. M. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1965, vol. 19, no. 1, p. 137. (in Russ.)
12. Novokhatskij I. A., Arkharov V. I. *Dokl. AN SSSR, Himiya*, 1971, vol. 201, no. 4, pp. 905–908. (in Russ.)
13. Uglev N. P. *Dep. VINITI*, 30.12.86, no. 9026-B86. (in Russ.)
14. Uglev N. P. *Rasplavy*, 2017, no. 1, pp. 72–82. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28999157> (in Russ.)
15. Wilson D. R. *Struktura zhidkikh metallov i splavov* [Structure of Liquid Metals and Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, 247 p. (in Russ.)
16. Andronov V. N., Chekin B. V., Nesterenko S. V. *Zhidkie metally i shlaki*. [Liquid Metals and Slags. Handbook]. Spravochnik, Moscow, Metallurgiya Publ., 1977, 128 p. (in Russ.)

Углев Николай Павлович – к. х. н., доцент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), научный руководитель ООО «КЦН «Матрица», Пермь, Российская Федерация; e-mail: [ouglev@mail.ru](mailto:ouglev@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-1734-2256.

Бусов Никита Сергеевич – бакалавр химико-технологического факультета, кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), Пермь, Российская Федерация; e-mail: [azazaryi@yandex.ru](mailto:azazaryi@yandex.ru). ORCID iD 0000-0001-7560-0842.

Ouglev Nikolai P. – Cand. Sci (Chem.), Associate Professor, Chemical Technology Department, Perm National Research Polytechnic University, Scientific Adviser of “Matrix”, Perm, Russian Federation; e-mail: [ouglev@mail.ru](mailto:ouglev@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-1734-2256.

Boosov Nikita S. – bachelor, Chemical Technology Department, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation; e-mail: [ouglev@mail.ru](mailto:ouglev@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-7560-0842.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КУБИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ ( $x_s = 59$ мол. %) И $T, x$ -ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Ga–S

© 2019 В. В. Волков<sup>1</sup>, В. И. Сидей<sup>2</sup>, А. В. Наумов<sup>3</sup>, И. Н. Некрылов<sup>3</sup>,  
Н. Ю. Брежнев<sup>3</sup>, Е. Н. Малыгина<sup>3</sup>, А. Ю. Завражнов<sup>\*3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии

Ленинский просп., 31, 119991 Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup>Ужгородский национальный университет

пл. Народна, 3, Закарпатска обл., 88000 Ужгород, Украина

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

**Аннотация.** Уточнена фазовая диаграмма системы Ga–S в области составов от 30.0 до 60.7 mol % серы и в области температур от комнатной до 1220 °С. Выделена и структурно охарактеризована фаза  $\sigma$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, имеющая сфалеритоподобную структуру (пр. гр.  $F43m$ , параметр решетки 5.21 Å) с дефицитом атомов в подрешетке галлия, существование которой подтверждено также термическими методами анализа. Определены температурные зависимости параметров решеток моноклинной фазы  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $Cc$ ) и гексагональной слоистой фазы  $\beta$ -GaS ( $P6_3/mmc$ ), причем показано, что параметр  $c$  последней существенно зависит от температуры вследствие увеличения ван-дер-ваальсовой щели.

**Ключевые слова:** сульфиды галлия, фазовая диаграмма, сесквисульфид галлия, сфалеритоподобные структуры.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие интересные в структурном и материаловедческом отношении твердые фазы не могут быть получены в чистом виде при условиях, близких к обычным, но легко стабилизируются при введении небольшого количества примесей. Одними из наиболее известных примеров являются тетрагональная и кубическая модификации ZrO<sub>2</sub>, стабилизированные примесями оксидов щелочноземельных или редкоземельных элементов (т. н. YSZ-материалы [1]), а также стабилизированная в форме анатаза модификация TiO<sub>2</sub> [2]. Однако почти все такие структуры относятся к широкозонным полупроводникам (практически изоляторам). Гораздо менее известна стабилизация бинарных соединений для получения перспективных полупроводниковых материалов с меньшей шириной запрещенной зоны ( $E_g = 1.0 - 2.5$  eV).

В настоящей работе рассматривается возможность получения одной из высокотемпературных фаз системы Ga–S. Выбор системы объясняется, с одной стороны, тем, что в этой системе существуют перспективные для современного матери-

аловедения фазы: GaS, фазы состава, близкого к Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [3, 4]; с другой – возможностью существования в этой системе «дефектных алмазоподобных» структур A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> [5], которые по данным работ [6–8] стабилизируются примесями  $d$ -элементов. В наших недавних исследованиях [9, 10] при помощи двух независимых методов термического анализа уточнена фазовая диаграмма системы Ga–S (рис. 1) в области составов от 48.0 до 60.7 mol % S и установлено существование новой фазы (названной  $\sigma$ -фазой) с содержанием серы около 59 mol %, существующей в узком интервале температур (~ 877–922 °С). Однако прямые, в том числе структурные, доказательства существования  $\sigma$ -фазы в этих работах представлены не были. Отсутствие прямых доказательств во многом связано с неудачными попытками закалки этой новой фазы.

Целью настоящей работы является выделение нелегированной  $\sigma$ -фазы и ее структурная идентификация. В задачи работы входило также исследование структурных параметров соседних фаз при повышенных температурах, а также уточнение  $T, x$ -диаграммы системы Ga–S.

✉ Завражнов Александр Юрьевич, e-mail: alzavr08@rambler.ru.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Методы синтеза.** Для синтеза  $\sigma$ -фазы системы Ga–S использовали галлий (Ga-00) и серу (ОСЧ 15-3), перегнанную после многочасового кипячения при атмосферном давлении с обратным холодильником. Взятые в количествах, отвечающих составу 59.0 mol % S, навески простых веществ общей массой 3–4 г приводили во взаимодействие по методике, описанной в [10]. Полученный после охлаждения слиток переносили в тонкостенную кварцевую ампулу (диаметром 12 mm с толщиной стенок  $\sim 1$  mm), вакуумировали и расплавляли при температуре 1120 °C. Расплав медленно (в течение 2–3 h) охлаждали до  $905 \pm 2$  °C и выдерживали при этой температуре в течение суток для образования ожидаемой фазы по реакции



где  $L$  – расплав;  $\text{Ga}_2\text{S}_3'$  – высокотемпературная модификация сесквисульфида галлия (рис. 1). Температура отжига (905 °C) выбиралась исходя из наибольшей вероятности попадания в область стабильности  $\sigma$ -фазы. По завершении отжига ампулу с веществом сбрасывали в ледяную воду для закаливания. Синтезированные таким образом слитки имели светло-коричневый цвет, в то время как при попытке закаливания ампул с достаточно толстыми стенками (23 мм), а также при медленном охлаждении, получались образцы соломенно-желтого цвета, характерного для гетерогенной смеси GaS– $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

**Рентгеновская дифракция.** Порошковые дифрактограммы закаленных и незакаленных образцов при комнатной температуре записывали на дифрактометре Empyrean V.V. (излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , диапазон  $2\theta$  от 10° до 95°, шаг – 0.02°, время экспозиции в каждой точке – не менее 0.2 s). При помощи дифрактометра Thermo ARL X'TRA проводили высокотемпературный (ВТ) рентгенофазовый анализ (непрерывно вакуумируемая камера, диапазон температур – от комнатной до 800 °C, шаг изменения температуры – 100 °C). Условия такого эксперимента аналогичны предыдущему исследованию с той разницей, что шаг изменения угла  $2\theta$  выбирался большим для уменьшения сублимации вещества и составлял 0.05°. Фазовый состав всех исследуемых образцов определяли путем сравнения экспериментально полученных дифрактограмм с теоретически рассчитанными для фаз, образование которых было вероятным, исходя из условий синтеза. Моделирование теоретических порошковых дифрактограмм на основе литературных струк-

турных данных проводили при помощи программы PowderCell 2.3 [11]. Для уточнения параметров элементарной ячейки использовали программу UnitCell [12].

**Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ).** Исследования проводились в Лаборатории ЦКП «Микроанализ» «Сколково» на приборе FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN с разрешающей способностью по точкам и информационным пределом 80 pm. Подготовка вещества состояла в растирании образца до состояния мелкого порошка, последующем ультразвуковом диспергировании в инертном растворителе (безводном пропанол-2), отстаивании (для седиментации крупных частиц) и отборе мелкодисперсной фракции в жидкости. После нанесения капли взвеси на проводящую поддерживающую сетку капля высушивалась на воздухе в течение 15 min и вводилась в прибор. Для ТЕМ-исследований выбирали фрагменты кристаллитов с толщинами от единиц до сотни nm. Полученные результаты обрабатывали с использованием программы Gatan Microscopy Suite Software 2.1.

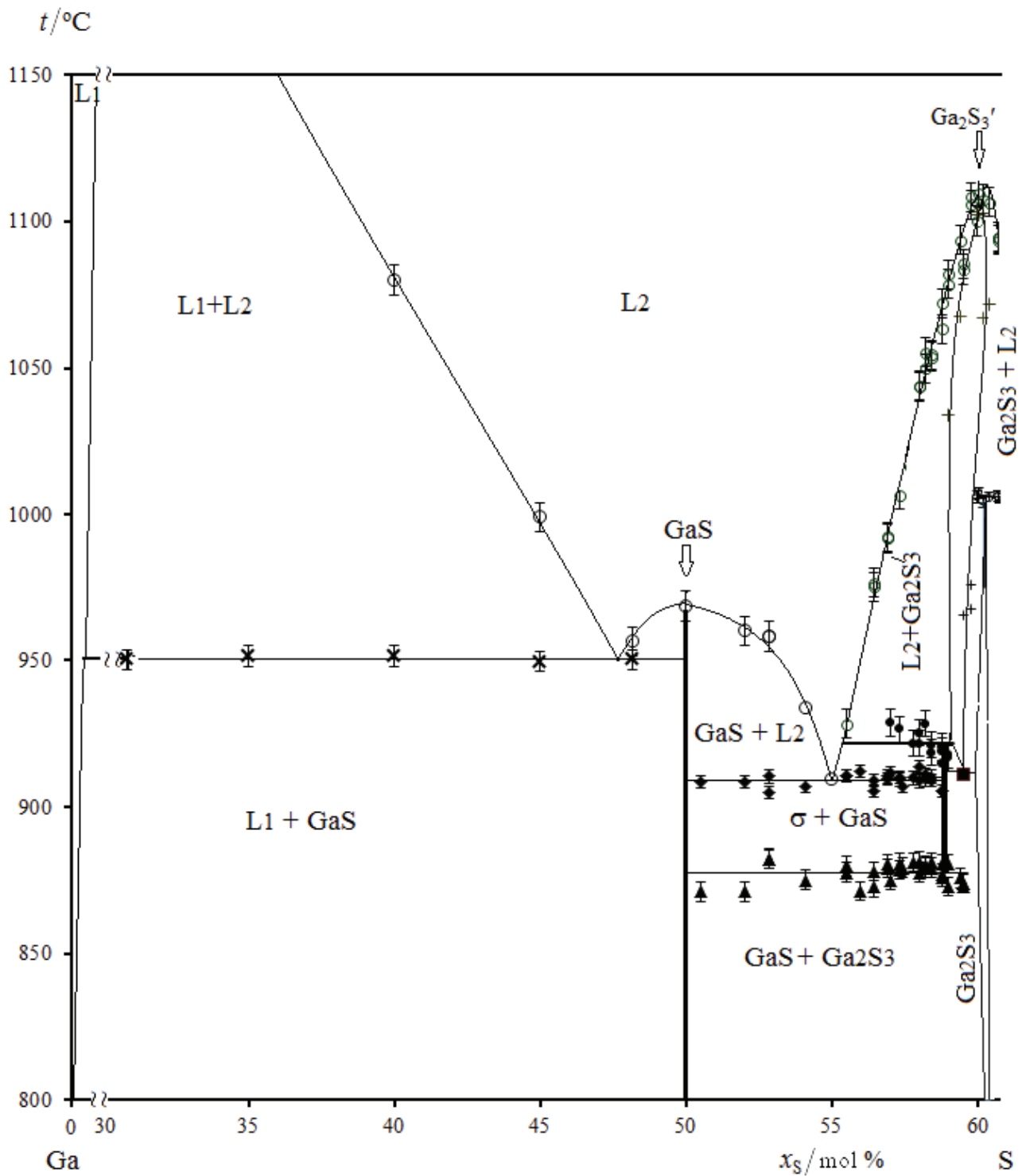
**Термический анализ** использовался для уточнения  $T$ ,  $x$ -диаграммы системы Ga–S в области составов от 30 до 48 mol % серы и проводился при помощи дифференциального термического (ДТА) и хроматотермографического анализа (ХТА). В экспериментах, выполняемых по методикам, описанным в [9, 10], применяли режимы нагревания при небольших скоростях: 0.9, 1.9 и 3.8 K/min.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

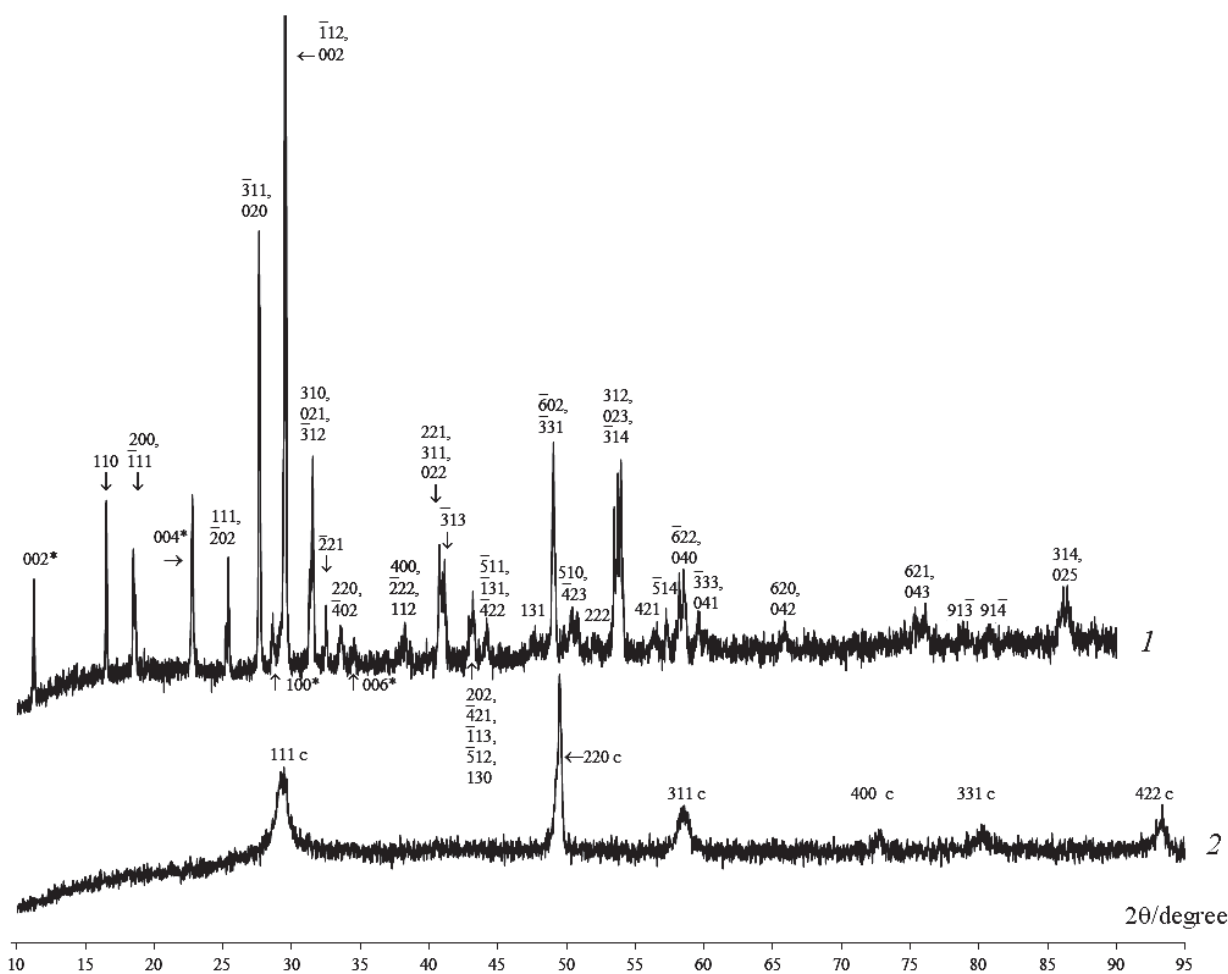
**Структуры  $\sigma$ -фазы и продуктов ее диспропорционирования (GaS,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ).** На рис. 2 приведены порошковые дифрактограммы двух образцов системы Ga – S с содержанием серы 59 mol %. Идентификацию рефлексов на дифрактограммах проводили при сравнении с литературными данными для моноклинного сесквисульфида  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  [13], гексагонального моносульфида GaS ( $\beta$ -политип) [14], а также кубической сфалеритоподобной фазы с составом, близким к сесквисульфиду галлия. В последнем случае использовались данные [15], которые были позднее воспроизведены и более адекватно интерпретированы в [16, 17].

Напомним, что образцы синтезировали из расплава и отжигали в течение суток при 905 °C, однако дальнейшая термообработка исследованных образцов различалась. *Кривая 1* на рис. 2 соответствует веществу, полученному при охлаждении в режиме выключенной печи, а *кривая 2* – образцу, закаленному в ледяной воде. На рис. 2 видно раз-





**Рис. 1.** Фрагмент  $T$ - $x$ -диаграммы системы Ga-S по данным [9],  
 дополненный результатами настоящего исследования  
**[Fig. 1.** The diagram of the Ga-S system according to [9], with the results of present study]



**Рис. 2.** Порошковые дифрактограммы ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ ) образцов системы Ga–S с содержанием серы 59.0 mol %: 1 – образца, охлажденного от 905 °C в режиме выключенной печи; 2 – образца, закаленного от 905 °C. Обозначения рефлексов: c – кубической фазы  $\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ; \* – гексагональной фазы  $\beta\text{-GaS}$ ; без пометки – моноклинной фазы  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  ( $C1c1$ )

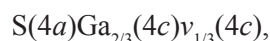
[Fig. 2. XRD of the Ga – S system samples for a composition of 59.0 mol % sulfur: 1 – slowly cooled sample; 2 – quench cooling from 905 °C. Designations: c – cubic phase  $\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ; \* – hexagonal phase  $\beta\text{-GaS}$ ; unmarked – monoclinic phase  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  ( $C1c1$ )]

личие обеих дифрактограмм. На относящейся к не-закаленному образцу дифрактограмме 1 фиксируется множество рефлексов, которые указывают на двухфазный характер образца: часть из них принадлежит моноклинному сескисульфиду галлия  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (пр. гр.  $Cc$ , символ Пирсона  $mC20$ ) с рассчитанными параметрами решетки:  $a = 11.14 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.41 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.04 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121.2^\circ$  (установка  $C1c1$ ), а другая часть – гексагональному моносulfиду  $\beta\text{-GaS}$  ( $P6_3/mmc$ ,  $hP8$ ) с параметрами  $a = 3.59 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.47 \text{ \AA}$ . Близкая дифракционная картина наблюдалась нами и при анализе продуктов закаливания при использовании ампул с более толстыми стенками, когда закаливание, однако, не удалось.

Напротив, для хорошо закаленного образца (дифрактограмма 2 на рис. 2) заметны только редкие широкие пики, которые могут быть индентифицированы исходя из погасаний для пр. гр.  $F\bar{4}3m$ . Рассчитанный параметр решетки составляет  $5.2104(2) \text{ \AA}$  (что несколько больше указанной в [15] величины  $5.17 \text{ \AA}$ ). Таким образом, в условиях закаливания при быстром теплоотводе (тонкие стенки ампулы) удалось получить рентгеновски чистый образец кубической модификации сульфида галлия с содержанием серы 59.0 mol %, которая ранее была обозначена нами как  $\sigma$ -фаза ( $\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ).

Структуру этого соединения можно описать как дефицитную по катионообразователю сфалерито-

подобную структуру, в решетке которой примерно 1/3 позиций галлия вакантна:



где  $4a(000)$  и  $4c\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$  – позиции Уайкоффа

(Wyckoff) относительно группы  $F\bar{4}3m$ . Этим она отличается от структурного типа цинковой обманки, причем незанятые позиции  $v(4c)$  распределены, по-видимому, стохастически. Нужно заметить, что отсутствующие на экспериментальной дифрактограмме (2 рис. 2) рефлексы 200, 222 и 420 слабы и на расчетной дифрактограмме, смоделированной для такой структуры.

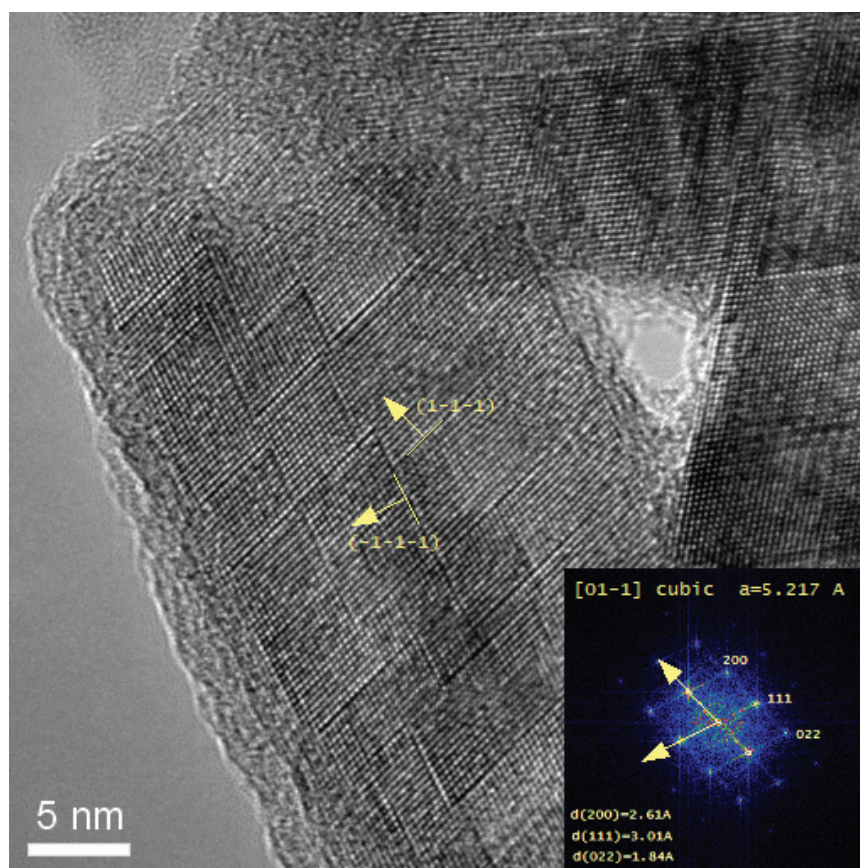
Данные исследований этих же образцов при помощи просвечивающей электронной микроскопии в качественном отношении полностью согласуются с результатами рентгеновского анализа и дополняют их. На рис. 3 представлено HRTEM-изображение фрагмента кристаллита закаленного образца, а на рис. 4 – SAED-электронограмма того же фрагмента. Оптическая дифракция на вставке рис. 3 получена как Фурье-образ исходного сним-

ка. Она доказывает наличие ГЦК-кристалла, снятого вдоль зоны  $[01\bar{1}]$ , с параметром решетки, близким к 5.217 Å.

При анализе данных, соответствующих рис. 4, показательным является присутствие слабых рефлексов 200, которые иногда называют «химически чувствительными» для сфалеритоподобных ГЦК-структур группы  $F\bar{4}3m$ . Интенсивность  $I_{200}$  этих рефлексов в кинематическом приближении пропорциональна квадрату структурного фактора  $F_{200}$ , который, с учетом базисных атомов A(4c) и B(4a) сфалеритной структуры, дает разность атомных структурных факторов ( $f$ ), пропорциональную разности атомных номеров катионо- и анионообразователей или электронной плотности на атом в каждой из подрешеток:

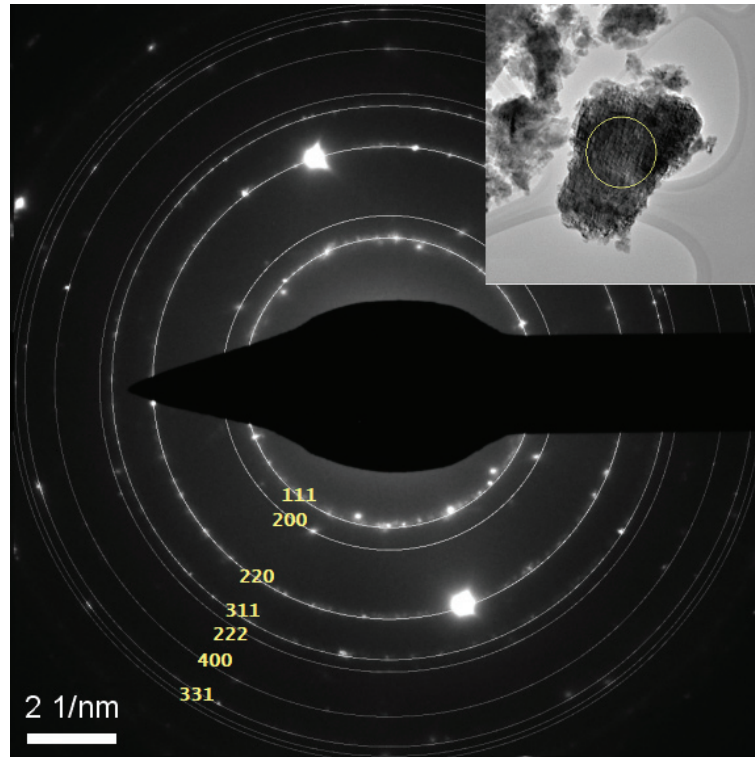
$$I_{200} \sim |F_{200}|^2 = (f_A - f_B)^2 \sim \Delta_e^2 = [N_e(A) - N_e(B)]^2,$$

где  $N_e(A)$  и  $N_e(B)$  – число электронов для катионо- и анионообразователей. Для сравнения, на порошковых дифрактограммах кубического GaAs со структурой сфалерита рефлекс  $I_{200}$  почти не виден в силу малой разницы электронной плотности Ga-



**Рис. 3.** HRTEM-изображение фрагмента кристаллита закаленного образца системы Ga–S с содержанием серы 59.0 mol %

[Fig. 3. HRTEM image of a crystallite fragment of quenched sample of for a composition of 59.0 mol % sulfur]



**Рис. 4.** SAED-электронограмма представленного на предыдущем рисунке фрагмента закаленного образца. Дифракционные кольца получены путем вращения относительно точки (0, 0, 0).

[Fig. 4. SAED electron diffraction pattern of the previous fragment of quenched sample. Diffraction rings are obtained by rotating about a point (0, 0, 0)]

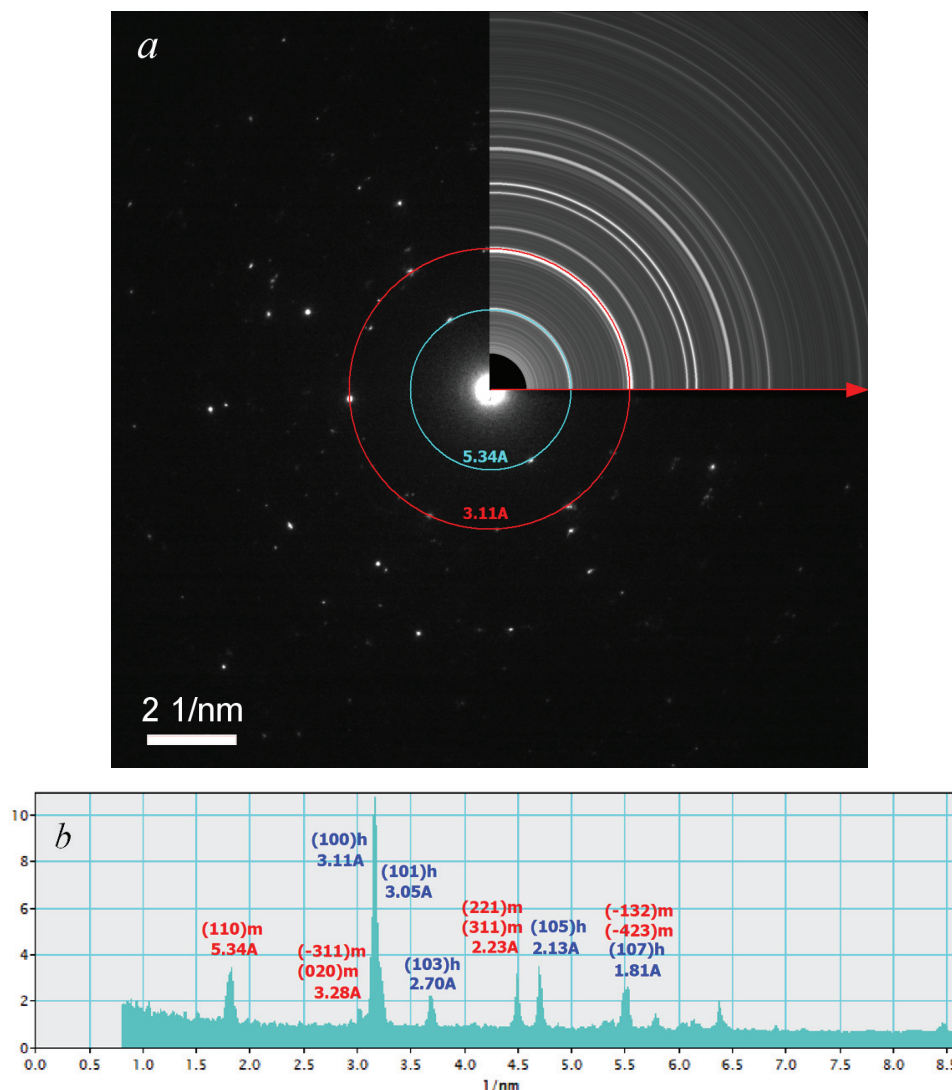
и As-подрешеток:  $\Delta_e \approx 2.0$  электрона. Для кубической структуры  $\sigma$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  с учетом заполнения позиции  $\text{Ga}_8(4c)$  эта разность также достаточно мала:

$$\Delta_e = |\delta N(\text{Ga}) - N(\text{S})| \approx 5.55 \text{ электрона,}$$

считая заполнение  $\delta$  по заданной при синтезе доле галлия:  $\delta = x_{\text{Ga}}/(1 - x_{\text{Ga}})$ . Поэтому для наших образцов отражение 200 на порошкограммах почти не прослеживается, но уже отчетливо наблюдается на снимках локальной электронной микродифракции (рис. 4). Наряду с высокой чувствительностью SAED-электронограмм по сравнению с порошковыми рентгенограммами, особенно в области малых дифракционных углов  $2\theta$ , в реальном SAED-эксперименте есть возможность снять дифрактограммы от малой группы зерен или одиночных зерен правильной ориентации и тем самым многократно усилить сигналы от слабых рефлексов, плохо наблюдаемых при рентгеновской дифракции. Рис. 4 дает пример наблюдения структурно важного, рефлекса 200 фазы  $\sigma$ - $\text{Ga}_2\text{S}_2$  в системе Ga-S.

Обработка данной электронограммы с помощью программы *Gatan Microscopy Suite Software* 2.1 дала параметр решетки 5.217(1) Å, что хорошо согласуется с данными порошковой рентгеновской дифракции.

Обратим также внимание на отсутствие посторонних рефлексов между окружностями, отнесенными к рефлексам 200 и 220, а также на область, свободную от рефлексов, внутри окружности с наименьшим радиусом для 111. Этот факт свидетельствует в пользу того, что в данном фрагменте образца  $\sigma$ -фазы отсутствуют включения других фаз. Действительно, как следует из рис. 5, именно в этих областях дифракционных углов проявляются рефлексы продуктов распада  $\sigma$ -фазы на более стабильные при комнатной температуре моноклинный  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и слоистый гексагональный  $\beta$ -GaS. Вместе с тем нарушения чередования атомных слоев на HRTEM-снимке, видимые на рис. 3, т. е. клиновидные дефекты упаковки вдоль атомных плоскостей  $\{111\}$ , и тяжи на Фурье-вставке, аморфизированные участки, а также некоторый разброс рефлексов относительно радиусов окружностей (см. рис. 4), особенно заметный для рефлексов 111 и 200, указывают на локальные нарушения структуры обсуждаемой фазы. Следует отметить, что все эти особенности характерны не только для анализируемого здесь кристаллита, но и других исследованных данным методом фрагментов образца (всего более десятка электронограмм).

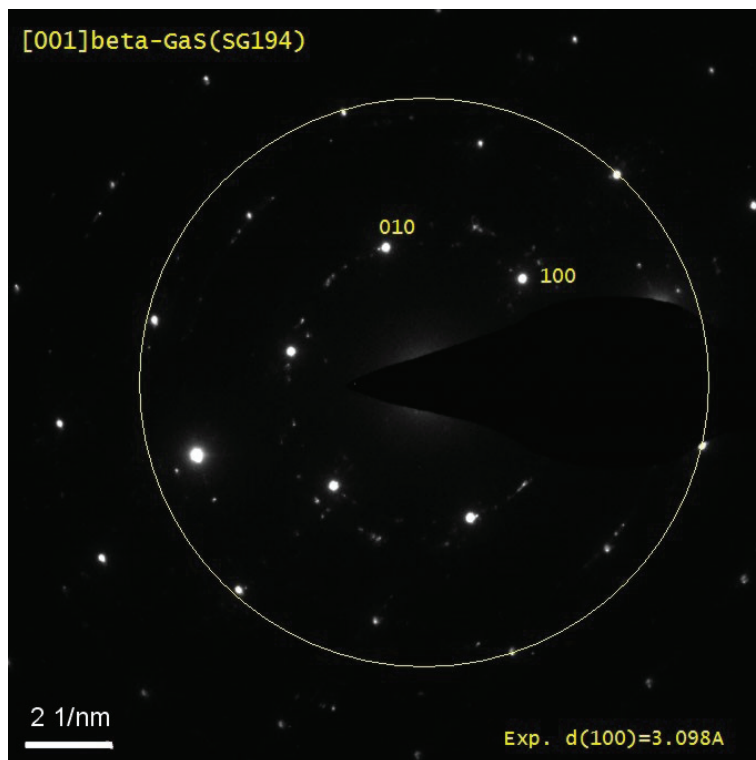


**Рис. 5.** SAED-электрограмма гетерофазной ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> –  $\beta$ -GaS) микрообласти образца системы Ga – S с содержанием серы 59.0 mol. % (a) и радиальный профиль интенсивности кольцевой электрограммы (b)  
**[Fig. 5.** SAED electron diffraction pattern of a heterophase ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> –  $\beta$ -GaS) area (a) and the radial intensity profile of the ring electron diffraction pattern (b)]

На рис. 5a представлена SAED-электрограмма от группы кристаллитов в образце, полученном без закаливания. Эта электрограмма содержит принципиально другой набор рефлексов по сравнению с предыдущей (рис. 4), что указывает на наличие в образце кристаллитов гетерогенной смеси моноклинной ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) и гексагональной ( $\beta$ -GaS) фаз. Для доказательства проведем вращение наблюдаемых рефлексов относительно точки (0, 0, 0), чтобы получить кольцевую электрограмму, приведенную в первом квадранте этого снимка. Радиальный профиль интенсивностей для рефлексов кольцевой электрограммы построен в направлении выделенного вектора и приведен на рис. 5b как функция обратного радиус-вектора  $1/r$ . Для удобства на

рис. 5a добавлены две окружности от рефлексов 110  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $d = 5.34 \text{ \AA}$ ) и 100  $\beta$ -GaS ( $d = 3.11 \text{ \AA}$ ). Отметим, что интенсивности пиков на таком графике могут сильно отличаться от интенсивностей рефлексов порошковой рентгенограммы в силу крайне малого количества используемого материала. Вместе с тем положения пиков дают два набора межплоскостных расстояний ожидаемых только для двух фаз:  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и  $\beta$ -GaS.

На рис. 6 приведена локальная электрограмма от плоскости (001)\*, перпендикулярной оси  $c^*$  обратной решетки, для одиночного кристаллита гексагональной фазы  $\beta$ -GaS. Электрограмма снята от соседней по отношению к рис. 5 микрообласти в гетерогенном образце. Соответствующее этой электрограмме HRTEM-изображение монокрис-



**Рис. 6.** SAED-электронограмма монокристаллической ( $\beta$ -GaSe) области в гетерофазном образце ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>- $\beta$ -GaS). Ось  $c^*$  направлена нормально к плоскости снимка (001)\*  
**[Fig. 6.** SAED electron diffraction pattern of the single crystal ( $\beta$ -GaSe) area in a heterophase sample ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>- $\beta$ -GaS). Axis  $c^*$  is normal to the image face]

таллического фрагмента (рис. 7) получено вдоль оси  $c$ , т. е. нормально к слоям (001) гексагонального монокристалла. Оптическая Фурье-дифракция на вставке доказывает гексагональную симметрию базовой плоскости (001). Определенное из рисунка среднее межплоскостное расстояние  $d = 3.13$  Å относится к атомным плоскостям (100) и хорошо коррелирует с параметром  $a$  решетки  $\beta$ -GaS, полученным из рентгеновских экспериментов (ср. с табл. 1). Действительно, исходя из известного для гексагональной кристаллографической системы соотношения:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2} l^2,$$

для отражения 100 имеем:

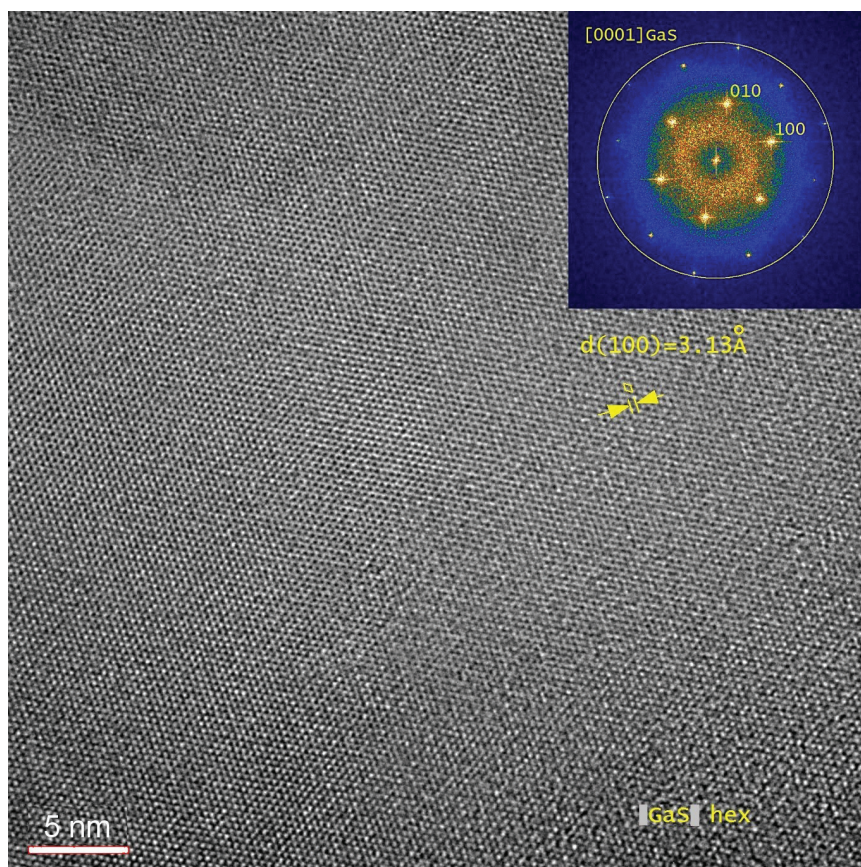
$$a = \sqrt{\frac{4}{3}} d_{100}.$$

Тогда, с учетом обработки данных HRTEM, согласно которым  $d_{100} \approx 3.13$  Å для параметра  $a$  получим величину 3.62 Å, которая хорошо коррелирует, в частности, с данными [14].

**Параметры кристаллических решеток GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> по данным высокотемпературной рентгеновской дифракции.** Этот анализ проводился

для сплава с содержанием серы 58.0 mol %, который мог образовать  $\sigma$ -фазу при достаточно высоких температурах (877–922 °C). К сожалению, заметное равновесное давление пара над сплавами GaS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> не позволило получить рентгеновские данные при температурах выше 800 °C. При этой и меньшей температурах на дифрактограммах фиксировались только фазы GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, для которых были определены параметры решеток при различных температурах.

Для решетки моноклинной модификации  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> рассчитанные параметры мало изменяются с температурой ( $a \approx 11.09(1)$  Å,  $b \approx 9.58(1)$  Å,  $c \approx 6.38(1)$  Å,  $\gamma \approx 141.1(1)^\circ$ ). Параметр  $a$  гексагональной решетки  $\beta$ -GaS также изменяется слабо: от 3.580(9) Å при комнатной температуре до 3.603(9) Å при 800 °C. Небольшое влияние температуры на величины параметров решеток (табл. 1) характерно для жестких ковалентных сульфидных структур [18]. Однако параметр  $c$  решетки  $\beta$ -GaS, напротив, заметно увеличивается с температурой: от 15.50(1) Å при 25 °C до 15.62(1) Å при 800 °C (рис. 8, табл. 2). Этот факт хорошо объясняется слоистой структурой моносульфида галлия: увеличение параметра  $c$  при увеличе-



**Рис. 7.** HRTEM-изображение монокристаллического фрагмента моносulfида галлия  $\beta$ -GaS. Видна плоскость (001), перпендикулярная оси  $c$

[Fig. 7. HRTEM image of the single crystal area  $\beta$ -GaS. The face (001) is shown perpendicular to the axis  $c$ ]

**Табл. 1.** Параметры решеток фаз  $\beta$ -GaS и  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в зависимости от температуры

[Table 1. Temperature dependence of lattice parameters of  $\beta$ -GaS and  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]

$t, ^\circ\text{C}$	$\beta$ -GaS, $P6_3/mmc$			$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , $B11n$					
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\gamma^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$\phi, \%$
25	3.584	15.500	172.4	11.095	9.576	6.378	141.11	425.4	68.8
100	3.585	15.502	172.6	11.095	9.574	6.371	141.10	425.0	74.8
200	3.588	15.524	173.1	11.094	9.577	6.380	141.10	425.7	71.7
300	3.590	15.532	173.4	11.094	9.583	6.361	141.07	424.9	75.3
400	3.594	15.557	174.0	11.094	9.578	6.395	141.10	426.7	64.7
500	3.593	15.553	173.9	11.094	9.579	6.385	141.10	426.1	67.9
600	3.599	15.583	174.8	11.094	9.590	6.394	141.04	427.7	73.1
700	3.602	15.615	175.5	11.094	9.578	6.394	141.10	426.7	88.3
800	3.603	15.616	175.6	11.093	9.583	6.394	141.07	427.1	98.2
25*	3.580	15.496	172.0	11.094	9.578	6.394	141.10	426.7	100.0

Примечания. 1. Погрешность определения параметров решеток находилась в пределах 0.005 – 0.010 Å.

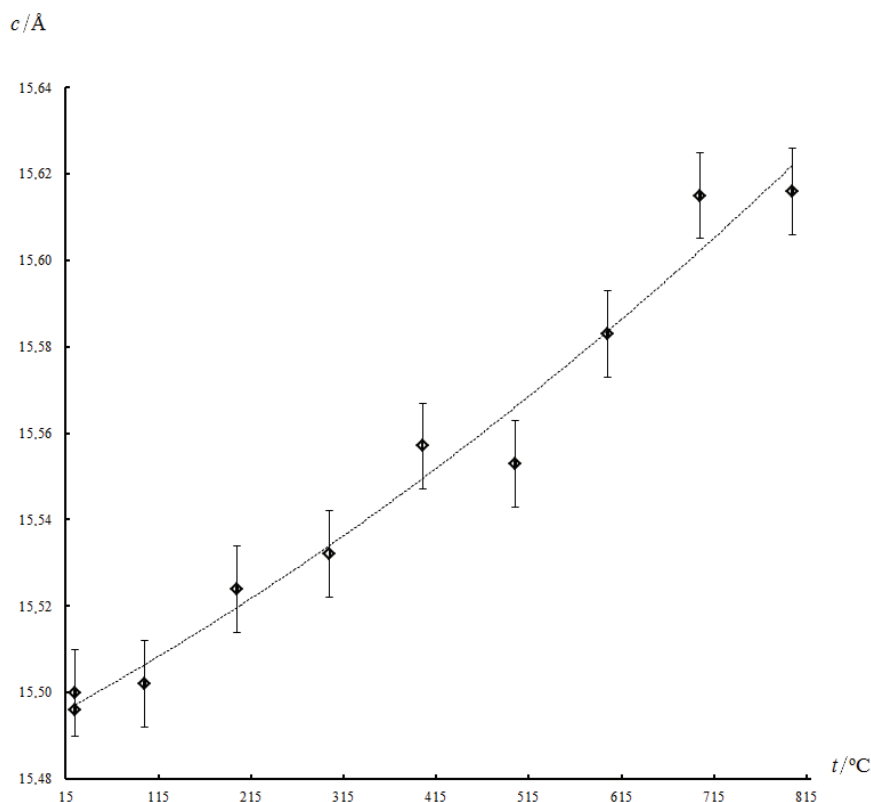
2. Символ «25\*» относится к исследованиям при комнатной температуре после измерений при высоких температурах.

3.  $\phi$  – объемная доля фазы в образце.

Notes. 1. The error in determining the lattice parameters was within 0.005 – 0.010 Å.

2. The symbol ‘25\*’ refers to studies at room temperature after measurements at high temperatures.

3.  $\phi$  – the volume fraction of the phase in sample.



**Рис. 8.** Температурная зависимость параметра решетки  $c$  гексагонального  $\beta$ -GaS по данным высокотемпературных рентгеновских исследований  
**[Fig. 8.** Temperature dependence of the lattice parameter  $c$  of hexagonal  $\beta$ -GaS phase according to high-temperature X-ray data]

нии температуры связано с увеличением ван-дер-ваальсовой щели – промежутков между пакетами ...– S – Ga – Ga – S –...

Помимо структурной информации о сульфидах галлия при высоких температурах, полученные данные являются дополнительным независимым доказательством отсутствия любых стабильных фаз в системе Ga–S, которые бы оказывались промежуточными между стехиометрическими составами GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при температурах ниже 800 °С.

**Термографические исследования.** При помощи термических методов анализа ДТА и ХТА [9, 10, 19] нами проводилось уточнение  $T$ ,  $x$ -диаграммы системы Ga–S в области составов от 30.0 до 48.0 mol % S (ДТА) и от 55.5 до 58.8 mol % S (ХТА). Объединенные результаты настоящего исследования (интервал 30.0–48.0 mol % серы) и работ [9, 10] (48.0 – 60.7 mol % S) приведены на рис. 1. При использовании ДТА установлено, что монотектической горизонтали на рис. 1 соответствует температура  $951 \pm 2$  °С. Эндозффекты монотектического фазового превращения:



фиксируются для всех исследованных составов (30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 48.0 mol % S).

С помощью хроматермографического анализа (ХТА) были исследованы составы системы Ga–S со следующим содержанием серы: 55.5, 57.5, 58.5 и 58.8 mol %. ХТА является статическим вариантом термического анализа, этот метод позволяет фиксировать фазовые превращения как визуально, так и при помощи специально разработанных количественных критериев [9, 19]. Для всех перечисленных выше составов (кроме первого, который соответствовал эвтектическому сплаву GaS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) даже при простом визуальном наблюдении отмечалось образование  $\sigma$ -фазы и последующий ее распад при входе в температурный коридор стабильности этой фазы и при выходе из него. Также четко фиксировалось образование жидкой фазы  $L_2$ , когда температура соответствовала началу плавления по ранее построенной  $T$ ,  $x$ -диаграмме данной системы. Таким образом, дополнительно подтверждена корректность той области диаграммы системы Ga–S, которая заключена между составами 55.5 и 58.9 mol % серы.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом данной работы является получение и структурная идентификация новой промежуточной фазы в системе Ga – S с содержанием серы около 59 mol %. Эта фаза с ГЦК-решеткой (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ), обозначенная нами как  $\sigma$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, существует в узком температурном интервале от ~ 877 до 922 °С. При быстром закаливании ее удалось выделить при комнатной температуре и показать, что она имеет сфалеритоподобную структуру с дефицитом в подрешетке катионообразователя, известную для некоторых фаз систем A<sup>III</sup>–B<sup>VI</sup>, близких по стехиометрии к A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> [6, 8]. Рассчитанный параметр решетки (5.210 Å по данным РФА и 5.217 Å по данным HRTEM) оказался значительно меньшим по сравнению с параметрами близких по элементному составу и атомным радиусам фаз со структурой собственно сфалерита (так, для GaP и AlP  $a \approx 5.45$  Å [20]). Полученное значение вполне согласуется с представлениями о том, что многие неслоистые фазы A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> имеют значительное количество вакантных позиций в подрешетке A<sup>III</sup>, что приводит к уменьшению средних межатомных расстояний в кристаллах. Для  $\sigma$ -фазы проведена полная структурная идентификация (РФА, SAED, HRTEM). Она оказывается структурно идентичной описанному еще в 1949 году кубическому сескви-сульфиду галлия [15] \*.

В настоящей работе верифицирована фазовая диаграмма системы Ga–S в области составов от 30.0 до 60.7 mol % серы и в области температур от комнатной до 1220 °С. При помощи термических методов анализа независимо подтверждено выдвинутое нами ранее [9, 10] предположение о наличии  $\sigma$ -фазы. Получены структурные данные для моноклинной  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (*Cc*) и гексагональной  $\beta$ -GaS (*P6<sub>3</sub>/mmc*) фаз, которые внутренне согласованы и также находятся в согласовании с уточненной фазовой диаграммой системы Ga – S.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00900-мол-а.

\* Авторы [15] работали, по всей видимости, с весьма загрязненным образцом данного сульфида (восстановление сероводородом оксида галлия). Вероятно, именно загрязнение, прежде всего, атомами кислорода, позволило выделить эту модификацию, нестабильную в чистом виде при комнатной температуре относительно моноклинного сульфида  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. В следующих ближайших работах мы предполагаем показать, что даже малые концентрации некоторых примесей очень заметно повышают стабильность сфалеритоподобного  $\sigma$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kogler M., Kock E. M., Klotzer B., Penner S. // *J. Phys. Chem. – Amer. Chem. Soc.*, 2016, vol. 120, iss. 39, pp. 22443–22454. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07234
2. Локшин Э. П., Седнева Т. А. // *Журн. прикл. хим.*, 2006., т. 79, вып. 8, с. 1238–1241.
3. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. // *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, pp. 3766–3798. DOI: 10.1021/cr300263a
4. Zhang M. J., Jiang X. M., Zhou L. J., Guo G. C. // *J. Mater. Chem.*, vol. C1, 2013. pp. 4754–4760. DOI: 10.1039/c3tc30808a
5. Партэ Э. Некоторые главы структурной неорганической химии. М.: Мир, 1993, 144 с.
6. Pardo M., Tomas A., Guittard M. // *Mat. Res. Bull.*, 1987, vol. 22, pp. 1677–1684. DOI: 10.1016/0025-5408(87)90011-0
7. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. // *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433. DOI: 10.1006/jssc.1993.1054
8. Ормонт Б. Ф. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*. М.: Высш. школа, 1982, 528 с.
9. Березин С. С., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017. т. 19, № 3, с. 321–335. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/208/26>
10. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosyakov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 134, iss. 1, pp. 483–492. DOI 10.1007/s10973-018-7124-z
11. Nolze G., Kraus W. // *Powder Diffraction*, 1998, vol. 13, № 4, pp. 256–259.
12. Holland T. J. B., Redfern S. A. T. // *J. Appl. Cryst.*, 1997, vol. 30, pp. 84. DOI: /10.1107/s0021889896011673
13. Goodyear J., Steigmann G.A. // *Acta Crystallogr.*, 1963, vol. 16, pp. 946–949. DOI: 10.1107/s0365110x63002565
14. Kuhn A., Bourdon A., Rigoult J., Rimsky A. // *Phys. Rev. B*, 1982, vol. 25, iss. 6, pp. 4081–4088. DOI 10.1103/PhysRevB.25.4081
15. Hahn H., Klingler W. // *Z. Anorg. Allgem. Chemie*, 1949, vol. 259, pp. 135–142. DOI: 10.1002/zaac.19492590111
16. Webster J. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 147–158. DOI: 10.1002/047134608x
17. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. // *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433. DOI: 10.1006/jssc.1993.1054

18. Webster J. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 147–158. DOI: 10.1002/047134608x

19. Березин С. С., Березина М. В., Завражнов А. Ю. // *Неорганические материалы*, 2013, т. 49, № 6, с. 590–599. DOI: /10.7868/S0002337X13060018

20. Streetman B. G. *Solid State Electronic Devices*, Pearson, 2016, 621 p.

UDC 546.681:546.221:536.422/542.655:54.057

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/715

Received 15.01.2019

Accepted 15.02.2019

## THE CUBIC HIGH-TEMPERATURE MODIFICATION OF GALLIUM SULPHIDE ( $x_s = 59$ mol %) AND THE $T, x$ -DIAGRAM OF THE Ga – S SYSTEM

© 2019 V. V. Volkov<sup>1</sup>, V. I. Sidey<sup>2</sup>, A. V. Naumov<sup>3</sup>, I. N. Nekrylov<sup>3</sup>,  
N. Yu. Brezhnev<sup>3</sup>, E. N. Malygina<sup>3</sup>, A. Yu. Zavrazhnov<sup>\*3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of General and Inorganic Chemistry  
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Uzhgorod National University*

<sup>3</sup>*Narodna sq., Transcarpathian region, 88000 Uzhhorod, Ukraine*

<sup>3</sup>*Voronezh State University*

*1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation*

### Abstract

Recently, in our previous works we have argued that in contrast to traditional views on the Ga–S system, the phase diagram of this system is more sophisticated in the regions of pre-melting temperatures and concentrations between 50 and 60 mol % of sulphur. When using two independent methods of thermal analysis (DTA and ChTA), it was argued that in a narrow temperature range (877–922°C) there is a new phase ( $\sigma$ -phase) with a sulphur content of ~ 59.0 mol %.

**Objective.** The goal of this work was to provide direct evidence of the existence of the high-temperature phase in the Ga–S system ( $\sigma$ -phase). Another task was to construct the the Ga–S phase diagram in the concentration range from 30.0 to 60.7 mol % S.

**Methods and methodology.** A high speed quenching procedure and further structural analysis with XRD (*Empyrean B. V.*) and transmission electron microscopy (TEM: *FEI Tecnai G2 F20 S TWIN*) were used to solve the tasks. The high-temperature XRD (*Thermo ARL X'TRA*) was also applied. The  $T$ - $x$  diagram of the Ga–S system was verified with the help of the thermal analysis techniques: DTA and ChTA.

**Results.** It was found that the  $\sigma$ -phase has a defective zinc-blende structure ( $a = 5.210$  Å according to XRD and 5.217 Å according to TEM). Out of the range of stability, this phase easily decomposes to the heterogeneous composite of monoclinic  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $Cc$ ,  $a = 11.14$  Å,  $b = 6.41$  Å,  $c = 7.04$  Å,  $\beta = 121.22^\circ$ ) and layered hexagonal  $\beta$ -GaS ( $P6_3/mmc$ ,  $a = 3.59$  (1) Å,  $c = 15.47$  Å). The obtained results were verified with the use of the high-temperature XRD and chromathermographic analysis. Unfortunately, substantial vapour pressure over the GaS– $\text{Ga}_2\text{S}_3$  alloys at high temperatures does not make it possible to obtain the XRD-data for above 800 °C. At 800 °C and below only GaS and  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  phases were detected in the diffraction patterns. There is a small change in the calculated lattice parameters of monoclinic  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  with a change in temperature. The lattice constant  $a$  for hexagonal GaS also shows insignificant changes with the change of temperature: from 3.580(9) at 25 °C to 3.603(9) Å at 800 °C. On the contrary, the lattice constant  $c$  for GaS increases more with temperature: from 15.50(1) at 25 °C to 15.62(1) Å at 800 °C. The detected weak temperature changes in the lattice constants for  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  and GaS are characteristic of such rigid structures as sulphides of light elements. A notable increase in the lattice parameter  $c$  for GaS with increasing temperature that is seen to be an explicit exception to that rule is well explained by the layered structure of gallium monosulphide. For that structure the increase in the  $c$  parameter with temperature is connected with the growth of van der Waals gaps (i. e. with the growth of the distance between the S–Ga–Ga–S packets).

✉ Zavrazhnov Alexander Yu., e-mail: alzavr08@rambler.ru.

**Conclusion.** Therefore, we proved that the  $\sigma$ -phase exists as thermodynamically stable phase in a narrow temperature and concentration range. However, it can be quickly quenched and can be characterized by structural methods as a cubic zinc-blende-type phase. Considering the fact that the  $\sigma$ -phase in the Ga–S system and the  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ -phase are similar in composition (molar sulphur content), differences in these structures are also discussed.

**Keywords:** gallium sulfides, phase diagram, gallium sesquisulfide, zinc-blende structure structures.

#### SOURCE OF FINANCING

The reported study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-33-00900-mol-a).

#### CONFLICT OF INTEREST

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

#### REFERENCES

1. Kogler M., Kock E. M., Klotzer B., Penner S. *J. Phys. Chem. – Amer. Chem. Soc.*, 2016, vol. 120, iss. 39, pp. 22443–22454. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07234
2. Lokshin E. P., Sidneva T. A. *Zhurn. prikl. chim.* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2006, vol. 79, iss. 8, pp. 1220–1224. DOI: 10.1134/S1070427206080027
3. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, pp. 3766–3798. DOI: 10.1021/cr300263a
4. Zhang M. J., Jiang X. M., Zhou L. J., Guo G. C. *J. Mater. Chem.*, vol. C1, 2013. pp. 4754–4760. DOI: 10.1039/c3tc30808a
5. Parthé E. *Elements of Inorganic Structural Chemistry*. Wien, 1990, 144 p.
6. Pardo M., Tomas A., Guittard M. *Mat. Res. Bull.*, 1987, vol. 22, pp. 1677–1684. DOI: 10.1016/0025-5408(87)90011-0
7. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433. DOI: 10.1006/jssc.1993.1054
8. Ormont B. F. *Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu i kristallogimiyu poluprovodnikov* [Introduction to Physical Chemistry and Crystal Chemistry of Semiconductors]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1982, 528 p. (in Russ.)
9. Berezin S. S., Zavrazhnov A. Yu., Naumov A. V., Nekrylov I. N., Brezhnev N. Yu. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 321–335. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/208/26> (in Russ.)
10. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosyakov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 134, iss. 1, pp. 483–492. DOI: 10.1007/s10973-018-7124-z
11. Nolze G., Kraus W. *Powder Diffraction*, 1998, vol. 13, no. 4, pp. 256–259.
12. Holland T. J. B., Redfern S. A. T. *J. Appl. Cryst.*, 1997, vol. 30, p. 84. DOI: /10.1107/s0021889896011673
13. Goodyear J., Steigmann G. A. *Acta Crystallogr.*, 1963, vol. 16, pp. 946–949. DOI: 10.1107/s0365110x63002565
14. Kuhn A., Bourdon A., Rigoult J., Rimsky A. *Phys. Rev. B*, 1982, v. 25, iss. 6, pp. 4081 – 4088. DOI 10.1103/PhysRevB.25.4081
15. Hahn H., Klingler W. *Z. Anorg. Allgem. Chemie*, 1949, vol. 259, pp. 135–142. DOI: 10.1002/zaac.19492590111
16. Webster J. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 147–158. DOI: 10.1002/047134608x
17. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433. DOI: 10.1006/jssc.1993.1054
18. Webster J. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 147–158. DOI: 10.1002/047134608x
19. Berezin S. S., Berezina M. V., Zavrazhnov A. Yu. *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no. 6, pp. 555–563. DOI: 10.1134/S0020168513060010
20. Streetman B. G. *Solid State Electronic Devices*, Pearson, 2016, 621 p.

*Волков Вячеслав Владимирович* – к. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории магнитных материалов института общей и неорганической химии им Н. С. Курнакова (ИОНХ РАН), Москва, Российская Федерация; ORCID 0000-0003-0199-0264.

*Сидей Василь Иванович* – к. х. н., с. н. с. Ужгородского национального университета, Ужгород, Украина; ORCID 0000-0002-5343-8968.

*Volkov Vyacheslav V.* – Cand. Sci. (Phys. and Math.), Leading Researcher, Laboratory of Magnetic Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russian Federation; ORCID 0000-0003-0199-0264.

*Sidey Vasil I.* – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine; ORCID 0000-0002-5343-8968.

*Наумов Александр Владимирович* – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: aither@bk.ru. ORCID 0000-0002-1313-8573.

*Некрылов Иван Николаевич* – студент II курса магистратуры химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, Российская Федерация; ORCID 0000-0003-4491-4739.

*Брежнев Николай Юрьевич* – аспирант кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Российская Федерация; ORCID 0000-0002-3287-8614.

*Малыгина Екатерина Николаевна* – студентка V курса химического факультета Воронежского государственного университета; Воронеж, Российская Федерация; ORCID 0000-0001-7179-335X.

*Завражнов Александр Юрьевич* – д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alzavr08@rambler.ru. ORCID 0000-0003-0241-834X.

*Naumov Alexander V.* – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: aither@bk.ru. ORCID 0000-0002-1313-8573.

*Nekrylov Ivan N.* – Student II year master at Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID 0000-0003-4491-4739.

*Brezhnev Nikolay Yu.* – graduate student at Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID 0000-0002-3287-8614.

*Malygina Ekaterina N.* – 5<sup>th</sup> year Student at Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID 0000-0001-7179-335X.

*Zavrzhnov Alexander Yu.* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alzavr08@rambler.ru. ORCID 0000-0003-0241-834X.

## РОСТ И СУБСТРУКТУРА ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2019 В. А. Дыбов\*<sup>1</sup>, Д. В. Сериков<sup>1</sup>, Г. С. Рыжкова<sup>1</sup>, А. И. Донцов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет

Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия

**Аннотация.** Проведены исследования начальных стадий роста пленок ниобата лития на Si в процессе ВЧМР, исследования влияния условий ВЧМР и последующих обработок (ТО, ИФО, БТО) на структуру, субструктуру и ориентацию получаемых покрытий. Установлено, что начальные стадии роста пленок ниобата лития в процессе ВЧМР на подогретой до 550 °C Si подложке характеризуются островковым зарождением кристаллитов и последующей их коалесценцией. Показана возможность управления текстурой пленок ниобата лития в процессе ВЧМР в условиях воздействия плазмы ВЧ-разряда, путем изменения состава рабочего газа. Показан эффект ИФО в кристаллизации аморфных пленок состава ниобата лития, заключающийся в формировании однофазной нанокристаллической пленки ниобата лития, в процессе обработки на воздухе.

**Ключевые слова:** ниобат лития, тонкие пленки, высокочастотное магнетронное распыление, рост, структура, термическая обработка, импульсная фотонная обработка.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время применение ниобата лития в качестве материала для функциональных сегнетоэлектрических элементов, для оптоэлектроники (оптические волноводы, кольцевые микрорезонаторы), акустоэлектроники (пьезоэлектрические преобразователи в линиях задержки, фильтрах) и полупроводниковой электроники (ячейки энерго-независимой памяти FRAM), реализовано для монокристаллов ниобата лития, необходимые геометрические параметры которых формируют весьма трудоемкими и малопроизводительными методами. Использование пленок ниобата лития может значительно упростить технологию изготовления таких элементов и позволит внедрить их при производстве обычных CMOS-структур, внося некоторые дополнения в существующую технологию. Эффективность использования пленок ниобата лития связана, во-первых, с реализацией в них нелинейных физических свойств, аналогичных монокристаллам (высокотекстурированные пленки), во-вторых, с формированием межфазных границ подложка-пленка с долговременной химической и структурной стабильностью. В то время как синтез ориентированных пленок ниобата лития, основанный на гетероэпитаксии, реализован метода-

ми жидкофазной эпитаксии [1], золь-гель методом [2], химическим осаждением из паровой фазы [3], методом лазерной абляции [4, 5] на диэлектрических подложках с соответствующими ниобату лития параметрами кристаллической решетки (например, сапфире), а также кремнии, модифицированном барьерными слоями Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [6], ZnO [7], информация о синтезе указанными методами текстурированных покрытий на основе ниобата лития непосредственно на неориентирующих подложках, в частности, на немодифицированной поверхности кремния, практически отсутствует. Кроме того, не все вышеперечисленные методы применимы для нанесения пленок ниобата лития на полупроводниковые подложки для интегральной электроники в связи с температурой процесса синтеза, превышающей порог начала твердофазных реакций на границе подложка-пленка (жидкофазную эпитаксию и химическое осаждение проводят при температуре выше 900 °C).

Одним из наиболее перспективных методов синтеза пленок ниобата лития является высокочастотное магнетронное распыление (ВЧМР), широко используемое для нанесения пленок сложных оксидов. Известно, что условия процесса ВЧМР (состав и давление рабочего газа, мощность и пространственная неоднородность плазменного разряда, потенциал на подложке) открывают широкие

✉ Дыбов Владислав Анатольевич, e-mail: dybovvlad@gmail.com

возможности управления структурой и, в частности, текстурой пленок сложного состава [8]. В работе [10] была показана возможность синтеза методом ВЧМР пленок ниобата лития с одноосной [0001] текстурой на поверхности кремния, показано, что одним из факторов, влияющих на формирование текстуры, является воздействие компонентов плазмы на растущую пленку. При этом отсутствуют работы по исследованию начальных стадий роста пленок ниобата лития в процессе ВЧМР, на каких-либо подложках. Знание механизма и условий формирования субструктуры приграничного с подложкой тонкого (до нескольких десятков nm) слоя пленки играет важную роль как в понимании механизма формирования объемных слоев покрытий в процессе роста и обработок относительно толстых (до нескольких  $\mu\text{m}$ ) покрытий, так и в возможностях изменения физических свойств (оптических, акустических и др.) гетероперехода пленка-подложка.

Для кристаллизации аморфных структур, получаемых при низкотемпературной конденсации, формирования равновесной структуры в кристаллических пленках ниобата лития используется термический отжиг в кислородосодержащей среде. Однако постконденсационный отжиг гетероструктур кремний – ниобат лития и кремний – окисленный кремний – ниобат лития, связанный с использованием высоких температур, приводит к значительным напряжениям в пленках и твердофазным реакциям на межфазной границе подложка-пленка. В связи с этим сохраняет актуальность задача разработки приемов обработки гетероструктур с низкой термической нагрузкой. Перспективной является быстрая термическая обработка, эффективность использования которой в кристаллизации аморфных пленок состава  $\text{LiNbO}_3$  показана в работе [11], а также импульсная фотонная обработка (ИФО), эффективность которой была показана на примере синтеза силицидов, карбидов и оксидов [12, 13].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленки ниобата лития толщиной до 1  $\mu\text{m}$  получали методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) на неподогреваемых и подогреваемых (до 550 °C) подложках. В качестве мишени использовали неполированные монокристаллические пластины  $\text{LiNbO}_3$  ориентации (0001), полученные методом Чохральского (мишени были подготовлены в ФИЦ КНЦ РАН). ВЧМР проводи-

ли в среде Ar и смеси  $\text{Ar}+\text{O}_2$  (долю содержания  $\text{O}_2$  в смеси варьировали от 20 до 30 %) при удельной мощности высокочастотного разряда 15–30  $\text{W}/\text{cm}^2$ . В качестве подложек использовали пластины монокристаллического Si ориентации (001) и гетероструктуры аморфная пленка  $\text{SiO}_2$ -Si-аморфная пленка  $\text{SiO}_2$ .

Для исследования начальных стадий роста покрытий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на получаемые пленки толщиной до 100 nm (время процесса ВЧМР 0.5–7 min) наносили углеродную реплику, после чего отделяли от подложки (Si) вместе с исследуемым покрытием в смеси  $\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3+\text{HF}$ .

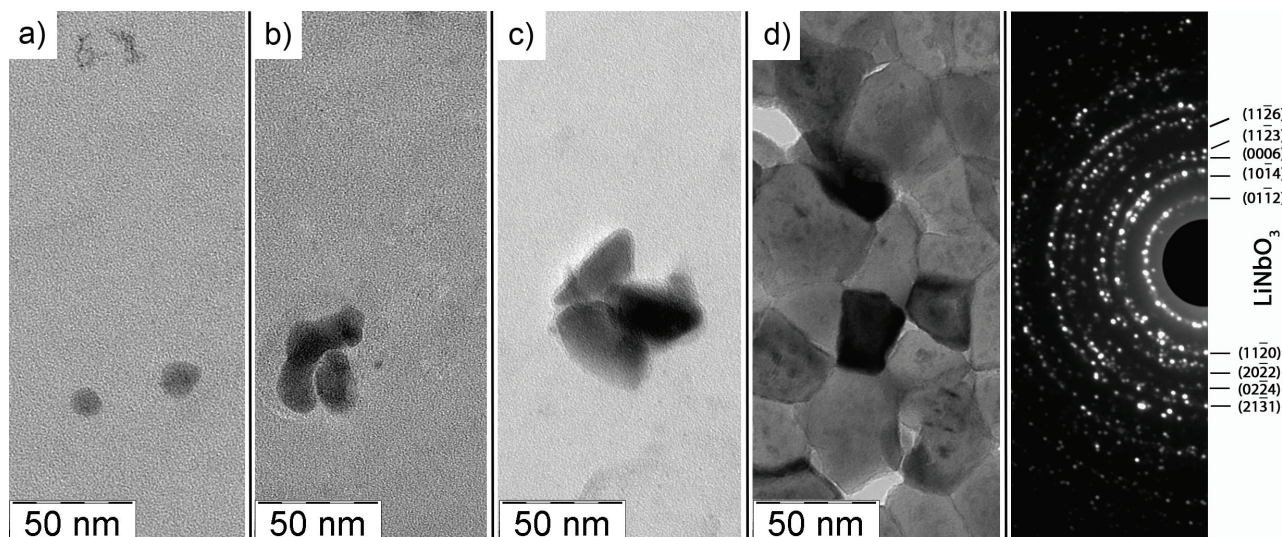
Термическую обработку (ТО) образцов на воздухе производили *in situ* в камере рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA Thermo Techno, печь Anton Paar 1200N. Импульсную фотонную обработку (ИФО) производили на модернизированной установке УОЛП-1М излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250 в атмосфере воздуха: однократным облучением с длительностью импульса 1.0 s при плотности энергии  $E_{\text{и}} = 130 \text{ J}/\text{cm}^2$  и шестикратным облучением длительностью – 0.6 s с  $E_{\text{и}} = 80 \text{ J}/\text{cm}^2$  и интервалом следования 60 s. Одновременно с ИФО на обратной, не облучаемой стороне образца в силу однородности температурного поля по глубине гетероструктуры (перепад температур не превышает 2.5 K) реализовывался процесс быстрого термического отжига (БТО).

Фазовый состав, субструктуру и морфологические особенности пленок исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (Bruker D2 Phaser, ARL X'TRA Thermo Techno), электронографии (ЭГ-100 М), электронной микроскопии (ZEISS Libra 120, ЭМВ-100 БР); анализ элементного состава проводили методом электронной Ожэ-спектроскопии на приборе ЭСО-3 с анализатором DESA-100.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### Начальные стадии роста

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения и электронограммы покрытий, полученных в процессе ВЧМР длительностью 0.5–7 min (рис. 1) на нагретой ( $T_{\text{п}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) подложке из (001)Si в условиях воздействия на подложку плазмы ВЧ-разряда (то есть при расположении подложки над з/э мишени). Из анализа полученных изображений установлено, что при длительности процесса ВЧМР 30 секунд наблюдается формирование кристаллических островков  $\text{LiNbO}_3$  размером 10–20 nm. При увеличении времени процесса до 4 min наблюдает-

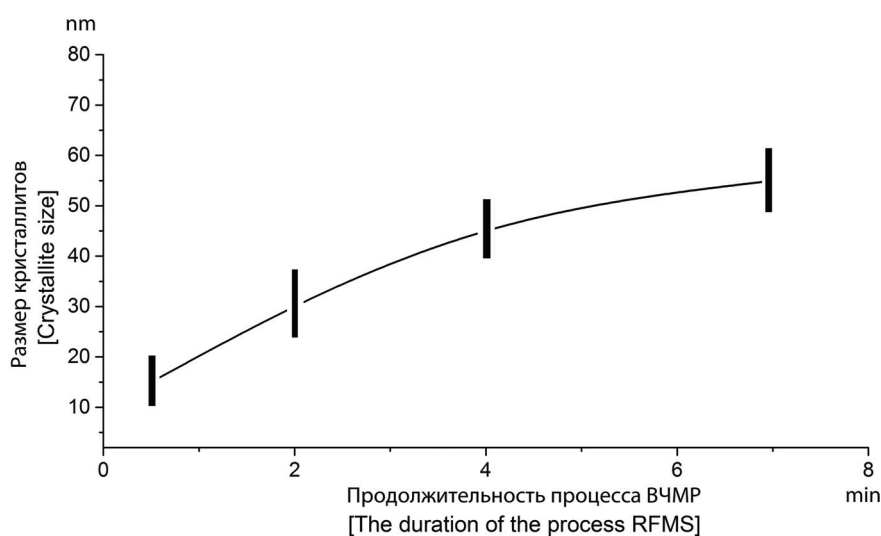


**Рис. 1.** ПЭМ изображения и электронограмма покрытий, полученных на Si подложке в процессе ВЧМР мишени  $\text{LiNbO}_3$ , длительность процесса: *a* – 30 секунд; *b* – 2 мин; *c* – 4 мин; *d* – 7 мин

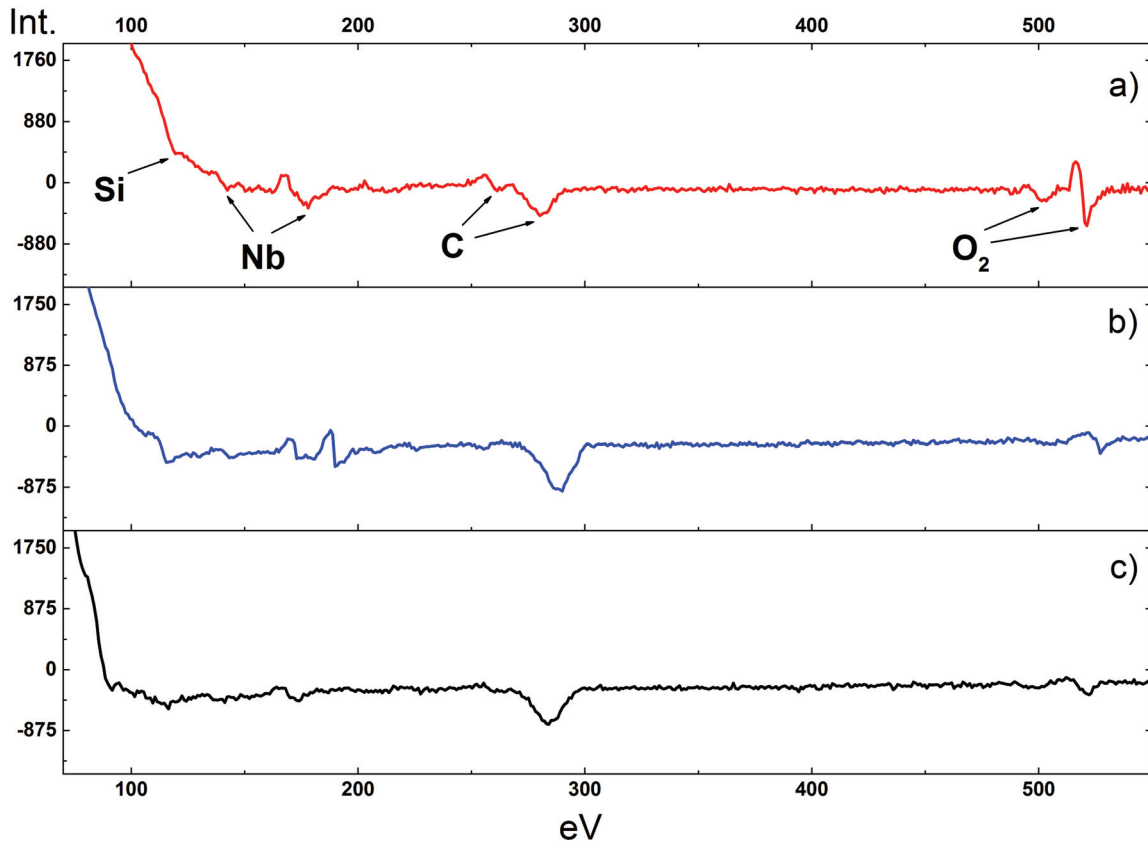
[**Fig. 1.** TEM image and electron diffraction pattern of coatings obtained on a Si substrate in the process of RFMS  $\text{LiNbO}_3$  target, process duration: *a* – 30 sec; *b* – 2 min; *c* – 4 min; *d* – 7 min]

ся увеличение среднего размера островков до 40–50 nm. ВЧМР в течение 7 min приводит к формированию сплошной кристаллической пленки  $\text{LiNbO}_3$  со средним размером зерен 50–60 nm. График зависимости размера кристаллитов от времени процесса представлен на рис. 2. Малая плотность кристаллитов на фрагментах образцов, приготовленных при продолжительности напыления до 4 min, объясняется эрозией части дискретных кристаллитов с углеродной реплики при пробоподготовке в процессе травления (подтравливания) кремниевой подложки в растворе кислот.

На рис. 3 представлены оже-спектры покрытий, полученных на поверхности (001)Si в течение 30 s, 2 и 4-x min. Наличие на всех спектрах пиков, соответствующих Nb и O (отсутствие пика Li обусловлено его расположением в области выхода вторичных электронов, вследствие чего регистрация Li данным методом очень затруднительна), свидетельствует о формировании покрытий после 30 секунд распыления. В связи с наличием пика Si на всех спектрах, с учетом глубины выхода оже-электронов можно говорить о несплошности покрытий.



**Рис. 2.** Зависимость среднего размера кристаллитов от времени процесса ВЧМР  
[**Fig. 2.** The dependence of the average crystallite size on the time of the RFMS process]



**Рис. 3.** Оже-спектры покрытий, полученных в процессе ВЧМР на поверхности (001)Si в течение 30 секунд (c), 2-х (b) и 4-х мин (a)

[Fig. 3. Auger spectra of coatings obtained in the process of RFMS on the (001) Si surface for 30 seconds (c), 2 minutes (b) and 4 minutes (a)]

Из анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что данные структурно-морфологические изменения в процессе роста пленок  $\text{LiNbO}_3$  при высокочастотном магнетронном распылении являются результатом островкового зарождения и последующей коалесценции.

#### Структура и ориентация кристаллических пленок, полученных в процессе ВЧМР

На рис. 4 изображены рентгеновские дифрактограммы пленок, полученных на поверхности (001)Si в процессе ВЧМР в условиях воздействия плазмы ВЧ-разряда, то есть при расположении подложки над зоной эрозии мишени на расстоянии  $\sim 5$  см, в среде Ar и  $\text{Ar}+\text{O}_2$  (в соотношении 80/20 и 70/30 %) толщиной  $\sim 300$  nm. Наблюдается, что в среде Ar формируются двухфазные пленки с фазой  $\text{LiNbO}_3$  (LN) с сильно выраженной текстурой  $\langle 0001 \rangle$  и небольшим содержанием фазы  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  (LTN). При добавлении  $\text{O}_2$  в состав рабочего газа формируются однофазные пленки (LN) и наблюдается уменьшение текстуры в направлении  $\langle 0001 \rangle$ . При дальнейшем повышении

доли  $\text{O}_2$  в составе рабочего газа наблюдается развитие текстуры в направлении перпендикулярном плоскости (01 $\bar{1}2$ ) (рис. 4). Таким образом, показана возможность управления текстурой пленок ниобата лития, получаемых в процессе ВЧМР в условиях воздействия плазмы ВЧ-разряда, путем изменения состава рабочего газа. Механизм, приводящий к смене текстуры ниобата лития при смене состава рабочего газа, требует дальнейшего изучения.

#### Структура и ориентация кристаллических пленок, полученных в процессе ТО, БТО и ИФО

На рис. 5 показаны результаты исследования изменения фазового состава в процессе термической обработки. Установлено, что исходные пленки, полученные на непогреваемой подложке в среде Ar, имеют аморфную структуру. Начало кристаллизации в процессе ТО наблюдается при температуре 500 °C, при этом происходит формирование двухфазной пленки (LN и LTN). При температуре 650 °C наблюдается вторичная рекристаллизация, о



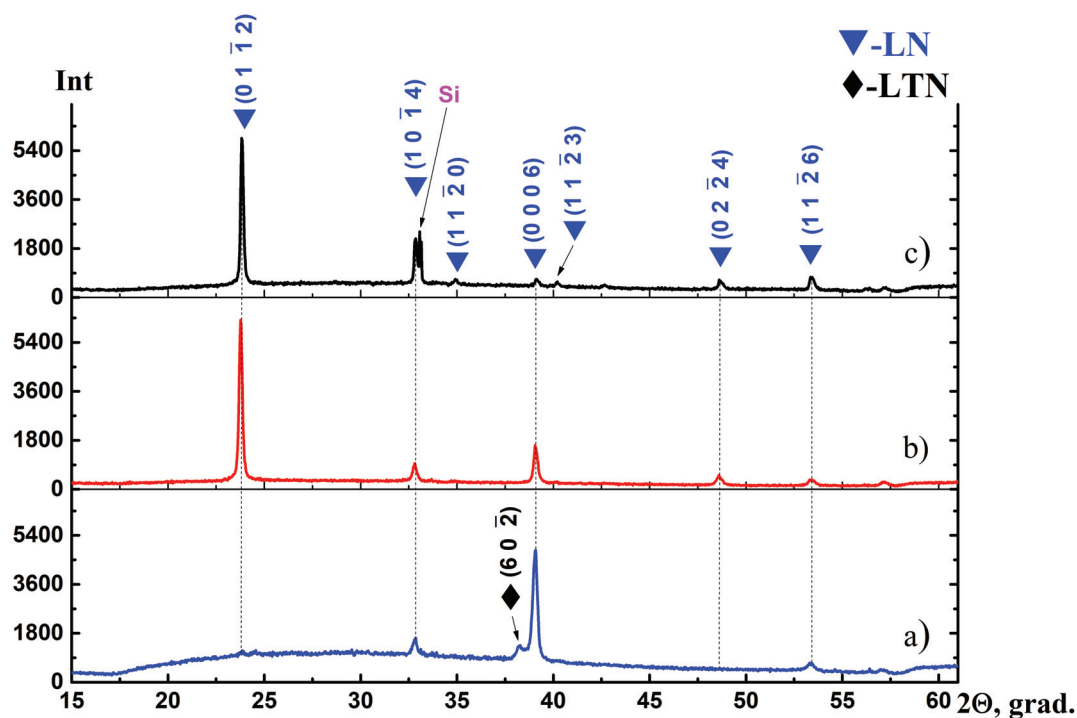


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы пленок, полученных в процессе ВЧМР монокристаллической мишени  $\text{LiNbO}_3$  в среде Ar (a), Ar(80 %) +  $\text{O}_2$ (20 %) (b), Ar(70 %) +  $\text{O}_2$ (30 %) (c)  
 [Fig. 4. X-ray patterns of the films obtained in the RFMS process of a single-crystal  $\text{LiNbO}_3$  target in the atmosphere Ar (a), Ar (80 %) +  $\text{O}_2$  (20 %) (b), Ar (70 %) +  $\text{O}_2$  (30 %) (c)]

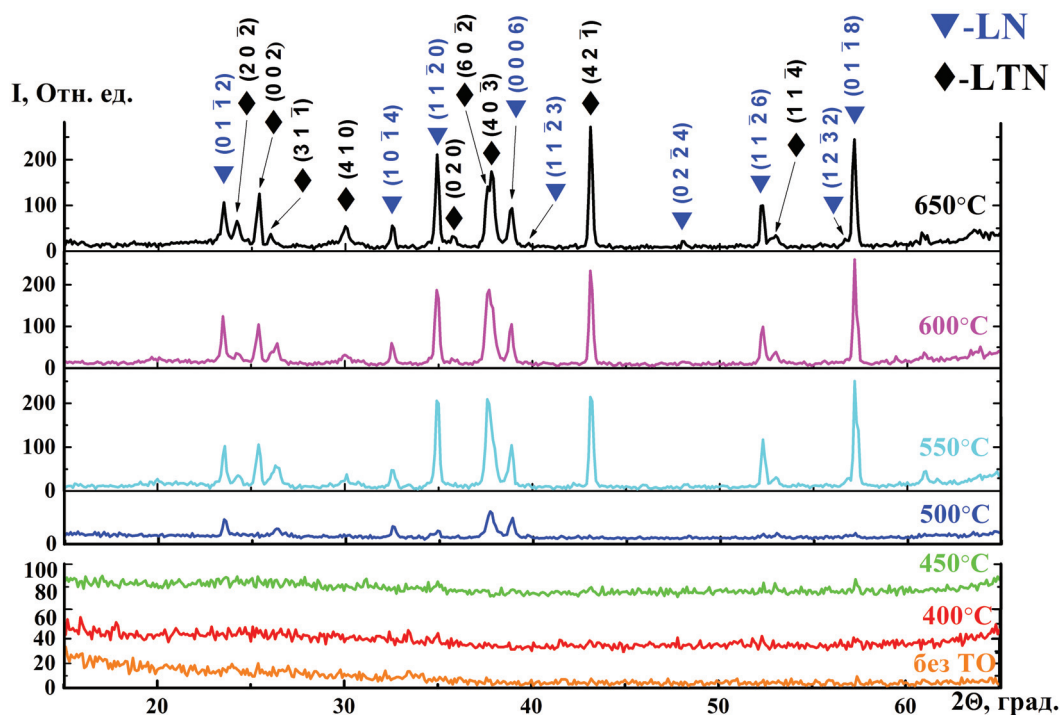


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы пленки на основе LN, в процессе термической обработки *in situ* в рентгеновском дифрактометре  
 [Fig. 5. X-ray patterns of the film based on LN during *in situ* heat treatment in an X-ray diffractometer]

чем свидетельствует уменьшение пиков LTN ( $31\bar{1}$  и  $60\bar{2}$ ) и увеличение пика ( $40\bar{3}$ ).

На рис. 6 представлены ПЭМ-изображения и электронограммы аморфных пленок, полученных в процессе ВЧМР на непогреваемых подложках, после ИФО (с дозой облучения 80 и 130 J/cm<sup>2</sup>) и БТО. Установлено, что ИФО и БТО приводят к кристаллизации аморфной пленки с образованием однофазного нанокристаллического ниобата лития с произвольной ориентацией зерен. Размер зерен ниобата лития после однократной обработки одинаков для пленок, расположенных с облучаемой и необлучаемой сторон. Максимальный размер зерен после шестикратной ИФО для пленки, расположенной на облучаемой стороне гетероструктуры, значительно превышает максимальный размер зерен пленки, расположенной с обратной стороны: 60 и 40 nm после ИФО и БТО соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что субструктура пленок с облученной и необлученной стороны зависит от удельной дозы энергии, поступающей на образцы. Предположительно вклад атермической составляющей при высоких значениях дозы облучения ( $E_{\text{и}} = 130 \text{ J/cm}^2$ ) в процессы кристаллизации и рекристаллизации пленок на облучаемой стороне незначителен. В случае понижения удельной дозы энергии до  $E_{\text{и}} = 80 \text{ J/cm}^2$  вклад атермической составляющей предположительно

возрастает, что приводит к более интенсивной рекристаллизации пленок с облучаемой стороны.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что начальные стадии роста пленок ниобата лития в процессе ВЧМР на подогретой до 550 °С (001)Si подложке характеризуются островковым зарождением кристаллитов и последующей их коалесценцией.

Показана возможность управления текстурой пленок ниобата лития в процессе ВЧМР в условиях воздействия плазмы ВЧ-разряда, путем изменения состава рабочего газа.

Показан эффект ИФО, в кристаллизации аморфных пленок состава ниобата лития, заключающийся в формировании однофазной нанокристаллической пленки ниобата лития, в процессе обработки на воздухе, в отличие от термической обработки, при которой формируется двухфазная пленка LN + LTN.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-00836.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

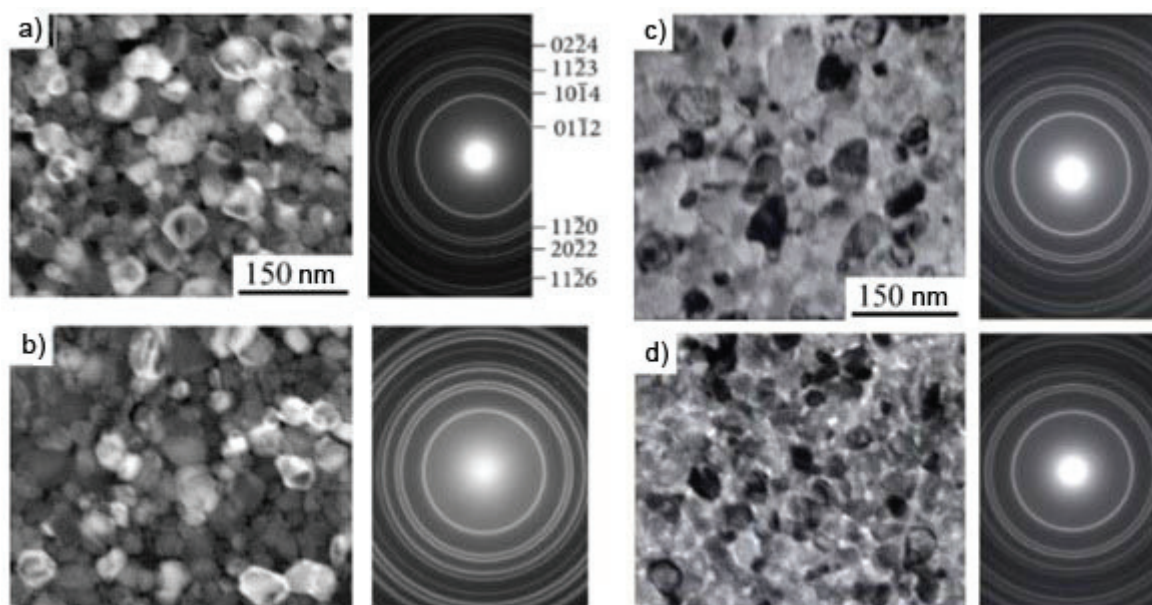


Рис. 6. ПЭМ изображения и электронограммы плёнок ниобата лития после однократных ИФО (a) и БТО (b) а также после шестикратных ИФО (c) и БТО (d)

[Fig. 6. TEM images and electron diffraction patterns of lithium niobate films after single PPT (a) and FTA (b) and six fold PPT (c) and FTA (d)]

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu Y, Dekker P., Dawes J. M. // *Journal of Crystal Growth*, 2009, vol. 311, pp. 1441–1445. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.12.035
2. Poghosyan A. R., Guo R., Manukyan A. L., Grigoryana S. G. // *SPIE*, 2007, vol. 6698, pp. 1–5. DOI: 10.1117/12.734353
3. Kadota M., Suzuki Y., Ito Y. // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 50, pp. 1–5. DOI: 10.1143/JJAP.50.07HD10
4. Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Wang J., Liu X., Zhang W. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 599, pp. 108–113. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.02.078
5. Gupta V., Bhattacharya P., Yuzyuk Yu. I., Katiyar R. S. // *J. Mater. Res.*, 2004, vol. 19, № 8, pp. 2235–2239. DOI: 10.1557/JMR.2004.0322
6. Tan S., Gilbert T., Hung C.-Y., and Schlesinger T. E. // *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 68, p. 2651. DOI: 10.1063/1.116270
7. Shih W.-C., Sun X.-Y. // *Physica B: Condensed Matter*, 2010, vol. 405, № 6, pp. 1619–623. DOI: 10.1016/j.physb.2009.12.054
8. Баринов С. М., Белоногов Е. К., Иевлев В. М. и др. // *ДАН*, 2007, т. 412, № 3, с. 347–350.
9. Hansen P. J., Terao Y., Wu Y., York R. A., Mishra U. K., Speck J. S // *J. Vac. Sci. Technol.*, 2005, vol. 23, № 1, pp. 162–167. DOI: 10.1116/1.1850106
10. Sumets M., Ievlev V., Kostyuchenko A., Vakhtel V., Kannykin S., Kobzev A. // *Thin Solid Films*, 2014, vol. 552, pp. 32–38. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.12.005
11. Seok-Won Choi, et al. // *The Korean Journal of Ceramics*, 2000, vol. 6, № 2, pp. 138–142.
12. Иевлев В. М., Солдатенко С. А., Кущев С. Б., Горожанкин Ю. В. // *Неорганические материалы*, 2008, т. 44, № 7, с. 808–815. DOI: 10.1134/S0020168508070066
13. Иевлев В. М., Тураева Т. Л., Латышев А. Н. и др. // *Физика металлов и металловедение*, 2007, т. 103, № 1, с. 6166.

UDC 538.9

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/716

Received 03.12.2018

Accepted 15.02.2019

## GROWN AND SUBSTRUCTURE OF LITHIUM NIOBATE FILMS

© 2019 V. A. Dybov<sup>\*1</sup>, D. V. Serikov<sup>1</sup>, G. S. Ryzhkova<sup>1</sup>, A. I. Dontsov<sup>1</sup><sup>1</sup>Voronezh State Technical University

14, Moscow ave., 394026 Voronezh, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

## Abstract

**Objective.** Radio frequency magnetron sputtering (RFMS) is one of the most promising methods of synthesis of lithium niobate films. It is known that RFMS conditions (the composition and the pressure of the working gas and the power and the spatial inhomogeneity of plasma discharge) offer great opportunities for controlling the structure of complex composition films and their texture in particular. Currently, no publications have described research dedicated to the earliest stages of the growth of lithium niobate films during RFMS or on any substrates.

The aim of the work is to study the initial stages of the growth and the oriented crystallization of lithium niobate films in the process of RFMS and TA, PPT, and FTA on a Si substrate.

**Methods and methodology.** Lithium niobate films with a thickness of up to 1 μm were obtained by the method of radio frequency magnetron sputtering (RFMS) on non-heated and heated (up to 550 °C) substrates. The single-crystal LiNbO<sub>3</sub> plates of the (0001) orientation obtained by the Czochralski method were used as the target. RFMS was performed in Ar medium and Ar + O<sub>2</sub> mixtures (the fraction of O<sub>2</sub> content in the mixture ranged from 20 to 30 %) with a specific power of the high-frequency discharge of 15–30 W/cm<sup>2</sup>. Plates of single-crystal Si (001) orientation and heterostructures of an amorphous SiO<sub>2</sub>-Si – amorphous SiO<sub>2</sub> film were used as substrates. To study the initial growth stages of coatings using the TEM method, a carbon replica was deposited on the resulting films with a thickness of up to 100 nm (the duration of the RFMS process – 0.5–7 min) and then separated from the substrate (Si) together with the test coating in a mixture of H<sub>2</sub>O+HNO<sub>3</sub>+HF. Thermal annealing (TA) of samples in air was performed in situ in an ARL X'TRA Thermo Techno X-ray diffractometer chamber, an Anton Paar 1200N furnace. Pulsed photon treatment (PPT) was carried out on the

✉ Dybov Vladislav A., e-mail: dybovvlad@gmail.com

upgraded installation UOLP-1M in air: at an energy density of  $E_i = 130 \text{ J/cm}^2$  and with  $E_f = 80 \text{ J/cm}^2$ . The phase composition, substructure, and morphological features of the films were investigated by X-ray diffractometry (Bruker D2 Phaser, ARL X'TRA Thermo Techno), electron diffraction (EG-100M), and electron microscopy (ZEISS Libra 120, EMV-100BR); the analysis of the elemental composition was performed by electron Auger spectroscopy on an ESO-3 instrument with a DESA-100 analyzer.

**Results.** It is established that the initial stages of the growth of lithium niobate films during the HFMR process on a substrate Si heated to  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (001) are characterized by island nucleation of crystallites and their subsequent coalescence. The research shows the possibility of controlling the texture of lithium niobate films in the process of RFMS under the conditions of exposure to plasma of an RF discharge by changing the composition of the working gas. The PPT effect is manifested in the crystallization of amorphous lithium niobate films that involves the formation of a single-phase nanocrystalline film of lithium niobate when treated in air in contrast to thermal treatment which results in the formation of a two-phase LN + LTN film.

**Conclusion.** The obtained results favour the use of lithium niobate films as a material for functional ferroelectric elements, for optoelectronics (optical waveguides, ring microresonators), acoustoelectronics (piezoelectric transducers in delay lines, filters), and semiconductor electronics (nonvolatile FRAM cell). This can significantly simplify the manufacturing technology of such elements and allow them to be introduced into the production of conventional CMOS structures while at the same time making some additions to the existing technology.

**Keywords:** lithium niobate, thin films, radiofrequency magnetron sputtering, grown, structure, thermal treatment, pulsed photon treatment.

#### SOURCE OF FINANCING

The reported study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-33-00836).

#### CONFLICT OF INTEREST

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

#### REFERENCES

1. Lu Y, Dekker P., Dawes J.M. *Journal of Crystal Growth*, 2009, vol. 311, pp. 1441–1445. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.12.035
2. Poghosyan A. R., Guo R., Manukyan A. L., Grigoryana S. G. *SPIE*, 2007, vol. 6698, pp. 1–5. DOI: 10.1117/12.734353
3. Kadota M., Suzuki Y., Ito Y. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 50, pp. 1–5. DOI: 10.1143/JJAP.50.07HD10
4. Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Wang J., Liu X., Zhang W. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 599, pp. 108–113. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.02.078
5. Gupta V., Bhattacharya P., Yuzyuk Yu. I., Katiyar R. S. *J. Mater. Res.*, 2004, vol. 19, N 8, pp. 2235–2239. DOI: 10.1557/JMR.2004.0322
6. Tan S., Gilbert T., Hung C.-Y., and Schlesinger T. E. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 68, p. 2651. DOI: 10.1063/1.116270
7. Shih W.-C., Sun X.-Y. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, vol. 405, no. 6, pp. 1619–623. DOI: 10.1016/j.physb.2009.12.054
8. Barinov S. M., Belonogov E. K., Ievlev V. M., et al. *Doklady Physical Chemistry*, 2007, vol. 412, no. 1, pp. 15–18. DOI: 10.1134/s0012501607010058
9. Hansen P. J., Terao Y., Wu Y., York R. A., Mishra U. K., Speck J. S. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2005, vol. 23, № 1, pp. 162–167. DOI: 10.1116/1.1850106
10. Sumets M., Ievlev V., Kostyuchenko A., Vakhtel V., Kannykin S., Kobzev A. *Thin Solid Films*, 2014, vol. 552, pp. 32–38. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.12.005
11. Seok-Won Choi, et al. *The Korean Journal of Ceramics*, 2000, vol. 6, no. 20, pp. 138–142.
12. Ievlev V. M., Soldatenko S. A., Kushhev S. B., Gorozhankin Ju. V. *Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, no. 7, pp. 705–712. DOI: 10.1134/s0020168508070066
13. Ievlev V. M., Turaeva T. L., Latyshev A. N., et al. *The Physics of Metals and Metallography*, 2007, vol. 103, no. 1, pp. 58–63. DOI: 10.1134/s0031918x07010073

*Дыбов Владислав Анатольевич* – м. н. с., Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dybovvlad@gmail.com. ORCID iD 0000-0003-2940-0473.

*Сериков Дмитрий Владимирович* – м. н. с., Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dmitriy.tut@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0464-3500.

*Рыжкова Галина Сергеевна* – магистр, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: g.rizhkova33@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-3494-3579.

*Донцов Алексей Игоревич* – к. ф.-м. н., преподаватель кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-3645-1626.

*Dybov Vladislav A.* – Junior Researcher, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dybovvlad@gmail.com. ORCID iD 0000-0003-2940-0473.

*Serikov Dmitrii V.* – Junior Researcher, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dmitriy.tut@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0464-3500.

*Ryzhkova Galina S.* – Master's degree, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: g.rizhkova33@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-3494-3579.

*Dontsov Aleksey I.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Scientific Researcher of Materials Science and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-3645-1626.

## ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МОНОХЛОРИДА ИНДИЯ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И НУЛЬ-МАНОМЕТРИИ

© 2019 А. Ю. Завражнов\*, А. В. Наумов, Е. Н. Малыгина, А. В. Косяков

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

**Аннотация.** Измерены спектры поглощения пара монохлорида индия, находящегося в состояниях насыщенного и ненасыщенного пара относительно расплава  $\text{InCl}$  в присутствии расплава металлического индия. Спектры исследованы в интервале длин волн 200–400 nm и диапазоне температур 225–850 °С. Показано, что в этих условиях пар состоит из молекул  $\text{InCl}$  и в пределах чувствительности эксперимента не содержит других молекулярных форм хлоридов индия. В ходе нуль-манометрического эксперимента найдена температурная зависимость  $\ln p_{\text{InCl}} = -A/T + b$  давления насыщенного пара в трехфазном равновесии  $L_{\text{In}} - L_{\text{InCl}} - V$ , параметры которой составили:  $A = -10255 \pm 69$  К,  $b = 1095 \pm 0.08$  (давление – относительно стандартного 1 atm). Показано, что угловой коэффициент  $A$  хорошо согласуется с угловым коэффициентом температурной зависимости коэффициента поглощения  $\ln Tk(\lambda) = -A/T + B(\lambda)$  при различных длинах волн. Это позволяет рассматривать высокотемпературную спектроскопию пара как альтернативу прямому манометрическому эксперименту. При сопоставлении манометрических и спектроскопических данных определены значения молярного коэффициента экстинкции  $\text{InCl}$  в ненасыщенном паре для максимумов полос поглощения. Найдено, что этот коэффициент слабо линейно зависит от температуры, убывая или возрастая на разных длинах волн.

**Ключевые слова:** монохлорид индия, насыщенный пар, гетерогенное равновесие, высокотемпературная спектроскопия, тензиметрия, манометрия.

### ВВЕДЕНИЕ

Равновесия с участием галогенидов индия и галлия имеют большое значение при создании новых каркасно-канальных структур, содержащих кластеры металла (типа  $\text{In}_5^{7+}$ ) [1], для разработки новых источников света [2, 3], а также для глубокой очистки соответствующих простых веществ-металлов. Вместе с тем обращает на себя внимание тот факт, что если галлий, как и алюминий, может быть легко пересублимирован в ходе галогенидного химического транспорта [4, 5], то с индием аналогичный перенос затруднен [6–8]. В работах [6–8] эти затруднения связывали с тем, что равновесия различных галогенидных форм индия в паре с металлическим индием сильно смещены в сторону низшего галогенида  $\text{InHal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). При этом другие молекулярные формы, необходимые для газотранспортного переноса галогенидов индия, практически отсутствуют в паре при любых температурах и давлениях.

Целью настоящего цикла работ является анализ состава пара хлоридов индия, находящегося в гомогенном и гетерогенных равновесиях с фазами системы  $\text{In}-\text{Cl}$ . В качестве основного метода исследования была выбрана УФ-спектроскопия паровой фазы, которая позволяет определять содержание и парциальные давления равновесных молекулярных форм. Однако применение такого метода возможно лишь в случае хорошо известных величин молярных экстинкций молекулярных форм, находящихся в паре. Поэтому основной задачей настоящей работы является нахождение коэффициентов молярной экстинкции монохлорида индия в паре, а также проверка предположений работ [7, 8], согласно которым в равновесии металлического индия с паром хлорида индия значительно преобладающей молекулярной формой является  $\text{InCl}$ .

### ЗАДАЧИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Указанную задачу решали в два этапа. На *первом этапе* при помощи оригинальной спектроскопической установки для высокотемпературных

✉ Завражнов Александр Юрьевич,  
e-mail: alzavr08@rambler.ru

исследований получали спектры пара хлорида индия, который находился в трехфазном равновесии

$$L_{\text{In}} - L_{\text{InCl}} - V, \quad (1)$$

где  $L_{\text{In}}$  – расплав металлического индия,  $L_{\text{InCl}}$  – расплав монохлорида индия, а  $V$  – пар. При этом считали, что: а) растворимость хлора и (или) хлоридов индия в металлическом индии, равно как растворимость индия в расплаве  $L_{\text{InCl}}$  пренебрежимо мала; б) пренебрежимо мало в условиях эксперимента также парциальное давление индия  $p_{\text{In}}$  в паре. Это исследование позволило найти при различных температурах коэффициенты оптического поглощения  $k(\lambda, T)$ . Значения  $k(\lambda, T)$  определялись для максимумов полос поглощения, при этом проверяли закон Бэра в форме:

$$k(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) C_{\text{InCl}}(T)$$

или

$$k(\lambda, T) = \varepsilon_p(\lambda, T) p_{\text{InCl}}(T),$$

где  $\varepsilon$  – молярная экстинкция, зависящая, вообще говоря, от температуры;  $\varepsilon_p$  – экстинкция в расчете на единицу парциального давления;  $C_{\text{InCl}}$  и  $p_{\text{InCl}}$  – молярная объемная концентрация и парциальное давление монохлорида индия, зависящие от температуры в случае пара, насыщенного относительно жидкой фазы  $L_{\text{InCl}}$ . Учитывалась также возможность отклонения от закона Бэра, когда  $\varepsilon$  (или  $\varepsilon_p$ ) начинают зависеть от концентрации (или парциального давления).

Кроме того был организован эксперимент, в котором наблюдалась смена вариантности равновесия. В этом опыте количество расплава хлорида индия бралось настолько малым, что эта фаза полностью испарялась при некоторой температуре. Тогда при превышении данной температуры трехфазное равновесие (1) сменялось двухфазным

$$L_{\text{In}} - V. \quad (2)$$

Исследование этого равновесия позволило проследить за температурной зависимостью коэффициентов поглощения в условиях, когда концентрация монохлорида индия в паре оставалась постоянной, т. е. в условиях, когда эта зависимость могла быть связана только с собственным температурным изменением молярной экстинкции InCl.

Определение коэффициентов молярной экстинкции стало возможным после выполнения *второго этапа* работы, связанного манометрическими исследованиями. Задачей этих исследований было прямое измерение давления насыщенного пара монохлорида индия в зависимости от температуры.

## МЕТОДИКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В спектрофотометрическом исследовании исследуемое равновесие реализовывали в герметичной кварцевой кювете, имеющей форму параллелепипеда ( $25 \times 10 \times 10$  mm) с толщиной поглощающего слоя 10.00 mm. В кювету вводили металлический индий и очень небольшие количества монохлорида индия. Вакуумированную и отпаянную кювету помещали в вертикальную печь, снабженную небольшими окнами, пропускающими излучение. Спектры поглощения исследовали однолучевым методом при помощи монохроматора МДР-41 в диапазоне длин волн от 200 до 400 nm. В качестве образца сравнения использовали идентичную пустую вакуумированную кювету. Подробнее схема спектрофотометрического эксперимента и применяемое при этом оборудование описаны в [9].

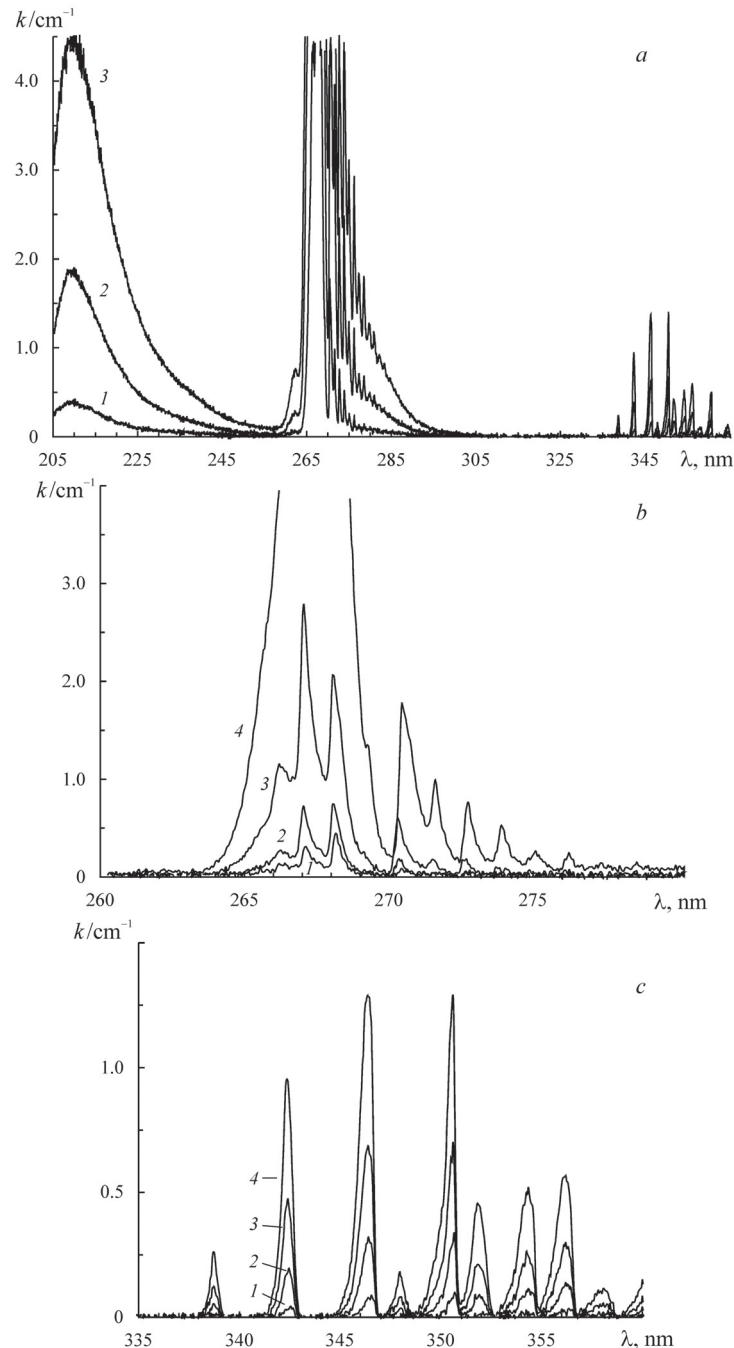
Подчеркнем, что в наших исследованиях вся кювета находилась в условиях, максимально близких к изотермическим. Это отличает нашу методику от схемы оптико-тензиметрических исследований Бребрика [10]. В экспериментах [10] та область кюветы, где реализовывалось гетерогенное равновесие, находилась при одной температуре  $T_1$  (она могла варьироваться), в другой же области кюветы, где фиксировались спектры поглощения пара, поддерживалась другая, бóльшая температура  $T_2$ , которая сохранялась неизменной на протяжении всего эксперимента. Такая схема позволяла избегать влияния температуры на экстинкцию компонентов пара, однако имела недостатки, связанные с неизотермичностью исследуемой системы.

Равновесия (1) и (2) исследовали в интервале температур 225–850 °С. Абсорбционные спектры фиксировали в волновом диапазоне 200–800 nm с шагом 0.01 или 0.05 nm. Предельный разрешаемый спектральный интервал составлял 0.02 nm. Использовались режимы как пошагового увеличения, так и пошагового уменьшения температуры с шагом 20–25 °С. Время изотермических выдержек составляло от 2 до 9 часов, а критерием установления равновесия служило воспроизведение (в пределах погрешности) измеренных величин  $k$  при возвращении к данной температуре от условий равновесия при других температурах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

При исследовании равновесия (1) полосы поглощения на спектрах начинали проявляться при температурах выше 215 °С (рис. 1). Полученные спектры поглощения (рис. 1*a*) характеризуются:

- группой интенсивных узких близко расположенных полос в волновом диапазоне от 262 до 280 nm с наибольшим поглощением при 267.0 nm;
- группой также узких, но более слабых и редких полос в диапазоне длин волн 338–365 nm;
- пологой полосой с максимумом поглощения при длине волны около 208 nm.



**Рис. 1.** Спектры поглощения пара хлорида индия в равновесии (1) при различных температурах: *a* – общий вид спектра (1 – 340; 2 – 400; 3 – 440 °С); *b* – фрагмент 260 – 280 nm (1 – 230; 2 – 250; 3 – 290; 4 – 340 °С); *c* – фрагмент 335 – 360 nm (1 – 340; 2 – 400; 3 – 440; 4 – 480 °С)

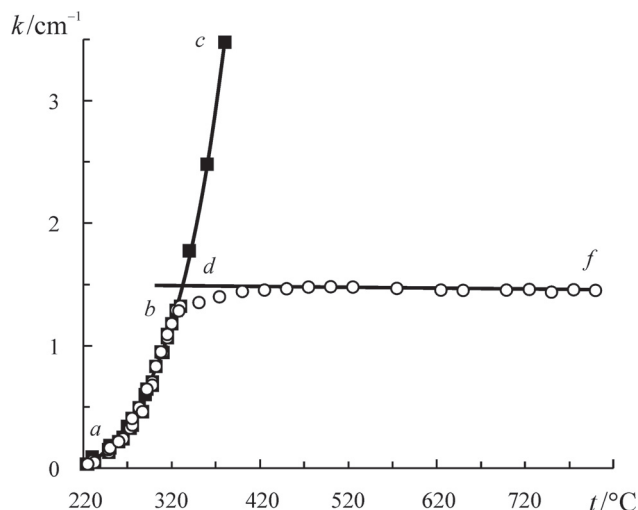
[**Fig. 1.** The absorption spectra of indium chloride vapor in equilibrium (1) at different temperatures: *a* – general view (1 – 340; 2 – 400; 3 – 440 °С); *b* – range 260 – 280 nm (1 – 230; 2 – 250; 3 – 290; 4 – 340 °С); *c* – range 335 – 360 nm (1 – 340; 2 – 400; 3 – 440; 4 – 480 °С)]



Согласно данным [10–14] первые две группы полос возникают за счет присутствия в паре молекул InCl и обусловлены переходами  $C^1\Pi_1 - X^1\Sigma_0^+$  для первой группы [12, 13] и  $B^3\Pi_1 - X^1\Sigma_0^+$  и  $A^3\Pi_0 - X^1\Sigma_0^+$  для второй группы полос [14]. Интенсивность всех этих пиков возрастает при повышении температуры, что коррелирует с представлением об увеличении концентрации монохлорида индия в паре с температурой в равновесии (1). При этом последний пик с максимумом поглощения около 208 nm характеризуется таким же относительным увеличением интенсивности с ростом температуры, как и пики из первой группы (262–280 nm). Например, величина  $k$ , измеренная при 215.0 nm для плеча обсуждаемой полосы поглощения, при любых температурах оказывается практически совпадающей с величиной  $k$  для острой полосы 273.9 nm из волнового диапазона 262–280 nm. Это указывает на то, что полоса с максимумом около 208 nm также принадлежит молекулярной форме InCl. Такое отнесение соответствует и работе [14], в которой видно эту же полосу с максимумом поглощения при 210.1 nm относят к переходам  $E-X$ .

С учетом того, что характерные для  $In_2Cl_4$  (242 и 315 nm [11]) и  $InCl_3$  (216 nm [11]) полосы поглощения в наших экспериментах не наблюдались, мы полагали, что молекулярная форма InCl значительно преобладает над другими формами. Это подтверждается и тем, что в неизотермической системе с равновесием (2) не происходит транспортно-химический перенос индия [7] (для последнего необходимы, по меньшей мере, две молекулярные формы с различным содержанием галогена).

Ход типичной температурной зависимости коэффициента поглощения в равновесиях (1) и (2) приведен на рис. 2 на примере полосы поглощения с максимумом 270.4 nm. Кривая  $ac$  относится к трехфазному равновесию (1). На этом же графике приведена кривая  $abef$ , которая соответствует эксперименту со сменой вариантности равновесия. В этом опыте количество расплава на основе InCl было настолько мало, что весь монохлорид индия при некоторой температуре был полностью переведен в паровую фазу. Смена характера фазового равновесия происходит в точке  $b$ : участок кривой  $ab$  соответствует равновесию (1), а участок  $bef$  – равновесию (2). Изменение величины  $k$  с ростом температуры на переходном участке  $be$  может быть обусловлено двумя причинами: переходом монохлорида индия из раствора на основе металла в паровую фазу при заметной растворимости InCl в фазе  $L_{In}$ , либо заметной адсорбцией InCl на внутренних



**Рис. 2.** Температурная зависимость коэффициента поглощения на длине волны 270 nm:  $abc$  – равновесие (1);  $bef$  – равновесие (2);  $abef$  – ход зависимости в эксперименте со сменой вариантности равновесия (1) → (2)

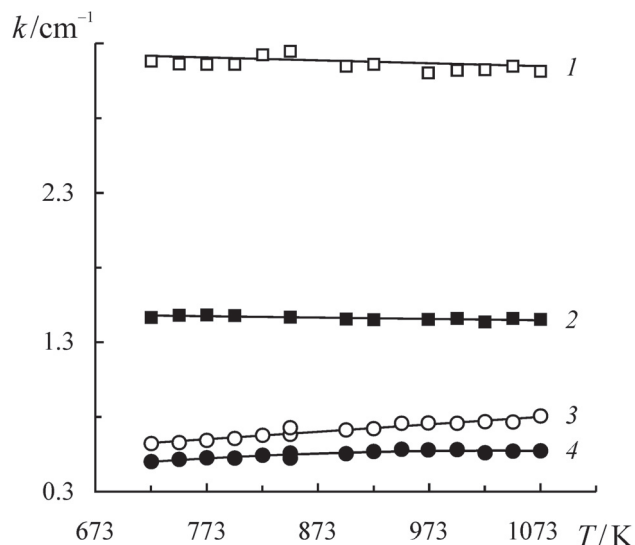
[Fig. 2. The temperature dependence of the absorption coefficient for the band 270 nm:  $abc$  – equilibrium (1);  $bef$  – equilibrium (2);  $abef$  – dependence with change of equilibrium (1) → (2)]

стенках кварцевой кюветы. В противном случае в точке  $d$  существовал бы излом.

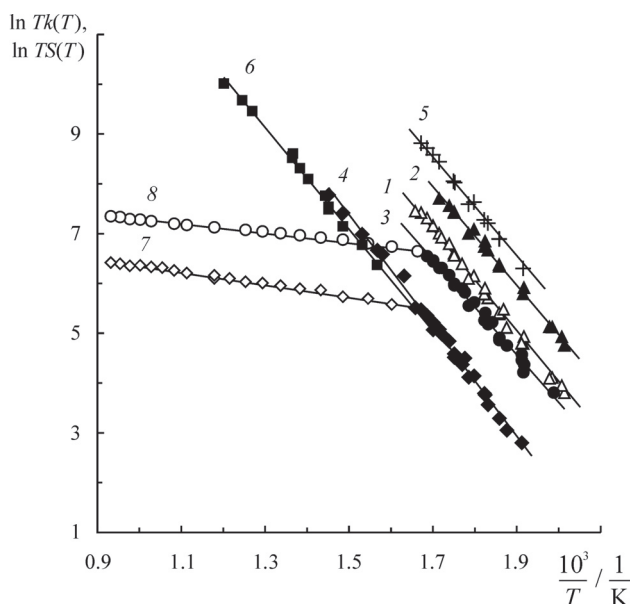
При температуре выше  $\sim 450^\circ C$  возрастание коэффициента поглощения прекращается. С учетом этого обстоятельства мы полагали, что в данном эксперименте уже при температуре  $450^\circ C$  весь InCl оказывается в паре. Более того, на участке  $ef$  ( $\sim 450$ – $850^\circ C$ ) коэффициент поглощения незначительно убывает, что свидетельствует о температурной зависимости величины  $k$  при фиксированной концентрации InCl в паре.

Следует заметить, что аналогичный рис. 2 вид температурных зависимостей  $k(\lambda)$  для равновесий (1) и (2) был установлен и для других максимумов полос поглощения, относящихся к паре монохлорида индия. При этом в области равновесия насыщенного (относительно  $L_{InCl}$ ) пара хлорида индия, т. е. для равновесия (2), величина  $k(\lambda)$  в ряде случаев слабо убывает с ростом температуры (линии 1 и 2 рис. 3), в ряде случаев – слабо возрастает (линии 3 и 4). По-видимому, такое поведение непосредственно отражает температурную зависимость экстинкции  $\epsilon(\lambda, T)$ . Как видно из рис. 2, 3, эта зависимость оказывается линейной.

Наиболее подробные данные получены нами для равновесия (1). При сравнении температурных зависимостей величин  $k(\lambda)$  с литературными данными по давлению насыщенного пара  $p_{InCl}$  может



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента поглощения в равновесии (2) для максимумов полос поглощения: 1 – 267.0; 2 – 270.4; 3 – 271.6; 4 – 272.6 nm [Fig. 3. The temperature dependences of the absorption coefficient in equilibrium (2) for the maxima of absorption bands: 1 – 267.0; 2 – 270.4; 3 – 271.6; 4 – 272.6 nm]



**Рис. 4.** Температурные зависимости величин  $k(\lambda, T)$  (линии 1 – 4) и  $S(\lambda_1, \lambda_2; T)$  (линии 5, 6) в равновесии (1) для длин волн: 1 – 266.2; 2 – 267.0, 3 – 270.4, 4 – 272.6 nm; 5 – интервал 262 – 280; 6 – интервал 337 – 365 nm. Температурные зависимости величины  $k(\lambda, T)$  со сменой характера равновесия (1) → (2) (линии 7, 8) для длин волн: 7 – 272.6; 8 – 270.4 nm [Fig. 4. The temperature dependences of  $k(\lambda, T)$  (lines 1 – 4) and  $S(\lambda_1, \lambda_2; T)$  (lines 5, 6) in equilibrium (1) for wavelengths: 1 – 266.2; 2 – 267.0, 3 – 270.4, 4 – 272.6 nm; 5 – range 262 – 280; 6 – range 337 – 365 nm. The temperature dependences of  $k(\lambda, T)$  with change of equilibrium (1) → (2) (lines 7, 8) for the bands: 7 – 272.6; 8 – 270.4 nm]

быть оценена корректность спектрофотометрических экспериментов. Такая оценка может быть проведена даже без определения коэффициентов молярной экстинкции. Действительно, из закона Бэра и уравнения состояния идеального газа следует:

$$p_{\text{InCl}}(T) = RT \frac{k(\lambda, T)}{\varepsilon(\lambda, T)}. \quad (3)$$

Разумеется, отношение в правой части не зависит от длины волны. Если пренебречь температурной зависимостью экстинкции, то логарифм произведения  $Tk$  должен испытывать такую же температурную зависимость, как и  $\ln p_{\text{InCl}}$ , с точностью до зависящего от длины волны слагаемого:

$$\ln Tk(\lambda, T) = \ln p_{\text{InCl}}(T) + \ln \frac{\varepsilon(\lambda)}{R}.$$

Иначе говоря, в координатах  $\ln Tk - 1/T$  для различных полос поглощения насыщенного пара образуется набор прямых с одинаковым наклоном, отвечающим теплоте испарения расплава  $\text{InCl}^*$ .

Закон Бера выполняется не только для коэффициента поглощения на данной (и любой) длине волны, но и для площади  $S(\lambda_1, \lambda_2)$  под кривой  $k(\lambda)$ , то есть спектром поглощения, на интервале  $(\lambda_1, \lambda_2)$ . Действительно,

$$S(\lambda_1, \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda) d\lambda = E(\lambda_1, \lambda_2) C,$$

где  $E(\lambda_1, \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda) d\lambda.$

Практически интервал  $(\lambda_1, \lambda_2)$  выбирается так, чтобы в него попала полоса поглощения или группа полос. Таким образом, вместо (3) имеем:

$$p_{\text{InCl}}(T) = RT \frac{S(\lambda_1, \lambda_2; T)}{E(\lambda_1, \lambda_2)}, \quad (4)$$

и зависимости в координатах  $\ln TS(\lambda_1, \lambda_2) - 1/T$  также должны спрямляться.

Как видно из рис. 4, экспериментальные данные по зависимостям для равновесия (1) хорошо аппроксимируются прямыми вида:

$$\ln Tk(\lambda, T) = -\frac{A}{T} + B(\lambda), \quad (5)$$

$$\ln TS(\lambda_1, \lambda_2; T) = -\frac{A}{T} + B'(\lambda_1, \lambda_2), \quad (6)$$

которые оказываются почти параллельными друг другу (линии 1–6 рис. 4). Параметры  $A$  и  $B$  сведены

\* Это справедливо, конечно, если области гомогенности конденсированных фаз пренебрежимо малы или мало изменяются с температурой, а температурной зависимостью энтальпии парообразования  $\text{InCl}$  можно пренебречь.

**Табл. 1.** Параметры зависимостей (5) и (6) для равновесия (1)  
**[Table 1.** The parameters of dependencies (5) and (6) for equilibrium (1)]

№ полосы (рис. 4) [Absorption band number]	$\lambda$ , nm	$N$	Вид зависимости [Type of dependence]	$A$ , К	$B$ или $B'$ $B$ or $B'$
1	266.2	24	(5)	$-10837 \pm 160$	$25.58 \pm 0.29$
2	267.0	17		$-9904 \pm 185$	$24.78 \pm 0.35$
3	270.4	24		$-9560 \pm 205$	$22.73 \pm 0.37$
4	272.6	27		$-11122 \pm 172$	$24.07 \pm 0.29$
5	262 – 280	21	(6)	$-10609 \pm 99$	$26.61 \pm 0.18$
6	337 – 365	14		$-10218 \pm 209$	$22.42 \pm 0.29$

$N$  – количество точек для обработки.

[ $N$  – number of processed points.]

**Табл. 2.** Параметры температурной зависимости давления насыщенного пара  
моноклорида индия в равновесии (1)

**[Table 2.** The parameters of the temperature dependence of saturated vapor pressure  
of indium monochloride in equilibrium (1)]

Ссылка [Reference]	Параметры уравнения (7) [Parameters of equation (7)]		Интервал температуры, К [Temperature range / K]
	$A$ , К	$b$	
[15]	$-10546$	11.32	643 – 927
[16]	$-10668$	11.85	573 – 863
[17]	$-10659$	11.50	583 – 713
[18]	$-10182$	10.99	729 – 924
[19]	$-9793$	10.53	980 – 1090
наши данные [this work]	$-10255 \pm 69$	$10.95 \pm 0.08$	828 – 1012

Давление в уравнении (7) дано относительно стандартного  $p_0 = 1$  атм.

[The pressure in equation (7) is given relative to the standard  $p_0 = 1$  atm.]

в табл. 1, а в табл. 2 представлены литературные данные [15–19] по температурной зависимости давления пара в равновесии (1). Угловые коэффициенты, полученные для разных длин волн, мало отличаются друг от друга и близки угловым коэффициентам табл. 2. Таким образом, показана взаимная корреляция спектрофотометрических и литературных тензиметрических данных по рассматриваемому равновесию.

Вместе с тем, различие угловых коэффициентов, найденных для различных полос поглощения (табл. 1), не укладывается в доверительные интервалы, получаемые при обработке данных по методу наименьших квадратов. На наш взгляд, такое расхождение происходит вследствие заметного и притом различного влияния температуры на экстинкцию разных полос поглощения пара InCl. По этой причине влияние температуры на светопоглощение учитывалось нами далее в ходе определения коэффициентов молярной экстинкции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ НУЛЬ-МАНОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения главной поставленной в работе задачи – нахождения коэффициентов молярной экстинкции InCl для различных полос поглощения, – необходимы данные прямого определения давления в равновесии (1). Для этого использовали кварцевый мембранный нуль-манометр, а измерение давления компенсирующего газа – аргона, – проводили при помощи пьезорезистивных датчиков давления MPX-5050 и MPX-4115 (Motorola), позволяющих измерять давления от  $10^2$  и  $10^3$  Па до  $5.0 \cdot 10^4$  и  $2.3 \cdot 10^5$  Па соответственно. Погрешность измерения для этих датчиков соответствовала нижней границе диапазона давления. Показания датчиков проверялись по ртутному манометру, конструкция которого описана в [20, с. 130–167]. Если расхождение между показаниями датчиков и манометра не превышали 400 Па, то предпочтение отда-

валось показаниям датчиков; в противном случае измерение проводилось повторно после вакуумирования датчиков. Методики подготовки и проведения манометрического эксперимента подробно описаны в [21].

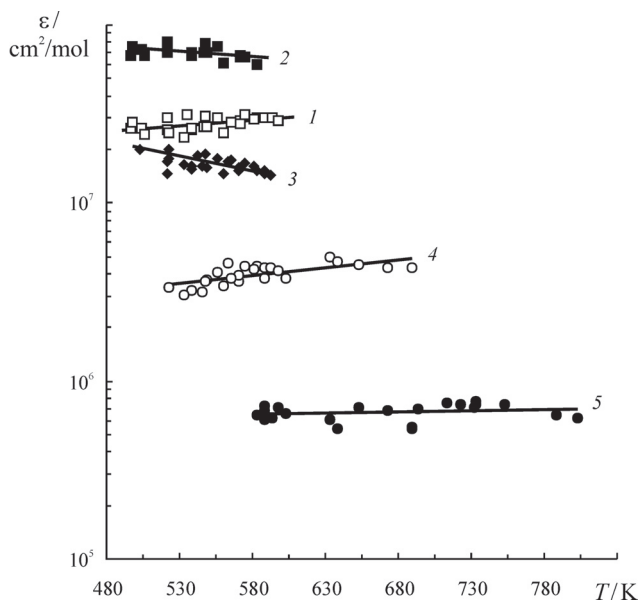
Измерения давления производились в диапазоне температур от 220 до 739 °С. Полученные данные по температурной зависимости давления пара представлены на рис. 6. Данные для температур 555–739 °С (соответствующие давлениям  $2.49 \cdot 10^4 - 2.23 \cdot 10^5$  Па, всего 41 точка) описывались уравнением:

$$\ln p_{\text{InCl}} = -\frac{A}{T} + b. \quad (7)$$

Здесь используется давление в относительных единицах, то есть отношение абсолютного измеренного давления к стандартному (реперному), в качестве которого было взято давление  $p_0 = 1$  atm. Таким образом, величина, стоящая слева под логарифмом, безразмерна\*. Полученные коэффициенты  $A$  и  $b$  даны в табл. 2 в сравнении с литературными данными.

Заметим, что в работах [15–19] сообщалось об исследовании равновесия  $L_{\text{InCl}} - V$ , причем в качестве исходного вещества был взят кристалл

\* То же относится ко всем логарифмическим уравнениям, в частности, (5) и (6).



**Рис. 5.** Температурные зависимости коэффициента молярной экстинкции пара InCl на длинах волн: 1 – 266.2, 2 – 267.0, 3 – 270.4, 4 – 272.6, 5 – 342.4 nm  
**[Fig. 5.** The temperature dependences of the molar extinction coefficient of indium chloride vapor for the bands: 1 – 266.2, 2 – 267.0, 3 – 270.4, 4 – 272.6, 5 – 342.4 nm]

лический InCl, который по данным [6] разлагается при  $\sim 220$  °С по синтетической реакции  $S_{\text{InCl}} \rightarrow L_{\text{In}} + L'$ , где  $L'$  – жидкость, обогащенная хлором. Характер фазовой диаграммы системы In–Cl однако таков, что, с одной стороны, растворимость хлора в жидком индии чрезвычайно мала, и, с другой, состав жидкости  $L'$  практически совпадает со стехиометрическим составом InCl (символически:  $L' = L_{\text{InCl}}$ ) – кривая купола расслоения вертикальна на значительном участке температур. С учетом этого мы полагали, что в цитируемых работах в действительности исследовалось равновесие (1).

Манометрические данные использовались далее для нахождения коэффициентов молярной экстинкции InCl для максимумов полос поглощения при различных температурах.

**I способ.** Принимая, что для рассматриваемого равновесия общее давление  $p$  ввиду существования в паре единственной формы InCl совпадает с парциальным давлением  $p_{\text{InCl}}$ , экстинкцию можно вычислить непосредственно из уравнения (3). Если вместо коэффициента поглощения использовать площадь под полосой (или группой полос)  $S(\lambda_1, \lambda_2)$ , то полученное значение соответствует интегральному коэффициенту  $E(\lambda_1, \lambda_2)$ \*\*. Для расчета давления насыщенного пара  $p_{\text{InCl}}(T)$  использовали данные последней строки табл. 2, поскольку они гарантировано отвечают равновесию (1) (см. примечание 2 к табл. 2).

На рис. 5 представлены некоторые рассчитанные для разных температур значения  $\epsilon(\lambda)$  и  $E(\lambda_1, \lambda_2)$ . Как и ожидалось, исходя из предыдущих результатов, эти величины не сильно, но заметно изменяются с температурой, причем наблюдаемое изменение линейно:

$$\epsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda) + \beta(\lambda)T, \quad E(\lambda, T) = \alpha'(\lambda) + \beta'(\lambda)T.$$

Параметры таких зависимостей приведены в табл. 3, в которой в качестве примера даны также величины коэффициентов молярной экстинкции, рассчитанные для температуры 327 °С.

**II способ.** Для некоторых полос поглощения удалось провести независимую проверку полученных величин экстинкции при использовании результатов эксперимента со сменой характера равновесия (1)–(2). Для этого участки температурной зависимости  $k(\lambda, T)$ , относящиеся к равновесию (1) (кривая  $ab$  рис. 2) аппроксимировали уравнением

\*\* Заметим, что площадь  $S$  безразмерна, ибо размерность коэффициента поглощения  $[k] = L^{-1}$ . Следовательно, коэффициент  $E$  имеет размерность  $[E] = L^3/N$ , обратную размерности молярной объемной концентрации. В настоящей работе эту величину выражали в  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

**Табл. 3.** Параметры температурной зависимости и значения при 323 °С коэффициента молярной экстинкции пара InCl

[Table 3. The parameters of the temperature dependence and values at 323 °С of the molar extinction coefficient of vapor InCl]

$\lambda$ , nm	$\alpha$ , cm <sup>2</sup> /mol	$\beta$ , cm <sup>2</sup> /(mol·K)	$\varepsilon(\lambda)$ , cm <sup>2</sup> /mol	
			I способ [I method]	II способ [II method]
266.2	4.299·10 <sup>6</sup>	4.321·10 <sup>4</sup>	3.02·10 <sup>7</sup>	–
267.0	1.167·10 <sup>8</sup>	– 8.651·10 <sup>4</sup>	6.48·10 <sup>7</sup>	–
270.4	3.822·10 <sup>7</sup>	– 3.918·10 <sup>4</sup>	1.47·10 <sup>7</sup>	1.50·10 <sup>7</sup>
272.6	– 1.284·10 <sup>6</sup>	9.114·10 <sup>3</sup>	4.18·10 <sup>6</sup>	4.28·10 <sup>6</sup>
342.4	5.240·10 <sup>5</sup>	2.148·10 <sup>2</sup>	6.53·10 <sup>5</sup>	–
Интервал [Range] $\lambda_1 - \lambda_2$ (nm)	$\alpha'$ , cm <sup>3</sup> /mol	$\beta'$ , cm <sup>3</sup> /(mol·K)	$E(\lambda_1, \lambda_2)$ , cm <sup>3</sup> /mol	
262 – 280	5.070·10 <sup>7</sup>	1.245·10 <sup>5</sup>	1.25·10 <sup>8</sup>	
337 – 365	2.283·10 <sup>6</sup>	1.348·10 <sup>3</sup>	3.09·10 <sup>6</sup>	

(5), линейным в координатах  $\ln Tk(\lambda) - 1/T$ , а участок, соответствующий равновесию (2) (кривая *ef* рис. 2), – также линейной зависимостью от температуры, но в координатах  $k(\lambda) - T$ . Последнюю зависимость экстраполировали в область низких температур и искали точку пересечения линии *ab* и *ef* (точка *d* на рис. 2), в которой смена вариантности равновесия происходила бы в условиях пренебрежимо малой растворимости хлора в расплаве металлического индия. Координаты этой точки получали при совместном (численном) решении аппроксимирующих уравнений для линий *ab* и *ef*. Для описываемого эксперимента такое решение дало температуру  $t_d = 327$  °С.

Поскольку точка *d* принадлежит равновесию (1), уравнение (3) позволяет найти величину коэффициента молярной экстинкции  $\varepsilon(\lambda)$  по известным величинам  $k_d(\lambda)$  и  $T_d$  при учете температурной зависимости давления пара в этом равновесии. В свою очередь, в равновесии (2) в расчет принимались данные, полученные при значительно более высоких температурах, чем при обработке результатов по первому способу. Тогда, если бы величина  $\varepsilon(\lambda)$  или ее температурная зависимость находились с большой ошибкой, то наблюдалось бы сильное рассогласование результатов, рассчитываемых по первому и второму способам.

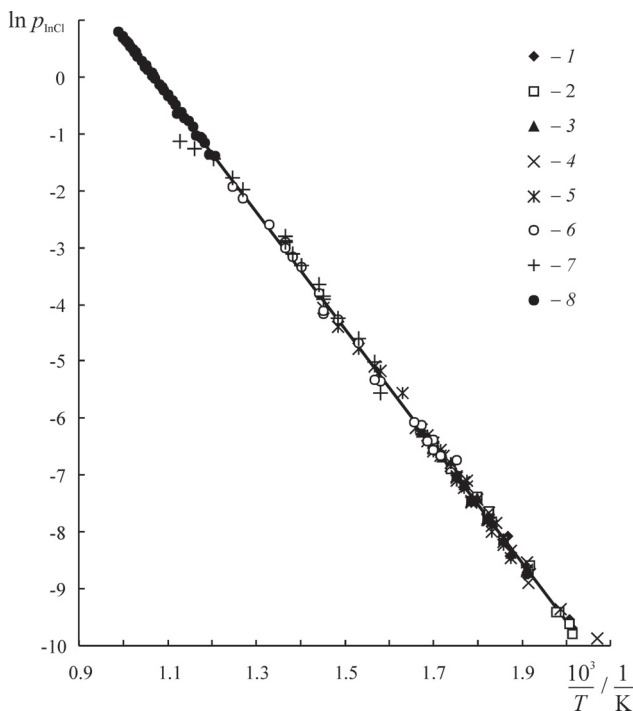
Заметим, что в настоящей работе, к сожалению, проводился только один эксперимент со сменой характера равновесия, и сравнить величины  $\varepsilon$ , получаемые по первому и второму способам, оказалось возможным только для единственной температуры  $T_d$ . Однако и такое сравнение оказалось информативным. Как видно из табл. 3 (две последние колон-

ки), полученные по первому и второму способам величины  $\varepsilon$  почти одинаковы. Это указывает на то, что температурная зависимость коэффициента молярной экстинкции в исследованных пределах корректно описывается как линейная. Проверку удалось провести только для экстинкции при длинах волн 270.4 и 272.6 nm. Для полос с максимумами 266.2 и 267.0 nm поглощение оказалось слишком сильным, а для полосы 342.4 nm, напротив, слабым для определения величин  $k$  и  $\varepsilon$ .

Еще одна проверка, позволяющая видеть согласование данных, была проведена при обратном вычислении давления насыщенного пара InCl с помощью уравнений (3) и (4), в котором использованы экспериментальные значения  $k(\lambda)$  и найденные по температурным зависимостям значения  $\varepsilon(\lambda)$  для разных длин волн (табл. 3). Полученные результаты, представленные на рис. 6, попадают практически на одну прямую линию в координатах  $\ln p_{\text{InCl}} - 1/T$ . Действительно, если значения  $k$  или температурные зависимости  $\varepsilon$  были получены с большой ошибкой, то не удалось бы получить наблюдаемую на рис. 6 хорошую корреляцию результатов, которые относятся к разным полосам поглощения и к площадям под этими полосами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены электронные абсорбционные спектры пара монохлорида индия в широком диапазоне температур. Подтверждено мнение авторов [6–8] о том, что в равновесии пара хлоридов индия с расплавами металлического индия в паре присутствует практически только монохлорид.



**Рис. 6.** Температурная зависимость давления насыщенного пара InCl в равновесии (1), вычисленного из спектрофотометрических данных при длинах волн: 1 – 266.2; 2 – 267.0 nm; 3 – интервал 262 – 280 nm (по площади); 4 – 270.4; 5 – 272.6; 6 – 342.4 nm; 7 – интервал 337 – 365 nm (по площади); 8 – манометрические данные настоящей работы

[Fig. 6. The temperature dependence of the saturated vapor pressure of InCl in equilibrium (1), calculated from spectrophotometric data for wavelengths: 1 – 266.2; 2 – 267.0 nm; 3 – range 262 – 280 nm (by area); 4 – 270.4; 5 – 272.6; 6 – 342.4 nm; 7 – range 337 – 365 nm (by area); 8 – manometric data of this work]

2. В ходе тензиметрического эксперимента с использованием кварцевого мембранного нуль-манометра определена температурная зависимость давления пара в трехфазном равновесии между расплавом металлического индия, расплавом хлорида индия и паром. Показано, что эта зависимость хорошо коррелирует с литературными данными.

3. С использованием результатов спектрофотометрических и тензиметрических экспериментов определены величины коэффициентов молярной экстинкции для наиболее сильных полос поглощения пара монохлорида индия. Полученные значения (табл. 3) показывают, что светопоглощение пара InCl для группы полос в диапазоне длин волн 262 – 280 nm является одним из самых мощных среди газов в области «воздушного» УФ и видимого излучения. Наибольшее значение коэффициента молярной экстинкции найдено для полосы

с максимумом поглощения 267.0 nm и составляет  $1.17 \cdot 10^8 \text{ cm}^2/\text{mol}$  при 327 °C (что, например, в 150 раз больше молярной экстинкции  $\text{I}_2$  в паре на длине волны 520 nm). Такое интенсивное светопоглощение позволяет фиксировать присутствие InCl в паре при парциальных давлениях от десятых долей Па, что соответствует концентрациям  $\sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$ . Таким образом, спектрофотометрический метод оказывается очень чувствительным для количественного определения данной молекулярной формы.

С другой стороны, высокая абсорбция монохлорида индия может мешать исследованиям, когда ничтожная примесь этого хлорида ошибочно принимается за другие молекулярные формы летучих соединений индия. Так, в [10] сообщалось об ошибочном определении формы  $\text{In}_2\text{Se}$  в паре над селенидами индия в работе [22] этих же авторов, а также отмечалась чрезвычайная сложность глубокой очистки индия и селенидов индия от примеси InCl при проведении спектрофотометрических исследований систем, в которых хлор является посторонним компонентом.

4. Высокие величины коэффициентов молярной экстинкции паров монохлорида индия для его самых мощных полос поглощения ограничивают верхний предел спектрофотометрического измерения давления пара этого вещества. Так, при давлениях уже чуть выше 60 Па, коэффициент поглощения при 267.0 nm превышает  $5 \text{ cm}^{-1}$  и, следовательно, измеряется с высокой погрешностью. Однако использование данных для менее мощных полос поглощения (с длинами волн 270.6, 272.4, 342.4 nm и др.) позволяет значительно расширить верхние пределы измерений и определять давление паров InCl вплоть до атмосферного.

5. Показано, что при проведении спектрофотометрических исследованиях пара в изотермическом эксперименте целесообразно учитывать температурную зависимость коэффициентов молярной экстинкции. (На необходимость учета такой зависимости при проведении оптико-тензиметрических экспериментов указано, например, в известной монографии [23]). Обнаружено, что даже для близкорасположенных полос поглощения может наблюдаться различный ход температурных зависимостей  $\epsilon(\lambda, T)$ , когда для одних полос эти значения увеличиваются с температурой, а для других – уменьшаются. Анализ этого явления выходит, однако, за рамки данной работы.

6. Хорошее согласование значений углового коэффициента  $A$ , полученных с помощью нуль-

манометрического (уравнение (7)) и спектрофотометрического (уравнения (5, 6)) методов, позволяет рассматривать высокотемпературную спектрофотометрию пара как альтернативу прямому манометрическому эксперименту. При относительно более простой постановке опыта фотометрия пара дает возможность не только исследовать качественный и количественный состав, что является обычной химико-аналитической задачей, но и получать количественные данные о фазовых равновесиях с участием пара, в частности, теплоты испарения конгруэнтно испаряющихся конденсированных фаз.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00900-мол-а.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sen D., Neo N., Sef K. // *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, no. 27, pp. 14445–14453. DOI: 10.1021/jp303699u
- Kitsinelis S., Zissis G., Fokitis E. // *J. Physics D: Appl. Phys.* 2009, vol. 42, p. 045209 (8pp). DOI: 10.1088/0022-3727/42/4/045209
- Hayashi D., Hilbig R., Kurrer A., et al. // *Appl. Phys. Letters*, 2010, vol. 96, p. 061503. DOI: 10.1063/1.3318252
- Binnewies M., Schmidt M., Schmidt P. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017, vol. 643, pp. 1295–1311. DOI: 10.1002/zaac.201700055
- Zavrazhnov A. Yu., Turchen D. N., Naumov A. V., Zlomanov V. P. // *J. Phase Equilibria*. 2003, vol. 24, no. 4, pp. 330–339. DOI: 10.1361/105497103770330316
- Федоров П. И., Акчурун Р. Х. *Индий*. М.: Наука, 2000, 276 с.
- Zavrazhnov A. Yu., Naumov A. V., Pervov V. S., Riazhsikh M. V. // *Thermochimica Acta*, 2012, vol. 532, pp. 96–102. DOI:10.1016/j.tca.2010.10.004
- Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. // *Неорганические материалы*, 2007, vol. 43, no. 11, pp. 1303–1315. DOI: 10.1134/S0020168507110039
- Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Березин С. С., Черненко К. К. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 17, № 4, с. 417–436. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/87/190>
- Brebrick R. F. // *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2005, vol. 26 no. 1, pp. 20–21. DOI: 10.1007/s11669-005-0054-z
- Kuniga Y., Hosaka M. // *J. Cryst. Growth*, 1975, vol. 28, pp. 385–391. DOI: 10.1016/0022-0248(75)90077-9
- Froslie H. M., Winans J. G. // *Phys. Rev.*, 1947, vol. 72, iss. 6, pp. 481–491. DOI: /doi.org/10.1103/physrev.72.481
- Jones W. E., McLean T. D. // *J. Molecular Spectroscopy*, 1991, vol. 150, iss. 1, pp. 195–200. DOI: 10.1016/0022-2852(91)90202-L
- Vempati S. N., Jones W. E. // *J. Molecular Spectroscopy*, v. 132, iss. 2, pp. 458–466. DOI: 10.1016/0022-2852(88)90339-6
- Kunia Y., Hosada S., Hosuka M. // *Denki Kagaku – Technical Paper*, 1974, vol. 42, pp. 20–25.
- Robert C. // *Helv. Phys. Acta*, 1936, vol. 9, pp. 405–436.
- Федоров П. И., Мохосоев М. В. *Химия галлия, индия и таллия*. Новосибирск, Наука, 1977, 224 с.
- Дриц М. Е., Будберг П. Б., Бурханов Г. С. и др. *Свойства элементов*. Справочник под ред. М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985, 672 с.
- Бронников А. Д., Василевская И. И., Нисельсон Л. А. // *Изв. АН СССР, Металлы*, 1974, № 4, с. 54–57.
- Завражнов А. Ю. Дисс. ... докт. хим. наук. Воронеж, 2004, 340 с.
- Завражнов А. Ю. // *Журн. Неорган. Химии*, 2003, т. 48, № 10, с. 1722–1736.
- Brebrick R. F., Su C.-H. // *J. Phase Equilibria*, 2002, vol. 23, 2002, pp. 397–408. DOI: 10.1361/105497102770331343
- Суворов А. В. *Термодинамическая химия паробразного состояния*. Л.: Химия, 1970, 208 с.

UDC 546.131-546.682:536.423.15:535.243.25

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/717

Received 23.12.2018

Accepted 15.02.2019

## THE PRESSURE OF INDIUM MONOCHLORIDE VAPOUR: THE VAPOUR-GAUGE AND SPECTROPHOTOMETRIC EXPERIMENTAL DATA

© 2019 A. Yu. Zavrazhnov\*, A. V. Naumov, E. N. Malygina, A. V. Kosyakov

*Voronezh State University*

*1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation*

### Abstract

Equilibria involving indium and gallium halides are important, in particular, for the deep purification of the metallic indium and gallium. At the same time, while gallium can be easily transported during the halide CVT, a similar indium transfer is practically impossible. The following study was carried out to as an endeavour to identify the causes of this difficulty.

**Objective.** The goal of the research was to conduct the spectrophotometric and vapour-pressure investigation of the two-phase  $L_{\text{In}} - V$  and the three-phase  $L_{\text{In}} - L_{\text{InCl}} - V$  equilibria and to find the molar extinction coefficients of gaseous indium monochloride. ( $L_{\text{In}}$  and  $L_{\text{InCl}}$  are liquids based on metallic In and InCl respectively).

**Methods and methodology.** To investigate the above-mentioned equilibria, the following optical vapour pressure methods were used: pressure gauge technique and high-temperature spectrophotometry (MDR-41 monochromator, combined with the cylindrical furnace). Electronic absorption spectra of indium monochloride vapour were obtained in the wavelength range of 200 – 400 nm and a temperature range of 225 – 850 °C.

**Results.** The spectrophotometric studies of the  $L_{\text{In}} - V$  equilibrium allowed us to show the temperature dependence of the absorption coefficients at wavelengths corresponding to the absorption bands maxima under conditions when the indium monochloride concentration in a vapour remained constant. It was shown that in the  $L_{\text{In}} - V$  equilibrium the concentration  $C_{\text{InCl}} = \text{const}$  and the change in the absorption coefficients could only be associated with the temperature dependence of the InCl extinction. The fact is that the characteristic absorption bands of other possible species,  $\text{In}_2\text{Cl}_4$  and  $\text{InCl}_3$ , were not observed. Therefore, we can assume that only InCl molecules are present in the vapour in the  $L_{\text{In}} - V$  equilibrium.

The experimental dependences of the absorption coefficient  $k(\lambda, T)$  of the InCl saturated vapour (in the three-phase equilibrium  $L_{\text{In}} - L_{\text{InCl}} - V$ ) on the temperature can be described by the following function:

$$\ln Tk(\lambda, T) = -\frac{A}{T} + B(\lambda).$$

It should be noted that the angular coefficient  $A$  is essentially independent of the wavelength and its value is almost identical to the angular coefficient for the temperature dependence of the pressure of saturated vapour:

$$\ln p = -\frac{A}{T} + b.$$

The latter dependency was found in the course of the vapour pressure experiments for the three-phase equilibrium with the use of a quartz membrane null-manometer.

**Conclusion.** For the latter equation the following parameters were obtained:  $A = -10255 \pm 69$  K,  $b = 1095 \pm 0.08$  (for the atmospheric pressure as a standard for  $p$ ). These values correlate well with the reported data. These results were used to calculate the molar extinction coefficients for the strongest absorption bands of gaseous indium monochloride. The highest value of the molar extinction coefficient  $\varepsilon(\lambda)$  was found for the band at 267.0 nm which is  $1.17 \cdot 10^8$  cm<sup>2</sup>/mol at the temperature of 327 °C. For other bands in the range of 262–280 nm the  $\varepsilon(\lambda)$ -values are also very high. Thus, the spectrophotometric method is very sensitive for both qualitative and quantitative determination of gaseous indium monochloride.

**Keywords:** indium monochloride, saturated vapour pressure, heterogeneous equilibrium, high temperature spectrophotometry, tensimetry, manometry.

✉ Zavrazhnov Alexander Yu., e-mail: alzavr08@rambler.ru



## SOURCE OF FINANCING

The reported study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, (project No.18-33-00900- mol-a)..

## CONFLICT OF INTEREST

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

## REFERENCES

1. Sen D., Heo N., Sef K. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, no. 27, pp. 14445–14453. DOI: 10.1021/jp303699u
2. Kitsinelis S., Zissis G., Fokitis E. *J. Physics D: Appl. Phys.*, 2009, vol. 42, p. 045209 (8pp). DOI: 10.1088/0022-3727/42/4/045209
3. Hayashi D., Hilbig R., Kırber A., et al. *Appl. Phys. Letters*, 2010, vol. 96, p. 061503. DOI: 10.1063/1.3318252
4. Binnewies M., Schmidt M., Schmidt P. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, vol. 643, pp. 1295–1311. DOI: 10.1002/zaac.201700055
5. Zavrzhnov A. Y., Turchen D. N., Naumov A. V., Zlomanov V. P. *J. Phase Equilibria.*, 2003, vol. 24, no. 4, pp. 330–339. DOI: 10.1361/105497103770330316
6. Fedorov P. I., Akchurin R. Kh. *Indium*. Moscow, Nauka Publ., 2000, 276 p. (in Russ.)
7. Zavrzhnov A. Yu., Naumov A. V., Pervov V. S., Riazhskikh M. V. *Thermochimica Acta*, 2012, vol. 532, pp. 96–102. DOI: 10.1016/j.tca.2010.10.004
8. Zavrzhnov A. Yu., Naumov A. V., Sergeeva A. V., Sidei V. I. *Inorganic Materials* (Russia), 2007, vol. 43, no. 11, pp. 1167–1178. DOI: 10.1134/S0020168507110039
9. Zavrzhnov A. Yu., Kosyakov A. V., Sergeeva A. V., Berezin S. S. *Condensed Matter and Interphases*, vol. 17, no. 4, pp. 417 – 436. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/87/190> (in Russ.)
10. Brebrick R. F. *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2005, vol. 26 no. 1, pp. 20 – 21. DOI: 10.1007/s11669-005-0054-z
11. Kuniga Y., Hosaka M. *J. Cryst. Growth*, 1975, vol. 28, pp. 385–391. DOI: 10.1016/0022-0248(75)90077-9
12. Froslie H. M., Winans J. G. *Phys. Rev.*, 1947, vol. 72, iss. 6, pp. 481–491. DOI: /doi.org/10.1103/physrev.72.481
13. Jones W. E., McLean T. D. *J. Molecular Spectroscopy*, 1991, vol. 150, iss. 1, pp. 195–200. DOI: 10.1016/0022-2852(91)90202-L
14. Vempati S. N., Jones W. E. *J. Molecular Spectroscopy*, vol. 132, iss. 2, pp. 458–466. DOI: 10.1016/0022-2852(88)90339-6
15. Kunia Y., Hosada S., Hosuka M. *Denki Kagaku – Technical Paper*, 1974, vol. 42, pp. 20–25.
16. Robert C. *Helv. Phys. Acta*, 1936, vol. 9, pp. 405–436.
17. Fedorov P. I., Mokhosoyev M. V. *Gallium, Indium and Thallium Chemistry*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1977, 224 p. (in Russ.)
18. Dritz M. E., Budberg P. ., Burkhanov G. S., et al. *Properties of the Elements*. Handbook, ed. by Dritz M. E. Moscow, Metallurgia Publ., 1985, 672 p. (in Russ.)
19. Bronnikov A. D., Valilevskaya I. I., Niselson L. A. *Izv. AN. SSSR. Metally*, 1974, no. 4, pp. 54–57. (in Russ.)
20. Zavrzhnov A. Yu. *Diss. Doct. chem. sci.* Voronezh, 2004, 340 p.
21. Zavrzhnov A. Yu. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 48, no. 10, pp. 1577–1590. (in Russ.)
22. Brebrick R. F., Su C.-H. *J. Phase Equilibria*, 2002, vol. 23, 2002, pp. 397–408. DOI: 10.1361/105497102770331343
23. Suvorov A. V. *Thermodynamicheskaya khimia parobraznogo sostoyania* [Thermodynamic Chemistry Vapor State]. Leningrad, Khimia Publ., 1970, 208 p. (in Russ.)

*Zavrzhnov Александр Юрьевич* – д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [alzavr08@rambler.ru](mailto:alzavr08@rambler.ru). ORCID: 0000-0003-0241-834X.

*Наумов Александр Владимирович* – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [aither@bk.ru](mailto:aither@bk.ru). ORCID: 0000-0002-1313-8573.

*Малыгина Екатерина Николаевна* – студентка V курса химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [ekaterina.malygina2013@yandex.ru](mailto:ekaterina.malygina2013@yandex.ru). ORCID: 0000-0001-7179-335X.

*Косыков Андрей Викторович* – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [lavchukb@mail.ru](mailto:lavchukb@mail.ru). ORCID: 0000-0001-9662-7091.

*Zavrzhnov Alexander Yu.* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [alzavr08@rambler.ru](mailto:alzavr08@rambler.ru). ORCID: 0000-0003-0241-834X.

*Naumov Alexander V.* – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [aither@bk.ru](mailto:aither@bk.ru). ORCID: 0000-0002-1313-8573.

*Malygina Ekaterina N.* – 5<sup>th</sup> year Student at Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ekaterina.malygina2013@yandex.ru](mailto:ekaterina.malygina2013@yandex.ru). ORCID: 0000-0001-7179-335X.

*Kosyakov Andrew V.* – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [lavchukb@mail.ru](mailto:lavchukb@mail.ru). ORCID: 0000-0001-9662-7091.

## РОЛЬ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ В КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ АНИОНА СЕРИНА

© 2019 Н. Е. Кулешова, Е. В. Бобринская, А. В. Введенский\*, Е. Б. Рычкова

*Воронежский государственный университет  
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия*

**Аннотация.** Исследована адсорбция аниона серина на гладком Pt и Pt(Pt)-электроде. Методом кривых заряжения получены стационарные и кинетические изотермы адсорбции. Установлено, что как на гладком, так и Pt(Pt)-электроде, кинетика исследуемых процессов подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича, а стационарное заполнение описывается изотермой Темкина. При этом адсорбция аниона серина на Pt(Pt) сопровождается диссоциацией адсорбата. Найдены основные термодинамические характеристики (константа адсорбционного и изменение свободной энергии Гиббса) процесса адсорбции аниона серина на обоих электродах.

**Ключевые слова:** серин, аминокислота, платина, адсорбция, изотерма.

### ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция органических веществ в ходе электродного процесса может рассматриваться как элементарная стадия [1-4], а, следовательно, установление закономерностей адсорбции и природы адсорбата необходимо для понимания механизма электрохимической реакции. Поскольку адсорбционный процесс наряду с вытеснением молекул растворителя с занимаемых адсорбционных центров может характеризоваться еще и достаточно сильным взаимодействием атомов металла с частицами адсорбата, то в ходе адсорбционного накопления последний может подвергаться деструкции [1, 3, 5-7].

Таким образом, формально-кинетическое описание электродной реакции, сопровождающейся адсорбцией реагентов, продуктов или интермедиатов, требует конкретизации элементарного акта адсорбционного процесса. Это означает, что установлен диссоциативный или недиссоциативный характер адсорбции, определено количество активных центров поверхности, захватываемых частицей адсорбата, а кроме того – выявлен тип адсорбционной изотермы, что в значительной мере также обусловлено состоянием поверхности адсорбента и спецификой межчастичных взаимодействий.

Лишь в некоторых случаях, подобные данные могут быть получены при помощи отражательной *in situ* ИК – спектроскопии [8, 9], импедансометрии [10], методом радиоактивных индикаторов [11], либо найдены в результате квантово-химических расчетов [12–13]. Установлено, в частности, что глицин [14–21],  $\alpha$ -аланин [23, 24, 27], а также серин [22–27] в процессе жидкофазной адсорбции подвергаются деструкции на поверхности платины. Имеющиеся данные указывают, что состав и свойства адсорбированных частиц зависят от многих факторов, в том числе от строения молекулы аминокислоты, степени упорядоченности поверхности электрода (в частности, степени ее развития), потенциала и кислотности среды. Однако в исследованиях, зачастую, констатируется только сам факт адсорбции, реже приводятся изотермы адсорбции аминокислот, в частности серина. Кроме того, нами ранее [28] установлено, что скорость процесса электроокисления аниона серина на платинированном платиновом электроде существенно превышает таковую для компактного платинового электрода. Причем данное отличие не связано с увеличением площади поверхности платины.

В связи с этим, цель настоящей работы – установление влияния различий в структурно-морфологическом состоянии поверхности Pt и Pt(Pt)-электродов (прежде всего – степени ее развития)

✉ Введенский Александр Викторович,  
e-mail: alvved@chem.vsu.ru

на основные закономерности и термодинамические характеристики процесса адсорбции аниона серина.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проведены в электрохимической ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами в атмосфере х.ч. аргона методом электроокисления в адсорбированном слое (кривых заряжения) [1, 29–30] с помощью компьютеризированного комплекса РС-Contrast. В качестве рабочих электродов использовали платинированную и не платинированную платиновую сетку. Истинную площадь поверхности соответствующего рабочего электрода определяли по заряду десорбции атомарного водорода также методом кривых заряжения [31–33]. Зная геометрическую и истинную площадь поверхности платинового электрода, оценили значение фактора шероховатости поверхности. Для гладкого платинового электрода его величина составила  $3.0 \pm 0.35$ ; для платинированного –  $100 \pm 12$ . Значения факторов шероховатости использовали при расчете плотности тока для получения кривых заряжения.

Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения отделялся от рабочего пространства ячейки капилляром Лuggина, вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Потенциалы в работе приведены относительно потенциала стандартного водородного электрода (с.в.э.),  $T \sim 298$  К. Перед измерениями рабочий электрод подвергали анодно-катодной активации в фоновом 0.1 М растворе NaOH (при потенциалах  $E = 1.20$  и  $-0.80$  В соответственно) для удаления возможных электроактивных примесей.

Растворы D,L-серина ( $2.0 \cdot 10^{-3} \div 5.0 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>) готовили по навеске вещества (ч.д.а.) в 0.1 М растворе гидроксида натрия (х.ч.) на бидистилляте. Согласно соотношению между рН и рК<sub>дис</sub> карбоксильной и аминогрупп, аминокислота в растворе преимущественно существует в виде аниона.

Потенциал адсорбции ( $E_{\text{адс}}$ ) выбирали по данным линейной вольтамперометрии [31], критерием выбора служило отсутствие фарадеевских процессов окисления/восстановления аниона аминокислоты. Таким образом, для гладкого и платинированного платинового электрода значения  $E_{\text{адс}} = -0.05$  и  $-0.10$  В соответственно. После активации поверхности платинового электрода в ячейку вводили аликвоту щелочного раствора аминокислоты и выдерживали, при данном значении  $E_{\text{адс}}$ , определенное время  $t_{\text{адс}}$ . Затем меняли режим поляризации

на гальваностатический и подавали на электрод анодный ток, отвечающий началу процесса электроокисления аминокислоты. Аналогичным образом, но, не вводя аминокислоту в раствор, получали кривую заряжения в фоновом электролите.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

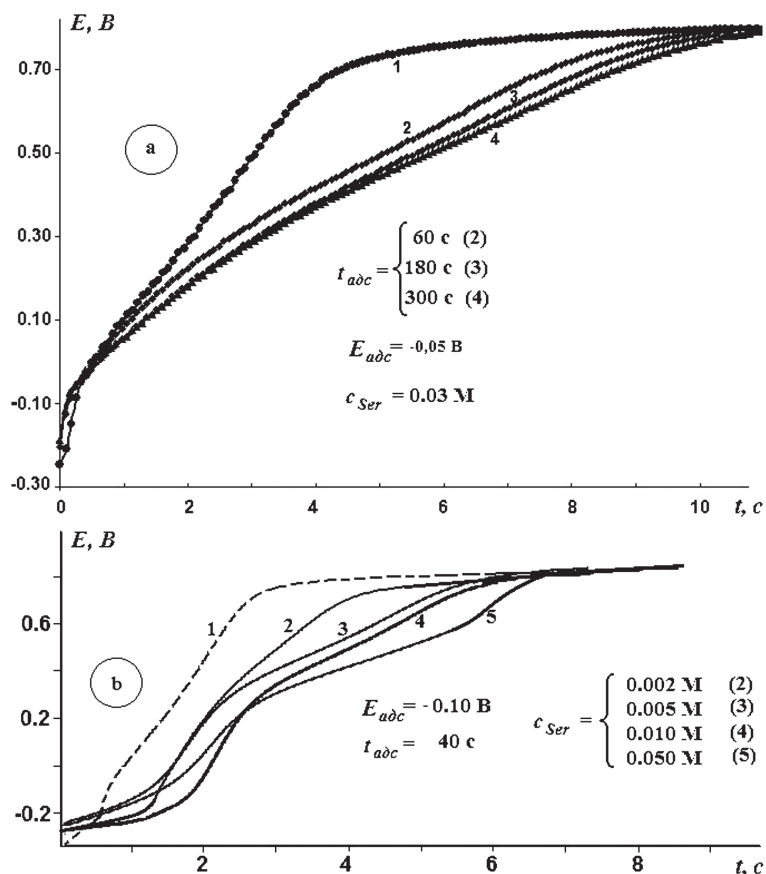
Типичные кривые заряжения Pt-электрода в растворе фона, а также после накопления на его поверхности при  $E_{\text{адс}} = -0.05$  В слоя адсорбированных анионов серина представлены на рис. 1. С ростом фактора шероховатости поверхности при переходе от гладкого к платинированному платиновому электроду в фоновом растворе происходит существенное увеличение области потенциалов десорбции атомарного водорода. Внесение аминокислоты приводит к изменению общего вида  $E, t$ -зависимости. Так, начиная с  $E \sim 0.20$  В, на кривой заряжения в растворе, содержащем Ser<sup>-</sup>, возникает излом, отвечающий протеканию процесса анодного окисления аниона аминокислоты. При потенциале  $\sim 0.75$  В все  $E, t$ -кривые совпадают, что свидетельствует о полном окислении органического вещества до продуктов, практически не адсорбирующихся на электроде.

Установлено, что увеличение времени адсорбции и концентрации серина в растворе приводит к росту анодного заряда, затраченного на электроокисление адсорбированных анионов Ser<sup>-</sup> на электроде. Поскольку область потенциалов десорбции ад-атомов водорода на компактном платиновом электроде крайне мала и плохо воспроизводится, то степень заполнения поверхности платины анионом серина рассчитывали по формуле:

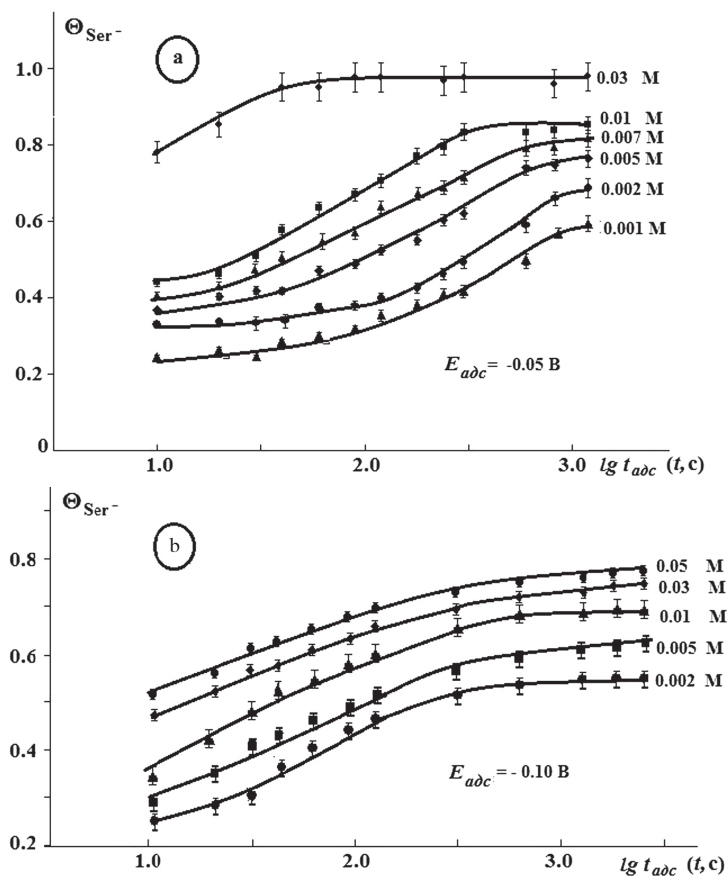
$$\Theta_{\text{Ser}} = \frac{q_{\text{O}}^{\text{ф}} - q_{\text{O}}}{q_{\text{O}}^{\text{ф}}} \quad (1)$$

Здесь  $q^{\text{ф}}$  – заряд, затраченный на создание монослоя атомарного кислорода (О) на электроде в растворе фона,  $q$  – аналогичный заряд, найденный по кривой заряжения после выдержки электрода при заданном значении  $E_{\text{адс}}$  в растворе с добавкой аминокислоты. Полученные таким образом кинетические изотермы адсорбции аниона серина на Pt и Pt(Pt) электродах, перестроенные в полулогарифмических координатах, представлены на рис. 2.

На кинетических изотермах адсорбции Ser<sup>-</sup> на Pt(Pt) фактически отсутствует индукционный период, а увеличение концентрации аминокислоты в растворе приводит к увеличению степени заполнения поверхности. В то же время в случае адсорбции Ser<sup>-</sup> на гладкой платине при  $c_{\text{Ser}} \leq 0.01$  М на



**Рис. 1.** Кривые заряжения, полученные на гладком (а) и Pt(Pt)-электроде (b) при  $i = 0.5 \text{ mA/cm}^2$  в растворе 0.1M NaOH (1) и с добавкой Ser после выдержки при  $E_{adc}$  [Fig. 1. Charging curves obtained on a smooth (a) and Pt (Pt) electrode (b) at  $i = 0.5 \text{ mA/cm}^2$  in 0.1 M NaOH (1) solution and with the addition of Ser after exposure at  $E_{ads}$ ]



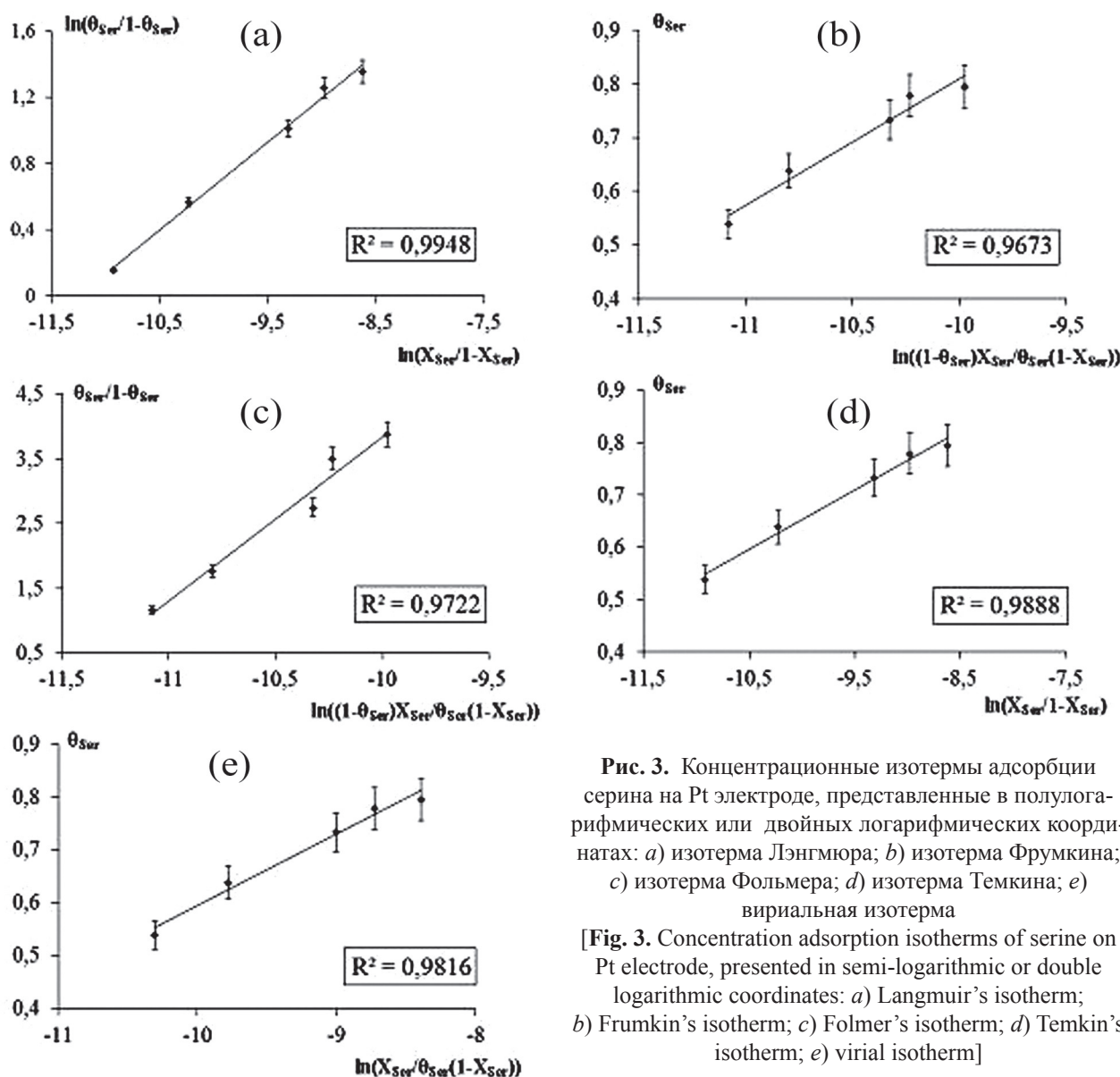
**Рис. 2.** Кинетические изотермы адсорбции аниона серина на гладком (а) и платинированном платиновом электроде (b) [Fig. 2. Kinetic isotherms of adsorption of serine anion on smooth (a) and platinized platinum electrode (b)]

кинетических изотермах адсорбции появляется индукционный период, продолжительность которого, как и время достижения стационарного заполнения поверхности электрода уменьшается с ростом концентрации аминокислоты. Стоит заметить, что значения степени заполнения поверхности для гладкого Pt-электрода выше, при одной и той же объемной концентрации Ser, чем для платинированного. Скорее всего, это связано с тем, что более развитая поверхность Pt(Pt) характеризуется также и большей энергетической неоднородностью. В области средних заполнений на обеих  $\Theta_{Ser}, \lg t_{0,4A}$ -зависимостях удается выделить достаточно протяженные линейные участки, наклон которых практически не зависит от объемной концентрации серина.

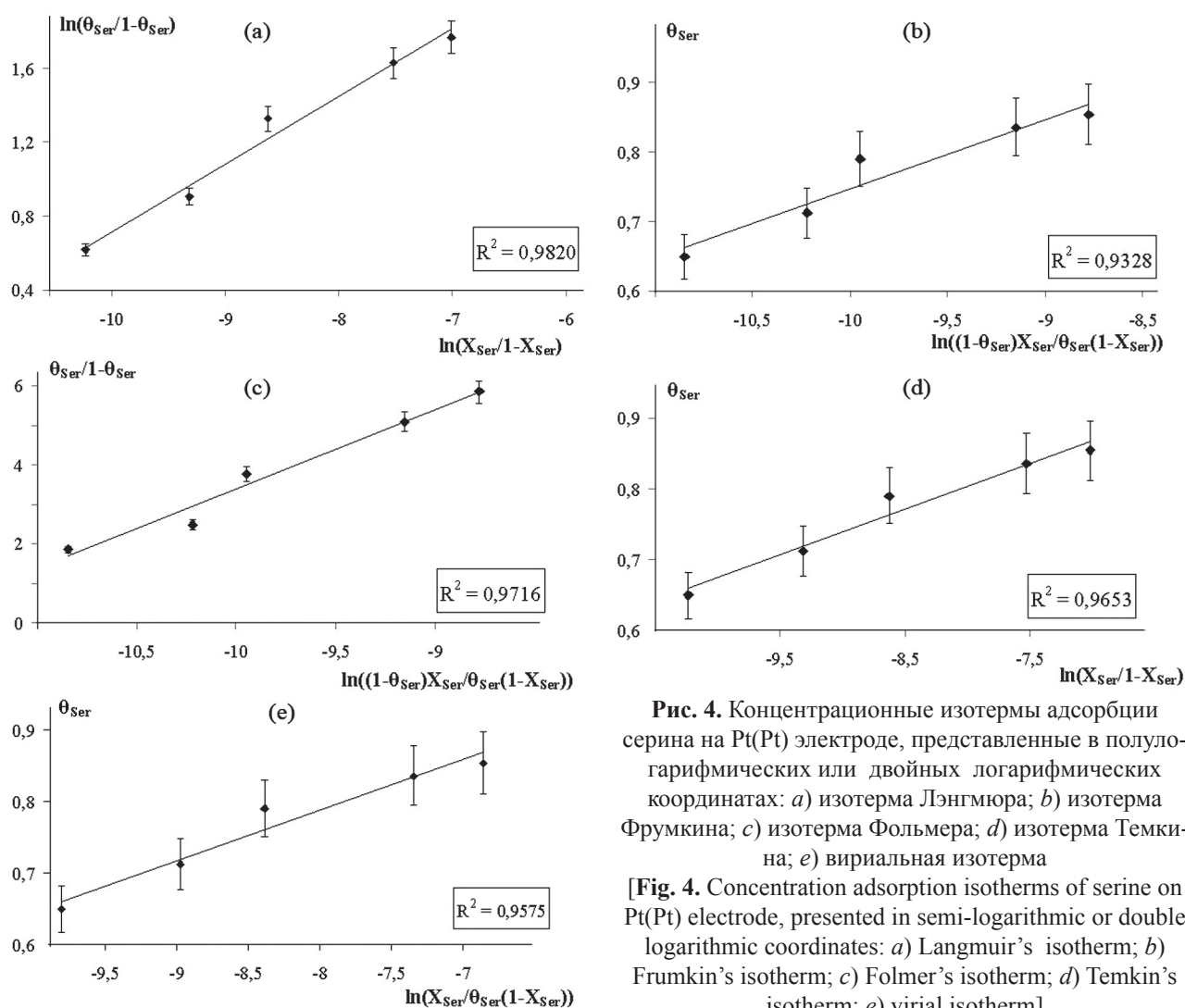
На следующем этапе путем сопоставления экспериментально полученных стационарных и кинетических изотерм с имеющейся базой теоретически найденных [34], устанавливали тип изотермы, наилучшим образом описывающей процесс адсорбции серина. Математический анализ проводили в два этапа. На первом – экспериментальные  $\Theta_{Ser}, c_{Ser}$ -зависимости перестраивали в полулогарифмических координатах, соответствующих базе основных изотерм одноцентровой адсорбции [34].

Анализ показал, что в этих координатах большинство из использованных изотерм в принципе может быть привлечено для описания исследуемого адсорбционного процесса. Действительно, в соответствующих критериальных координатах экспериментальные стационарные изотермы оказываются линейными, причем с достаточно высокими коэффициентами корреляции (рис. 3–4). В силу этого, однозначный вывод о типе адсорбционной изотермы

показал, что в этих координатах большинство из использованных изотерм в принципе может быть привлечено для описания исследуемого адсорбционного процесса. Действительно, в соответствующих критериальных координатах экспериментальные стационарные изотермы оказываются линейными, причем с достаточно высокими коэффициентами корреляции (рис. 3–4). В силу этого, однозначный вывод о типе адсорбционной изотермы



**Рис. 3.** Концентрационные изотермы адсорбции серина на Pt электроде, представленные в полулогарифмических или двойных логарифмических координатах: а) изотерма Лэнгмюра; б) изотерма Фрумкина; в) изотерма Фольмера; д) изотерма Темкина; е) вириальная изотерма  
 [Fig. 3. Concentration adsorption isotherms of serine on Pt electrode, presented in semi-logarithmic or double logarithmic coordinates: a) Langmuir’s isotherm; б) Frumkin’s isotherm; в) Folmer’s isotherm; д) Temkin’s isotherm; е) virial isotherm]



**Рис. 4.** Концентрационные изотермы адсорбции серина на Pt(Pt) электроде, представленные в полулогарифмических или двойных логарифмических координатах: а) изотерма Лэнгмюра; б) изотерма Фрумкина; в) изотерма Фольмера; д) изотерма Темкина; е) вириальная изотерма  
 [Fig. 4. Concentration adsorption isotherms of serine on Pt(Pt) electrode, presented in semi-logarithmic or double logarithmic coordinates: a) Langmuir's isotherm; b) Frumkin's isotherm; c) Folmer's isotherm; d) Temkin's isotherm; e) virial isotherm]

мы, а, следовательно, и характере адсорбции аниона Ser на платине, невозможен. Поэтому на втором этапе обработки опытная  $\Theta_{Ser}, c_{Ser}$ -кривая перестраивалась в т. н. «прямых» координатах, индивидуальных для каждого типа изотермы, причем дополнительно учитывающих возможность диссоциации адсорбата. При этом параметры, необходимые для такого перестроения, оценивали из наклонов соответствующей изотермы, предварительно линейризованной в логарифмических координатах.

Оказалось, что адсорбция  $Se^-$  на гладком Pt-электроде удовлетворительно описывается как простой вириальной изотермой, так и изотермой Темкина [34] в отсутствие диссоциации адсорбата:

$$e^{f\Theta_{Ser}} = K_a(0) \frac{X_{Ser}}{1 - X_{Ser}}. \quad (2)$$

Учитывая, что параметры, которые можно оценить, используя вириальную изотерму, не имеют

четкого физического смысла, далее, для определенности, будем считать, что адсорбция аниона серина на гладкой платине является недиссоциативной и описывается изотермой Темкина (рис. 5), т. е. протекает на энергетически равномерно-неоднородной поверхности.

В отличие от гладкой Pt, на Pt(Pt)-электроде опытные изотермы остаются нелинейными, если описании процесса адсорбции серина не учитывать диссоциацию адсорбата. Поэтому для описания процесса адсорбции серина на платинированном электроде  $\Theta_{Ser}, c_{Ser}$ -зависимости перестраивались в координатах, учитывающих эффект диссоциации [34]. Оказалось, что при этом только две из используемых изотерм, а именно изотермы Фрумкина и Темкина, адекватно описывают исследуемый адсорбционный процесс (рис. 6).

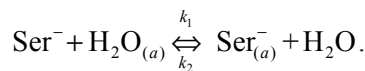
Естественно, полученные данные не позволяют установить, проявляется ли при адсорбции анио-

на серина биографическая энергетическая неоднородность поверхности платины (модель Темкина), или доминирует индуцированная неоднородность (модель Фрумкина); в первом случае определяющими являются взаимодействия Pt – Ser<sup>-</sup><sub>адс</sub>, во втором Ser<sup>-</sup><sub>адс</sub> – Ser<sup>-</sup><sub>адс</sub>.

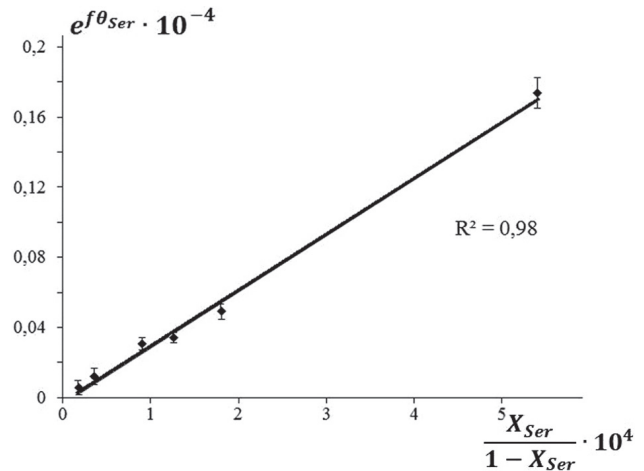
Отметим, что вывод о диссоциации анионов серина в ходе адсорбции на Pt(Pt) согласуется с представленным нами в [31] механизмом процесса электроокисления Ser<sup>-</sup>, на основании данных линейной вольтамперометрии и кулонометрии.

Для дальнейшего анализа и сравнения адсорбционных процессов, протекающих на электродах с различным морфологическим состоянием поверхности, и расчета их количественных характеристик выбрана изотерма Темкина.

Процесс адсорбции аниона серина из водного раствора носит, несомненно, обменный характер и, в общем, может быть представлен так:



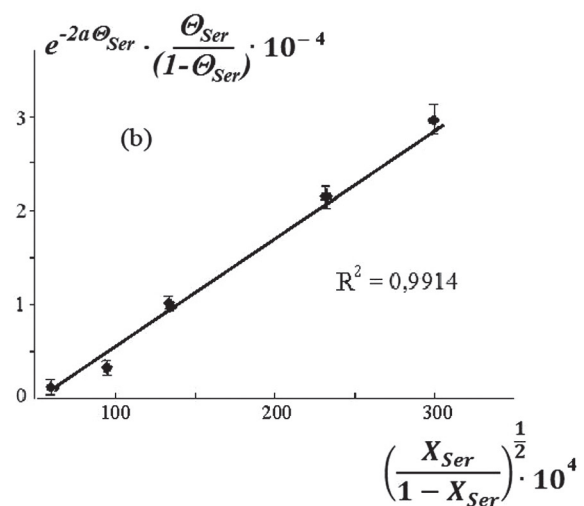
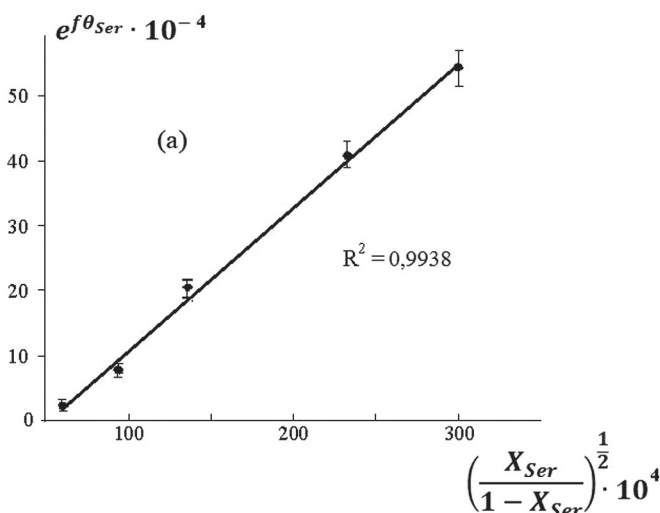
Здесь (а) – адсорбционный центр на поверхности платины изначально занятый молекулой растворителя (воды);  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости адсорбции и десорбции соответственно. Если поверхность электрода энергетически равномерно-неоднородна, в области средних заполнений справедлива логарифмическая изотерма адсорбции Темкина, то кинетика этого процесса подчиняется уравнению Рогинского–Зельдовича [1]:



**Рис. 5.** Квазистационарная изотерма Темкина без учета эффекта диссоциации адсорбата, полученная для процесса адсорбции аниона серина на гладкой Pt [Fig. 5. Quasi-stationary Temkin's isotherm without taking into account the dissociation effect of adsorbate obtained for the adsorption of serine anion on a smooth Pt]

$$\Theta_{\text{Ser}^-} = \frac{1}{\alpha \bar{f}} \ln \left( \alpha \bar{f} \cdot k_1^0 \frac{X_{\text{Ser}^-}}{1 - X_{\text{Ser}^-}} \right) + \frac{1}{\alpha \bar{f}} \ln t. \quad (3)$$

Здесь  $\alpha$  – коэффициент симметрии потенциального барьера процесса адсорбции,  $k_1^0$  – константа скорости адсорбции на участках с максимальной энергией при  $\Theta_{\text{Ser}^-} \rightarrow 0$ . Отметим, что фактор энергетической неоднородности представляет собой разность  $\bar{f} = f_{\text{Ser}^-} - f_{\text{H}_2\text{O}}$ , где факторы неоднородности поверхности применительно к адсорбции



**Рис. 6.** Квазистационарная изотерма Темкина (а) и Фрумкина (b) с учетом эффекта диссоциации адсорбата, полученная для процесса адсорбции аниона серина на Pt(Pt)

[Fig. 6. Quasi-stationary isotherm of Temkin (a) and Frumkin (b), taking into account the dissociation effect of adsorbate, obtained for the adsorption of serine anion on Pt (Pt)]

аниона аминокислоты и воды задаются уравнениями:

$$f_{\text{Ser}^-} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial \Theta_{\text{Ser}^-}} \Big|_{\Theta_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (3a)$$

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial \Theta_{\text{H}_2\text{O}}} \Big|_{\Theta_{\text{Ser}^-}}. \quad (3b)$$

Важно, что значения фактора  $\bar{f}$ , определенные из наклонов кинетических и стационарных изотерм должны совпадать.

Оказалось, что дифференциальные формы кинетических изотерм, представленных в координатах изотермы Темкина, оказались линейными (рис. 7), что позволило определить значение коэффициента  $\bar{f}$ , при допущении, что  $\alpha = 1/2$ . При этом значения параметра  $\bar{f}$ , определенные по наклонам кинетической и стационарной изотерм, для данно-

го электрода достаточно близки в пределах ошибки определения (табл.). Тем не менее, величина параметра  $\bar{f}$ , характеризующая энергетическую неоднородность Pt(Pt), почти вдвое выше, чем для гладкого Pt-электрода. Довольно высокие значения  $\bar{f}$  для Pt(Pt)-электрода свидетельствуют о существенном различии в энергии связи между анионом аминокислоты и атомами металла на разных участках поверхности платинированной платины. Резонно полагать, что существенная неоднородность в энергетическом плане, возможна из-за наличия значительного количества структурных дефектов на поверхности Pt(Pt).

По наклону концентрационных изотерм рассчитаны значения констант адсорбционного равновесия  $K_a(0)$  и изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_a^\circ(0)$  обменной недиссоциативной адсорб-

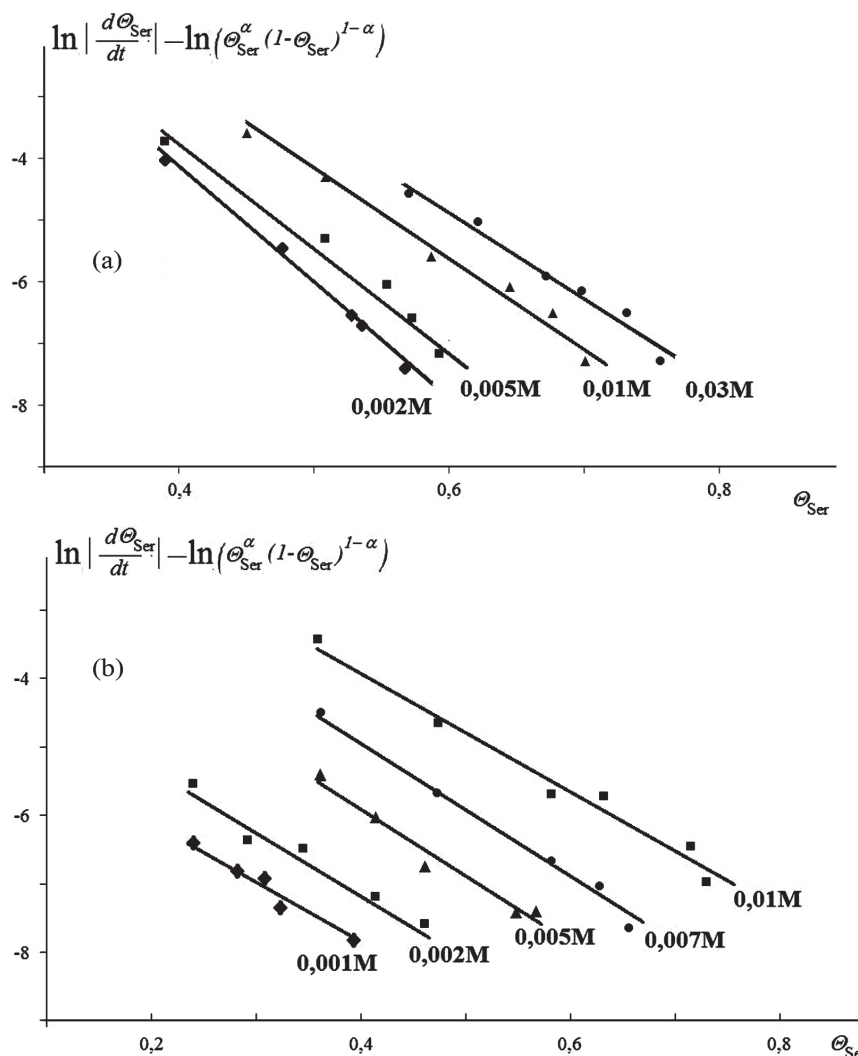


Рис. 7. Дифференциальные кинетические изотермы адсорбции Темкина для платинированного (а) и гладкого (b) платинового электрода

[Fig. 7. Differential kinetic of Temkin's isotherms of adsorption for Pt(Pt) (a) and smooth (b) platinum electrode]



ции аниона серина на гладкой Pt, а также общие параметры  $K'_a(0)$  и  $\Delta G_a^{o'}(0)$  - для процесса диссоциативной адсорбции аминокислоты на Pt(Pt) (табл.).

Полученные результаты, в частности, свидетельствуют о достаточно заметном хемосорбционном взаимодействии между анионом серина и поверхностью платинового электрода. Принципиально, что данное взаимодействие на платинированной платине, в отличие от гладкой, приводит к диссоциации адсорбированной частицы. Такое поведение адсорбата вряд ли является случайным. К примеру, эффект влияния структурного состояния поверхности катализатора на механизм процессов гидрогенолиза и гидрирования бензола обнаружен на рутении. Так, при увеличении степени дисперсности металла, когда средний размер частиц металла не превышает 3 nm, каталитическая активность Ru снижается, причем меняется природа продуктов реакции. Полагают, что подобный эффект прежде всего связан именно с различной геометрией адсорбции молекулы бензола [35–38]. Аналогичное влияние структурного состояния поверхности на природу продуктов отмечается и в работах, рассматривающих процесс дегидрирования циклогексана на поверхности Pt катализатора, представляющего собой грани монокристалла и дисперсный металл [39–45]. Наконец, различная каталитическая активность гладкого и платинированного платинового электрода при электроокислении метанола обнаружена авторами [46–47].

Таким образом, состояние поверхности гладкого и платинированного платинового электродов, несомненно, различно. Прежде всего, эти поверхности отличаются степенью энергетической неоднородности, которая на Pt(Pt) существенно выше. Резонно предположить, что и геометрия адсорбции аниона серина на гладком и платинированном платиновом электроде различна. Это может служить причиной того, что в ходе адсорбции одной и той же частицы на платинированном платиновом электроде процесс адсорбции сопровождается разрывом связей, а на гладкой Pt этого не происходит.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены основные закономерности адсорбции серина на поверхности компактного Pt-и Pt(Pt)-электродов в щелочной среде. Процесс адсорбции может быть описан логарифмической изотермой Темкина на энергетически равномерно-неоднородной поверхности, а кинетика адсорбции подчиняется уравнению Рогинского–Зельдовича.

**Таблица.** Количественные характеристики процесса адсорбции аниона серина на Pt и Pt(Pt) электродах  
[Table. Quantitative characteristics of adsorption of serine anion on Pt and Pt(Pt) electrodes]

Pt (адсорбция недиссоциативная) [(adsorption is not accompanied by dissociation)]			
$\bar{f}_{\text{стац}}$ [ $\bar{f}_{\text{ст}}$ ]	$\bar{f}_{\text{кинет}}$ [ $\bar{f}_{\text{кин}}$ ]	$\ln K'_a(0)$	$\Delta G_a^o(0)$
7.5±0.9	8.7±1.1	14.9	-37.1 kJ/mol
Pt(Pt) (адсорбция диссоциативная) [(adsorption is accompanied by dissociation)]			
$\bar{f}_{\text{стац}}$ [ $\bar{f}_{\text{ст}}$ ]	$\bar{f}_{\text{кинет}}$ [ $\bar{f}_{\text{кин}}$ ]	$K'_a(0)$	$\Delta G_a^{o'}(0)$
15.5±0.8	16.0±0.8	16.9	-41.9 kJ/mol

При этом на Pt(Pt)-электроде адсорбция сопровождается диссоциацией серина, тогда как на гладкой платине адсорбция является недиссоциативной.

2. Значения фактора энергетической неоднородности поверхности  $\bar{f}$ , полученные из наклонов кинетических и стационарных изотерм, одинаковы. При этом фактор энергетической неоднородности поверхности платинированного платинового электрода практически вдвое выше аналогичного значения для гладкой Pt. Достаточно высокие значения фактора  $\bar{f}$  свидетельствуют о существенной разнице в энергии связи между атомами платины и анионами серина.

3. Определены величины стандартной энергии Гиббса и констант равновесия процессов обменной недиссоциативной и диссоциативной адсорбции Ser соответственно на гладкой и платинированной платине. Полученные величины свидетельствуют о химической природе доминирующих сил взаимодействия анионов серина с поверхностью платинового электрода.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б. Б. *Электродные процессы в растворах органических соединений*. М.: МГУ, 1985, 386 с.
2. Sobkowski J., Juzkiewics-Herbish M. *Metal/Solution Interface: an Experimental Approach, Modern Aspects of Electrochemistry*. № 31 / Eds. by J. O'M. Bockris, R. E. White and B. E. Conway. Plenum Press: New York, London, 1997, p. 1.

3. Фрумкин А. Н. *Избранные труды: Электродные процессы*. М.: Наука, 1987, 336 с.
4. Делакхай П. *Двойной слой и кинетика электродных процессов*. М.: Мир, 1967, 351 с.
5. Гилеади Е. *Поведение промежуточных частиц в электрохимическом катализе. Современные аспекты электрохимии* / Под. ред. Дж. Бокриса, Б. Конуэя. М.: Мир, 1967, с. 392.
6. *Electrocatalysis* / Ed. by J. Lipkowski, P. N. Ross. Wiley, VCH: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998. 376 p.
7. Bockris J. O. M., Shahed U. Khan M. *Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach*. Plenum Press: New York, London, 1993, 1014 p.
8. Смит А. *Прикладная ИК-спектроскопия*. М.: Мир, 1982. 328 с.
9. Gale J. *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice*. Plenum Press: New York, 1988, p. 189.
10. *Техника экспериментальных работ по электрохимии, коррозии и поверхностной обработке металлов* / Под. ред. А. Т. Куна. СПб.: Химия., т. I., 1994, 560 с.
11. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application. Modern Aspects of Electrochemistry* / Eds. by B. E. Conway, J. O. M. Bockris and R. E. White. Kluwer Acad, Plenum Publ.: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 1999, p. 143.
12. *Методы измерений в электрохимии* / Под. ред. Э. Егер, А. Залкинд. М.: Мир, 1977. 585 с.
13. *Теория хемосорбции* / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983. 336 с.
14. Horbnyi G. // *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 64, iss. 1, pp. 15–19. DOI: 10.1016/0368-1874(75)80108-0
15. Huerta F., Morallon E., Cases F., Rodes A., Vazquez J. L., Aldaz A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 421, iss. 1–2, pp. 179–185. DOI: 10.1016/s0022-0728(96)04820-6
16. Huerta F., Morallon E., Cases F., Rodes A., Vazquez J. L., Aldaz A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 421 (1–2), pp. 155–164. DOI: 10.1016/s0022-0728(97)00542-1
17. Huerta F., Morallon A., Vazquez J. L., Quijada C., Berlouis L. // *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 489, iss. 1–2, pp. 92–95. DOI: 10.1016/s0022-0728(00)00202-3
18. Shi-Gang Sun, Jian-Lin Yao, Qi-Hui Wu, Zhong-Qun Tian. // *Langmuir*, 2002, vol. 18, iss. 16, pp. 6274–6279. DOI: 10.1021/la025817f
19. Туманова Е. А., Сафронов А. Ю. // *Электрохимия*, 1998, т. 34, № 2, с. 170.
20. Marangoni D. G., Smith R. S., Roscoe S. G., Marangoni D. G. // *Can. J. Chem.*, 1989, vol. 67, iss. 5, pp. 921–926. DOI: doi.org/10.1139/v89-141
21. Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho M. // *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 449, iss. 1–2, pp. 101–109. DOI: 10.1016/s0022-0728(98)00015-1
22. Gu Y. J., Chen S. P., Sun S. G., Zhou Z. Y. // *Langmuir*, 2003, vol. 19, iss. 23, pp. 9823–9830. DOI: 10.1021/la034758i
23. Huerta F., Morallon E., Cases F., Rodes A., Vazquez J. L., Aldaz A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 431, iss. 2, pp. 269–275. DOI: 10.1016/s0022-0728(97)00212-x
24. Huerta F., Morallon E., Vazquez J. L., Aldaz A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 475, iss. 1, pp. 38–45. DOI: 10.1016/s0022-0728(99)00337-x
25. Horanyi G. // *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 304, iss. 1–2, pp. 211–217. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85503-h
26. Kong De-Wen, Zhu Tian-Wei, Zeng Dong-Mei, Zhen Chun-Hua, Chen Sheng-Pei, Sun Shi-Gan. // *Chem. J. Chinese Universitie*, 2009, vol. 30, no. 10, p. 2040.
27. Сафонова Т. Я., Хидиров Ш. Ш., Петрий О. А. // *Электрохимия*, 1984, т. 20, № 12, с. 1666.
28. Кулешова Н. Е., Введенский А. В., Бобринская Е. В. // *Электрохимия*, 2018, т. 54, № 7, с. 679–685. DOI: 10.1134/S0424857018070046
29. Фрумкин А. Н., Подловченко Б. И. // *Докл. АН СССР*, 1963, т. 150, № 2, с. 349.
30. Подловченко Б. И., Иофа З. А. // *Журнал физической химии*, 1964, т. 38, № 1, с. 211.
31. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия*. М.: Химия, 2001. 623 с.
32. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. *Введение в электрохимическую кинетику*. М.: Высшая школа, 1983, 399 с.
33. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. *Кинетика электродных процессов*. М.: Издательство Московского университета, 1952, 319 с.
34. Бобринская Е. В., Введенский А. В., Карташова Т. В., Кращенко Т. Г. // *Коррозия: материалы, защита*, 2013, № 8, с. 1.
35. Брагин О. В., Либерман А. Л. // *Успехи химии*, 1970, № 12, с. 2122.
36. Anderson I. R., Macdonald R. I., Shimoyama Y. // *J. Catalysis*, 1971, vol. 20, № 2, p. 147. DOI: 10.1016/0021-9517(71)90076-5
37. Levitskii I. L., Minachev Kh. M. *In: Mechanisms of Hydrocarbon Reactions*. 1973, Budapest, Academiai Kiado, 1975, Preprint, № 15, p. 81.
38. Anderson J. R., Baker B. G. *Chemisorption and Reactions on Metallic Films*. London, New-York, Acad. Press, 1971, p. 63.
39. Брагин О. В. Преображенский А. В., Либерман А. Л., Казанский Б. А. // *Кинетика и катализ*, 1975, т. 16, № 2, с. 472.
40. Maire G., Corolleur C., Juttard D., Gault F. G. // *J. Catalysis*, 1971, vol. 21, iss. 2, pp. 250–253. DOI: 10.1016/0021-9517(71)90143-6
41. Corolleur C., Corolleur S., Gault F. G. // *J. Catalysis*, 1972, vol. 24, iss. 3, pp. 385–400. DOI: 10.1016/0021-9517(72)90123-6
42. Paal Z., Tetenyi P. // *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1972, vol. 72, № 3, p. 277.
43. Barron Y., Maire G., Muller J. M., Gault F. G. // *J. Catalysis*, 1966, vol. 5, iss. 3, pp. 428–445. DOI: 10.1016/s0021-9517(66)80062-3
44. Muller J. M., Gault F. G. // *J. Catalysis*, 1972, vol. 24, iss. 2, pp. 361–364. DOI: 10.1016/0021-9517(72)90083-8

45. Contreras A. M., Grunes J., Yan X.-M., Liddle A., Somorjai G. A. // *Topics in Catalysis*. 2006, vol. 39, iss. 3–4, pp. 123–129. DOI: 10.1007/s11244-006-0047-0

46. Хазова А. М., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С. // *Электрохимия*, 1967, т. 3, с. 1020.

47. Подловченко Б. И., Петухова Р. П. // *Электрохимия*, 1972, т. 8, № 6, с. 899.

UDC 544.65:544.4+544.653.23:547.1-32-304.2

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/718

Received 19.12.2018

Accepted 15.02.2019

## THE EFFECT OF THE STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF THE SURFACE OF PLATINUM ON THE KINETIC AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE SERINE ANION ADSORPTION PROCESS

© 2019 N. E. Kuleshova, A. V. Vvedenskii\*, E. V. Bobrinskaya, E. B. Rychkova

*Voronezh State University*

*1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation*

### Abstract

**Purpose.** The purpose of this paper is to establish the influence of the differences in the structural and morphological properties of the surface of Pt and Pt(Pt) electrodes (roughness, in particular) on the basic principles and thermodynamic characteristics of the adsorption process of serine anion.

**Methods and methodology.** Kinetic isotherms of adsorption of serine anion on a smooth and platinized platinum electrode were obtained by electrooxidation in the adsorbed layer (charging curves). The true surface area of the corresponding platinum electrode was calculated using the charge in the desorption region of atomic hydrogen. The adsorption potential was selected following the results of linear voltammetry. The criterion for selection was the absence of the oxidation/reduction process of the amino acid anion. It was found that the process of adsorption of serine anion on platinum can be described by the logarithmic Temkin isotherm on an energetically uniformly inhomogeneous surface, and the adsorption kinetics can be described by the Roginsky–Zeldovich equation. Adsorption on a Pt(Pt) electrode is accompanied by serine dissociation, whereas adsorption on smooth platinum is non-dissociative.

**Results.** The calculated energetically inhomogeneity factor of the platinized platinum electrode surface is almost twice as high as that of a smooth Pt surface. Such high values indicate a significant difference in the binding energy between platinum atoms and anions of serine.

**Conclusions.** The standard Gibbs energy and the equilibrium constants were calculated for the processes of exchange dissociative and non-dissociative adsorption of serine on a smooth surface and platinized Pt respectively. The obtained values indicate the chemical nature of the dominant forces of interaction between anions of serine and the surface of the platinum electrode.

**Keywords:** serine, amino acid, platinum, adsorption, isotherm.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Damaskin B., Petrii A. O., and Batrakar V. *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*. Plenum Press, New York, 1973.

2. Sobkowski J., Juzkiewics-Herbish M. *Metall/Solution Interface: an Experimental Approach, Modern Aspects of*

*Electrochemistry*, no. 31. Eds. by J. O'M. Bockris, R. E. White and B. E. Conway. Plenum Press, New York, London, 1997, p. 1.

3. Frumkin A. N. *Isbrannie trudi: Electroodnie processy*, [Selected Works: Electrode Processes]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 336 p. (in Russ.)

4. Delahey P. *Dvoynoi sloi i kinetika elektrodnih processov*, [Double Layer and Kinetics of Electrode Processes]. Moscow, Mir Publ., 1967, 351 p. (in Russ.)

5. Gileadi E. and Conway B. in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, no. 3 Eds. by J. O'M. Bockris and B. Conway. Butterworths, London, 1964.

✉ Vvedenskii Alexander V., e-mail: alvved@chem.vsu.ru

6. *Electrocatalysis*. Ed. by J. Lipkowski, P. N. Ross. Wiley, VCH, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998, 376 p.
7. Bockris J. O. M., Shahed U. Khan M. *Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach*. Plenum Press, New York, London, 1993, 1014 p.
8. *Applied Infrared Spectroscopy*. By A. Lee Smith. Wiley, Chichester, 1979.
9. Gale J. *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice*. Plenum Press, New York, 1988, p. 189.
10. *Tehnika eksperimentalnih rabot po electrohimii, korrosii i poverhnostnoi obrabotke metallov* [Technique of Experimental Work on Electrochemistry, Corrosion and Surface Treatment of Metals]. Ed. by A. T. Kuna. Saint Petersburg, Khimiya Publ., vol. I., 1994, 560 p. (in Russ.)
11. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application. Modern Aspects of Electrochemistry*. Eds. by B. E. Conway, J. O. M. Bockris and R. E. White. Kluwer Acad, Plenum Publ., New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 1999, p. 143.
12. *Metodi ismerenii v elektrohimii* [Measurement Methods in Electrochemistry]. Ed. by E. Eger, A. Zalkind. Moscow, Mir Publ., 1997, 585 p. (in Russ.)
13. *Theory of Chemisorption*. Ed. by J. Smith. Berlin, Springer, 1980, 240 p.
14. Horányi G. *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 64, iss. 1, pp. 15–19. DOI: 10.1016/0368-1874(75)80108-0
15. Huerta F., Morallon E., Cases F., Rodes A., Vazquez J. L., Aldaz A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 421, iss. 1–2, pp. 179–185. DOI: 10.1016/s0022-0728(96)04820-6
16. Huerta F., Morallon E., Cases F., Rodes A., Vazquez J. L., Aldaz A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 421 (1–2), pp. 155–164. DOI: 10.1016/s0022-0728(97)00542-1
17. Huerta F., Morallon A., Vazquez J. L., Quijada C., Berlouis L. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 489, iss. 1–2, pp. 92–95. DOI: 10.1016/s0022-0728(00)00202-3
18. Shi-Gang Sun, Jian-Lin Yao, Qi-Hui Wu, Zhong-Qun Tian. *Langmuir*, 2002, vol. 18, iss. 16, pp. 6274–6279. DOI: 10.1021/la025817f
19. Tumanova E. A., Safonov A. Yu. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 1998, vol. 34, iss. 2, p. 153. (in Russ.)
20. Marangoni D. G., Smith R. S., Roscoe S. G., Marangoni D. G. *Can. J. Chem.*, 1989, vol. 67, iss. 5, pp. 921–926. DOI: doi.org/10.1139/v89-141
21. Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho M. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 449, iss. 1–2, pp. 101–109. DOI: 10.1016/s0022-0728(98)00015-1
22. Gu Y. J., Chen S. P., Sun S. G., Zhou Z. Y. *Langmuir*, 2003, vol. 19, iss. 23, pp. 9823–9830. DOI: 10.1021/la034758i
23. Huerta F., Morallon E., Cases F., Rodes A., Vazquez J. L., Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 431, iss. 2, pp. 269–275. DOI: 10.1016/s0022-0728(97)00212-x
24. Huerta F., Morallon E., Vazquez J. L., Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 475, iss. 1, pp. 38–45. DOI: 10.1016/s0022-0728(99)00337-x
25. Horanyi G. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 304, iss. 1–2, pp. 211–217. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85503-h
26. Kong De-Wen, Zhu Tian-Wei, Zeng Dong-Mei, Zhen Chun-Hua, Chen Sheng-Pei, Sun Shi-Gan. *Chem. J. Chinese Universitie*, 2009, vol. 30, no. 10, p. 2040.
27. Safonova T. Y., Hidirov Sh. Sh., Petrii O. A. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 1984, vol. 20, iss. 12, p. 1666. (in Russ.)
28. Kuleshova N. E., Vvedenskiy A. V., Bobrinskaya E. V. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 2018, vol. 54, iss. 7, pp. 592–597. DOI: 10.1134/S1023193518070042
29. Frumkin A. N., Podlovchenko B. I. *Dokl. AN SSSR*, 1963, vol. 150, iss. 2, p. 349. (in Russ.)
30. Podlovchenko B. I., Iofa Z. A. *Journal fisicheskoi himii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 1964, vol. 38, no. 1, p. 211. (in Russ.)
31. Damaskin B. B., Petrii O. A., Tsyrlina G. A. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 2001, 623 p. (in Russ.)
32. Damaskin B. B., Petrii O. A., *Vvedenie v elektrokhimicheskyu kinetiku* [Introduction to Electrochemical Kinetics]. Moscow, Vyshaya Shkola Publ., 1983, 399 p. (in Russ.)
33. Frumkin A. N., Bagotskii V. S., Iofa Z. A., Kabanov B. N. *Kinetika elektrodnykh processov* [Kinetics of Electrode Processes]. Moscow, Izdat. Moskovsk. Universiteta Publ., 1952, 319 p. (in Russ.)
34. Bobrinskaya E. V., Vvedenskiy A. V., Kartashova T. V., Krashenko T. G. *Korrosia: materialy i zashita* [Corrosion: Materials, Protection], 2013, no. 8, pp. 1–8. (in Russ.)
35. Bragin O. V., Liberman A. L. *Russian Chemical Reviews*, 1970, vol. 39, no. 12, p. 1017. DOI: 10.1070/RC1970v039n12ABEH002315
36. Anderson I. R., Macdonald R. I., Shimoyama Y. *J. Catalysis*, 1971, vol. 20, № 2, p. 147. DOI: 10.1016/0021-9517(71)90076-5
37. Levitskii I. L., Minachev Kh. M. *In: Mechanisms of Hydrocarbon Reactions*. 1973, Budapest, Academiai Kiado, 1975, Preprint, no. 15, p. 81.
38. Anderson J. R., Baker B. G. *Chemisorption and Reactions on Metallic Films*. London, New-York. Acad. Press, 1971, p. 63.
39. Bragin O. V., Preobrazenskii A. V., Liberman A. L., Kazanskii B. A. *Kinetica i katalys* [Kinetics and Catalysis], 1975, vol. 16, no. 2, p. 472. (in Russ.)
40. Maire G., Corolleur C., Juttard D., Gault F. G. *J. Catalysis*, 1971, vol. 21, iss. 2, pp. 250–253. DOI: 10.1016/0021-9517(71)90143-6
41. Corolleur C., Corolleur S., Gault F. G. *J. Catalysis*, 1972, vol. 24, iss. 3, pp. 385–400. DOI: 10.1016/0021-9517(72)90123-6

42. Paal Z., Tetenyi P. *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1972, vol. 72, no. 3, p. 277.

43. Barron Y., Maire G., Muller J. M., Gault F. G. *J. Catalysis*, 1966, vol. 5, iss. 3, pp. 428–445. DOI: 10.1016/s0021-9517(66)80062-3

44. Muller J. M., Gault F. G. *J. Catalysis*, 1972, vol. 24, iss. 2, pp. 361–364. DOI: 10.1016/0021-9517(72)90083-8

45. Contreras A. M., Grunes J., Yan X.-M., Liddle A., Somorjai G. A. *Topics in Catalysis*. 2006, vol. 39, iss. 3–4, pp. 123–129. DOI: 10.1007/s11244-006-0047-0

46. Khazova A. M., Vasil'ev U. B., Bagotskii V. S. *Soviet Electrochemistry*, 1967, vol. 3, no. 7, p. 1020. (in Russ.)

47. Podlovchenko B. I., Petuhova R. P. *Soviet Electrochemistry*, 1972, vol. 8, no. 6, p. 899. (in Russ.)

---

*Кулешова Надежда Евгеньевна* – аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail kuleshova\_nadya28@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0878-2663.

*Введенский Александр Викторович* – д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-2210-5543.

*Бобринская Елена Валерьевна* – к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail elena173.68@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-7123-4224.

*Рычкова Елена Борисовна* – магистрант 2 года обучения, химический факультет Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0002-4957-6196.

*Kuleshova Nadezhda E.* – postgraduate student of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail kuleshova\_nadya28@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0878-2663.

*Vvedenskii Alexander V.* – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-2210-5543

*Bobrinskaya Elena V.* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail elena173.68@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-7123-4224.

*Rychkova Elena B.* – 2<sup>nd</sup> year Master's Degree of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID iD 0000-0002-4957-6196.

## ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИИ СДВИГОВОЙ УПРУГОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

© 2019 Ю. П. Митрофанов\*

*Воронежский государственный педагогический университет  
ул. Ленина, 86, 394043 Воронеж, Российская Федерация*

**Аннотация.** Работа направлена на установление закономерностей изменения сдвиговой упругости, возникающих при структурной релаксации металлических стекол на основе Pd и Zr. Измерения модуля сдвига выполнялись на частотах около 500 кГц. Несмотря на отличия в физических свойствах исследованных металлических стекол (химический состав, стеклообразующая способность, температуры стеклования и др.), наблюдаются определенные общие закономерности релаксации их сдвиговой упругости при термообработке.

**Ключевые слова:** металлические стекла, сдвиговая упругость, релаксация.

### ВВЕДЕНИЕ

Мгновенный (нерелаксированный) модуль сдвига  $G_{\infty}$  считается важным термодинамическим параметром некристаллических веществ [1]. Экспериментально показано, например, что свободная энергия активации  $\Delta F$  атомных перестроек в органических и металлических переохлажденных жидкостях пропорциональна величине  $G_{\infty}$  [2, 3]. Это соотношение означает наличие взаимосвязи между быстрой атомно-молекулярной динамикой некристаллической структуры и медленной релаксацией ее физических свойств. В рамках такого подхода величина и изменение мгновенных модулей упругости вещества является индикатором особенностей релаксации некристаллической среды. Более того, определяющая роль принадлежит не дилатационной, а сдвиговой компоненте, т.е. мгновенному модулю сдвига [1].

Вопрос о природе сдвиговой доминанты остается открытым и является предметом многочисленных дискуссий [1]. Однако модели, описывающие механизм взаимосвязи между  $\Delta F$  и  $G_{\infty}$ , дают схожие выводы. Их можно сформулировать следующим образом [1]: 1) энергия активации атомных структурных перестроек в основном представляет собой работу, которую необходимо совершить группе атомов, чтобы эта перестройка произошла; 2) совершаемая работа зависит от упругих свойств окружающей среды, характеризующейся мгновенными

модулями упругости; 3) атомные перестройки представляют собой чистую сдвиговую деформацию, т.е. дилатационный вклад в общий баланс упругой энергии является несущественным, или, другими словами, мгновенный модуль сдвига контролирует активационный процесс.

Безотносительно к интерпретации природы соотношения между  $\Delta F$  и  $G_{\infty}$ , существует актуальная задача по накоплению и обобщению экспериментальных данных об изменении модуля сдвига  $G_{\infty}$  в различных температурных условиях для некристаллических веществ разного химического состава. Особенный интерес вызывает интервал температур, в котором происходит интенсивная структурная релаксация и/или стеклование. Следует подчеркнуть, что явление структурной релаксации в металлических стеклах является масштабным, поскольку сильно изменяет их физические свойства [4]. Природа структурной релаксации металлических стекол остается предметом дискуссий. Отсутствие адекватной физической модели структурной релаксации в известной степени сдерживает технологическое применение этих материалов, поскольку предсказание их поведения в различных термомеханических условиях в настоящее время не представляется возможным.

Измерение модуля сдвига  $G_{\infty}$  предполагает применение акустических методов на частотах, при которых время измерения много меньше времени релаксации структуры. В эксперименте таким условиям отвечают частоты 0.5–1 МГц и выше. Экспери-

\* Митрофанов Юрий Петрович,  
e-mail: mitrofanovyu@gmail.com

ментальная реализация таких измерений в металлических стеклах вызывает значительные сложности. С одной стороны, измерения модуля сдвига  $G_\infty$  необходимо выполнять непосредственно в процессе термообработки при температурах, которые значительно больше комнатной. При этом возникает принципиальная трудность создания надежного акустического контакта между исследуемым веществом и источником (приемником) акустических волн. С другой стороны, измерения  $G_\infty$  необходимо проводить с прецизионной точностью. Последнее требование является необходимым условием для надежной идентификации тонких эффектов релаксации некристаллической металлической структуры. Среди многих ультразвуковых методов вышеперечисленным требованиям удовлетворяет метод электромагнитного акустического резонанса (ЭМАР) [5], в основе которого лежит явление электромагнитного акустического преобразования [6].

В настоящей работе была поставлена цель выполнить экспериментальное исследование изменения модуля сдвига  $G_\infty$  металлических стекол различного химического состава при их термообработке. Измерения  $G_\infty$  были выполнены на частотах около 500 kHz методом ЭМАР. В результате получены экспериментальные данные об изменении величины  $G_\infty$  в условиях линейного нагрева, что позволило установить общие закономерности релаксации модуля  $G_\infty$  ниже и выше калориметрической температуры стеклования  $T_g$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования были выполнены на металлических стеклах на основе Pd и Zr: Pd<sub>43.2</sub>Cu<sub>28</sub>Ni<sub>8.8</sub>P<sub>20</sub>, Pd<sub>41.25</sub>Cu<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub>, Zr<sub>46</sub>Cu<sub>46</sub>Al<sub>8</sub> и Zr<sub>46</sub>Cu<sub>45</sub>Al<sub>7</sub>Ti<sub>2</sub> (at. %). Кристаллические сплавы, которые использовались для приготовления стекол, были получены путем сплавления соответствующих химических компонентов. Образцы металлических стекол были получены методами реактивной закалки или вакуумного всасывания расплава. Скорость закалки расплава составляла около 200 K/s. Полученные отливки имели размеры (2÷2.5)×5×(60÷65) mm<sup>3</sup>. Из них вырезались образцы размером (2÷2.5)×5×5 mm<sup>3</sup> для измерений модуля сдвига. Структурное состояние образцов до и после термообработки контролировалось с помощью рентгеноструктурного анализа.

Исследования релаксации  $G_\infty$  были выполнены на частотах около 500 kHz с помощью специальной экспериментальной установки, разработанной автором (далее, обозначим  $G_\infty$  просто как  $G$ ). Фи-

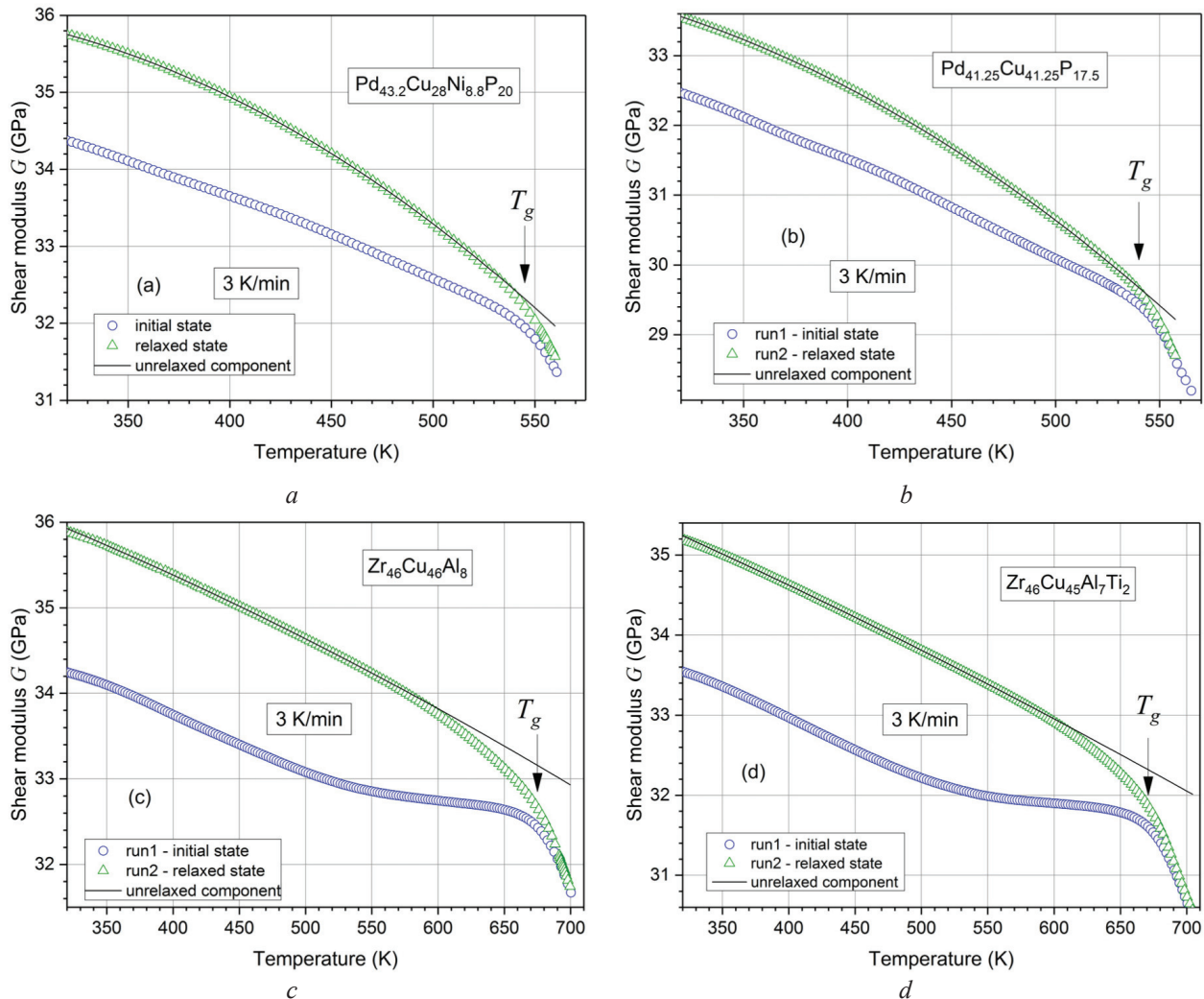
зическую основу этой установки составляет метод ЭМАР [4]. В этом методе возбуждение упругих волн в образце происходит за счет взаимодействия внешнего магнитного поля и переменного электрического тока, текущего по поверхности образца. Метод ЭМАР обладает принципиально важным достоинством – отсутствием прямого акустического контакта между образцом и источником/приемником волн. Это позволяет выполнять измерения упругих модулей непосредственно в процессе термообработки (т.е. *in situ*), причем до весьма высоких температур (1000 K).

Релаксация модуля сдвига в результате термообработки характеризовалась величиной  $g = G/G_{rt} - 1 \approx f^2/f_{rt}^2 - 1$ , где  $g$  – относительное изменение модуля сдвига,  $G_{rt}$  – значение модуля сдвига исходного стекла при комнатной температуре,  $f$  – текущая резонансная частота поперечных колебаний и  $f_{rt}$  – значение этой частоты для исходного образца при комнатной температуре. Относительная точность измерения  $g$  вблизи комнатной температуры составляла 0.005 %. С ростом температуры точность измерений падает вследствие увеличения внутреннего трения материала, достигая ≈0.02 % при температурах 700 K – 750 K. Измерения  $g$  были выполнены при скорости нагрева 3 K/min и давлении около 0.1 Pa. Температурная зависимость модуля сдвига  $G$  определялась по формуле  $G(T) = G_{rt}(1 + g(T))$ , где значение модуля сдвига при комнатной температуре ( $G_{rt}$ ) было взято из экспериментальных данных, полученных в работах [7–10]. Температура стеклования  $T_g$  определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на той же скорости нагрева с помощью прибора Hitachi DSC 7020.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости модуля сдвига исследуемых металлических стекол для исходного («run1») и релаксированного («run2») состояний. Схема термообработки образцов состояла в следующем. Образец исходного стекла нагревался со скоростью 3 K/min до некоторой температуры  $T_a > T_g$  («run1») и далее охлаждался с этой же скоростью до комнатной температуры  $T_{rt}$ . В результате при  $T_{rt}$  получалось релаксированное стеклообразное состояние. После этого дважды выполнялась термообработка образца по той же самой схеме («run2» и «run3» соответственно).

Видно, что в исходном стеклообразном состоянии модуль сдвига ( $G_{int}$ ) во всех случаях монотонно



**Рис. 1.** Температурные зависимости модуля сдвига металлических стекол  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$  (a),  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  (b),  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  (c) и  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (d) в исходном и релаксированном состояниях. Нерелаксационная компонента  $G_{ur}$  представлена сплошной линией

[Fig. 1. Temperature dependences of the shear modulus of glassy  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$  (a),  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  (b),  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  (c) and  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (d) in the initial and relaxed states. A solid line shows the unrelaxed component  $G_{ur}$ ]

снижается с температурой («run1»). Вблизи калориметрической температуры стеклования  $T_g$  происходит быстрое увеличение наклона кривой  $G(T)$ . Состояние переохлажденной жидкости (т. е. при температурах  $T > T_g$ ) характеризуется относительно быстрым снижением модуля сдвига в сравнении со стеклообразным состоянием. При этом происходит быстрый (экспоненциальный) рост внутреннего трения с температурой. Последнее обстоятельство является причиной снижения точности измерений так, что при некоторой температуре  $T_a$  они становятся невозможными. Вышеописанное поведение  $G_{ini}(T)$  не зависит от химического состава исследованных стекол.

После охлаждения образца от  $T_a$  до  $T_{ri}$  получается релаксированное стекло, модуль сдвига ко-

торого ( $G_{rel}$ ) примерно на 3–5 % выше исходного значения (см. табл. 1). Характер изменения модуля сдвига релаксированного стекла с температурой («run2») в целом такой же, как и для исходного состояния: величина  $G_{rel}$  снижается с температурой как ниже, так и выше  $T_g$ . При 3-м нагреве («run3») температурная зависимость модуля сдвига оказывается идентична предыдущей зависимости  $G_{rel}(T)$  (в связи с этим 3-е измерение, «run 3», на рис. 1 не показано). Разница  $\Delta G_{sr} = G_{rel} - G_{ini}$  характеризует изменение модуля сдвига металлических стекол в результате структурной релаксации. Величина  $\Delta G_{sr}$  является положительной вне зависимости от химического состава исследованных стекол. По мере приближения системы к температуре  $T_g$  величина  $\Delta G_{sr}$  стремится к нулю.



**Табл. 1.** Параметры сдвиговой упругости металлических стекол  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ ,  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  и  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ :  $G_{rt}$  – модуль сдвига исходного стекла при комнатной температуре  $T_r$ ;  $\Delta G_{sr}/G_{rt}$  – относительное изменение модуля сдвига в результате структурной релаксации, взятое при  $T_r$ ;  $G_{0K}$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – параметры аппроксимации температурной зависимости модуля сдвига в релаксированном состоянии, где  $G_{0K}$  – модуль сдвига при 0 К,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – параметры, характеризующие ангармонический и электронные вклады в модуль сдвига;  $G_r^{rt}$  – величина релаксационного вклада при  $T_r$

[**Table 1.** Parameters of the shear elasticity of metallic glassy  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ ,  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  and  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ :  $G_{rt}$  is the shear modulus of the initial glass at room temperature  $T_r$ ;  $\Delta G_{sr}/G_{rt}$  is the relative change of the shear modulus due to structural relaxation measured at  $T_r$ ;  $G_{0K}$ ,  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  are the fitting parameters for the temperature dependencies of the shear modulus in the relaxed glassy state, where  $G_{0K}$  is the shear modulus of the initial glassy state at 0 K,  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  are the parameters characterizing the anharmonic and electronic contributions to the shear modulus;  $G_r^{rt}$  is the relaxation contribution taken at  $T_r$ ]

№	Alloy (at. %)	$G_{rt}$ (GPa)	$\Delta G_{sr}/G_{rt}$ (%)	$G_{0K}$ (GPa)	$\alpha_1$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha_2$ ( $10^{-8} \text{ K}^{-2}$ )	$G_r^{rt}$ (GPa)
1	$\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$	34.50 [8]	3.97	34.47	4.442	-102.512	-1.37
2	$\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$	32.70 [7]	3.21	33.16	3.757	-105.562	-1.05
3	$\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$	34.30 [7]	4.83	37.64	-1.111	-9.663	-1.66
4	$\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$	33.61 [9]	4.92	37.43	-1.633	-5.958	-1.65

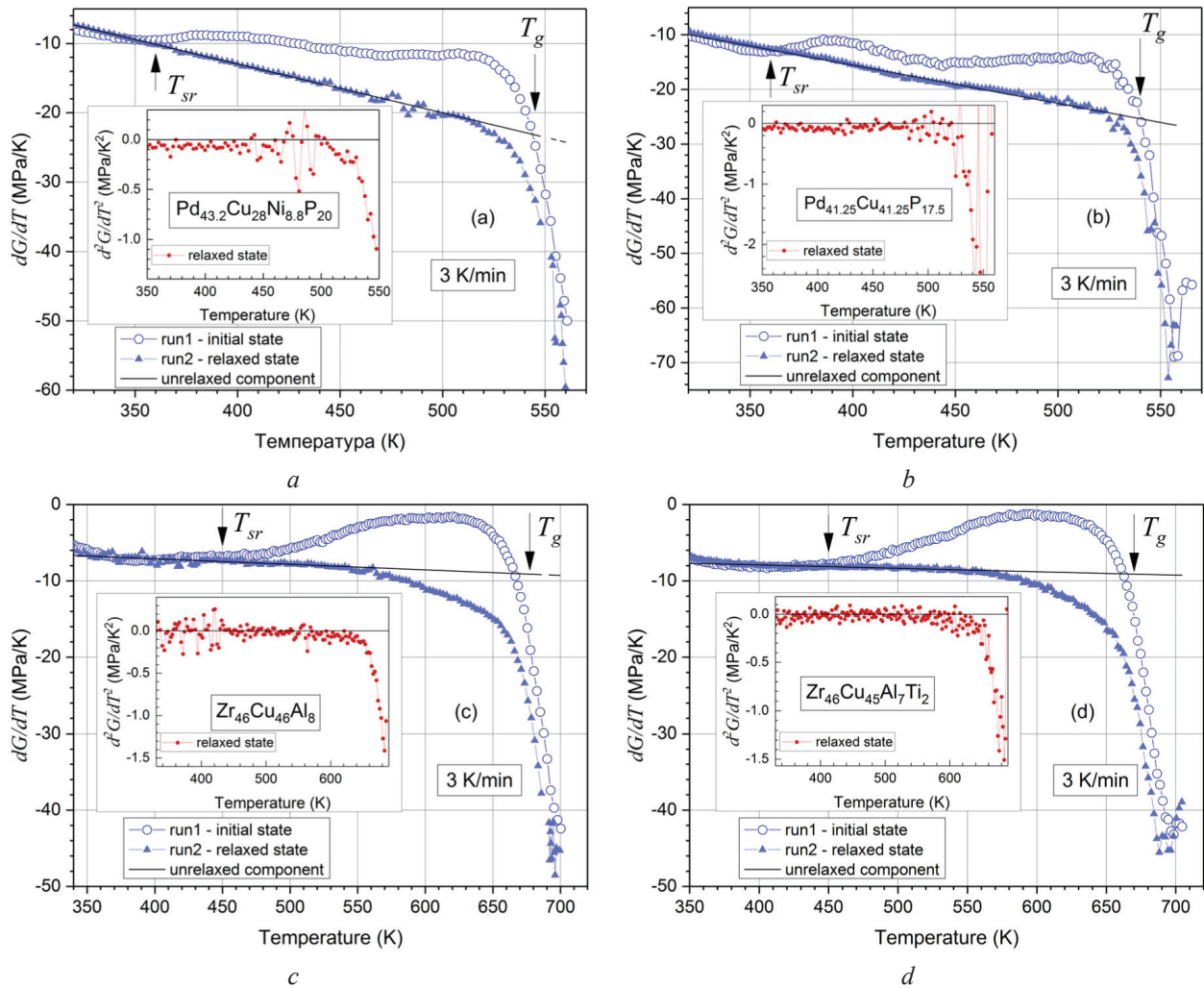
Рассмотрим особенности изменения модуля сдвига с ростом температуры для  $T < T_g$ . Для этого была вычислена первая производная модуля сдвига по температуре  $dG/dT$  (рис. 2). Установлено, что, вне зависимости от химического состава стекла и его структурного состояния, величина  $dG/dT$  ниже  $T_g$  медленно изменяется с ростом  $T$ . При этом выше некоторой характеристической температуры  $T_{sr}$  значение  $dG/dT$  зависит от структурного состояния стекла. Так, для стекол на основе Pd и Zr при температурах больших  $\approx 360$  К и  $\approx 450$  К, соответственно, величина  $dG/dT$  в релаксированном состоянии всегда меньше, чем в исходном. Из рис. 2 также следует, что в исходных стеклах на основе Zr величина модуля сдвига снижается линейно вплоть до  $T_{sr}$ , поскольку выполняется условие  $dG/dT = \text{const}$ . Выше  $T_{sr}$  функция  $G(T)$  становится нелинейной. Для металлических стекол на основе Pd зависимость  $G(T)$  нелинейна во всем диапазоне температур  $T < T_g$ , т. к. величина  $dG/dT = f(T)$ . Известно, что для металлических стекол процесс интенсивной («быстрой») структурной релаксации наблюдается выше 350–400 К [11]. Следовательно, изменение величины  $G$  с температурой при  $T < T_{sr}$  обусловлено ангармонизмом атомных колебаний, а в интервале  $T_{sr} < T < T_g$ , кроме ангармонической компоненты, существует и релаксационная.

Вблизи и выше  $T_g$  происходит быстрое изменение величины  $dG/dT$ : по абсолютному значению она растет примерно в 3–4 раза (в зависимости от химического состава стекла). При температурах  $T > T_g + 25$  К величина  $dG/dT$  перестает изменяться с температурой. Таким образом, стеклование со-

провождается значительным изменением характера поведения сдвиговой упругости некристаллической металлической структуры.

Чтобы выделить ангармонический и релаксационный вклады, был выполнен анализ температурных зависимостей модуля сдвига релаксированных стекол. В релаксированном состоянии характер зависимости  $G(T)$  отличается от исходного. Для стекол на основе Zr при  $T \ll T_g$  величина  $dG/dT = \text{const}$ , т. е. модуль сдвига  $G$  линейно снижается с температурой. Для стекол на основе Pd величина  $dG/dT$  ниже  $T_g$  является линейной функцией температуры (см. рис. 2). Таким образом, низкотемпературную часть зависимости  $G(T)$  релаксированных стекол можно аппроксимировать полиномом второй степени:  $G(T) = G_{0K}(1 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2)$ , где  $G_{0K}$  – модуль сдвига при 0 К,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – константы. Такое же уравнение используется для анализа кристаллического состояния [12, 13]. Оно показывает, что если кристалл свободен от точечных дефектов, то вторая производная модуля сдвига не должна зависеть от температуры, т. е. должна быть константой. При этом первый коэффициент,  $\alpha_1$  несет информацию об ангармонизме межатомного потенциала, а второй,  $\alpha_2$ , характеризует вклад свободных электронов [12, 13]. В рамках этого подхода был выполнен дальнейший анализ кривых  $G(T)$ .

На вставках к рис. 2 показаны температурные зависимости второй производной модуля сдвига по температуре  $d^2G/dT^2$  для релаксированного состояния. Видно, что для стекол на основе Pd значение  $d^2G/dT^2 = \text{const}$  ниже  $\approx 500$  К, а для циркониевых стекол – ниже  $\approx 550$  К. Поскольку температу-



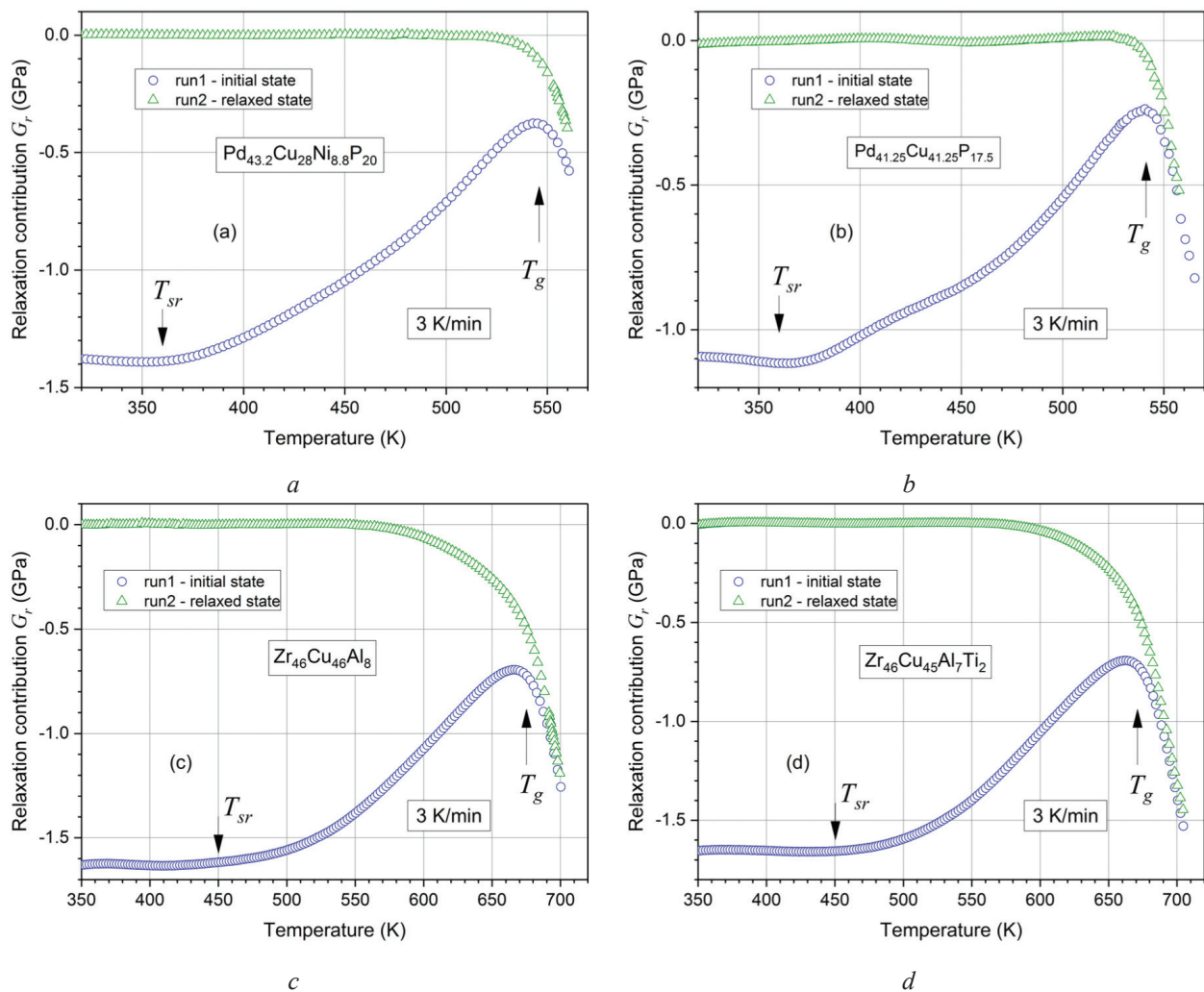
**Рис. 2.** Температурная зависимость первой производной модуля сдвига по температуре ( $dG/dT$ ) для металлических стекол  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$  (a),  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  (b),  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  (c) и  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (d). На вставках показана температурная зависимость второй производной модуля сдвига по температуре ( $d^2G/dT^2$ ). Нерелаксационная компонента ( $dG_{ur}/dT$ ) представлена сплошной линией

[**Fig. 2.** Temperature dependence of the first temperature derivative of the shear modulus ( $dG/dT$ ) of glassy  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$  (a),  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  (b),  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  (c) and  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (d). The insets show temperature dependence of the second derivative of the shear modulus ( $d^2G/dT^2$ ). A solid line corresponds to the unrelaxed component  $dG_{ur}/dT$ ]

ра Дебая металлических стекол на основе Pd и Zr не превышает 350 К [7], аппроксимация данных  $G_{rel}(T)$  с помощью вышеуказанного уравнения для указанных металлических стекол была выполнена в интервалах соответственно 350–500 К и 350–550 К. Результат аппроксимации позволяет определить вклад  $G_{ur}(T)$ , который характеризует изменение модуля сдвига, не связанное со структурной релаксацией (см. значения параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в табл. 1). Далее путем вычитания компоненты  $G_{ur}(T)$  из зависимости  $G(T)$  были получены температурные зависимости релаксационного вклада  $G_r(T)$  (см. рис. 3). Установлено, что в исходном стекле вели-

чина  $G_r$  растет ниже  $T_g$ , а выше  $T_g$  она относительно быстро снижается с температурой. В релаксированном стекле вклад  $G_r$  является ненулевым вблизи и выше  $T_g$ , где он снижается так же, как и в исходном состоянии.

Исследованные металлические стекла обладают весьма необычными физическими свойствами, которые выделяют их среди других составов. Так, расплав  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$  является лучшим металлическим стеклообразователем, поскольку его критическая скорость охлаждения составляет всего 0.3 К/мин [14]. Стекло  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  является уникальным в силу того, что его кристаллизация происхо-



**Рис. 3.** Температурная зависимость релаксационного вклада  $G_r$  для металлических стекол  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$  (a),  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  (b),  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  (c) и  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (d) в исходном и релаксированном состояниях  
**[Fig. 3.** Temperature dependence of the relaxation contribution  $G_r$  of glassy  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$  (a),  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  (b),  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  (c) and  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (d) in the initial and relaxed states]

дит полиморфно в единственную тетрагональную фазу  $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$  и его плотность при этом уменьшается [15]. Металлическое стекло  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  имеет высокую пластичность при комнатной температуре (около 30 %), в то время как стекло  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  таким свойством не обладает [9]. Как видно из рис. 1 и 2 стекла отличаются также величиной температуры стеклования  $T_g$ .

Таким образом, несмотря на разный химический состав или разные физические свойства, характер зависимости  $G_r(T)$  является *аналогичным* для всех исследованных стекол. Такой вывод о поведении релаксационного вклада  $G_r$  можно сделать как для исходного состояния, так для релаксированного. Однако, согласно табл. 1, составы на основе Pd и Zr принципиально отличаются между собой по ха-

рактеру поведения нерелаксационной компоненты  $G_{nr}$ . Так, коэффициент  $\alpha_1$  для стекол на основе Pd является положительным, в то время как для стекол на основе Zr – отрицательным. При этом коэффициент  $\alpha_2$  по абсолютному значению примерно на порядок больше для палладиевых стекол. Другими словами, металлические стекла на основе Pd обладают принципиально разным ангармоническим вкладом по сравнению с циркониевыми стеклами, а их электронная подсистема оказывает значительно большее влияние на сдвиговую упругость некристаллической структуры.

Необходимо также обратить внимание на тот факт, что температура  $T_g$  на термограммах ДСК определена по началу эндотермической реакции, т.е. когда начинает происходить переход «стекло –

жидкость». Параллельно с эндотермическим эффектом наблюдается быстрое снижение величины  $dG/dT$  (см. рис. 2). Такое поведение косвенным образом указывает на взаимосвязь активационных процессов теплопоглощения и релаксации модуля сдвига при переходе вещества из стеклообразного состояния в переохлажденное жидкое. Именно такая взаимосвязь тепловых эффектов и релаксации сдвиговой упругости металлических стекол была установлена в работах [16, 17].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены измерения температурной зависимости модуля сдвига для металлических стекол  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ ,  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  и  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  на частотах около 500 kHz. Измерения проведены, в том числе, при переходе вещества из твердого некристаллического состояния в переохлажденное жидкое. Установлено, что изменение мгновенного модуля сдвига некристаллической металлической среды при изменении температуры можно описать как сумму трех компонент – ангармонической, электронной и релаксационной. Первая компонента обусловлена ангармонизмом атомных колебаний, вторая – электронной подсистемой некристаллической структуры, а третья – процессами структурной релаксации. Установлено, что характер поведения релаксационной компоненты не зависит от химического состава металлических стекол, несмотря на разные их физические свойства, в том числе разный характер поведения ангармонической и электронной компонент. Релаксационная компонента растет ниже калориметрической температуры стеклования  $T_g$ , в то время как выше  $T_g$  она снижается.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что механизм релаксации сдвиговой упругости металлических стекол является единообразным вне зависимости от химического состава.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана грантом Минобрнауки РФ № 3.1310.2017/4.6.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность проф. В.А. Хонику за обсуждение статьи.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dyre J. C. // *Reviews of Modern Physics*, 2006, vol. 78, pp. 953–972. DOI: 10.1103/revmodphys.78.953
2. Dyre J. C., Olsen N. B., Christensen T. // *Physical Review B*, 1996, vol. 53, pp. 2171–2174. DOI: 10.1103/physrevb.53.2171
3. Khonik V. A., Mitrofanov Yu. P., Lyakhov S. A., Vasiliev A. N., Khonik S. V., Khoviv D. A. // *Physical Review B*, 2009, vol. 79, pp. 132204-1–132204-4. DOI: 10.1103/physrevb.79.132204
4. Chen H. S. // *Reports on Progress in Physics*, 1980, vol. 43, pp. 353–432. DOI: 10.1088/0034-4885/43/4/001
5. Hirao M., Ogi H. *EMATS for Science and Industry: Noncontacting Ultrasonic Measurements*. New-York, Springer, 2003, p. 372.
6. Васильев А. Н., Бучельников В. Д., Гуревич М. И., Каганов М. И., Гайдуков Ю. П. *Электромагнитное возбуждение звука в металлах*. Челябинск, Изд-во ЮУрГУ, 2001, 339 с.
7. Wang W. H. // *Progress in Materials Science*, 2012, vol. 57, pp. 487–656. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.07.001
8. Watanabe L. Y., Roberts S. N., Baca N., Wiest A., Garrett S. J., Conner R. D. // *Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, pp. 4021–4025. DOI: 10.1016/j.msec.2013.05.044
9. Wang D. P., Zhao D. Q., Ding D. W., Bai H. Y., Wang W. H. // *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, pp. 123507-1–123507-4. DOI: 10.1063/1.4869548
10. Zhang Z., Keppens V., Liaw P. K., Yokoyama Y. // *Journal of Materials Research*, 2006, vol. 22, pp. 364–367. DOI: 10.1557/jmr.2007.0040
11. Хоник В. А. // *Известия Академии наук. Серия физическая*, 2001, т. 65, № 10, с. 1465–1471.
12. Штремель М. А. *Прочность сплавов. Часть I. Дефекты решетки*. М.: МИСИС, 1999, 384 с.
13. Gordon C. A., Granato A. V. // *Materials Science and Engineering A*, 2004, vol. 370, pp. 83–87. DOI: 10.1016/j.msea.2003.08.077
14. Shen T. D., Schwarz R. B. // *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 88, pp. 091903-1–091903-3. DOI: 10.1063/1.2172160
15. Tsyplakov A. N., Mitrofanov Yu. P., Khonik V. A., Kobelev N. P., Kaloyan A. A. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 618, pp. 449–454. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.198
16. Mitrofanov Y. P., Wang D. P., Makarov A. S., Wang W. H., Khonik V. A. // *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, p. 23026-1–23026-6. DOI: 10.1038/srep23026
17. Afonin G. V., Mitrofanov Yu. P., Makarov A. S., Kobelev N. P., Khonik V. A. // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, vol. 475, pp. 48–52. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.029

UDC 538.951, 539.3, 539.5  
 DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/719  
 Received 13.01.2019  
 Accepted 15.02.2019

## FEATURES OF THE SHEAR ELASTICITY RELAXATION OF METALLIC GLASSES

© 2019 Yu. P. Mitrofanov\*

Voronezh State Pedagogical University  
 86, Lenina str., 394043 Voronezh, Russian Federation

### Abstract

**Purpose.** The work is aimed at a determination of the regularities of the changes of the shear elasticity occurring upon structural relaxation of metallic glasses.

**Methods and methodology.** Glassy  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ ,  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  and  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$  (at. %) produced by melt suction (Zr-based MGs) and melt jet quenching (Pd-based MGs) were chosen for the investigation. *In situ* measurements of the shear modulus  $G$  were carried out at frequencies of about 500 kHz at a high relative precision of up to  $\approx 5$  ppm by the electromagnetic acoustic resonance method.

**Results.** The change of modulus  $G$  with temperature can be described as the sum of three components – anharmonic, electronic and relaxation. Despite the differences in the physical properties of metallic glasses under investigations (chemical composition, glass forming ability, glass transition temperatures, etc.) including the different behavior of the anharmonic and electronic components, one observes distinctive common regularities of the relaxation of their shear elasticity upon heat treatment. It is found that structural relaxation leads to an increase of shear modulus below the glass transition temperature  $T_g$  and decreases it at  $T > T_g$ .

**Conclusions.** It is concluded that the mechanism of shear elasticity relaxation of non-crystalline metallic structures is universal despite of variations of the chemical composition.

**Keywords:** metallic glasses, shear elasticity, relaxation.

### SOURCE OF FINANCING

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant No. 3.1310.2017 / 4.6).

### CONFLICT OF INTEREST

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

### ACKNOWLEDGMENTS

The author thanks prof. V.A. Khonik for discussing the article.

### REFERENCES

1. Dyre J. C. *Reviews of Modern Physics*, 2006, vol. 78, pp. 953–972. DOI: 10.1103/revmodphys.78.953
2. Dyre J. C., Olsen N. B., Christensen T. *Physical Review B*, 1996, vol. 53, pp. 2171–2174. DOI: 10.1103/physrevb.53.2171
3. Khonik V. A., Mitrofanov Yu. P., Lyakhov S. A., Vasiliev A. N., Khonik S. V., Khoviv D. A. *Physical Review B*, 2009, vol. 79, pp. 132204-1–132204-4. DOI: 10.1103/physrevb.79.132204
4. Chen H. S. *Reports on Progress in Physics*, 1980, vol. 43, pp. 353–432. DOI: 10.1088/0034-4885/43/4/001
5. Hirao M., Ogi H. *EMATS for science and industry: noncontacting ultrasonic measurements*. New-York, Springer, 2003, p. 372.
6. Vasil'ev A. N., Buchel'nikov V. D., Gurevich M. I., Kaganov M. I., Gajdukov Ju. P. *Electromagnetic Excitation of Sound in Metals*. Cheljabinsk, Izd-vo JuUrGU Publ., 2001, 339 p.
7. Wang W. H. *Progress in Materials Science*, 2012, vol. 57, pp. 487–656. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.07.001
8. Watanabe L. Y., Roberts S. N., Baca N., Wiest A., Garrett S. J., Conner R. D. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, pp. 4021–4025. DOI: 10.1016/j.msec.2013.05.044
9. Wang D. P., Zhao D. Q., Ding D. W., Bai H. Y., Wang W. H. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, pp. 123507-1–123507-4. DOI: 10.1063/1.4869548
10. Zhang Z., Keppens V., Liaw P. K., Yokoyama Y. *Journal of Materials Research*, 2006, vol. 22, pp. 364–367. DOI: 10.1557/jmr.2007.0040

✉ Mitrofanov Yuriy P., e-mail: mitrofanovyup@gmail.com.

11. Khonik V. A. *Izvestija Akademii Nauk. Serija fizicheskaja* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics], 2001, vol. 65, no. 10, pp. 1465–1471. (in Russ.)
12. Shtremel' M. A. *The Strength of the Alloys. Part I. Defects of the Lattice*. Moscow, MISIS Publ., 1999, 384 p. (in Russ.)
13. Gordon C. A., Granato A. V. *Materials Science and Engineering A*, 2004, vol. 370, pp. 83–87. DOI: 10.1016/j.msea.2003.08.077
14. Shen T. D., Schwarz R. B. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 88, pp. 091903-1–091903-3. DOI: 10.1063/1.2172160
15. Tsyplakov A. N., Mitrofanov Yu. P., Khonik V. A., Kobelev N. P., Kaloyan A. A. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 618, pp. 449–454. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.198
16. Mitrofanov Y. P., Wang D. P., Makarov A. S., Wang W. H., Khonik V. A. // *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, p. 23026-1–23026-6. DOI: 10.1038/srep23026
17. Afonin G. V., Mitrofanov Yu. P., Makarov A. S., Kobelev N. P., Khonik V. A. // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, vol. 475, pp. 48–52. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.029

---

*Юрий Петрович Митрофанов* – к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mitrofanovyup@gmail.com. ORCID iD 0000-0002-7939-5230.

*Mitrofanov Yuriy P.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: mitrofanovyup@gmail.com. ORCID iD 0000-0002-7939-5230.

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$

©2019 Е. А. Михайлюк<sup>1</sup>, Т. В. Прокопова<sup>2</sup>, Д. А. Жукалин\*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Старооскольский технологический институт имени А.А. Угарова (филиал)  
Национального исследовательского технологического университета МИСиС

м-н Макаренко, 42, 309500 Старый Оскол, Белгородская обл., Российская Федерация

<sup>2</sup>Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия  
имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»

ул. Старых Большевиков, 54 «А», 394064 Воронеж, Российская Федерация

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

**Аннотация.** Методом вольт-фарадных характеристик исследованы тонкие (~ 1 мкм) преднамеренно нелегированные слои  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ , выращенные методом МВЕ на полуизолирующей подложке InP. Показано, что исследованные при комнатной температуре слои  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  имеют  $n$  – тип проводимости. При экспериментальном исследовании температурных зависимостей дифференциальной проводимости обнаружен центр локализации заряда, эффективное значение энергии которого находится в запрещенной зоне твердого раствора  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  ( $x \approx 0.5$ ,  $E_g = 1.5$  эВ) и составляет ~ 0.49 эВ до верха зоны проводимости твердого раствора.

**Ключевые слова:** твердые растворы, центр локализации заряда, дифференциальная проводимость, емкость.

### ВВЕДЕНИЕ

Модулированно-легированные гетероструктуры на основе твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  широко применяются в микро- и оптоэлектронике сверхвысокочастотного диапазона [1, 2] для широкополосной беспроводной связи (спутниковой, мобильной, специальной), а также в вычислительных логических схемах [3, 4]. Благодаря прогрессу технологии эпитаксиального роста активно появляются новые типы полупроводниковых гетероструктур и проводятся модификации существующих конструкций. Целью настоящей работы является изучение электронных процессов на границе раздела в структурах с тонкими слоями полупроводников со стехиометрическими вакансиями.

### ОПИСАНИЕ ИССЛЕДУЕМОЙ СТРУКТУРЫ

В работе исследуется одиночный слой  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  толщиной около 1  $\mu\text{m}$  (удалено при проведении технологических процедур изготовления контактов – 0.08  $\mu\text{m}$ ), выращенный в Новосибирском Институте физики полупроводников СО РАН методом моле-

кулярно-лучевой эпитаксии на полуизолирующей подложке InP. Средний состав твердого раствора образцов  $x$  по данным рентгеновской дифракции порядка 0.490 и 0.5235, что должно обеспечивать хорошее соответствие постоянных кристаллических решеток в гетероструктуре  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$  и возможность формирования гетероперехода с качественной границей раздела.

Так как InAs и AlAs относятся к полупроводникам с кристаллической структурой типа сфалерит [5], то с помощью модельного расчета методом интерполяционных схем рассчитывается ширина запрещенной зоны твердого раствора  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  (табл. 1). В работе [6] доказано, что для параметра решетки твердых растворов  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  выполняется эмпирическое правило Vegarda, т. е. при заданной температуре существует линейная зависимость между  $\alpha_0$  постоянной кристаллической решетки твердого раствора  $A_xB_{1-x}$  и составом  $x$ . Лучшее соответствие твердого раствора  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  с параметром решетки InP ( $\alpha_0 = 5.8690 \text{ \AA}$ ) возникает при  $x \approx 0.5$  [5, 7].

В табл. 1 приведены значения ширины запрещенной зоны для бинарных соединений AlAs и InAs из работ [5, 7] и цитированной в них литера-

✉ Жукалин Дмитрий Алексеевич\*,  
e-mail: d.zhukalin@mail.ru

**Таблица 1.** Параметры зонной структуры для расчета методом интерполяционных схем  
 [Table 1. Parameters of the band structure for the calculation by the method of interpolation schemes]

	InAs	AlAs	$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$		InP
			$x \approx 0.5235$	$x \approx 0.490$	
$\alpha_0, \text{Å}$	6.0583	5.6614	5.8610		5.8690
$E_g(T=0 \text{ K}), \text{эВ}$ [ $E_g(T=0 \text{ K}), \text{eV}$ ]	0.417	3.010	1.535		1.424
$E_g(T=300 \text{ K}), \text{эВ}$ [ $E_g(T=300 \text{ K}), \text{eV}$ ]	0.360	2.914	1.395	1.452	1.353
$\alpha, \text{мэВ/К}$ [ $\alpha, \text{meV/K}$ ]	0.276	0.885	–	–	0.363
$\beta, \text{К}$	93	530	–	–	162

туре. Ширина запрещенной зоны твердого раствора  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  может быть рассчитана с учетом квадратичных членов по параметру  $x$ :

$$E_{gAB}(x) = x \cdot E_{gA} + (1-x) \cdot E_{gB} - c \cdot x \cdot (1-x), \quad (1)$$

где  $E_{gA}$  и  $E_{gB}$  – ширина запрещенной зоны соединений А и В при температуре ( $T = 300 \text{ K}$ ),  $c = 0.72$  – параметр изгиба зон.

Температурная зависимость ширины запрещенной зоны описывается эмпирическим выражением Варшни:

$$E_g(T=300) = E_g(T=0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (2)$$

где  $E_g(T=0)$  – ширина запрещенной зоны при  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры бинарных соединений, определяющие ширину запрещенной зоны [5, 7].

### ЭКСПЕРИМЕНТ

На образцы со стороны эпитаксиального слоя нанесены контакты Ge/Au/Ni/Au к объему слоя, прошедшие отжиг для формирования омического контакта, и барьерные контакты Ti/Au. Измерения ВФХ гетероструктур  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$  проводились на частотах тестового сигнала в диапазоне от  $10^3$  до  $10^6 \text{ Hz}$  при комнатной температуре. Результаты измерений демонстрируют выраженную модуляцию зарядовой области при частотах тестового сигнала  $10^4$ – $10^5 \text{ Hz}$ . На меньших значениях частоты прояв-

ляются сквозные токи утечки. Экспериментальные данные, регистрируемые самописцем, были обработаны и переведены в цифровые значения.

На рис. 1 представлены  $C$ – $V$  кривые, полученные при частоте тестового сигнала  $10^4 \text{ Hz}$ . Их дальнейшее исследование проводилось в формате  $1/C^2(V)$ . Следует отметить, что наклон на всех зависимостях  $1/C^2(V)$  является постоянным, то есть в области обеднения график представляет прямую линию, что свидетельствует о постоянстве концентрации носителей заряда.

Известная методика по наклону линейного участка зависимостей  $1/C^2(V)$  [8] позволяет оценить значение концентрации примеси на границе области объемного заряда (табл. 2):

$$N = \frac{2}{q\epsilon_s} \left[ -\frac{1}{d(1/C^2)/dV} \right]. \quad (4)$$

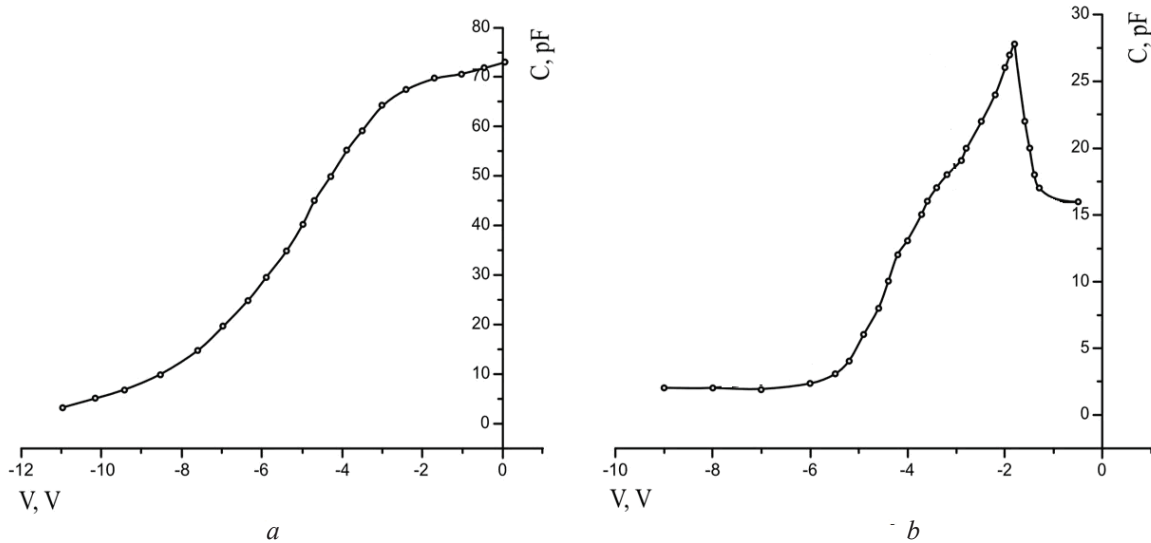
При расчете используется диэлектрическая проницаемость среды, соответствующая значению для InP, так как дебаевская длина экранирования в данных структурах превышает толщину слоя твердого раствора  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ .

Для образца  $x \approx 0.490$  значения концентрации носителей заряда оказываются близкими, а для образца  $x \approx 0.5235$  не соответствуют определенной ранее методом Холла (в лаборатории РАН). Можно предположить, что данный факт объясняется зна-

**Таблица 2.** Оценка концентрации примеси исследуемых образцов  
 [Table 2. Estimation of the impurity concentration of the studied samples]

$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	$N, \text{см}^{-3}$		проводимость [conductivity]
	[ $N, \text{cm}^{-3}$ ]		
образец $x \approx 0.5$ [sample]	ВФХ [ $C$ – $V$ ]	метод Холла [Hall method]	$n$ -тип [ $n$ -type]
0.5235	$1.85 \cdot 10^{15}$	$5.20 \cdot 10^{16}$	
0.490	$8.21 \cdot 10^{15}$	$6.01 \cdot 10^{15}$	





**Рис. 1.** Вольт-фарадные характеристики гетероструктур  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ , измеренные на частоте  $10^4$  Гц: образец  $x \approx 0.490$  (a), образец  $x \approx 0.5235$  (b)

[**Fig. 1.** Volt-farad characteristics of  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$  heterostructures measured at a frequency of  $10^4$  Hz: sample  $x \approx 0.490$  (a), sample  $x \approx 0.5235$  (b)]

чительными токами утечки и сопутствующим искажением низкочастотной  $C$ - $V$  характеристики, для которой производился расчет концентрации.

Эффективный центр энергетического распределения плотности поверхностного состояния (ПС) оценивается по экспериментальным температурным зависимостям дифференциальной проводимости [9, 10], измеренным на различных частотах тестового сигнала ( $f = 10^3$ - $10^4$ ) Hz по формуле:

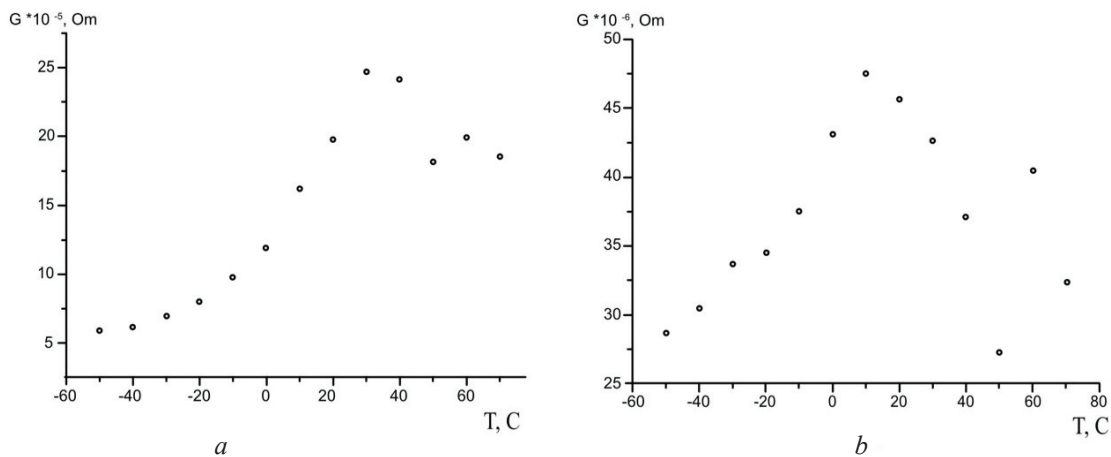
$$\Delta E = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{f_1}{f_2}, \quad (5)$$

где  $\Delta E$  энергия, соответствующая максимуму в распределении ПС по энергии,  $T_i$  ( $T_1, T_2$ ) – темпе-

ратура максимума зависимости  $G(T)$  при частоте  $f_i$  ( $f_1, f_2$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что на зависимостях  $G(T)$  наблюдается максимум кривой, оценка параметров ( $T_p, f_p$ ) которого по формуле (5) соответствует значению энергии  $\approx 0.49$  eV. При увеличении частоты тестового сигнала максимум смещается в область более высоких температур, а при значениях  $10^6$  Hz совсем пропадает, предположительно из-за наложения сквозного тока дифференциальной проводимости. В связи с этим делается заключение, что наличие характерного максимума кривой связано



**Рис. 2.** Температурные зависимости дифференциальной проводимости  $G(T)$  при различных частотах ( $f$ ): (a)  $2.47 \cdot 10^4$  Гц, (b)  $4.59 \cdot 10^3$  Гц

[**Fig. 2.** Temperature dependences of the differential conductivity  $G(T)$  at various frequencies ( $f$ ): (a)  $2.47 \cdot 10^4$  Hz, (b)  $4.59 \cdot 10^3$  Hz]

с параметром центра донорного типа, обуславливающего явление токопрохождения в слое и при положительном, и при отрицательном потенциале на контакте.

Таким образом, проведенные электрофизические исследования показывают, что в исследованной гетероструктуре  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$  наблюдается модуляция пространственного заряда, а процессы токопрохождения связаны с наличием в запрещенной зоне твердого раствора  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  глубокого центра, эффективная энергия которого  $\approx 0.49$  eV.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность всему коллективу Новосибирского Института физики полупроводников СО РАН, лично Гилинскому Александру Михайловичу за предоставленные образцы и Воронежскому государственному университету инженерных технологий за плодотворное обсуждение полученных экспериментальных результатов.

UDC 53.082.72

<https://doi.org>

For citation:

Received 31.01.2019

Accepted 15.02.2019

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamashita Y., Endoh A., Shinohara K., Hikosaka K., Matsui T., Hiyamizu S., Mimura T. *IEEE Electron Device Letters*, 2002, vol. 23, iss. 10, p. 573. DOI: 10.1109/led.2002.802667
2. Chang E.-Y., Kuo C.-I., Hsu H.-T., Chiang C.-Y., Miyamoto Y. // *Applied Physics Express*, 2013, vol. 6, iss. 3, p. 34001. DOI: 10.7567/apex.6.034001
3. del Alamo J. A. // *Nature*, 2011, vol. 479, pp. 317–323. DOI: 10.1038/nature10677
4. Stillman W. J., Shur. M. S. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2007, vol. 2, № 3, pp. 209–221. DOI: 10.1166/jno.2007.301
5. Adachi S. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Wiley, 2009, p. 422.
6. Denton A. R., Ashcroft N. W. // *Phys. Rev. A.*, 1991, vol. 43, iss. 6, pp. 3161–3164. DOI: 10.1103/physrev.43.3161
7. Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R. // *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, iss. 11, pp. 5815–5875. DOI: 10.1063/1.1368156
8. Зи С. *Физика полупроводниковых приборов*. Т. 1. М: Мир, 1984, с.453.
9. Casey H. C., Cho A. Y., Lang D. V., Nicollian E. H., Foy P. W. // *J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, iss. 5, pp. 3484–3491. DOI: 10.1063/1.326343
10. Forrest S. R., Kim O. K. // *J. Appl. Phys.*, 1982, vol. 53, iss. 8, pp. 5738. DOI: 10.1063/1.331462

## ELECTROPHYSICAL MEASUREMENTS SOLID SOLUTIONS OF $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$

© 2019 E. A. Mikhailiuk<sup>1</sup>, T. V. Prokopova<sup>2</sup>, D. A. Zhukalin<sup>\*3</sup>

<sup>1</sup>*Stary Oskol Technological Institute named after A. A. Ugarov (branch) of National research technological University MISIS 42, district them. Makarenko, 309500 Stary Oskol, Belgorod region, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Military Training and Research Center Air Force “Air Force Academy named after Professor N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin” 54a, Starykh Bol’shevikov str., 394064 Voronezh, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Voronezh State University 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation*

### Abstract

**Purpose.** Layers of  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ , grown at the Novosibirsk Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science that are deliberately unalloyed by means of the MBE method on a semi-insulating substrate InP are widely used in micro- and optoelectronics of the microwave range [1, 2] for broadband wireless communication (satellite, mobile), as well as in

✉ Zhukalin Dmitry A., e-mail: d.zhukalin@mail.ru

computational logic circuits [3, 4]. The average composition of the solid solution  $x$ , according to x-ray diffraction is 0.490 and 0.5235 (sample C2159 and C2100, respectively), which provides for a good correspondence of the crystal lattice constants in the heterostructure  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$  and the possibility of forming a heterojunction with a qualitative interface. The main purpose of this paper is to study the structure of  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  at room temperature.

Since InAs and AlAs are semiconductors with crystal structure of sphalerite type [5], the width of the band gap of solid solution  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  is calculated using the model calculation method of interpolation schemes. In [6] it is proved that the empirical Vegard's law is satisfied for the lattice parameter of solid solutions  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ . The best correspondence of the solid solution  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  with the lattice parameter InP ( $\alpha_0 = 5.8690$ ) occurs when the composition value is  $x \approx 0.5$  [5, 7].

The paper uses the band gap values for binary compounds AlAs and InAs from [5, 7] and the references provided in them. The temperature dependence of the band gap is described by Varshni's empirical expression.

**Methods and methodology.** Ge/Au/Ni/Au contacts, annealed to the form a ohmic contact, and Ti/Au barrier contacts were applied to the epitaxial layer of the samples.  $C$ - $V$  curves of heterostructures  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$  were measured at frequencies of the test signal in the range of  $10^3$ – $10^6$  Hz at room temperature. The measurement results demonstrate a pronounced modulation of the charge region with frequencies of the test signal at  $10^4$ – $10^5$  Hz. At lower frequencies a steady leakage currents appear.

The paper presents the  $C$ - $V$  curves obtained at different frequencies of the test signal. They were further studied in the format of  $1/C^2(V)$ . It should be noted that the slopes on all the dependences of  $1/C^2(V)$  are constant, that is, in the depletion region the graph represents a straight line, which indicates a constant concentration of charge carriers [8].

**Results.** The effective centre of the energy distribution of the surface state density was estimated using the experimental temperature dependences of the differential conductivity [9, 10]. The maximum curve, whose estimate corresponds to the energy value of 0.49 eV, was observed for the dependences of  $G(T)$ . As the frequency of the test signal increases, the maximum shifts to higher temperatures. At  $10^6$  Hz it completely disappears, presumably due to the application of the through current of differential conductivity. We may thus conclude that the presence of the characteristic maximum of the curve is associated with the parameter of the donor-type centre that causes the phenomenon of current flow in the layer with both positive and negative potential on the contact.

**Conclusion.** The electrophysical study shows that a modulation of the spatial charge occurs in the heterostructure  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ , and the processes of current passage are associated with the presence in the band gap of a solid solution  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  of a deep centre with effective energy is 0.49 eV.

**Keywords:** solid solutions, charge localization center, differential conductivity, capacity.

## CONFLICT OF INTEREST

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

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their sincere gratitude to all the staff of the Novosibirsk Institute of semiconductor physics Siberian Branch Russian Academy of Sciences, personally Gilinsky Alexander Mikhailovich for the samples and Voronezh state University of engineering technologies for the fruitful discussion of the experimental results.

## REFERENCES

1. Yamashita Y., Endoh A., Shinohara K., Hikosaka K., Matsui T., Hiyamizu S., Mimura T. *IEEE Electron Device Letters*, 2002, vol. 23, iss. 10, p. 573. DOI: 10.1109/led.2002.802667
2. Chang E.-Y., Kuo C.-I., Hsu H.-T., Chiang C.-Y., Miyamoto Y. *Applied Physics Express*, 2013, vol. 6, iss. 3, p. 34001. DOI: 10.7567/apex.6.034001
3. del Alamo J. A. *Nature*, 2011, vol. 479, pp. 317–323. DOI: 10.1038/nature10677
4. Stillman W. J., Shur. M. S. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2007, vol. 2, no. 3, pp. 209–221. DOI: 10.1166/jno.2007.301
5. Adachi S. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Wiley, 2009, p. 422.
6. Denton A. R., Ashcroft N. W. *Phys. Rev. A.*, 1991, vol. 43, iss. 6, pp. 3161–3164. DOI: 10.1103/physreva.43.3161
7. Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, iss. 11, pp. 5815–5875. DOI: 10.1063/1.1368156
8. Sze S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 1969, 2nd Ed. 1981, 868 p.

9. Casey H. C., Cho A. Y., Lang D. V., Nicollian E. H., Foy P. W. *J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, iss. 5, pp. 3484–3491. DOI: 10.1063/1.326343

10. Forrest S. R., Kim O. K. *J. Appl. Phys.*, 1982, vol. 53, iss. 8, pp. 5738. DOI: 10.1063/1.331462

---

*Михайлюк Екатерина Андреевна* – к. ф.-м. н, доцент кафедры автоматизированных и информационных систем управления, Старооскольский технологический институт имени А.А. Угарова (филиал) Национального исследовательского технологического университета МИСиС, Старый Оскол, Белгородская обл., Российская Федерация; e-mail: gazon1978@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-3130-1063.

*Прокопова Татьяна Владимировна* – к. ф.-м. н, доцент, преподаватель кафедры физики и химии, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kop1965@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-3693-8220.

*Жукалин Дмитрий Алексеевич* – к. ф.-м. н, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: d.zhukalin@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0754-4989.

*Mikhailyuk Ekaterina A.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of Automated Information Management Systems Stary Oskol Technological Institute named after A.A. Ugarov (branch) of National Research Technological University MISIS, Stary Oskol, Belgorod region, Russian Federation; e-mail: gazon1978@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-3130-1063.

*Prokopova Tatyana V.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Lecturer, Department of Physics and Chemistry of Military Training and Research Center Air Force “Air Force Academy named after Professor N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kop1965@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-3693-8220.

*Zhukalin Dmitry A.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: d.zhukalin@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0754-4989.

## МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ СОПОЛИМЕРОМ N-ВИНИЛФОРМАМИДА С 1-ВИНИЛ-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ

© 2019 Н. Я. Мокшина\*<sup>1</sup>, О. А. Пахомова<sup>2</sup>, Г. В. Шаталов<sup>3</sup>, Д. П. Тарасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»

ул. Старых Большевиков, д. 54 а, 394064 Воронеж, Российская Федерация

<sup>2</sup>Елецкий государственный университет имени И. А. Бунина

ул. Коммунаров, д. 28, 399770 Елец, Липецкая обл., Российская Федерация

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

**Аннотация.** С целью изучения экстракции сорбиновой кислоты из объектов со сложной матрицей изучено межфазное распределение сорбиновой кислоты в системе сополимер N-винилформамид – 1-винил-3,5-диметилпиразол – хлорид аммония. Рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения консерванта при различных соотношениях фаз и концентрации раствора сополимера. Установлено влияние pH на экстракцию сорбиновой кислоты, предложен механизм ее взаимодействия с экстрагентом. Определение сорбиновой кислоты в водно-солевой фазе осуществлено методом капиллярного электрофореза в выбранных условиях.

**Ключевые слова:** сорбиновая кислота, экстракция, водорастворимый сополимер, электрофоретическое определение.

### ВВЕДЕНИЕ

Сорбиновая кислота (E-200; C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) относится к пищевым добавкам-консервантам, характеризуется эффективным антимикробным действием, малотоксична, используется для консервирования фруктовых и овощных консервов, кондитерских, мясных и рыбных продуктов, соков и безалкогольных напитков. В разумных дозах сорбиновая кислота оказывает положительное влияние на человеческий организм, повышая иммунитет и способствуя детоксикации организма. Однако при употреблении E-200 возможны кожные заболевания [1]. Для контроля содержания многих органических соединений в пищевых продуктах и напитках часто применяется жидкостная экстракция в различных вариантах [2]. Из литературных источников известен только один коэффициент распределения сорбиновой кислоты, установленный для системы 4-метилпентанон-2 – вода, равный 0.08 [3]. Такое значение коэффициента распределения свидетельствует о невозможности применения органических растворителей для извлечения сорбиновой кислоты.

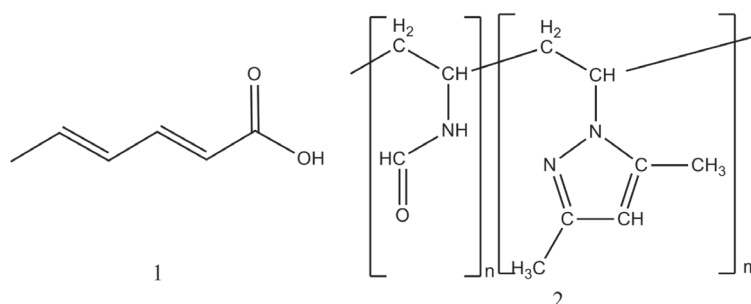
✉ Мокшина Надежда Яковлевна, e-mail: moksnad@mail.ru

Ранее нами установлена эффективность водорастворимых гомо- и сополимеров виниламидного ряда в качестве экстрагентов разнохарактерных органических соединений [4-6].

Цель работы – изучение механизма межфазного распределения сорбиновой кислоты в водных системах на основе сополимера N-винилформамида (ВФ) с 1-винил-3,5-диметилпиразолом (ВДМП) и определение консерванта методом капиллярного электрофореза. Для решения поставленных задач нами изучено комплексообразование в системе, содержащей сополимер N-винилформамида, рассчитаны экстракционные характеристики сорбиновой кислоты. Разработана экстракционно-электрофоретическая методика определения кислоты в модельных водных растворах, включающая жидкостную экстракцию аналита раствором водорастворимого сополимера и электрофоретический анализ концентрата, которая позволяет определять консервант в пищевых продуктах, напитках и сырье большинства производств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведены структурные формулы сорбиновой кислоты и сополимера N-винилформамид – 1-винил-3,5-диметилпиразол. Характерис-



**Рис. 1.** Структурные формулы сорбиновой кислоты (1) и сополимера ВФ-ВДМП (2)  
**[Fig. 1.** Structural formulas of sorbic acid (1) and copolymer of VF-VDMP (2)]

тическая вязкость сополимера составляла 0.40 dl/g при 20 °С в растворе 0.2 М NaCl. Радиальную сополимеризацию и анализ сополимера проводили в условиях, исключающих наличие кислорода воздуха, используя аргон, как и в случае [7].

В градуированных пробирках вместимостью 25 см<sup>3</sup> смешивали 10 см<sup>3</sup> раствора сорбиновой кислоты и водный раствор полимера в количестве, необходимом для установления соответствующих соотношений аналит-экстрагент. Для выделения самостоятельной органической фазы при экстракции сорбиновой кислоты применяли высаливатель (насыщенный раствор хлорида аммония). Экстрагировали на вибросмесителе в течение 10 минут при температуре 22±1 °С. Для установления межфазного равновесия и полного расслаивания системы экстракционную систему центрифугировали при 10000 об/мин в течение 15 минут. Измеряли соотношение равновесных объемов водной ( $V_B$ ) и органической ( $V_O$ ) фаз ( $r = V_B/V_O$ ). Водно-солевую фазу отделяли от органической и анализировали методом капиллярного электрофореза. Рассчитывали коэффициенты распределения ( $D$ ) и степень извлечения ( $R$ , %) аналита согласно [5], результаты метрологически обрабатывали (при  $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ).

При проведении аналитических исследований по содержанию сорбиновой кислоты в качестве стандартных образцов применяли индивидуальные вещества фирмы Fluka Chemie GmbH. Готовили раствор препарата в дистиллированной воде, к полученному раствору добавляли 75 г высаливателя и при тщательном перемешивании доводили раствор до метки дистиллированной водой.

Определение сорбиновой кислоты проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель-105М» с положительной поляричностью высокого напряжения (внутренний диаметр капилляра 50 μm, общая длина 75 см). Отметим, что при рекомендуемых 40 °С наблюдается появление пика, мешающего определению сорбиновой кислоты, по-

этому температуру повышали до 50 °С, не меняя давление и длину волны детектирования. Для получения достоверных результатов одновременно с получением электрофореграммы регистрировали спектр поглощения сорбиновой кислоты в анализируемой пробе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено влияние pH на экстракцию сорбиновой кислоты сополимером ВФ-ВДМП (табл. 1). Как следует из полученных данных, максимальная степень извлечения  $R$  характерна для систем с pH ниже 5, разница с щелочным раствором составляет 80 %. Поэтому все дальнейшие исследования проводили при pH 4.5.

Для определения наиболее оптимальных условий экстракции сорбиновой кислоты варьировали соотношение объемов водной и органической фаз ( $r$ ), концентрации сополимера и аналита, pH водного раствора. Максимальная степень извлечения при однократной экстракции сорбиновой кислоты ( $\approx 95\%$ ) достигнута при следующих условиях:  $r = 10:4$ ;  $C_{\text{ВФ-ВДМП}} = 0.15 \text{ g/cm}^3$ ,  $C_{\text{к-ты}} = 0.045 \text{ g/cm}^3$ , высаливатель – хлорид аммония (табл. 2).

За счет образования водородных связей при самоассоциации молекул увеличение концентрации сорбиновой кислоты может не приводить к повышению степени ее извлечения.

**Таблица 1.** Влияние pH на экстракцию сорбиновой кислоты сополимером ВФ-ВДМП ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

**[Table 1.** The effect of pH on the extraction of sorbic acid with VF-VDMP copolymer ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )]

№	pH	$D$	$R$ , %
1	4.0	70 ± 2	80.5
2	4.5	94 ± 2	97.1
3	7.5	15 ± 1	25.3
4	8.5	12 ± 1	20.7
5	9.5	5 ± 0.6	17.2

Отметим, что сополимер ВФ-ВДМП оказался более эффективным экстрагентом по отношению к сорбиновой кислоте, чем ранее примененный нами сополимер N-винилформамида с N-винилимидазолом, в системе с которым степень извлечения едва превышала 90 % [8].

Введение в систему компонента со звеньями ВФ приводит к образованию межмолекулярных Н-связей между -ОН и >СО-группами сорбиновой кислоты и N-атомами «пиридинового» типа экстр-

**Таблица 2.** Экстракционные характеристики межфазного распределения сорбиновой кислоты в системе ВФ-ВДМП (9:1), высаливатель хлорид аммония

[Table 2. Extraction characteristics of the sorbic acid interphase distribution in the VF-VDMP system (9:1), ammonium chloride desalter]

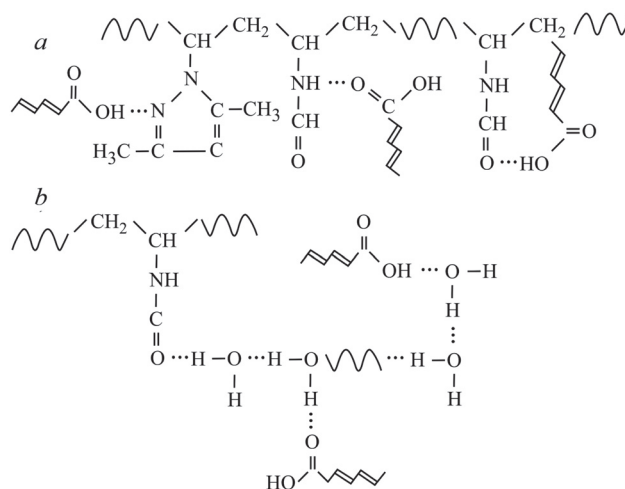
Концентрация сорбиновой кислоты, г/мл [The concentration of sorbic acids, g/ml]	<i>D</i>	<i>R</i> , %
$r = 10:3; C_{\text{ВФ-ВДМП}} = 0.24 \text{ г/мл}$ $[r = 10:3; C_{\text{VF-VDMP}} = 0.24 \text{ g/ml}]$		
0.015	11±0.8	78.6
0.025	13±1.1	81.3
0.030	13±1.4	81.3
0.035	15±2.1	83.3
0.040	25±2.2	89.2
0.045	26±2.1	89.4
0.050	24±2.4	88.9
0.015	11±0.8	78.6
0.025	13±1.1	81.3
$r = 10:4; C_{\text{ВФ-ВДМП}} = 0.15 \text{ г/мл}$ $[r = 10:4; C_{\text{VF-VDMP}} = 0.15 \text{ g/ml}]$		
0.025	34±3.2	93.2
0.035	37±3.4	93.4
0.045	45±3.4	94.7
0.050	42±3.5	94.4
$r = 10:2; C_{\text{ВФ-ВДМП}} = 0.20 \text{ г/мл}$ $[r = 10:2; C_{\text{VF-VDMP}} = 0.20 \text{ g/ml}]$		
0.01	5±0.8	51.0
0.02	7±1.2	53.8
0.03	11±1.3	68.8
0.04	13±1.1	72.2
$r = 10:5; C_{\text{ВФ-ВДМП}} = 0.18 \text{ г/мл}$ $[r = 10:5; C_{\text{VF-VDMP}} = 0.18 \text{ g/ml}]$		
0.01	7±1.3	77.8
0.02	10±1.8	83.3
0.03	16±1.6	88.9
0.04	18±2.2	90.0
0.05	28±2.1	93.3
0.06	32±2.5	94.1
0.07	26±2.8	92.9

агента. В образовании Н-связи возможно участие >N–H и >C=O групп в звеньях N-винилформамида (рис. 2a).

Известно [9], что полимеры на основе N-виниламидов, содержащие поляризованную >C=O группу, проявляют активность к взаимодействию с протонсодержащими соединениями, в том числе с –COOH группами. Под влиянием полярной >C=O группы макроцепи и H<sub>2</sub>O образуют цепочечные ассоциаты. В результате этого возможно взаимодействие атомов водорода и кислорода молекул воды как с соединениями с –COOH группами, выступающими в качестве доноров протонов, так и с веществами, имеющими >C=O группу, выступающих в качестве акцепторов. Благодаря этому происходит образование сетки из водородных связей, что отражается на результатах экстракции (рис. 2b).

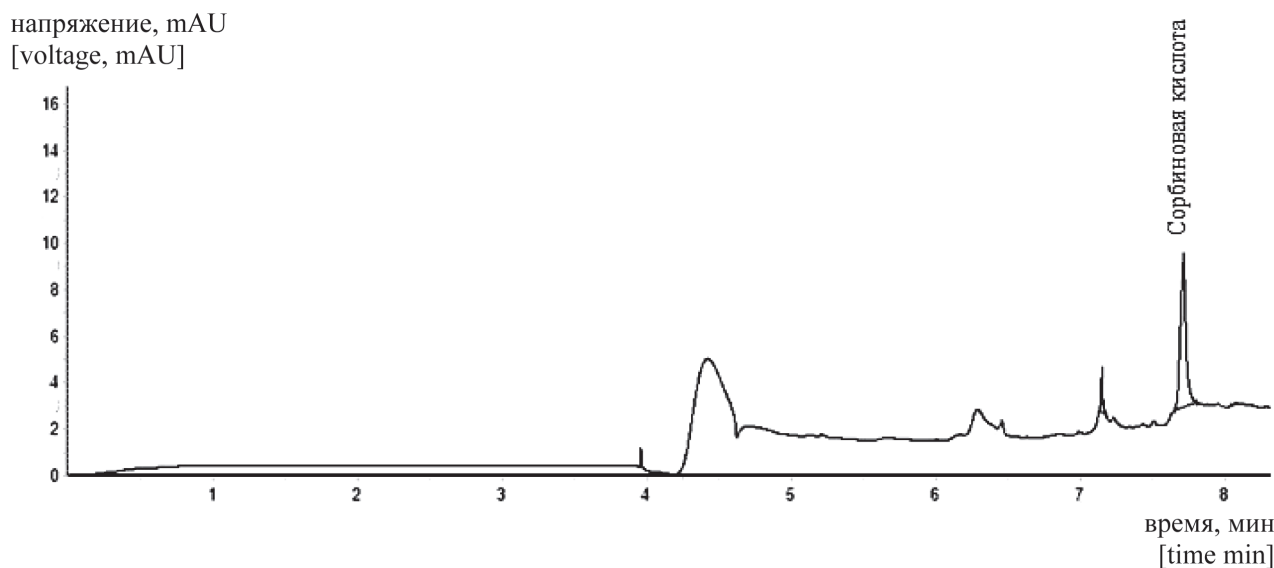
Учитывая данные [10] о том, что при экстракции происходит образование Н-связей между распределяемым веществом и экстрагентом, можно предположить, что в системе сорбиновая кислота – полимер комплексобразование возможно благодаря «сетке» водородных связей с участием поляризованных молекул воды в виде «мостиков»-ассоциатов между –ОН и >СО-группами аналита и функциональными группами полимеров.

Для определения сорбиновой кислоты после экстракции применяли метод внешнего стандарта с построением многоточечных градуировочных графиков. Для этого из стандартных растворов были приготовлены четыре градуировочных и снято восемь электрофореграмм (рис. 3). Электрофоретичес-



**Рис. 2.** Схема комплекса сорбиновая кислота – ВФ-ВДМП

[Fig. 2. Scheme of the complex sorbic acid - VF-VDMP]



**Рис. 3.** Электрофореграмма сорбиновой кислоты  
**[Fig. 3.** Electrophoregram sorbic acid: potential, mAU -  $\tau$ , min]

кое разделение осуществляли в кварцевом капилляре с ведущим электролитом ( $7.5 \text{ mmol/dm}^3$  раствор пара-аминобензойной кислоты), обеспечивающим детектирование кислоты в косвенном варианте, который применяется для регистрации компонентов, не имеющих собственного поглощения в УФ-диапазоне [11]. При разделении непоглощающие ионы пробы замещаются строго эквивалентно поглощающими ионами ведущего электролита, и в зоне детектирования наблюдается уменьшение оптической плотности. На электрофореграмме появляются отрицательные пики, площади которых пропорциональны концентрациям определяемых ионов. Требуемое значение pH ведущего электролита (5.75) достигается при добавлении к нему раствора гистидина и  $0.12 \text{ mmol/dm}^3$  тетрадецилтриметиламмония бромида.

В результате проведенных исследований нами установлена возможность эффективного межфазного распределения сорбиновой кислоты в системе на основе сополимера N-винилформамида и 1-винил-3,5-диметилпирозола. Рассчитанные количественные характеристики экстракции сорбиновой кислоты позволяют применять сополимеры с целью извлечения и определения аналита в присутствии других компонентов матрицы.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Люк Э., Ягер М. *Консерванты в пищевой промышленности. Свойства и применение*. М.: ГИОРД, 2003, 256 с.
2. Мокшина Н. Я., Быковский Д. В., Шаталов Г. В., Пахомова О. А. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 4, с. 423–427. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_4\\_2013\\_009.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_4_2013_009.pdf)
3. Коренман Я. И. *Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник*. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т., 1992, 336 с.
4. Мокшина Н. Я., Быковский Д. В., Шаталов Г. В., Пахомова О. А. *Журнал аналитической химии*, 2016, т. 71, № 2, с. 208–211. DOI: 10.1134/S1061934816020106
5. Шаталов Г. В., Лавлинская М. С., Пахомова О. А., Мокшина Н. Я., Кузнецов В. А. *Журнал прикладной химии*, 2016, т. 89, вып. 1, с. 112–118. DOI: 10.1134/S1070427216010225
6. Быковский Д. В., Кузнецов В. А., Мокшина Н. Я., Пояркова Т. Н., Шаталов Г. В. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2014, т. 57, № 7, с. 73–77.
7. Мокшина Н. Я., Пахомова О. А., Шаталов Г. В., Косинова И. И. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2019, т. 62, № 1, с. 4–10. DOI: 10.6060/ivk-kt.20196201.5763
8. Быковский Д. В., Мокшина Н. Я., Пахомова О. А., Шаталов Г. В., Лавлинская М. С. «*Полимеры-2017*», тезисы докладов VII Всероссийской Каргинской конференции, 13–17 июня 2017 г., Москва, 2017, с. 262.
9. Кирш Ю. Э. *Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды*. М.: Наука, 1998, 254 с.
10. Коренман Я. И., Зыков А. В., Мокшина Н. Я., Быковский Д. В., Шаталов Г. В. *Журнал физической химии*, 2011, т. 85, № 11, с. 2142–214.
11. Карцова Л. А. *Проблемы аналитической химии. Том 18. Капиллярный электрофорез*. М.: Наука, 2014, 438 с.



UDC 547.466:543.2

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/721

Received 15.01.2019

Accepted 15.02.2019

## INTERPHASE DISTRIBUTION OF SORBIC ACID DURING EXTRACTION BY COPOLYMERS OF N-VINYLFORMAMIDE AND 1-VINYL-3,5-DIMETHYLPYRAZOL

© 2019 N. Ya. Mokshina\*<sup>1</sup>, O. A. Pakhomova<sup>2</sup>, G. V. Shatalov<sup>3</sup>, D. P. Tarasov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry and Physic, Military Educational and Scientific Center of the Air Force  
«N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh)*

*54 a, Bol'shevikov str., 394064 Voronezh, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Bunin Yelets State University*

*28, Kommunarov str., 399770 Yelets, Lipetsk region, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Voronezh State University*

*1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation*

### Abstract

**Purpose.** The paper seeks to determine the extraction characteristics of sorbic acid using a copolymer of N-vinylformamide and 1-vinyl-3,5-dimethylpyrazole as an extractant. The complexation process in the analyte-copolymer system is studied, and a method for finding a preservative by means of capillary electrophoresis is suggested.

**Methods and methodology.** The extraction of sorbic acid was carried out using a water-soluble copolymer obtained by radical co-polymerization in dioxane. Using common formulas, the distribution coefficients and the degree of extraction of the analyte were calculated for a single extraction in the presence of a saliver – a saturated solution of ammonium chloride.

**Results.** The conditions for the most efficient extraction of sorbic acid were determined: the characteristic viscosity of the polymers, the concentration of the polymer solution and the analyte, the volume ratio of the phases, the ratio of the molar fractions of N-vinylformamide to 1-vinyl-3,5-dimethylpyrazole. The extraction characteristics of the interfacial distribution of sorbic acid between the water-salt solution and the extractant were calculated. The concentration of the co-polymer and the ratio of the volumes of the equilibrium phases at which the maximum degree of sorbic acid extraction is achieved were determined. It was observed that due to the formation of hydrogen bonds during the self-association of molecules, an increase in the concentration of sorbic acid may not lead to an increase in the degree of its extraction. To determine the sorbic acid after the extraction, an external standard method was used including the construction of multi-point calibration curves.

**Conclusions.** The dependence of the interphase distribution on the structure of the analyte, as well as the complex-forming ability of N-vinylformamide copolymer with 1-vinyl-3,5-dimethylpyrazole as applied to organic acids, was established. The applied extraction systems based on N-vinylformamide copolymers are characterized by environmental and economic feasibility, and good metrological parameters. The calculated quantitative characteristics of the extraction of sorbic acid allow using copolymers to extract and determine the analyte in the presence of other components of the matrix.

**Keywords:** sorbic acid, extraction, water-soluble copolymer, electrophoretic determination.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Luk E., Yager M. *Konservanty v pishевой promyshlennosti. Svoystva i primeneniye*. [Preservatives in the Food

Industry. Properties and Application]. Moscow, GIOR Publ., 2003, 256 p. (in Russ.)

2. Mokshina N. Ya., Bykovskiy D. V., Shatalov G. V., Pakhomova O. A. *Condensed Matter and Interphases*, 2013, vol. 15, no. 4, pp. 423–427. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_4\\_2013\\_009.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_4_2013_009.pdf) (in Russ.)

3. Korenman Ya. I. *Koeffitsienty raspredeleniya organicheskix soedineniy. Spravochnik*. [Distribution Coefficients of Organic Compounds. Handbook]. Voronezh, Voronezh State Un-t Publ., 1992, 336 p. (in Russ.)

✉ Mokshina Nadezhda Ya., e-mail: moksnad@mail.ru

4. Mokshina N. Ya., Bykovskiy D. V., Shatalov G. V., Pakhomova O. A. *J. of Analyt. Chem.*, 2016, vol. 71, no. 2, pp. 201–204. DOI: 10.1134/S1061934816020106
5. Shatalov G. V., Luvlinskaya M. S. Pakhomova O. A., Mokshina N. Ya., Kuznetsov V. A. *Russian J. of Applied Chem.*, 2016, vol. 89, no. 1, pp. 112–118. DOI: 10.1134/S1070427216010225
6. Bykovskiy D. V., Kuznetsov V. A., Mokshina N. Ya., Poyarkova T. N., Shatalov G. V., *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2014, vol. 57, no. 7, pp. 73–77. (in Russ.)
7. Mokshina N. Ya., Pakhomova O. A., Shatalov G. V., Kosinova I. I. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2019, vol. 62, no. 1. pp. 4–10. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5763 (in Russ.)
8. Bykovskiy D. V., Mokshina N. Ya., Pakhomova O. A., Shatalov G. V., Luvlinskaya M. S. «*Polymers-2017*», Proceedings of the VII Rus. Kargin Conference, June 13–17, 2017, Moscow, 2017, p. 262. (in Russ.)
9. Kirsh Yu. E. *Poli-N-vinilpirrolidon i drugie poli-Nvinilamidy* [Poly-N-vinylpyrrolidone and other poly-N-vinyl amides]. Moscow, Nauka Publ., 1998, 254 p. (in Russ.)
10. Korenman J. I., Zykov A. V., Mokshina N. I., Bykovskiy D. V., Shatalov G. V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no. 11, pp. 2000–2004. DOI: 10.1134/S0036024411110185
11. Kartsova L. A. *Problems of Analytical Chemistry. Vol. 18. Capillary Electrophoresis*. Moscow, Nauka Publ., 2014, 438 p. (in Russ.)

---

*Мокшина Надежда Яковлевна* – д. х. н., профессор кафедры физики и химии, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация; e-mail: moksnad@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-8409-024X.

*Пахомова Оксана Анатольевна* – к. х. н., доцент кафедры химии и биологии, Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина, Елец, Липецкая обл., Российская Федерация; e-mail: moksnad@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1969-2698.

*Шаталов Геннадий Валентинович* – д. х. н., профессор, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vms159@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0002-8050-2662.

*Тарасов Дмитрий Павлович* – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики и химии, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация; e-mail: demetriys@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-2630-1085.

*Mokshina Nadezhda Ya.* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Physics and Chemistry, Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russian Federation; e-mail: moksnad@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-8409-024X.

*Pakhomova Oksana A.* – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor of the Department of Chemistry and Biology, Bunin Yelets State University, Yelets, Lipetsk region, Russian Federation; e-mail: moksnad@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1969-2698.

*Shatalov Gennadiy V.* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Polymer Science and Colloids, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: vms159@chem.vsu.ru. ORCID iD 0000-0002-8050-2662.

*Tarasov Dmitriy P.* – Cand. Sci. (Phis.), Assistant Professor, Department of Physics and Chemistry, Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russian Federation; e-mail: demetriys@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-2630-1085.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ; $n = 1-3$ ; $m = 1, 2$ )

© 2019 И. В. Нечаев\*, А. В. Введенский

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

**Аннотация.** Моделирование реакции малых кластеров IV металлов с молекулами воды проведено в рамках теории функционала плотности. Рассчитана структура, колебательные частоты, зарядовое распределение и другие характеристики изомеров  $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ;  $n = 1-3$ ;  $m = 1, 2$ ). Показано, что частицы  $\text{Cu}_2$  и  $\text{Cu}_3$  термодинамически способны разлагать воду на водород и гидроксил при стандартных условиях, другие рассмотренные кластеры IV металлов подобной активностью не обладают.

**Ключевые слова:** кластеры IV металлов, вода, ИК спектры, теория функционала плотности, квантово-химическое моделирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы металлов, содержащие единицы или десятки атомов, проявляют повышенную активность в химических процессах, обычно выступая в роли реагентов или катализаторов [1]. Существуют различные методы получения кластеров переходных металлов: лазерное и сверхзвуковое воздействие на материнскую фазу, газовая агрегация, ионное распыление, электровзрыв, испарение из ячеек Кнудсена и др. [2, 3]. Каждая методика позволяет получать частицы с определенным распределением по размеру, который становится термодинамическим параметром в нанодиапазоне [1, 4]. Учитывая слабую разработанность теоретических основ наноматериаловедения [5], представляет интерес изучение простых химических реакций, в частности – диссоциации воды, в присутствии малых кластеров переходных металлов, которые являются перспективными агентами в катализе, оптоэлектронике и других областях [6].

В работах [3, 7] методами квантовой химии и ИК спектроскопии в матрицах из аргона изучено взаимодействие малых кластеров никеля с молекулами воды и установлено, что частицы  $\text{Ni}_2$  и  $\text{Ni}_3$  практически полностью разлагают воду на водород и гидроксил. Подобная активность кластеров никеля, безусловно, может найти практическое применение во многих технологических процессах. В

связи с этим перспективной задачей является установление возможности диссоциации воды при взаимодействии с нанокластерами других металлов, например меди серебра и золота, которые уже используются в фотохимии, гелиотехнике и других областях [8, 9].

При идентификации продуктов взаимодействия металлических кластеров с различными частицами следует учитывать смещение частот колебаний реагентов, обусловленное искажением их геометрии относительно изолированного состояния [10]. Поскольку сдвиг частот нередко превышает  $100 \text{ cm}^{-1}$ , данный эффект потенциально может вызвать неоднозначную трактовку результатов эксперимента, в связи с чем квантово-химическое моделирование этого явления имеет фундаментальное значение. Помимо того, при взаимодействии частицы, в частности  $\text{H}_2\text{O}$ , с металлическим кластером, наблюдается возможное усиление интенсивности ее характеристических колебаний [11]. К примеру, в [10] показано, что по данным квантово-химического моделирования хемосорбции ОН-радикала на кластерах IV металлов, в частности  $\text{Au}_2$  и  $\text{Au}_4$ , интенсивность колебаний связи О–Н увеличивается более чем в десять раз. Исследование данного эффекта также имеет и практическое значение, поскольку добавление металлических нанокластеров в качестве адсорбентов в газообразную систему позволит, на наш взгляд, зафиксировать наличие адсорбированных на них частиц методом ИК спект-

✉ Нечаев Игорь Владимирович,  
e-mail: nechaev\_iv@chem.vsu.ru

роскопии в гораздо меньшей концентрации, чем в случае несвязанного состояния.

## МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности, использован гибридный функционал PBE0 [12]. Атомы Н и О описывали стандартным базисом aug-cc-pVDZ [13], включающим поляризационные и диффузные функции, а атомы металлов – псевдопотенциалом SDD [14]. Оптимизацию геометрии осуществляли со следующими критериями сходимости:  $2 \cdot 10^{-6}$  Хартри·Бор<sup>-1</sup> – для градиента (сил на атомах) и  $6 \cdot 10^{-6}$  Бор – для смещения атомов. Соответствие структур реагентов минимуму на поверхности потенциальной энергии подтверждалось отсутствием мнимых значений в спектре колебательных частот. Заряды на атомах получены в рамках натурального анализа заселенностей [15]. Моделирование проведено с привлечением программного кода, реализованного в пакете Gaussian09 Rev: D.01 [16]. Визуализация структуры частиц осуществлена с помощью программы ChemCraft [17]; использованная расчетная схема протестирована в [10].

Поскольку реальные колебания молекул носят ангармонический характер, расчеты их колебательных частот в приближении гармонического осциллятора неизбежно приводят к погрешности. Для коррекции результата часто используют эмпирический множитель [18]. Недостатком такого подхода является то, что колебания частицы могут иметь разную степень ангармоничности, что зачастую не учитывается.

Альтернативным способом коррекции является использование модели ангармонического осциллятора, требующей огромных затрат компьютерных ресурсов, а потому применяемой только при расчете небольших систем. В программном пакете Gaussian, в котором выполнена данная работа,

ангармоническая задача решается путём расчёта недиагональных компонент в разложении ППЭ вблизи точки равновесия [19]. В табл. 1 приведено сопоставление экспериментальных частот колебаний молекулы воды [20] с рассчитанными в приближениях гармонического и ангармонического осциллятора величинами. Модель гармонического осциллятора даёт соответствие эксперименту для деформационного колебания  $\delta(\text{HOH})$  с точностью  $v_{\text{эксп}}/v_{\text{расч}} = 0.9797$ . Валентные колебания связей O–H моделируются в данном приближении хуже; отношение  $v_{\text{эксп}}/v_{\text{расч}} = 0.9489$  и  $0.9468$  для симметричного и асимметричного колебания соответственно. Учитывая различную точность в вычислениях валентных и деформационных колебаний молекулы  $H_2O$ , введение единого корректирующего множителя в данном случае не является приемлемым способом устранения погрешности. Поэтому принято решение использовать модель ангармонического осциллятора, дающую лучшее согласие с экспериментом и близкую погрешность для всех трех частот колебаний (табл. 1).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Структура и свойства адсорбционных комплексов

Рассмотрено взаимодействие одной и двух молекул  $H_2O$  с частицами  $Me_n$  IB металлов,  $n = 1-3$ . Структура и свойства таких металлических ассоциатов установлены ранее в [10] в рамках аналогичной расчетной методики. Для частиц  $Ag_3$  и  $Au_3$  найдено наличие двух изомеров, отличающихся по энергии на примерно 4.0 и 0.1 kJ/mol соответственно; у других ассоциатов изомеры отсутствуют. В ходе установления возможных изомеров комплексов  $Me_n(H_2O)_m$  генерировали множество стартовых геометрий, учитывающих возможность диссоциации молекул воды. На рис. 1–3 приведены полученные оптимизированные структуры, однако не более шести наиболее устойчивых изомеров для каждого комплекса. Критерием устойчивости выбрано минимальное значение суммы электронной энергии и энергии нулевых колебаний  $E = E_{\text{el}} + E_0$ . Величины  $E$ , рассчитанные относительно наиболее устойчивого изомера, приведены в табл. 2.

Установлено, что система  $MeH_2O$  характеризуется тремя изомерами, имеющими одинаковую геометрическую структуру для всех рассматриваемых металлов (рис. 1). В наиболее устойчивом изомере молекула  $H_2O$  связана с атомом металла через атом кислорода, в следующем по устойчивости – через атом водорода. Наименее стабильный изомер со-

**Таблица 1.** Экспериментальные и расчетные частоты колебаний ( $\text{cm}^{-1}$ ) молекулы  $H_2O$

[Table 1. Experimental and calculated vibration frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of  $H_2O$  molecule]

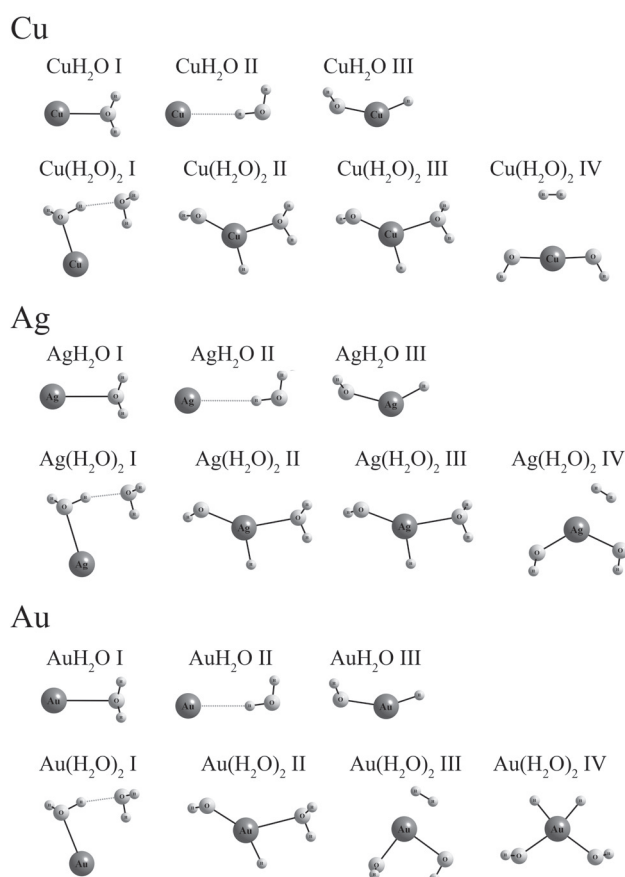
Методика [Technique]	$v_{\text{asym}}(\text{OH})$	$v_{\text{sym}}(\text{OH})$	$\delta(\text{HOH})$
Эксперимент [19] [Experimental [19]]	3756	3657	1595
Расчет (ангарм.) [Calculated (anharm.)]	3777	3675	1575
Расчет (гарм.) [Calculated (harm.)]	3967	3854	1628

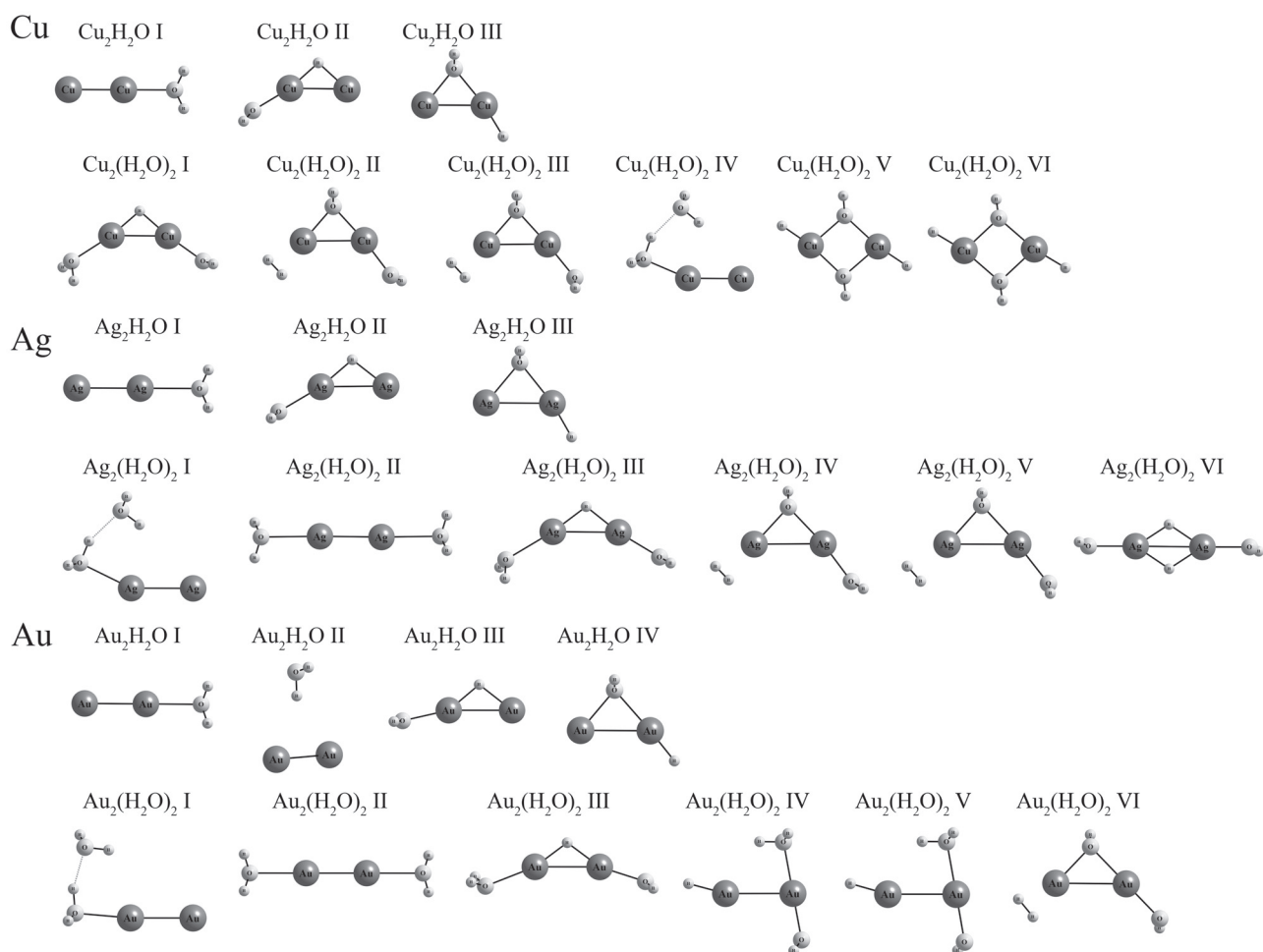
**Таблица 2.** Относительная устойчивость адсорбционных комплексов  $E - E_{\min}$  и энергия адсорбции молекулы воды при 0 К, рассчитанная на одну молекулу  $\Delta E_{\text{ads}}$  на кластерах IB металлов[Table 2. Relative stability of adsorption complexes  $E - E_{\min}$  and adsorption energy of water molecule at 0 K calculated per one molecule  $\Delta E_{\text{ads}}$  on IB metal clusters]

Комплекс [Complex]	$E - E_{\min}$ , кДж/моль [ $E - E_{\min}$ , kJ/mol]						$\Delta E_{\text{ads}}$ , кДж/моль [ $\Delta E_{\text{ads}}$ , kJ/mol]					
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
CuH <sub>2</sub> O	0	12	42	–	–	–	–14	–2	29	–	–	–
AgH <sub>2</sub> O	0	3	160	–	–	–	–4	–1	156	–	–	–
AuH <sub>2</sub> O	0	3	88	–	–	–	–5	–2	83	–	–	–
Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	21	22	33	–	–	–20	–9	–9	–3	–	–
Ag(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	153	153	236	–	–	–12	64	64	106	–	–
Au(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	101	222	232	–	–	–14	36	97	102	–	–
Cu <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0	14	28	–	–	–	–44	–30	–16	–	–	–
Ag <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0	90	110	–	–	–	–25	65	85	–	–	–
Au <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0	36	83	138	–	–	–44	–8	39	93	–	–
Cu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	34	34	43	157	158	–61	–45	–44	–40	17	18
Ag <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	9	51	145	145	254	–26	–22	–1	46	46	101
Au <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	1	44	105	105	151	–39	–39	–18	13	13	36
Cu <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0	52	–	–	–	–	–110	–59	–	–	–	–
Ag <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0	18	26	40	91	160	–35	–17	–9	5	56	125
Au <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0	12	40	81	84	84	–49	–36	–9	32	35	35
Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	0	7	8	24	24	–93	–93	–90	–89	–81	–81
Ag <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	2	17	20	20	48	–17	–9	–4	3	28	63
Au <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	2	15	15	28	38	–49	–48	–42	–42	–35	–30

ответствует диссоциативной адсорбции молекулы воды; энергия адсорбции при этом положительна (табл. 2). Значение энергии адсорбции рассчитывалось как разница  $E$  адсорбционного комплекса и изолированных частиц  $\text{Me}_n$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и может трактоваться как энтальпия адсорбции при 0 К. Для системы  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_2$  найдено по четыре изомера для каждого металла, при этом две наиболее устойчивые структуры совпадают для меди, серебра и золота. Изомер I соответствует недиссоциативной адсорбции обеих молекул воды, тогда как в изомере II одна из молекул  $\text{H}_2\text{O}$  диссоциирована на водород и гидроксил. В структуре изомеров III и IV проявляются индивидуальные особенности каждого металла. Структуры  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$  IV,  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2$  IV, и  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2$  III соответствуют диссоциации обеих молекул воды с образованием молекулы водорода и двух гидроксил-радикалов, тогда как в изомере  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2$  IV две молекулы воды диссоциированы на атом водорода гидроксил. Отрицательной энергией

**Рис. 1.** Оптимизированные структуры комплексов  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m$ , ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; m = 1, 2$ )  
[Fig. 1. Optimized geometries of  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m$ , ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; m = 1, 2$ ) complexes]





**Рис. 2.** Оптимизированные структуры комплексов  $Me_2(H_2O)_m$ , ( $Me = Cu, Ag, Au$ ;  $m = 1, 2$ )  
**[Fig. 2.** Optimized geometries of  $Me_2(H_2O)_m$ , ( $Me = Cu, Ag, Au$ ;  $m = 1, 2$ ) complexes]

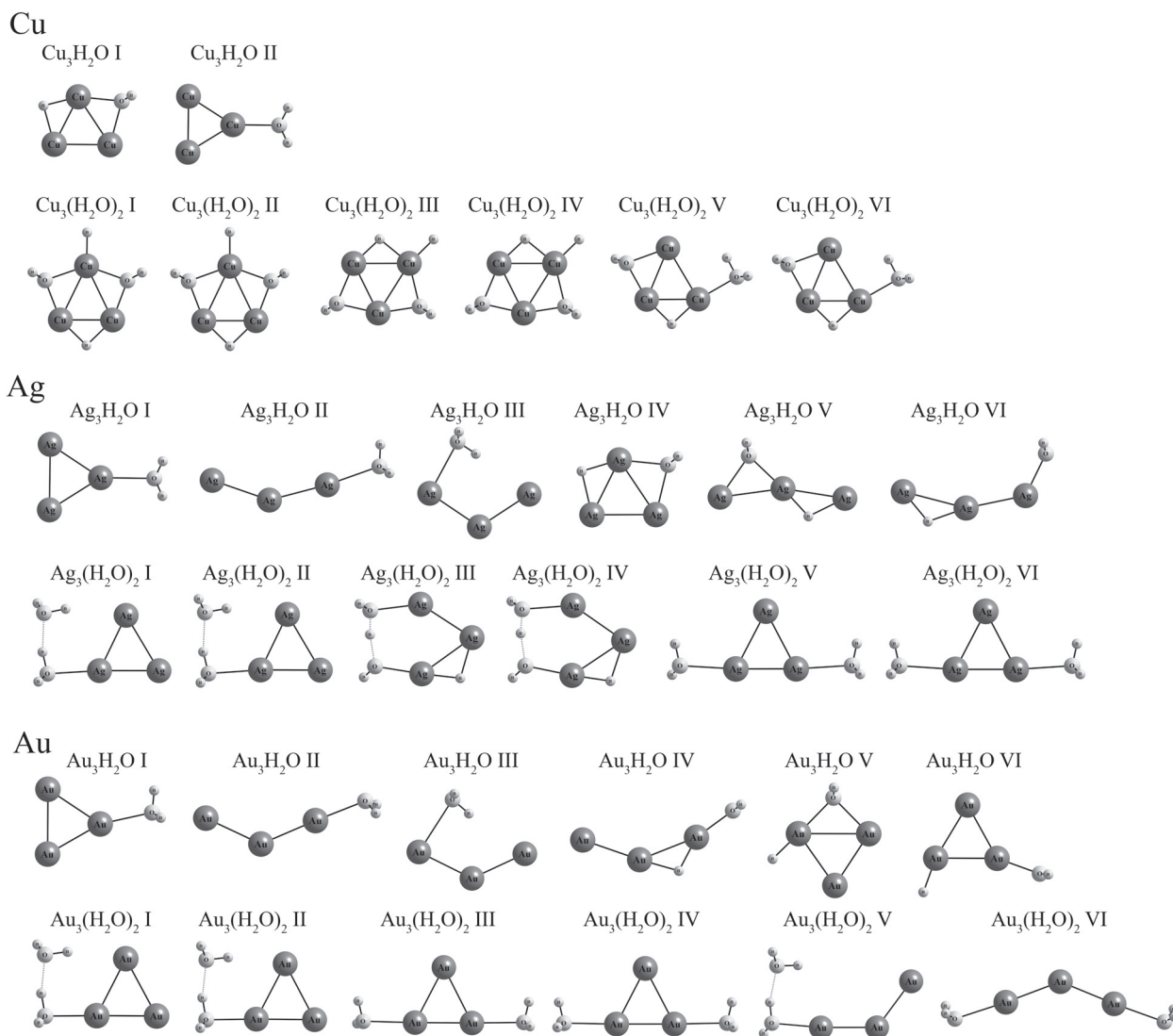
адсорбции, приходящейся на одну молекулу воды, характеризуются все изомеры системы  $Cu(H_2O)_2$ , но только один наиболее устойчивый изомер I систем  $Ag(H_2O)_2$  и  $Au(H_2O)_2$ . Из полученных данных можно сделать вывод о том, что атомарные частицы IB металлов не способны разлагать воду.

Наиболее устойчивая структура в системе  $Me_2H_2O$  для всех рассмотренных металлов соответствует недиссоциативной адсорбции молекулы воды (рис. 2). В данном изомере молекула  $H_2O$  связана с атомом металла через атом кислорода, аналогично изомеру I в системе  $MeH_2O$ . Изомеры II и III – для меди и серебра, а также изомеры III и IV – для золота отвечают диссоциативной адсорбции  $H_2O$  и являются менее устойчивыми. В структуре  $Au_2H_2O$  II молекула воды ориентирована к частице  $Au_2$  атомом водорода. Данный изомер является уникальным для системы  $Au_2H_2O$  и не обнаружен в системах  $Ag_2H_2O$  и  $Cu_2H_2O$ .

Расчеты показывают, что вторая молекула воды, адсорбирующаяся на биатомном кластере  $Cu_2$ , дис-

социирует на водород и гидроксил. Недиссоциативной адсорбции обеих молекул воды соответствует только четвертый по устойчивости изомер в системе  $Cu_2(H_2O)_2$ , который выше по энергии, чем структура I на  $kJ/mol$ , что позволяет с уверенностью говорить о диссоциации второй молекулы воды на димере  $Cu_2$ . В системах  $Ag_2(H_2O)_2$  и  $Au_2(H_2O)_2$  два наиболее устойчивых изомера соответствуют недиссоциативной адсорбции обеих молекул воды. Адсорбционный комплекс III, в котором одна молекула  $H_2O$  диссоциирована, имеет положительные значения энергии адсорбции; это позволяет говорить о том, что частицы  $Ag_2$  и  $Au_2$  не способны разлагать воду в газовой фазе.

Анализ изомеров в системах  $Me_3H_2O$  и  $Me_3(H_2O)_2$  (рис. 3) приводит к заключению, что частица  $Cu_3$  способствует диссоциации как первой, так и второй адсорбированной молекулы воды, а частицы  $Ag_3$  и  $Au_3$  подобной активностью не обладают. Для системы  $Cu_3H_2O$  найдено два изомера, более устойчивый из которых соответствует диссоциативной адсор-



**Рис. 3.** Оптимизированные структуры комплексов  $\text{Me}_3(\text{H}_2\text{O})_m$ , ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; m = 1, 2$ )  
**[Fig. 3.** Optimized geometries of  $\text{Me}_3(\text{H}_2\text{O})_m$ , ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; m = 1, 2$ ) complexes]

бции  $\text{H}_2\text{O}$  и имеет энергию на 52 kJ/mol ниже, чем изомер II. В системе  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  изомеры I–IV соответствуют диссоциативной адсорбции обеих молекул воды, тогда как изомеры V и VI – только одной. Все приведенные на рис. 3 изомеры систем  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  имеют отрицательную энергию адсорбции (табл. 3) и, таким образом, являются устойчивыми. По итогам проведенных расчетов можно заключить, что среди рассмотренных малых кластеров IB металлов лишь  $\text{Cu}_2$  и  $\text{Cu}_3$  способны разлагать воду на атом водорода и гидроксил, причем если частица  $\text{Cu}_2$  разлагает только вторую адсорбированную молекулу воды, то частица  $\text{Cu}_3$  – уже обе молекулы.

Расчет спектра колебательных частот позволяет вычислить температурные поправки к полной энергии частиц и стандартным величинам

энтальпии и энергии Гиббса адсорбции (табл. 3). Результаты показывают, что если энтальпия адсорбции слабо зависит от температуры: разница значений при 0 K и 298.15 K не превышает 5 kJ/mol, то энтропийный фактор, играет весьма существенную роль. Величина  $T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  достигает –40 kJ/mol и, таким образом, по абсолютной величине сравнима с энтальпией адсорбции. Если рассматривать  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  как критерий самопроизвольного протекания процесса адсорбции при стандартных условиях, то можно заключить, что адсорбция молекулы воды на одноатомных частицах IB металлов, а также на частице  $\text{Ag}_2$  термодинамически не выгодна, поскольку в системах  $\text{MeH}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) и  $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{O}$  нет изомеров, характеризующихся отрицательными значениями  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  (табл. 3).

**Таблица 3.** Стандартные энтальпия и энергия Гиббса адсорбции молекулы воды (рассчитанные на одну молекулу) на кластерах IB металлов**[Table 3.** Standard enthalpy and Gibbs free energy of water molecule adsorption (per one molecule) on IB metal clusters]

Комплекс [Complex]	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ , кДж/моль [ $\Delta H_{ads}^{\circ}$ , kJ/mol]						$\Delta G_{ads}^{\circ}$ , кДж/моль [ $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , kJ/mol]					
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
CuH <sub>2</sub> O	-17	-2	25	-	-	-	7	12	52	-	-	-
AgH <sub>2</sub> O	-6	-2	153	-	-	-	14	12	178	-	-	-
AuH <sub>2</sub> O	-7	-3	78	-	-	-	14	13	106	-	-	-
Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-23	-12	-12	-5	-	-	7	19	20	22	-	-
Ag(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-14	62	62	103	-	-	13	91	91	133	-	-
Au(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-17	34	93	97	-	-	12	63	126	132	-	-
Cu <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	-46	-34	-21	-	-	-	-15	0	16	-	-	-
Ag <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	-26	62	80	-	-	-	2	95	116	-	-	-
Au <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	-47	-8	35	88	-	-	-14	11	71	125	-	-
Cu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-64	-48	-48	-42	12	13	-30	-10	-10	-8	53	53
Ag <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-28	-22	-3	43	43	97	4	5	30	80	80	134
Au <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-42	-40	-20	10	10	32	-8	-8	15	47	47	72
Cu <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	-115	-60	-	-	-	-	-70	-27	-	-	-	-
Ag <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	-35	-21	-9	1	48	120	-5	5	18	47	94	154
Au <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	-50	-37	-9	29	30	32	-17	-7	17	69	76	75
Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-98	-98	-94	-94	-85	-85	-53	-53	-49	-49	-43	-43
Ag <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-18	-8	-4	0	26	62	-2	3	9	24	47	77
Au <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-52	-51	-43	-43	-37	-31	-12	-11	-8	-9	-4	1

Из рассмотрения наиболее устойчивых изомеров адсорбционных комплексов видно, что геометрия адсорбированной молекулы воды не сильно отличается от ее изолированного состояния (табл. 4). Тем не менее, средняя длина связи O–H увеличивается на 0.1–0.2 пм, валентный угол увеличивается на 0.3–2.4°, а сама молекула H<sub>2</sub>O при адсорбции приобретает частичный положительный заряд, не превышающий 0.1 ат. ед.

#### ИК спектры адсорбционных комплексов

Спектр адсорбционного комплекса формируется из частот, характерных для изолированных частиц адсорбата и адсорбента, а также включает линии, являющиеся уникальными для данного комплекса и позволяющие его экспериментально идентифицировать. Взаимное влияние металлических кластеров и адсорбированных молекул воды проявляется в смещении линий спектров и изменении интенсивности колебаний данных частиц относительно изолированного состояния.

В табл. 5. приведены рассчитанные значения сдвига частот адсорбированной молекулы воды, а

также отношения интенсивностей валентных колебаний H<sub>2</sub>O в адсорбированном и изолированном состоянии. Рассмотрены только системы, содержащие одну молекулу воды, поскольку в данном случае исключено взаимное влияние молекул H<sub>2</sub>O друг на друга. Полученные результаты показывают, что частоты как симметричного, так и асимметричного валентных колебаний связи O–H уменьшаются при адсорбции воды на всех рассмотренных кластерах. Наиболее сильно данный эффект выражен при адсорбции H<sub>2</sub>O на кластерах меди, снижение частоты достигает 86 см<sup>-1</sup>. Однако частота деформационного колебания  $\delta(\text{HOH})$  при адсорбции H<sub>2</sub>O на IB металлах практически не меняется.

Из трех характеристических колебаний молекулы воды существенное увеличение интенсивности при адсорбции наблюдается только у симметричного валентного колебания O–H (табл. 5). Наиболее ярко данный эффект выражен при адсорбции H<sub>2</sub>O на частицах Cu, Au<sub>2</sub> и Au<sub>3</sub>. Интенсивность асимметричного валентного колебания O–H увеличивает-



**Таблица 4.** Суммарный заряд и геометрические характеристики адсорбированной молекулы воды  
 [Table 4. Total charge and structural parameters of the adsorbed water molecule]

Комплекс [Complex]	$Q(\text{H}_2\text{O})$ , ат. ед. [ $Q(\text{H}_2\text{O})$ , at. un.]	Н-О-Н, град. [Н-О-Н, deg.]	$R(\text{OH})_{\text{av}}$ , пм [ $R(\text{OH})_{\text{av}}$ , pm]
$\text{H}_2\text{O}$	0	104.5	96.2
$\text{CuH}_2\text{O I}$	0.027	106.9	96.4
$\text{AgH}_2\text{O I}$	0.016	104.8	96.4
$\text{AuH}_2\text{O I}$	0.037	104.8	96.4
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{O I}$	0.057	105.6	96.5
$\text{Ag}_2\text{H}_2\text{O I}$	0.042	105.2	96.4
$\text{Au}_2\text{H}_2\text{O I}$	0.085	105.5	96.4
$\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O II}$	0.074	106.2	96.4
$\text{Ag}_3\text{H}_2\text{O I}$	0.053	105.6	96.3
$\text{Au}_3\text{H}_2\text{O I}$	0.093	105.7	96.4

Примечание. Для системы  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O}$  рассмотрены характеристики второго по устойчивости изомера II, поскольку наиболее устойчивый изомер I отвечает диссоциированной молекуле воды.

[Remark.  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O}$  system is described with isomer II, because the most stable isomer I includes dissociated water molecule]

**Таблица 5.** Сдвиг частот ( $\text{cm}^{-1}$ ) и коэффициент усиления интенсивности колебаний адсорбированной молекулы воды

[Table 5. Frequency shift ( $\text{cm}^{-1}$ ) and intensity enhancement coefficient of the adsorbed water molecule vibrations]

Комплекс [Complex]	$\Delta v_{\text{asym}}(\text{OH})$	$\Delta v_{\text{sym}}(\text{OH})$	$\Delta\delta(\text{HOH})$	$\frac{I_{\text{ads}}/I_{\text{iso}}}{v_{\text{asym}}(\text{OH})}$	$\frac{I_{\text{ads}}/I_{\text{iso}}}{v_{\text{sym}}(\text{OH})}$	$\frac{I_{\text{ads}}/I_{\text{iso}}}{\Delta\delta(\text{HOH})}$
$\text{CuH}_2\text{O I}$	-81	-86	-14	0.93	17.73	0.67
$\text{AgH}_2\text{O I}$	-29	-32	-1	0.90	2.11	0.77
$\text{AuH}_2\text{O I}$	-32	-33	-6	1.08	2.97	0.73
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{O I}$	-48	-42	-4	1.52	2.94	0.94
$\text{Ag}_2\text{H}_2\text{O I}$	-16	-14	6	1.25	2.56	0.90
$\text{Au}_2\text{H}_2\text{O I}$	-43	-38	2	1.72	11.28	0.87
$\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O II}$	-56	-48	-12	1.25	7.78	1.12
$\text{Ag}_3\text{H}_2\text{O I}$	-20	-14	6	1.04	6.63	0.95
$\text{Au}_3\text{H}_2\text{O I}$	-49	-41	-4	1.49	13.92	0.74

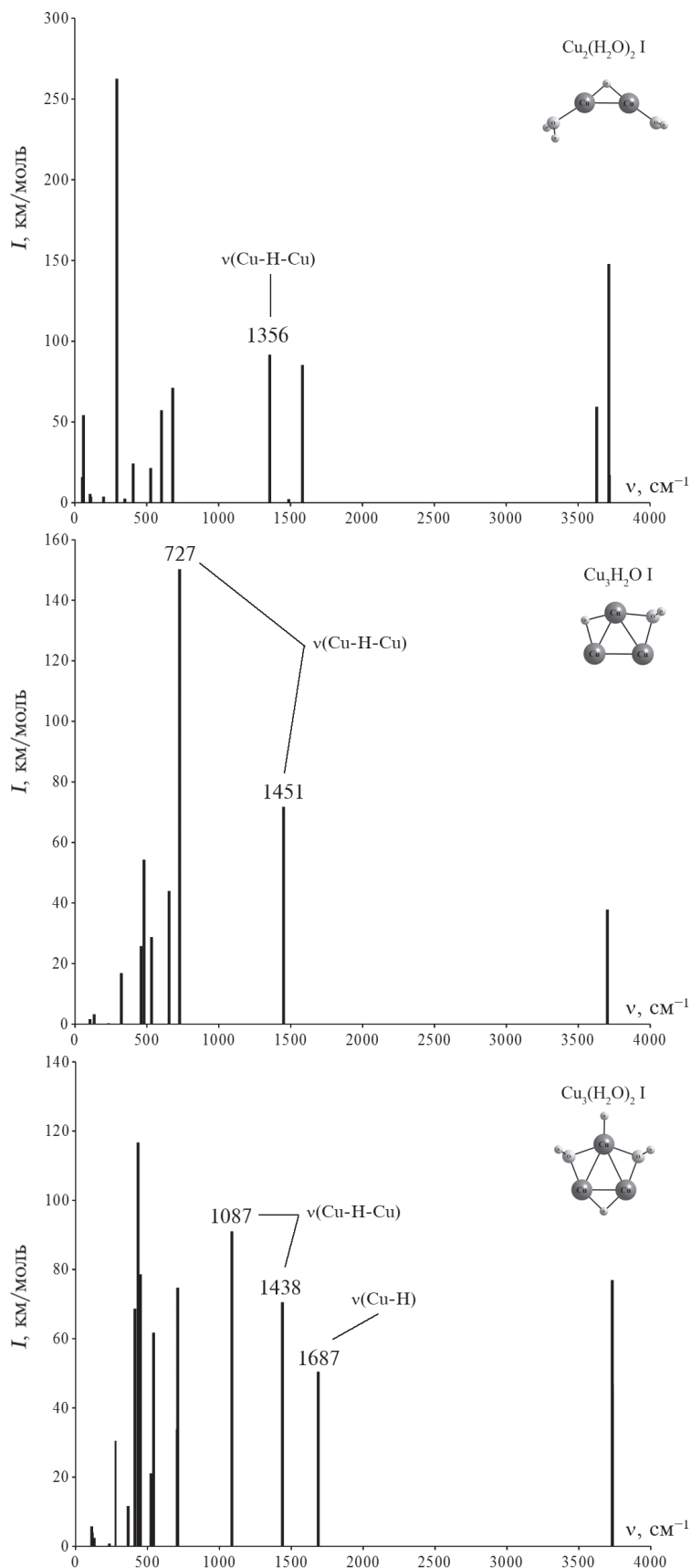
Примечание. см. табл. 3.

[Remark. See Table 3.]

ся в гораздо меньшей степени, а интенсивность деформационного колебания  $\delta(\text{HOH})$  в большинстве случаев уменьшается.

Спектр адсорбционных комплексов  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ ,  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O I}$  и  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ , которые являются наиболее устойчивыми изомерами в своих рядах и содержат диссоциированную молекулу воды, включают две полосы фрагмента Cu-H-Cu – мостикового атома водорода, по которым комплекс может быть идентифицирован. Частица  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$  также содержит фрагмент Cu-H – концевой атом водорода, дающий еще одну характеристическую полосу в ИК

спектре. На рис. 4 приведены спектры комплексов  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ ,  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O I}$  и  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ , на которых отмечены данные полосы. В комплексе  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$  одна из полос фрагмента Cu-H-Cu имеет очень низкую интенсивность, вторая полоса наблюдается на частоте  $1356 \text{ cm}^{-1}$ . В комплексе  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O I}$  фрагмент Cu-H-Cu дает две интенсивные полосы с частотами  $727$  и  $1451 \text{ cm}^{-1}$ . В комплексе  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  также наблюдаются две интенсивные полосы фрагмента Cu-H-Cu с частотами  $1087$  и  $1438 \text{ cm}^{-1}$ , а также интенсивная полоса фрагмента Cu-H с частотой  $1687 \text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 4.** ИК спектры адсорбционных комплексов  $Cu_2(H_2O)_2 I$ ,  $Cu_3H_2O I$  и  $Cu_3(H_2O)_2 I$   
 [Fig. 4. IR spectra  $Cu_2(H_2O)_2 I$ ,  $Cu_3H_2O I$  and  $Cu_3(H_2O)_2 I$  complexes]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты позволяют заключить, что среди рассмотренных малых кластеров IB металлов, содержащих не более трех атомов, лишь частица  $\text{Cu}_3$  способна разлагать адсорбируемые молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на водород и гидроксил. При этом частица  $\text{Cu}_2$  разлагает только вторую адсорбированную молекулу воды, тогда как остальные частицы IB металлов не способны вызвать диссоциацию молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Адсорбционные комплексы меди с диссоциированной молекулой воды экспериментально могут быть идентифицированы по ИК спектрам, на которых должны присутствовать характеристические полосы фрагментов Cu-H-Cu и Cu-H.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2015, т. 51, № 4, с. 420. DOI: 10.7868/S0044185615040348
2. de Heer W. A. // *Rev. Mod. Phys.*, 1993, vol. 65, pp. 611. DOI: 10.1103/RevModPhys.65.611
3. Serebrennikov L. V., Davlyatshin D. I., Golovkin A. V. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, pp. 2082. DOI: 10.1134/S0036024410120137
4. Tretyakov Y. D., Goodilin E. A. // *Russian Chemical Reviews*, 2009, vol. 78, pp. 801. DOI: 10.1070/RC2009v078n09ABEH004029
5. Мелихов И. В. // *Вестник РАН*, 2007, т. 77, с. 987.
6. Valden M., Lai X., Goodman W. // *Science*, 1998, vol. 281, pp. 1647. DOI: 10.1126/science.281.5383.1647
7. Park M. A. *Thesis Ph.D.* Rice University, 1988, pp. 126–160.
8. Eachus R. S., Marchetti A. P., Muentner A. A. // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1999, vol. 50, pp. 117. DOI: 10.1146/annurev.physchem.50.1.117
9. Elghanian R., Srorhoff J. J., Mucic R. C., et al. // *Science*, 1997, vol. 277, pp. 1078. DOI: 10.1126/science.277.5329.1078
10. Doroshenko A. A., Nechaev I. V., Vvedenskii A. V. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 88, pp. 1542. DOI: 10.1134/S003602441409012X
11. Moskovits M. // *Rev. Mod. Phys.*, 1985, vol. 57, pp. 783. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>
12. Adamo C., Scuseria G.E., Barone V. // *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 111, pp. 2889. DOI: 10.1063/1.479571
13. Dunning Jr. T. H. // *J. Chem. Phys.*, 1989, vol. 90, pp. 1007. DOI: 10.1063/1.456153
14. Stoll H., Fuentealba P., Schwerdtfeger P., et al. // *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 81, pp. 2732. DOI: 10.1063/1.447992
15. Reed A. E., Kurtiss L. A., Weinhold F. // *Chem. Rev.*, 1988, vol. 88, pp. 899. DOI: 10.1021/cr00088a005
16. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
17. URL: [www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com).
18. Merrick J. P., Moran D., Radom L. // *J. Phys. Chem. A.*, 2007, vol. 111, pp. 11683. DOI: 10.1021/jp073974n
19. Barone V. // *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 120, pp. 3059. DOI: 10.1063/1.1637580
20. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под. ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979, 448 с.

UDC 544.1

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/722

Received 12.12.2018

Accepted 15.02.2019

## QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE INTERACTION IN $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ (Me = Cu, Ag, Au; $n = 1-3$ ; $m = 1, 2$ ) SYSTEM

© 2019 I. V. Nechaev\*, A. V. Vvedenskii

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

## Abstract

**Purpose.** Quantum chemical modelling of the interaction of IB metal clusters with water molecules was carried out within the framework of the density functional theory. The aim of this work is to study the adsorption process of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules on small IB metal clusters.

✉ Nechaev Igor V., e-mail: [nechaev\\_iv@chem.vsu.ru](mailto:nechaev_iv@chem.vsu.ru)

**Methods and methodology.** Quantum chemical modeling of the IB metal clusters interaction with water molecules was carried out in terms of density functional theory (hybrid PBE0 functional).

**Results.** The structure, vibration frequencies, charge distribution and other parameters of  $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; n = 1-3; m = 1, 2$ ) isomers were calculated. The paper demonstrates that  $\text{Cu}_2$  and  $\text{Cu}_3$  particles are able to thermodynamically decompose water molecules to hydrogen and hydroxyl under standard conditions, while other examined clusters of IB metal are not able to do so. The standard enthalpy and Gibbs free energy of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption decrease in magnitude in the series  $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Ag}$ . The results of the study show that if the adsorption enthalpy does not or very slightly depends on the temperature (the difference of values at 0 K and 298.15 K does not exceed 5 kJ/mol), the entropy factor plays a significant role. The value of  $T\Delta S_{\text{ads}}^\circ$  reaches  $-40$  kJ/mol and thus is comparable to the adsorption enthalpy by its absolute value. The geometry of the adsorbed water molecule is not much different from its geometry in an isolated state.

**Conclusion.** It was demonstrated that the frequencies of the symmetric and asymmetric O–H stretches of adsorbed water molecule are decreasing in all the studied clusters. This effect is more visible when  $\text{H}_2\text{O}$  is adsorbed on copper clusters, with frequency reduction reaching  $86 \text{ cm}^{-1}$ . The frequency of the bending mode does not change significantly. An increase in the intensity during adsorption is observed only in the symmetric stretching vibration O–H. Vibration frequencies identifying the Cu–H–Cu and Cu–H fragments of the adsorption complexes containing decomposed water molecule were calculated. Calculations allow to conclude that among studied IB metals clusters only  $\text{Cu}_3$  and  $\text{Cu}_2$  particles are able to decompose adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$  molecules into hydrogen atom and hydroxyl.

**Keywords:** metal clusters, water, IR spectra, density functional theory, quantum chemical modelling.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

- Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Shel' N. V. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 567–574. DOI: 10.1134/S2070205115040346
- de Heer W. A. *Rev. Mod. Phys.*, 1993, vol. 65, pp. 611. DOI: 10.1103/RevModPhys.65.611
- Serebrennikov L. V., Davlyatshin D. I., Golovkin A. V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, pp. 2082. DOI: 10.1134/S0036024410120137
- Tretyakov Y. D., Goodilin E. A. *Russian Chemical Reviews*, 2009, vol. 78, pp. 801. DOI: 10.1070/RC2009v078n09ABEH004029
- Melikhov V. I. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2007, vol. 77, pp. 563–567. DOI: 10.1134/S1019331607060032
- Valden M., Lai X., Goodman W. *Science*, 1998, vol. 281, pp. 1647. DOI: 10.1126/science.281.5383.1647
- Park M. A. *Thesis Ph.D.* Rice University, 1988, pp. 126–160.
- Eachus R. S., Marchetti A. P., Muentner A. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1999, vol. 50, pp. 117. DOI: 10.1146/annurev.physchem.50.1.117
- Elghanian R., Srorhoff J. J., Mucic R. C., et al. *Science*, 1997, vol. 277, pp. 1078. DOI: 10.1126/science.277.5329.1078
- Doroshenko A. A., Nechaev I. V., Vvedenskii A. V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 88, pp. 1542. DOI: 10.1134/S003602441409012X
- Moskovits M. *Rev. Mod. Phys.*, 1985, vol. 57, pp. 783. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>
- Adamo C., Scuseria G. E., Barone V. *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 111, pp. 2889. DOI: 10.1063/1.479571
- Dunning Jr. T. H. *J. Chem. Phys.*, 1989, vol. 90, pp. 1007. DOI: 10.1063/1.456153
- Stoll H., Fuentealba P., Schwerdtfeger P., et al. *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 81, pp. 2732. DOI: 10.1063/1.447992
- Reed A. E., Kurtiss L. A., Weinhold F. *Chem. Rev.*, 1988, vol. 88, pp. 899. DOI: 10.1021/cr00088a005
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. *Gaussian 09 Revision D.01*. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- URL: [www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com).
- Merrick J. P., Moran D., Radom L. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, pp. 11683. DOI: 10.1021/jp073974n
- Barone V. *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 120, pp. 3059. DOI: 10.1063/1.1637580
- Molecular Constants of Inorganic Compounds / Ed. by K. S. Krasnova. Leningrad, Chemistry Publ., 1979, 448 p. (in Russ.)

*Нечаев Игорь Владимирович* – к. х. н., ассистент кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [nechaev\\_iv@chem.vsu.ru](mailto:nechaev_iv@chem.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-1232-8869.

*Введенский Александр Викторович* – д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [alvved@chem.vsu.ru](mailto:alvved@chem.vsu.ru). ORCID iD 0000-003-2210-5543.

*Nechaev Igor V.* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Chemical Faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [nechaev\\_iv@chem.vsu.ru](mailto:nechaev_iv@chem.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-1232-8869.

*Vvedenskii Alexander V.* – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [alvved@chem.vsu.ru](mailto:alvved@chem.vsu.ru). ORCID iD 0000-003-2210-5543.

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СТОЛБИКОВ НИКЕЛЯ В МАТРИЦЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ СИНХРОТРОННЫХ XANES ИССЛЕДОВАНИЙ В РЕЖИМЕ РЕГИСТРАЦИИ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ ИЛИ ФОТОНОВ

© 2019 Е. В. Паринава\*<sup>1</sup>, А. К. Федотов<sup>2</sup>, Д. А. Коюда<sup>1</sup>, Ю. А. Федотова<sup>3</sup> Е. А. Стрельцов<sup>2</sup>, Н. В. Малащенко<sup>2</sup>, R. Ovsyannikov<sup>4</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет  
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет  
Независимости пр., 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>3</sup>НИУ "Институт ядерных проблем" БГУ  
Бобруйская ул., 11, 220030 Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Helmholtz Zentrum Berlin Alber Einstein Str., 15, 12489 Berlin, Germany

**Аннотация.** Методом синхротронной спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure – XANES) проведена диагностика массивов столбиков никеля, случайным образом распределенных в слое SiO<sub>2</sub> на подложке кремния. Столбики никеля были получены методом электрохимического осаждения металла в поры матрицы диоксида кремния, сформированные трековым методом. Латентные треки формировались путем облучения слоя SiO<sub>2</sub> тяжелыми ионами золота на ускорителе института Хан-Майтнер (Берлин, Германия). Методом растровой электронной микроскопии установлены особенности заполнения пор металлом, показана специфика образования столбиков Ni, их морфология (поверхность и сколы). Для исследований электронно-энергетического строения массивов Ni столбиков методом XANES использовалось высокоинтенсивное синхротронное излучение ультрамягкого рентгеновского диапазона накопительного кольца BESSY II Гельмгольц Центра Берлин. Путем анализа локального окружения атомов никеля и кислорода по данным синхротронного метода XANES изучена специфика фазового состава поверхностных слоев, включая интерфейс столбик-матрица. Показано, что образование фазы силицида никеля возможно лишь при определенных режимах формирования массивов столбиков, когда происходит частичное разрушение матрицы диоксида кремния при контакте металла с подложкой Si. Изучена специфика естественного окисления поверхности гетероструктуры столбик никеля – диоксид кремния.

**Ключевые слова:** столбики никеля, оксид кремния, латентные ионные треки, растровая электронная микроскопия, спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка подходов к темплатному синтезу структур с различными функциональными свойствами в последнее время вызывает повышенный интерес. В качестве примера приведем осаждение частиц различных металлов и полупроводников в пористый кремний. Такая методика, к примеру, мо-

жет быть использована для создания контактов в фотовольтаике [1–4]. Более того, представляет интерес создание полупроводниковых приборов на основе заполненных треков в диэлектрических слоях таких непроводящих материалов, как диоксид или оксинитрид кремния, сформированных на поверхности кристаллического кремния в TEMPOS-структурах (*tunable electronic material with pores in oxide on silicon*) [5, 6]. В этом случае особый ин-

✉ Паринава Елена Владимировна,  
e-mail: parinova@phys.vsu.ru

терес вызывает использование метода темплатного синтеза для создания устройств микро- и нанoeлектроники в сочетании с электрохимическим осаждением (ЭО). Последнее позволяет контролировать процессы образования и роста зародышей осаждаемых веществ на атомарном уровне [6, 7], обеспечивая высокую точность контроля количества осаждаемого вещества из-за высокой точности измерения заряда, протекающего в электрохимической ячейке.

С помощью ЭО возможно получать металлы и полупроводники с высокой степенью чистоты даже при использовании исходных материалов, не подвергавшихся специальной очистке. Электрохимический метод обладает высокой селективностью и позволяет вести осаждение на электроды-подложки сложной формы (мезопористые структуры, нанотрубки, наностолбики и др.) и практически любых размеров [8]. Для темплатного синтеза важным фактором является наличие развитой поверхности сформированных структур, которая играет ключевую роль в проявляемых свойствах, в свою очередь, тесно связанных с электронным и локальным атомным строением.

Методы электронной микроскопии, безусловно, востребованы для понимания специфики морфологических свойств темплатных структур, обладающих развитой поверхностью [5, 9]. В то же время для анализа локального атомного строения и электронно-энергетического спектра в массивах частиц магнитного материала в матрице  $\text{SiO}_2$  необходимы прямые экспериментальные поверхностно-чувствительные методы рентгеноэлектронной спектроскопии. Метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (*X-ray Absorption Near Edge Structure* – XANES), реализуемый с применением синхротронного излучения и чувствительный к локальному окружению атомов заданного сорта, традиционно ограничен слоями в десятки нанометров на поверхности изучаемой структуры [10] при детектировании полного выхода электронов (*Total Electron Yield* – TEY), как основного процесса, сопровождающего поглощения квантов рентгеновского излучения [11–13]. В то же время регистрация выхода флуоресцентных квантов (*Fluorescence Yield* – FY) позволяет зондировать ту же структуру, но в её объеме одновременно с TEY, изучая доступные границы раздела, см., например, [14]. Таким образом, в нашем случае сочетание методов рентгеновской спектроскопии и электронной микроскопии позволяет получить информацию о локальном атомном и электронном

строении в качестве характеристик поверхности и объема изучаемых структур в сочетании с изучением их морфологических характеристик.

Отметим, что формирование различных нестехиометрических соединений в виде тонких промежуточных, дофазовых и фазовых слоев может происходить на гетерограницах типа металл/полупроводник и металл/диэлектрик (например, вследствие межатомного перемешивания). Слои и развитые границы раздела как в приповерхностной области, так и в объеме структуры, сформированной темплатным методом, обладают различным локальным атомным строением и могут оказывать решающее влияние на электрофизические и магнитные свойства указанных систем [15].

Целью данной работы являлись исследования синхротронным методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (*X-ray Absorption Near Edge Structure* – XANES) в режиме регистрации спектров TEY (приповерхностные слои) и FY (объем) на массивах субмикронных столбиков Ni, сформированных методом электрохимического осаждения в пористой матрице  $\text{SiO}_2$  на кристаллическом кремнии в зависимости от условий их получения.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Слой  $\text{SiO}_2$  толщиной  $\sim 500$  nm был получен термическим окислением в атмосфере  $\text{O}_2$  (чистота 99.9999 vol. %, 1100 °C, 10 h) пластин кристаллического кремния марки КДБ 40 (100). На ускорителе института Хан-Майтнер (Берлин, Германия) путем облучения слоя  $\text{SiO}_2$  ионами  $^{197}\text{Au}^+$  с энергией 350 MeV осуществлялось формирование пролетных треков в слое диэлектрика структуры  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Для формирования пор латентные треки, образованные в слое оксида кремния, подвергались травлению при комнатной температуре 20 °C в разбавленном водном растворе плавиковой кислоты (массовая доля кислоты 1.35 %). Далее в поры оксида кремния электрохимически осаждался никель. Осаждение проводили в трехэлектродной ячейке (с разделенными электродными пространствами) со вспомогательным Pt-электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Заполнение пор никелем проводилось из раствора 0.5 M  $\text{NiSO}_4 + 0.5$  M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при потенциале  $-1.0$  V и освещении рабочего электрода (кремниевых пластин) светодиодом синего света с мощностью светового потока  $J = 50$  mW/cm<sup>2</sup>. Необходимость освещения электродов объясняет-

ся тем, что кремний с дырочным типом проводимости запирает протекание тока в условиях катодной электрохимической поляризации. Генерация фотоэлектронов в зоне проводимости кремния обеспечивает процесс восстановления катионов  $\text{Ni}^{2+}$  при формировании структуры  $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

В данной работе исследовались две группы образцов с различной толщиной диэлектрического слоя и диаметром пор, а также их различной поверхностной плотностью. В первом случае флюенс ионов при облучении был  $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , а время травления составляло 40 минут (группа А), во втором случае – флюенс ионов  $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , время травления составило 80 минут (группа Б). Таким образом, были получены структуры, максимально отличающиеся друг от друга количеством образованных латентных треков и, как следствие, с различной плотностью частиц металла, инкорпорированных в диэлектрические поры. С данными параметрами было получено несколько образцов, которые в дальнейшем показали хорошую воспроизводимость морфологии, структуры и электронного строения.

Исходные структуры  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (от сформированного оксидного слоя до готовой пористой матрицы), а также структуры  $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  исследовались при помощи метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO1455-VP. Морфология поверхности сформированных структур изучалась в режиме детектирования вторичных электронов.

При использовании метода XANES можно получить информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости [16, 17]. Это дела-

ет данные XANES чрезвычайно чувствительными к специфике локального окружения атомов заданного сорта, что ранее было неоднократно продемонстрировано [11, 12, 17–21].

В настоящей работе исследовалось локальное окружение атомов никеля и кислорода в структурах  $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Спектры XANES одновременно регистрировались методом измерения компенсационного тока с образца в режиме регистрации ТЕУ и детектором квантов в режиме регистрации FУ. Рентгеноспектральные данные были получены на синхротроне BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Вакуум в рабочих камерах станций RGBL и SurICat составлял  $10^{-10}$  Торр, аппаратурное уширение 0.1 eV. При регистрации ТЕУ глубина анализа составила  $\sim 10 \text{ nm}$  (O K) и  $15 \text{ nm}$  (Ni  $L_{2,3}$ ) согласно [10]. В то же время согласно [14] глубина зондирования для регистрации данных XANES в режиме FУ превышает сотни нанометров. Для калибровки и нормировки экспериментальных спектров использовался сигнал чистой золотой фольги. В качестве эталонных объектов использовались следующие: матрица  $\text{SiO}_2$  без наполнения никелем, термическая пленка  $\text{SiO}_2$  толщиной 100 nm, коммерческие: металлический никель, оксид никеля NiO, силицид никеля  $\text{Ni}_2\text{Si}$  производства Alfa Aesar.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на рис. 1 данные РЭМ показывают, что столбики никеля распределены по поверхности структуры  $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  достаточно равномерно. Однако наряду с изолированными островками металла субмикронных размеров, соответствующих отдельным заполненным порам, на некоторых

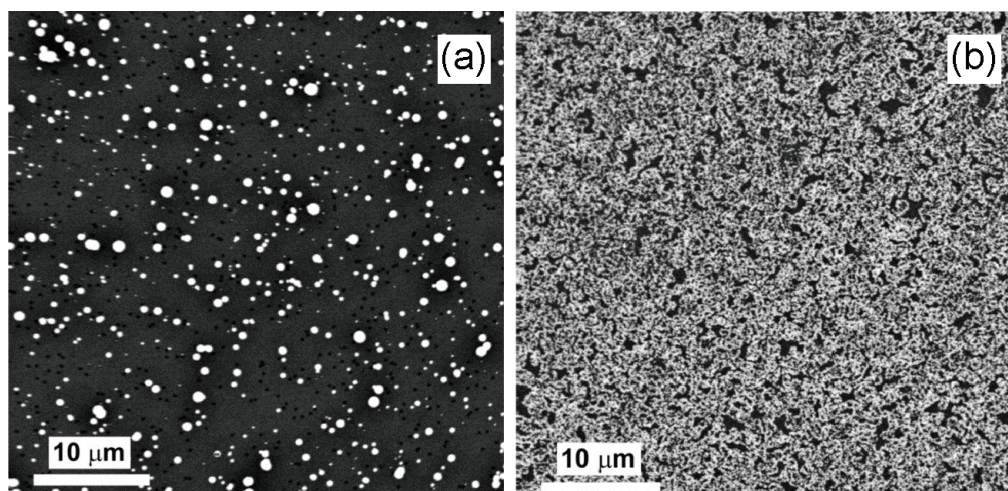


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия композитных структур  $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  группы А (а) и Б (б)  
[Fig. 1. Scanning electron microscopy of the composite  $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures for groups of samples А (а) and В (б)]



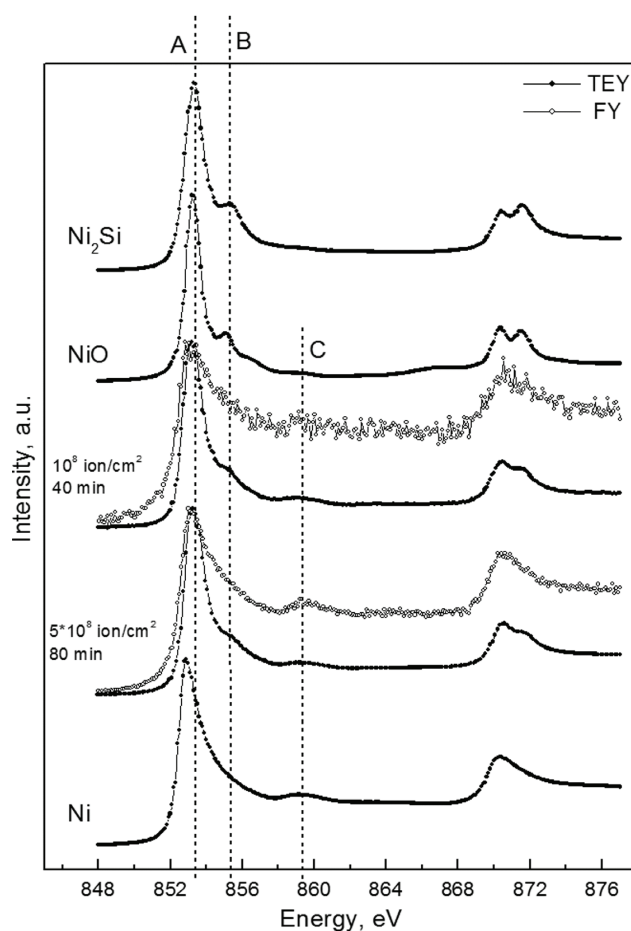
участках поверхности отчетливо видно объединение их в группы. Это связано с тем, что травление латентных ионных треков в  $\text{SiO}_2$  приводит к формированию системы случайно расположенных вертикальных пор по всей поверхности диоксида кремния, зачастую лежащих столь близко друг к другу, что при заполнении их металлом вершины металлических столбиков сливаются у поверхности.

Для образцов группы А диаметр пор составлял около 200–400 нм, причем никель заполняет не все поры (рис. 1а). Это свидетельствует о том, что часть пор была не протравлена до поверхности кристалла Si, так что электрокристаллизация металла в них не происходит из-за наличия на дне поры диэлектрической прослойки из  $\text{SiO}_2$ . В тех же порах, где электрохимическая нуклеация металла происходит, при полном заполнении поры часть металла образует над поверхностью  $\text{SiO}_2$  выступающие образования («шляпки») с диаметром больше, чем у заполненной поры.

РЭМ исследование образцов группы Б (рис. 1б) показывает, что ввиду более высокой поверхностной концентрации латентных треков и большего времени травления происходит перекрытие довольно большого количества пор. На таких участках кристалла и происходит осаждение никеля с образованием островковых структур металла размером до 500 нм, состоящих, в свою очередь, из более мелких частиц диаметром  $\sim 100$  нм.

Таким образом, РЭМ исследования показали эффективное электроосаждение никеля в поры оксидного слоя на кристаллическом кремнии. Продемонстрирована прямая зависимость эффективности формирования и плотности покрытия частицами никеля (соотв. порами) композитной структуры Ni/SiO<sub>2</sub>/Si, от флюенса ионов, как основного параметра формирования треков, и времени электрохимического осаждения. Однако граница раздела металл/полупроводник (частица/подложка), характеристики которой могут оказывать существенное влияние на свойства композитной структуры, в целом скрыты для РЭМ анализа от поверхности как минимум на толщину слоя диэлектрической матрицы оксида кремния.

XANES  $\text{Ni L}_{2,3}$  спектры никеля представлены на рис. 2. Для сопоставления поверхностно чувствительных TEY спектров их тонкая структура приводится в единой нормировке с результатами измерений FY, проведенных одновременно, и чувствительных к объему структуры. Для сопоставления приводятся данные XANES  $\text{Ni L}_{2,3}$  в режиме TEY для эталонных образцов. Основной пик (А)



**Рис. 2.** XANES  $\text{Ni L}_{2,3}$  спектры полученные в режимах выхода электронов (темные точки) и выхода фотонов (серые точки) композитных структур Ni/SiO<sub>2</sub>/Si сформированных при разных значениях флюенса и времени травления, а также для эталонных структур фольги металлического никеля, порошков оксида никеля NiO и силицида никеля Ni<sub>2</sub>Si

[Fig. 2. XANES  $\text{Ni L}_{2,3}$  spectra registered in electron yield mode (dark dots) and photon yield mode (grey dots) for composite Ni/SiO<sub>2</sub>/Si structures formed under different fluences and etching times together with reference structures data: metallic Ni foil, powders of NiO and nickel silicide Ni<sub>2</sub>Si]

XANES  $\text{Ni L}_{2,3}$  спектра располагается при энергии 852.8 eV для металлического никеля, что на 0.5 eV ниже, чем в оксиде никеля (и в силициде, покрытием естественным окислом).

Если для результатов измерений в режиме TEY определение положения основного пика А представляется возможным (рис. 2), то в силу относительно слабой интенсивности сигнала данных в режиме FY это затруднительно. С другой стороны, для образца из группы Б «зашумленность» спектра FY наблюдается в значительно меньшей степени, свидетельствуя о достаточном количестве металли-

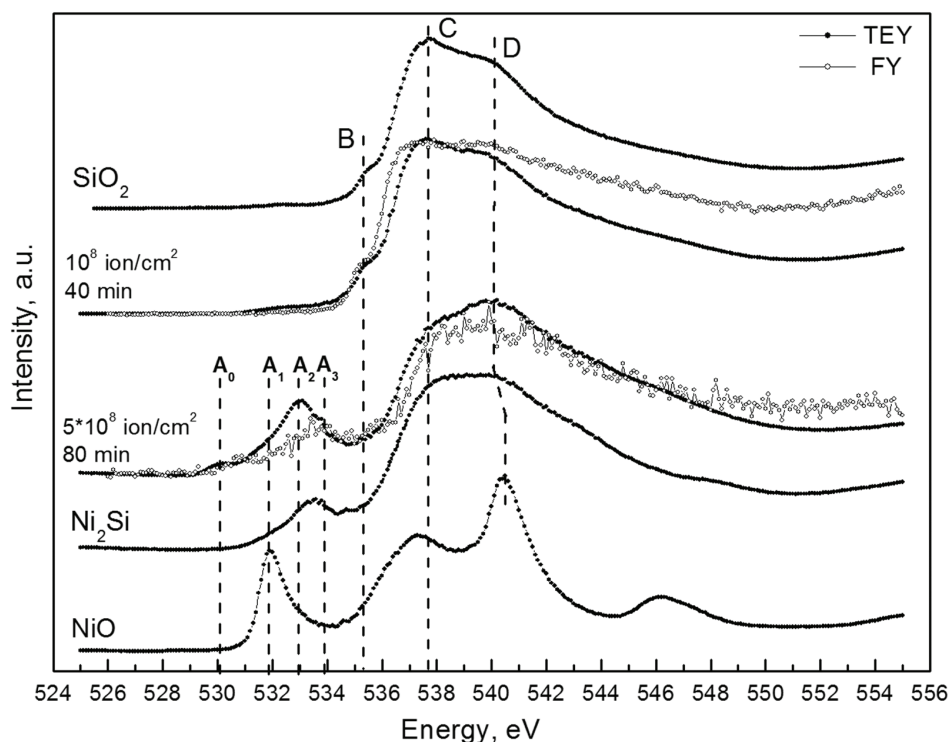
ческих частиц в пределах площади покрытия пучка синхротронного излучения, диаметров в 1 мм.

Отметим, однако, что установить наличие окисления никеля по распределению особенностей тонкой структуры спектра XANES Ni L<sub>2,3</sub> достаточно легко в силу проявления иной заметной особенности при энергиях фотонов 855.5 eV (особенность В). Эта структура отмечается для TEY данных, полученных от структур с частицами никеля (рис. 2), что свидетельствует об окислении их поверхности. В то же время FY спектры XANES Ni L<sub>2,3</sub> не содержат «оксидной» особенности В в области энергий ~ 855–856 eV, что говорит об отсутствии заметного количества оксида в объеме формирующихся столбиков никеля. Наблюдаемый на TEY-спектрах оксид, таким образом, является результатом атмосферного окисления при выдержке (хранении) образцов композитных структур Ni/SiO<sub>2</sub>/Si в лабораторных условиях, а в процессе электроосаждения значительного окисления не происходит.

Наконец, отличительной спектральной особенностью металлического никеля является наличие на рис. 2 пика С, расположенного на расстоянии порядка 7 eV от пика А (~ 859.3 eV). Для образ-

цов композитных структур Ni/SiO<sub>2</sub>/Si этот пик хорошо заметен, что подтверждает окисление лишь поверхности частичек никеля. Объемные данные выхода флюоресценции FY однозначно содержат особенность С, подтверждая металлическую природу объема столбиков в порах слоя SiO<sub>2</sub>. Очевидно, что естественный оксид поверхности, покрывающий металлические частицы в порах матрицы SiO<sub>2</sub>, имеет малую толщину, не превышающую нескольких нанометров. Об этом свидетельствуют сглаженные и уширенные особенности В тонкой структуры спектров XANES TEY на рис. 2. Глубина зондирования, по нашим оценкам и согласно [10], не превышает 15 nm, что позволяет при этом в сигнале TEY отличить и свойственную металлу особенность тонкой структуры С.

Специфика локального окружения атомов кислорода поверхности и объема изученных структур представлена спектрами XANES К-краев кислорода, зарегистрированных в режимах TEY и FY (рис. 3). Тонкая структура этих спектров значительно отличается в случае окисления кремния (матрица из оксида) и никеля, согласно эталонным спектрам соответствующих соединений. Диоксид



**Рис. 3.** XANES O K-спектры полученные в режимах выхода электронов (темные точки) и выхода фотонов (серые точки) композитных структур Ni/SiO<sub>2</sub>/Si сформированных при разных значениях флюенса и времени травления, а также для эталонных структур: порошков оксида никеля NiO, силицида никеля Ni<sub>2</sub>Si и пленки диоксида кремния [Fig. 3. XANES O K spectra registered in electron yield mode (dark dots) and photon yield mode (grey dots) for composite Ni/SiO<sub>2</sub>/Si structures formed under different fluences and etching times together with reference structures data: powders of NiO, nickel silicide Ni<sub>2</sub>Si and SiO<sub>2</sub> film]

кремния обладает выраженным краем поглощения при энергиях выше 534 eV с особенностями тонкой структуры В (~ 535.3 eV), С (~ 537.7 eV) и D (~ 540 eV). В то же время тонкая структура оксида никеля отличается существенно и имеет иное распределение тонкой структуры (см. особенность А1).

Отметим сходство О К XANES для силицида  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , покрытого естественным оксидом (зарегистрирован в режиме ТЕУ), с данными для  $\text{SiO}_2$ . Этот факт является, по нашему мнению, свидетельством того, что при окислении силицида в лабораторных условиях хранения этого соединения в форме порошка, связь атомов атмосферного кислорода преимущественно происходит с атомами кремния  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Однако для естественного оксида поверхности силицида характерна еще одна спектральная особенность в виде препика при энергиях 533.5 eV.

Для образца композитной структуры  $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ , сформированной при минимальной дозе облучения и меньшем времени осаждения, спектр и для поверхности и для объема почти полностью соответствует XANES данным для  $\text{SiO}_2$ . Этот факт говорит о столь незначительном окислении поверхности металла, что тонкая структура не проявляется «на фоне» интенсивного сигнала от матрицы диоксида кремния. Здесь нет противоречий с результатами исследований XANES  $\text{Ni L}_{2,3}$  (рис. 2), так как в этом случае мы исследовали сигнал от атомов никеля, в то время как сигнал от матрицы  $\text{SiO}_2$ , в котором с кислородом связаны атомы кремния, не вносил вклад в распределение особенностей спектров.

Иная ситуация наблюдается для состояния поверхности и объема образца группы Б, соответствующего пятикратному увеличению флюенса ионов при формировании латентных треков и двойному увеличению времени осаждения металла в поры. Напомним, что данные РЭМ указывают на образование островковых структур металла размером до 500 nm. В спектрах О К XANES режима ТЕУ (поверхностная чувствительность) у этих образцов присутствует тонкая структура с препиком при энергиях 529–535 eV, состоящая из заметных компонент А0, А1, А2 и А3. По нашему мнению, особенность А0 может быть связана с большим количеством кислородных вакансий естественного оксида, покрывающего столбики  $\text{Ni}$ , в то время как компонента А1 (оксид никеля  $\text{NiO}$ ) заметна для поверхностно чувствительных ТЕУ данных этого образца. То есть на поверхности «островковых»

структур металла формируется естественный оксид. Далее, ТЕУ данные образца с более плотным покрытием поверхности металлом, имеют в области препика К-края кислорода еще две компоненты А1 и А2, равноотстоящие от основного препика А2 естественного оксида на поверхности силицида  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Этот факт свидетельствует о возможном образовании силицида никеля несколько отличного по стехиометрии от  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , что вполне возможно при столь плотном покрытии поверхности пористого диоксида кремния металлом. Наконец для образца типа Б с максимальными значениями флюенса ионов и времени последующего осаждения в глубоких (объемных) слоях, согласно данным XANES О К в режиме FY, формируется силицид  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Об этом можно судить по положению особенности А3 и всего FY спектра в целом, полностью совпадающих с данными для эталона (рис. 3.)  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , окисленного естественным путем.

## ВЫВОДЫ

Для изучения образования фаз в композитных структурах  $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$  при заполнении никелем пор диоксида кремния возможно эффективное применение синхротронного метода XANES в «поверхностно-» и «объемно-» чувствительных режимах детектирования полного выхода электронов (ТЕУ) и фотонов (FY), соответственно. Получаемые данные позволяют охарактеризовать специфику локального окружения атомов, входящих в нанослой на поверхности изучаемых структур, не превышая 15 nm в глубине информационного слоя, и объема этих же структур, до микрометров, в рамках единого синхротронного эксперимента.

Электроосаждение металлического никеля в образцах типа А (в течение 40 минут) в поры, формируемые при значениях флюенса  $10^8 \text{ ion/cm}^2$ , не приводит к заметному межатомному взаимодействию на поверхности и «объемных» границах раздела «металл-полупроводник» (металл-подложка) или «металл-диэлектрик» (металл-пленка).

Установлено, что в образцах типа Б пятикратное увеличение плотности пор и покрытия частицами металлического никеля (при двукратном увеличении времени травления пленки  $\text{SiO}_2$ ) стимулирует межатомное взаимодействие сильно протравленной матрицы диоксида кремния с осаждаемым никелем. Это приводит к образованию силицида  $\text{Ni}_2\text{Si}$  в объемной части композитной структуры  $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ , и несколько отличного от него силицида в поверхностных нанослоях, а также дает возможность плавного, через состав, управления

электронным строением композитных структур Ni/SiO<sub>2</sub>/Si. Образование силицидов поверхности и объема следует учитывать для оптимизации транспортных свойств изученных структур.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (проект №18-32-01046 мол\_а) и при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2020 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольц Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германской лаборатории и каналов синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Herino R. // *Mater. Sci. Eng. B*, 2000, vol. 69–70, pp. 70–76. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00269-X
2. Sasano J., Murota R., Yamauchi Y., Sakka T., Ogata Y. H. // *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 559, pp. 125–130. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00383-8
3. Rumpf K., Granitzer P., Pult P., Reichmann A., Krenn H. // *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 716–720. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.182
4. Granitzer P., Rumpf K., Krenn H. // *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 735–738. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.259
5. Fink D., Alegaonkar P.S., Petrov A.V., Wilhelm M., Szimkowiak P., Behar M., Sinha D., Fahrner W. R., Hoppe K., Chadderton L. T. // *Nucl. Instr. Meth B*, 2005, vol. 236, pp. 11–20. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.03.243
6. Ivanou D. K., Streltsov E. A., Fedotov A. K., Mazanik A. V., Fink D., Petrov A. // *Thin Solid Films*, 2005, vol. 490, pp. 154–160. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.04.046
7. Ivanova Yu. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., Streltsov E. A., Demyanov S. E., Petrov A. V., Kaniukov E. Yu., Fink D. // *J. Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 9163–9169. DOI: 10.1007/s10853-007-1926-x
8. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Rabchynski S. M., Streltsov E. A. // *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, pp. 3879–3888. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.017
9. Турищев С. Ю., Парина Е. В., Федотова Ю. А., Мазаник А. В., Федотов А. К., Апель П. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 1, с. 54–58. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_1\\_2013\\_010.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_1_2013_010.pdf)
10. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. // *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, pp. 2450–2465. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2450
11. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Колтыгина К. Г., Парина Е. В., Коюда Д. А., Schlessener A., Sivakov V., Домашевская Э. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 1, pp. 130–141. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_1\\_2016\\_014.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_014.pdf)
12. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Юраков Ю. А., Попов А. Е., Коюда Д. А., Нестеров Д. Н., Спиринов Д. Е., Овсянников Р. Ю., Турищев С. Ю. // *ФТТ*, 2015, т. 57, № 1, с. 145–152. DOI: 10.1134/S1063783415010072
13. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Ершов А. В., Машин А. И., Парина Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2017, т. 51, № 3 pp. 363–366. DOI: 10.1134/S1063782617030241
14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. // *Appl. Surf. Sci.*, 1996, vol. 99, pp. 303–312. DOI: 10.1016/0169-4332(96)00454-0
15. Fedotova J., Saad A., Ivanou D., Ivanova Yu., Fedotov A., Mazanik A., Svito I., Streltsov E., Tyutyunnikov S., Koltunowicz T. N. // *Electrical Review*, 2012, vol. 88, pp. 305–308.
16. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультратонкая рентгеновская спектроскопия*. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971, 132 с.
17. Stohr J. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, Berlin, 1996, 403 p.
18. Regan T. J., Ohldag H., Stamm C., et al. // *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, p. 214422. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.214422
19. Barranco A., Yubero F., Espinys J. P., Groening P., González-Eliphe A. R. // *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, p. 113714. DOI: 10.1063/1.1927278
20. Домашевская Э. П., Сторожилов С. А., Турищев С. Ю., Кашкаров В. М., Терехов В. А., Стогней О. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Молодцов С. Л. // *ФТТ*, 2008, т. 50, № 1, pp. 135–141. DOI: 10.1134/S1063783408010253
21. Terekhov V. A., Turishchev S. Y., and Domashevskaya E. P. / Ed. Sattler Klaus D. *Systems of Silicon Nanocrystals and their Peculiarities (Chapter 5). Silicon Nanomaterials Sourcebook. Volume Two. Hybrid Materials, Arrays, Networks, and Devices*. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2017, 45 p.

UDC 538.9

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/726

Received 25.12.2018

Accepted 15.02.2019

## THE COMPOSITE STRUCTURES BASED ON NICKEL RODS IN THE MATRIX OF SILICON DIOXIDE FORMATION PECULIARITIES STUDY USING SYNCHROTRON XANES IN THE ELECTRONS AND PHOTONS YIELD REGISTRATION MODES

© 2019 E. V. Parinova<sup>\*1</sup>, A. K. Fedotov<sup>2</sup>, D. A. Koyuda<sup>1</sup>, Yu. A. Fedotova<sup>3</sup>, E. A. Streltsov<sup>2</sup>,  
N. V. Malashchenok<sup>2</sup>, R. Ovsyannikov<sup>4</sup>, S. Yu. Turischev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

<sup>2</sup>Belarusian State University

4, Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus

<sup>3</sup>BSU Institute for Nuclear Problems

11, Bobruiskaya str., 220030 Minsk, Belarus

<sup>4</sup>Helmholtz Zentrum Berlin 15, Alber Einstein str., 12489 Berlin, Germany

### Abstract

**Purpose.** The aim of this work was atomic and electronic structure and phase composition study of submicron Ni rods arrays formed by electrochemical deposition in a porous SiO<sub>2</sub> matrix on crystalline silicon depending on the conditions of their production by the synchrotron technique of X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) in the near-surface layers sensitive registration mode of total electron yield detection and bulk sensitive registration mode of fluorescence yield detection.

**Methods and Methodology.** Nickel rods arrays were obtained by electrochemical deposition of metal into the pores of the silicon dioxide matrix formed by the ion-tracking technique. Latent tracks were formed by irradiating the SiO<sub>2</sub> layer with heavy gold ions at the Han-Meitner Institute accelerator (Berlin, Germany). In the first case, ion fluence under irradiation was  $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , and etching time was 40 minutes (group A), in the second case ion fluence was  $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , etching time was 80 minutes (group B). The initial SiO<sub>2</sub>/Si structures (from the formed oxide layer to the finished porous matrix) and Ni/SiO<sub>2</sub>/Si composite structures were studied using the scanning electron microscopy (SEM) with the use of LEO1455-VP microscope. The surface morphology was studied in the mode of secondary electrons detection. The local atomic and electronic structure in Ni/SiO<sub>2</sub>/Si composite structures was studied by XANES spectra. XANES were simultaneously recorded by the method of measuring total electron yield and by the fluorescent photons detection mode. X-ray spectroscopy data were obtained at the Russian German beamline of BESSY II synchrotron of the Helmholtz Zentrum Berlin (Germany). The vacuum in the spectrometers chambers was  $10^{-10}$  Torr, the instrument broadening was 0.1 eV. When registering TEY, the analysis depth was ~ 10 nm (O K absorption edge) and 15 nm (Ni L<sub>2,3</sub> absorption edge). At the same time the depth of analysis for XANES data recording in fluorescence yield mode exceeds hundreds of nanometers. A pure gold foil signal was used to calibrate and normalize the experimental spectra. The following objects were used as reference objects: SiO<sub>2</sub> matrix without nickel filling, thermal SiO<sub>2</sub> film with thickness of 100 nm, commercial: metallic nickel, nickel oxide NiO, nickel silicide Ni<sub>2</sub>Si produced by Alfa Aesar.

**Results.** SEM studies have shown effective electrodeposition of nickel in the pores of the oxide layer on crystalline silicon. The direct dependence of the formation efficiency and density of nickel particles coating (resp. pores) of the composite structure Ni/SiO<sub>2</sub>/Si is demonstrated from the fluence of ions as the main parameter of the formation tracks, and the time of electrochemical deposition. However, the metal/semiconductor interface (particle/substrate), the characteristics of which can have a significant effect on the properties of the composite structure, is generally hidden for SEM analysis from the surface at least by the layer thickness of the silicon oxide dielectric matrix.

✉ Parinova Elena V., e-mail: parinova@phys.vsu.ru

For the phase formation studies in Ni/SiO<sub>2</sub>/Si composite structures when nickel fill the pores of silicon dioxide, it is possible to effectively use the synchrotron XANES method in the “surface-” and “volume-” sensitive modes of the total yield of electrons or fluorescence yield detection respectively. The obtained data allow us to characterize the specifics of the local environment of the atoms included in the nanolayers on the surface of the studied structures, not exceeding 15 nm in the depth of the information layer, and the volume of the same structures, up to micrometers, in a single synchrotron experiment.

**Conclusions.** Electrodeposition of metallic nickel in type a samples (within 40 minutes) into pores formed at fluence values of 10<sup>8</sup> ion/cm<sup>2</sup> does not lead to a noticeable interatomic interaction on the surface and the “volume” boundaries of the “metal-semiconductor” (metal-substrate) or “metal-dielectric” (metal-film). The samples with fivefold increased pores density and coated with the particles of metallic nickel (with a twofold increase in time of SiO<sub>2</sub> films etching) have the considerably stimulated interatomic interactions of strongly etched matrix of silicon dioxide with the deposited nickel. This leads to the formation of Ni<sub>2</sub>Si silicide in the bulk part of the Ni/SiO<sub>2</sub>/Si composite structure, and slightly different silicide in the surface nanolayers, that also enables smooth, through the composition, control of the electronic structure of the composite Ni/SiO<sub>2</sub>/Si. The formation of surface and volume silicides should be taken into account to optimize the transport properties of the structures studied.

**Keywords:** nickel rods, silicon oxide, latent ion tracks, scanning electron microscopy, X-ray absorption near edge structure spectroscopy

#### SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the RFBR (project No. 18-32-01046 mol\_a) and in part by Ministry of Education and Science of Russia in the framework of State Tasks for Higher Education Organizations in Science for 2017–2019 (Project 16.8158.2017/8.9).

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Director and administration of Helmholtz Zentrum Berlin, as well as to the Coordinators of the Russian-German laboratory and BESSY II beamlines.

#### CONFLICT OF INTEREST

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

#### REFERENCES

1. Herino R. *Mater. Sci. Eng. B*, 2000, vol. 69–70, pp. 70–76. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00269-X
2. Sasano J., Murota R., Yamauchi Y., Sakka T., Ogata Y. H. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 559, pp. 125–130. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00383-8
3. Rumpf K., Granitzer P., Pütl P., Reichmann A., Krenn H. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 716–720. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.182
4. Granitzer P., Rumpf K., Krenn H. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 735–738. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.259
5. Fink D., Alegaonkar P. S., Petrov A. V., Wilhelm M., Szimkowiak P., Behar M., Sinha D., Fahrner W. R., Hoppe K., Chadderton L. T. *Nucl. Instr. Meth B*, 2005, vol. 236, pp. 11–20. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.03.243
6. Ivanou D. K., Streltsov E. A., Fedotov A. K., Mazanik A. V., Fink D., Petrov A. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 490, pp. 154–160. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.04.046
7. Ivanova Yu. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., Streltsov E. A., Demyanov S. E., Petrov A. V., Kaniukov E. Yu., Fink D. *J. Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 9163–9169. DOI: 10.1007/s10853-007-1926-x
8. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Rabchynski S. M., Streltsov E. A. *Electrochimica Acta.*, 2008, vol. 53, pp. 3879–3888. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.017
9. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Fedotova J. A., Mazanik A. V., Fedotov A. K., Apel P. Yu. *Condensed Matter and Interfaces*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 54–58. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_1\\_2013\\_010.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_1_2013_010.pdf) (in Russ.)
10. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, pp. 2450–2465. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2450
11. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Nesterov D. N., Kolytina K. G., Parinova E. V., Koyuda D. A., Schlessener A., Sivakov V., Domashevskaya E. P. *Condensed Matter and Interfaces*, 2016, V. 18, no. 1, pp. 130–141. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_1\\_2016\\_014.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_014.pdf) (in Russ.)
12. Chuvchenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Popov A. E., Koyuda D. A., Nesterov D. N., Spirin D. E., Ovsyannikov R. Yu., Turishchev S. Yu. *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, no. 1, pp. 153–161. DOI: 10.1134/S1063783415010072
13. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 3 pp. 349–352. DOI: 10.1134/S1063782617030241

14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, vol. 99, pp. 303–312. DOI: 10.1016/0169-4332(96)00454-0
15. Fedotova J., Saad A., Ivanou D., Ivanova Yu., Fedotov A., Mazanik A., Svito I., Streltsov E., Tyutyunnikov S., Koltunowicz T. N. *Electrical Review*, 2012, vol. 88, pp. 305–308.
16. Zimkina T. M., Fomichev V. A. *Ultrasoft X-ray spectroscopy*. Leningrad, LGU Publ., 1971, 132 p.
17. Stohr J. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, Berlin, 1996, 403 p.
18. Regan T. J., Ohldag H., Stamm C., et al. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, p. 214422. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.214422
19. Barranco A., Yubero F., Espinys J. P., Groening P., González-Eliphe A. R. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, p. 113714. DOI: 10.1063/1.1927278
20. Domashevskaya E. P., Storozhilov S. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Stognei O. V., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Molodtsov S. L. *Physics of the Solid State*, 2008, vol. 50, no. 1, pp. 139-145. DOI: 10.1134/S1063783408010253
21. Terekhov V. A., Turishchev S. Y., and Domashevskaya E. P. / Ed. Sattler Klaus D. *Systems of Silicon Nanocrystals and their Peculiarities (Chapter 5). Silicon Nanomaterials Sourcebook. Volume Two. Hybrid Materials, Arrays, Networks, and Devices*. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2017, 45 p.

*Паринова Елена Владимировна* – к. ф.-м. н., н. с., Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: parinova@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-2817-3547.

*Федотов Александр Кириллович* – д. ф.-м. н., профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: fedotov@bsu.by

*Койуда Дмитрий Анатольевич* – м. н. с., Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

*Федотова Юлия Александровна* – д. ф.-м. н., зам. директора, НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, Минск, Беларусь; e-mail: julia@hep.by. ORCID iD 0000-0002-4471-0552.

*Стрельцов Евгений Анатольевич* – д. ф.-м. н., профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: streltea@bsu.by. ORCID iD 0000-0003-2939-8502.

*Малащенко Николай Валерьевич* – к. ф.-м. н., м. н. с., Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: che.malasche@bsu.by

*Овсянников Руслан* – PhD., н. с., Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия; e-mail: ovsyannikov@helmholtz-berlin.de. ORCID iD 0000-0001-6311-5516.

*Турищев Сергей Юрьевич* – д. ф.-мат. н., доцент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-3320-1979.

*Parinova Elena V.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: parinova@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-2817-3547.

*Fedotov Aleksander K* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: fedotov@bsu.by

*Koyuda Dmitry A* – Researcher Associate, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

*Fedotova Julia A* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Deputy Head, Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: julia@hep.by. ORCID iD 0000-0002-4471-0552.

*Streltsov Eugene A.* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: streltea@bsu.by. ORCID iD 0000-0003-2939-8502.

*Malashchenok Nikolai V* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher Associate, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: che.malasche@bsu.by

*Ovsyannikov Ruslan* – PhD., Scientist, Helmholtz Zentrum Berlin, Berlin, Germany; e-mail: ovsyannikov@helmholtz-berlin.de. ORCID iD 0000-0001-6311-5516.

*Turishchev Sergey Yu* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-3320-1979.

## АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА $Mn_5Si_3$ -ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2019 И. С. Полковников, В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин\*

*Пермский государственный национальный исследовательский университет  
15, ул. Букирева, 614990 Пермь, Российская Федерация*

**Аннотация.** Методами поляризационных и импедансных измерений изучено анодное поведение  $Mn_5Si_3$ -электрода в растворах (0.5–3.0) М NaOH в области от  $E$  коррозии до  $E$  выделения кислорода включительно. Сделан вывод, что поверхность силицида марганца в щелочном электролите обогащена металлическим компонентом сплава и продуктами его окисления. Установлены кинетические закономерности анодного поведения  $Mn_5Si_3$ , выяснены механизмы растворения и пассивации силицида, определены кинетические параметры реакции выделения кислорода.

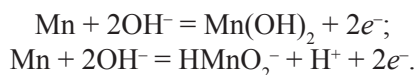
**Ключевые слова:** силицид марганца  $Mn_5Si_3$ , анодный процесс, пассивация, щелочной электролит.

### ВВЕДЕНИЕ

Диаграмма состояния системы Mn-Si характеризуется наличием ряда соединений:  $Mn_3Si$ ,  $Mn_5Si_3$ ,  $MnSi$ ,  $MnSi_2$  и др. [1]. Коррозионно-электрохимическое поведение этих силицидов, кинетика и механизмы парциальных процессов окисления марганца и кремния в составе силицидов зависят от многих факторов: концентрации марганца и кремния в соединении, pH и состава среды и др. [2–6].

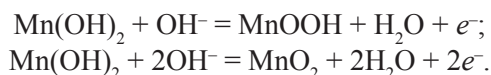
Определение закономерностей электродных процессов на силицидах марганца, установление взаимного влияния марганца и кремния в составе силицидов требует детального знания электродных реакций на отдельных компонентах сплавов.

Анодная поляризационная кривая Mn-электрода в щелочном электролите имеет два пика [7]. Первый пик обусловлен протеканием реакций:



Образующийся на поверхности  $Mn(OH)_2$  частично переходит в раствор, а частично накапливается на электроде и формирует пассивирующую пленку, препятствующую его дальнейшему растворению [7].

Анодная граница существования  $Mn(OH)_2$  определяется реакциями:

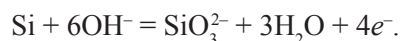


Образование на поверхности электрода пассивирующей пленки  $MnO_2$  обуславливает вторую область пассивности марганца [7].

Повышение плотности тока с  $E$  в области перепассивации обусловлено выделением кислорода и образованием перманганат-ионов [7–10].

В соответствии с диаграммой  $E$ -pH для системы Mn- $H_2O$  [11] в щелочных средах на поверхности Mn-электрода возможно формирование пассивирующих пленок гидроксида  $Mn(OH)_2$ , оксидов  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ , образование растворимых соединений марганца  $HMnO_2^-$ ,  $MnO_4^{2-}$  и  $MnO_4^-$ .

Кремний в щелочных средах менее устойчив, чем марганец, и электрохимически окисляется с образованием силикатов [12–14]:



Наряду с электрохимическим растворением происходит химическое взаимодействие кремния со щелочью, также приводящее к образованию  $SiO_3^{2-}$  [13]:



Образование на поверхности кремния пленки диоксида кремния вызывает пассивацию электрода [14]:



Таким образом, в соответствии с литературными данными в щелочных средах следует ожидать обогащения поверхности силицидов марганца ме-

\* Шеин Анатолий Борисович, e-mail: ashein@psu.ru



таллическим компонентом сплава и формирования пассивирующих пленок, состоящих преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления металла (возможно небольшое содержание продуктов окисления кремния – диоксида кремния и силикатов).

Цель настоящей работы – установление кинетических закономерностей анодного поведения  $Mn_5Si_3$ -электрода в щелочном электролите различной концентрации, выяснение механизмов растворения и пассивации силицида, определение роли марганца и кремния в кинетике анодных процессов.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил силицид марганца  $Mn_5Si_3$ , который был получен методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах (0.5–3.0) М NaOH. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18.2 МOhm·cm, содержание органического углерода – 4 mcg/l), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и NaOH марки «х.ч.». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы Solartron Analytical (Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока  $i$  даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 0.5 mA/cm<sup>2</sup> в течение 10 min, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее снимали циклические вольтамперные кривые и спектры импеданса. Циклические вольтампер-

ные кривые регистрировали от  $E$  коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала  $v = 10$  mV/s. Потенциалы реверса при анодно-катодной поляризации выбирали таким образом, чтобы избежать выделения водорода и кислорода. В отдельной серии экспериментов проводили поляризацию с последовательным увеличением значения  $E$  реверса. В ряде экспериментов по завершении первого цикла поляризации электрод подвергали последующим циклам (до пяти) в том же режиме. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном  $E$  и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений  $i$  для данного значения  $E$  строили анодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот  $f(\omega/2\pi)$  – от 20 kHz до 0.004 Hz, амплитуда переменного сигнала 10 мВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые  $Mn_5Si_3$ -электрода в растворах (0.5–3.0) М NaOH представлены на рис. 1.

При невысоких анодных поляризациях ( $\Delta E \approx 0.2$  V) на  $\lg i, E$ -кривых силицида регистрируется участок небольшого увеличения плотности тока с потенциалом, за которым следует протяжен-

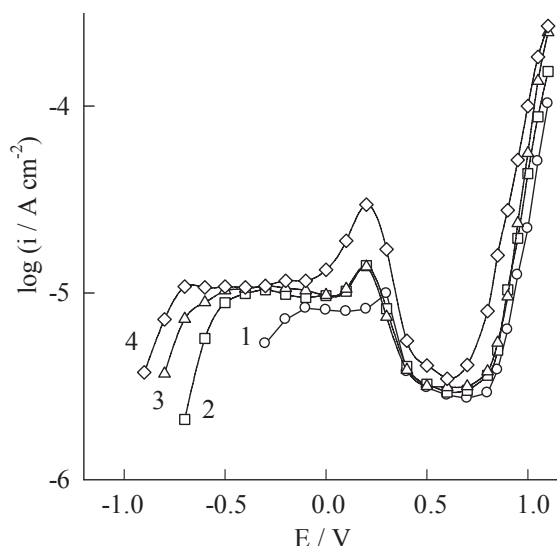


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые  $Mn_5Si_3$ -электрода в растворах NaOH, М: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0

[Fig. 1. Anodic polarization curves for  $Mn_5Si_3$  electrode in NaOH, M: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0]

**Таблица 1.** Потенциал коррозии  $Mn_5Si_3$ -электрода в растворах NaOH**[Table 1.** Corrosion potential of  $Mn_5Si_3$  electrode in NaOH]

$C_{NaOH}, M$	0.5	1.0	2.0	3.0
$E_{корр}, V$	$(-0.393 \pm 0.025)$	$(-0.764 \pm 0.024)$	$(-0.880 \pm 0.010)$	$(-0.956 \pm 0.010)$

ная область слабой зависимости  $i$  от  $E$ ; при  $E > 0 V$  на анодных кривых регистрируется рост плотности тока, а затем резкий спад, сменяющийся при  $E > 0.7 V$  повторным повышением  $i$  (рис. 1).

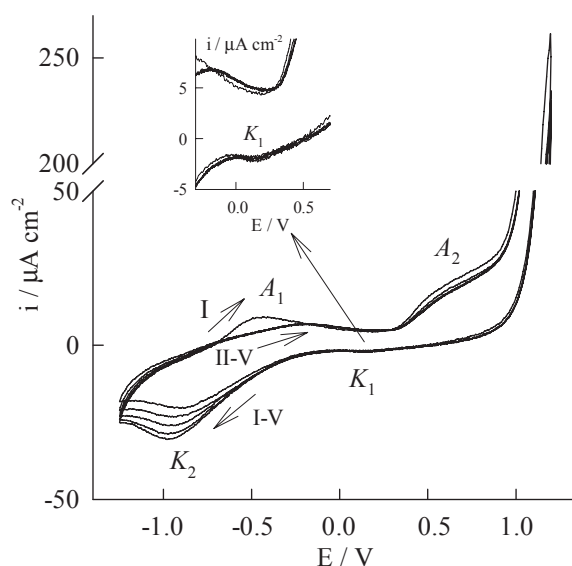
С увеличением концентрации NaOH потенциал коррозии  $E_{корр}$  (табл. 1) и потенциалы характерных участков на  $\lg i, E$ -кривых  $Mn_5Si_3$ -электрода смещаются в катодную область. Плотность тока растворения  $Mn_5Si_3$  с ростом pH электролита повышается при всех исследованных  $E$ .

Близкие значения потенциалов характерных участков на  $\lg i, E$ -кривых  $Mn_5Si_3$ -электрода в растворах NaOH и равновесных потенциалов реакций анодного превращения марганца и продуктов его окисления [7–11], образование на поверхности силицида при  $E \approx (0.3–0.6) V$  бурой пленки диоксида марганца, окрашивание приэлектродного слоя электролита при  $E > 0.6 V$  в характерный для перманганат-ионов цвет указывают на то, что электрохимическое поведение  $Mn_5Si_3$  в щелочном электролите определяется преимущественно металлическим компонентом. Первый участок роста плотности тока с потенциалом на поляризационной кривой  $Mn_5Si_3$ , по-видимому, обусловлен окислением Mn до

$Mn(OH)_2$ , анодный пик при потенциалах  $(0.2–0.3) V$  – окислением  $Mn(OH)_2$  до  $MnO_2$ , перепассивация – образованием  $MnO_4^-$  и выделением кислорода. В то же время некоторые результаты свидетельствуют о влиянии кремния на электрохимическое поведение силицида марганца. Последнее проявляется, например, в том, что анодная стойкость  $Mn_5Si_3$ -электрода значительно превышает стойкость Mn-электрода [7–11], что может быть связано с большей прочностью связей Mn-Si по сравнению со связями Mn-Mn и Si-Si [1, 15], а также возможным содержанием в составе пассивирующих пленок на силициде диоксида кремния и силикатов.

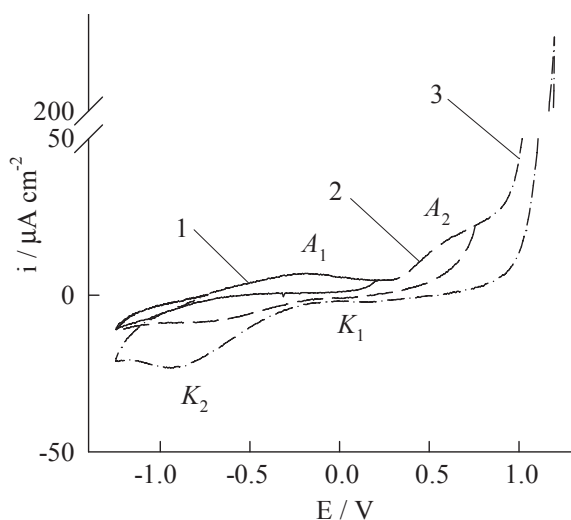
На рис. 2 представлена циклическая вольтамперная кривая (ЦВА)  $Mn_5Si_3$ -электрода в растворе 1.0 M NaOH, полученная со скоростью развертки потенциала  $v = 10 mV/s$ . На анодной ветви ЦВА-кривой при сканировании потенциала от  $E_{корр}$  до потенциала реверса  $E_{реверс} = 1.2 V$  в первом цикле поляризации регистрируются два выраженных пика  $A_1$  и  $A_2$ , на катодной ветви при сканировании потенциала до  $E = -1.25 V$  – также два пика  $K_1$  и  $K_2$ . При переходе ко второму циклу поляризации амплитуда плотности тока в пиках  $A_1$  и  $A_2$  снижается, потенциалы пиков облагораживаются; дальнейшее увеличение номера цикла слабо влияет на амплитуду и положение пиков. Амплитуда плотности тока в пике  $K_2$  с ростом цикла поляризации увеличивается, потенциал пика разблагораживается; для пика  $K_1$  эти величины слабо зависят от номера цикла поляризации.

Снижение потенциала реверса до  $0.75 V$  при регистрации ЦВА-кривой приводит к исчезновению пика  $K_1$ , заметному уменьшению амплитуды пика  $K_2$  и разблагораживанию потенциала этого пика (рис. 3). При поляризации  $Mn_5Si_3$ -электрода до потенциалов, соответствующих началу второго анодного пика ( $E \approx 0.2 V$ ), катодные пики на реверсивном ходе кривой не регистрируются. Из этого следует, что пики  $K_1$  и  $K_2$  характеризуют, в основном, процессы восстановления  $MnO_4^-$ -ионов и оксида  $MnO_2$  соответственно. С ростом номера цикла поляризации закономерности изменения амплитуды и потенциалов пиков те же, что и на ЦВА-кривой, зарегистрированной до  $E_{реверс} = 1.2 V$  (рис. 2). Независимо от потенциала реверса при  $E < -0.7 V$  отмечается заметное увеличение катодного тока с



**Рис. 2.** Многоцикловая вольтамперограмма  $Mn_5Si_3$  в 1.0 M NaOH при  $v = 10 mV/s$ . I–V – номер цикла поляризации

**[Fig. 2.** Multi-cycle voltammogram of  $Mn_5Si_3$  in 1.0 M NaOH at  $v = 10 mV/s$ . I–V is the cycle number]



**Рис. 3.** Влияние потенциала реверса на вид цикловольтамперограммы (1 цикл)  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в 1.0 M NaOH при  $v = 10$  мВ/с.  $E_{\text{реверс}}$ , В: 1 – 0.2; 2 – 0.75; 3 – 1.2  
**[Fig. 3.** Influence of reverse potential on the type of voltammogram (1 cycle) for  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  in 1.0 M NaOH at  $v = 10$  mV/s.  $E_{\text{reverse}}$ , В: 1 – 0.2; 2 – 0.75; 3 – 1.2]

ростом номера цикла поляризации. Подобное поведение системы может быть связано с восстановлением накапливающихся в растворе растворимых продуктов ионизации марганца, образующихся при потенциалах первого анодного пика ( $\text{Mn(II)}$ ).

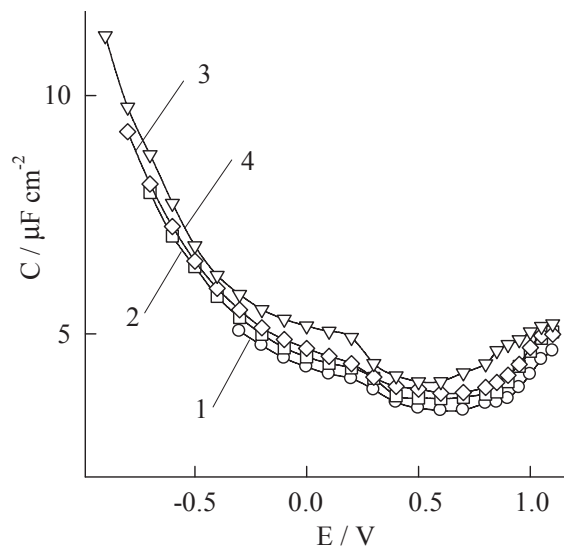
Измерения дифференциальной емкости  $C$  показывают, что при достаточно высокой частоте переменного тока  $f$  емкость  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода в области потенциалов от  $E_{\text{кор}}$  до  $E \approx 0.6$  В составляет (3–11)  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  и заметно снижается с увеличением поляризации; при  $E > 0.6$  В отмечается рост емкости (рис. 4).

Дифференциальную емкость определяли из значения мнимой составляющей импеданса  $Z''$  при  $f = 10$  kHz:

$$C = -\frac{1}{\omega Z''},$$

где  $\omega$  – круговая частота переменного тока ( $\omega = 2\pi f$ ).

Низкие значения емкости силицида при потенциалах до  $\sim -0.2$  В могут быть обусловлены присутствием на его поверхности пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из  $\text{Mn(OH)}_2$  с небольшим содержанием  $\text{SiO}_2$  и силикатов марганца. Пассивирующий слой формируется на поверхности электрода уже при потенциале коррозии. Задержка в изменении значений емкости с потенциалом при  $E$  от  $-0.2$  до  $0.2$  В и ее дальнейшее снижение, по-видимому, связаны с окислением  $\text{Mn(OH)}_2$

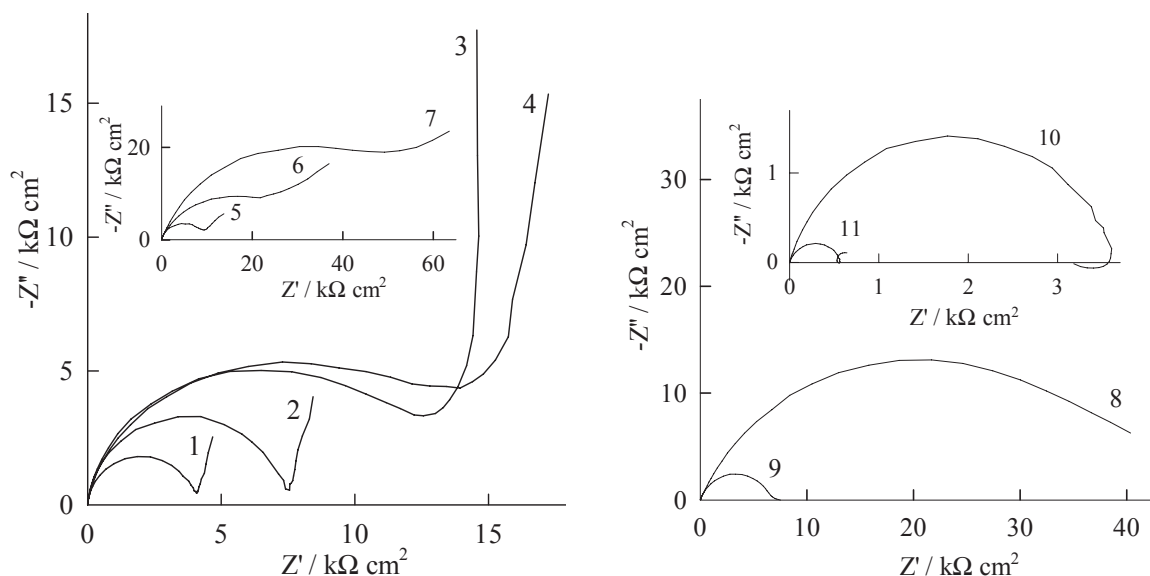


**Рис. 4.** Зависимость дифференциальной емкости  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  от потенциала при частоте 10 кГц в растворах NaOH, М: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0  
**[Fig. 4.** The dependence of differential capacitance of  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  on the potential at frequency of 10 kHz in NaOH, М: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0]

до  $\text{MnO}_2$ . Рост  $C$  при повышении поляризации электрода в области  $E > 0.6$  В обусловлен перепассивацией электрода, частичным удалением  $\text{MnO}_2$  с поверхности, по-видимому, в результате его окисления до  $\text{MnO}_4^-$ -ионов. Невысокие значения дифференциальной емкости также могут быть связаны с полупроводниковыми свойствами материала электрода. Однако согласно [1]  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  обладает металлическим характером проводимости. Таким образом, фактором, обуславливающим низкие значения дифференциальной емкости силицида марганца в щелочном электролите, является присутствие на его поверхности пассивирующей пленки.

Увеличение концентрации электролита вызывает рост емкости. Последнее обусловлено обогащением поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  марганцем и продуктами его окисления вследствие селективного растворения кремния и диоксида кремния из поверхностного слоя, усиливающегося с ростом pH электролита.

Спектры импеданса  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода в растворах (0.5–3.0) М NaOH при потенциалах от  $E_{\text{кор}}$  до  $E \approx (0-0.1)$  В представляют собой однотипные кривые, состоящие из емкостной полуокружности со смещенным центром при высоких частотах (ВЧ) и наклонной прямой при низких частотах (НЧ) (на рис. 5 приведены данные для 1.0 М NaOH). На графике зависимости фазового угла  $\phi$  от логарифма частоты переменного тока (графике



**Рис. 5.** Спектры импеданса  $Mn_5Si_3$ -электрода в 1.0 M NaOH при  $E$ , В: 1 – –0.7; 2 – –0.3; 3 – –0.1; 4 – 0.1; 5 – 0.2; 6 – 0.4; 7 – 0.6; 8 – 0.8; 9 – 0.9; 10 – 0.95; 11 – 1.05  
 [Fig. 5. Impedance spectra for  $Mn_5Si_3$  electrode in 1.0 M NaOH at  $E$ , V: 1 – –0.7; 2 – –0.3; 3 – –0.1; 4 – 0.1; 5 – 0.2; 6 – 0.4; 7 – 0.6; 8 – 0.8; 9 – 0.9; 10 – 0.95; 11 – 1.05]

Боде) ВЧ-полуокружности соответствует несимметричный максимум. С увеличением анодной поляризации при этих потенциалах импеданс монотонно повышается, несмотря на то, что в начале исследованной области ток возрастает с  $E$ . С ростом концентрации электролита диаметр ВЧ-полуокружности на спектрах импеданса уменьшается, наклон НЧ-прямой увеличивается.

При потенциалах от 0.1 В до 0.7 В наклон НЧ-прямой на спектрах импеданса составляет  $\sim 45^\circ$ ; на графике Боде в этой области отмечается формирование двух нерезких максимумов. С ростом поляризации электрода импеданс системы повышается, с увеличением концентрации электролита снижается.

В области потенциалов от 0.8 до 0.9 В НЧ-прямая на графиках Найквиста исчезает, спектр импеданса представляет полуокружность со смещенным центром. При  $E > 0.9$  В на спектрах импеданса дополнительно к ВЧ-полуокружности в НЧ-области регистрируются одна индуктивная и одна емкостная полуокружности. Модуль импеданса системы с ростом поляризации и с повышением концентрации раствора снижается.

Вид графиков импеданса на рис. 5 отвечает пассивному состоянию электрода [16], то есть пассивация  $Mn_5Si_3$ -электрода в щелочном электролите достигается уже при потенциале коррозии. ВЧ-полуокружность описывает перенос заряда при фиксированной толщине пассивирующей пленки; НЧ-прямая соответствует наличию емкости, которая

описывает накопление вещества в пленке (количество электричества, запасенного в пленке [16]).

Для емкости  $C$ , которой соответствует НЧ-прямая на спектрах импеданса  $Mn_5Si_3$ , можно записать выражение:

$$C = \frac{dq}{dE},$$

где  $q$  – заряд, затрачиваемый на образование вещества пленки, равный [17]:

$$q = \frac{nF\gamma S\rho\delta}{M},$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции,  $\gamma$  – фактор шероховатости поверхности (принимали равным единице),  $S$  – площадь поверхности электрода,  $\rho$  – плотность вещества пленки,  $\delta$  – толщина пленки,  $M$  – молярная масса вещества пленки.

Удельная емкость пленки на единицу видимой поверхности равна:

$$C = \frac{nF\gamma\rho}{M} \frac{\delta}{dE}.$$

По этому соотношению были оценены величины производной  $d\delta/dE$  для  $Mn_5Si_3$ -электрода в растворах (0.5–3.0) M NaOH при различных  $E$  (табл. 2). Емкость определяли как обратную величину наклона линейной зависимости  $-Z''$  от  $1/\omega$  в области наиболее низких частот, отвечающих почти вертикальным прямолинейным участкам на графиках импеданса  $Mn_5Si_3$ .

**Таблица 2.** Значения производной  $d\delta/dE$ , нм/В[Table 2. The values of  $d\delta/dE$ , nm/V]

$E$ , В \ $C_{\text{NaOH}}$ , М	0.5	1.0	2.0	3.0
-0.9	–	–	–	8.3
-0.8	–	–	15.5	7.5
-0.7	–	17.5	11.9	6.7
-0.6	–	15.6	10.2	5.7
-0.5	–	16.2	10.4	4.2
-0.4	–	14.7	8.4	2.9
-0.3	16.3	10.1	6.5	4.2
-0.2	7.3	4.7	3.7	2.9
-0.1	2.9	2.2	2.4	2.1

Для  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода в области формирования  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  производная  $d\delta/dE$  варьирует в диапазоне (2.1–17.5) nm/V (при расчете использовали  $\rho = 3.26 \text{ g/cm}^3$  для  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  [18]) при разных значениях  $E$  и различной концентрации электролита.

С увеличением поляризации электрода и с повышением концентрации электролита производная  $d\delta/dE$  уменьшается (табл. 2). Несмотря на заметное снижение величины  $d\delta/dE$  в растворах с более высокой концентрацией NaOH плотность тока на  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в этих растворах оказывается не намного выше (рис. 1). Последнее, по-видимому, означает, что в концентрированных растворах щелочи пассивирующая пленка на  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электроде обладает более высокими барьерными свойствами, чем в разбавленных растворах. Для  $\text{MnSi}$ -электрода [19] отмечаются те же закономерности изменения величины  $d\delta/dE$  с потенциалом и pH электролита. Менее высокая скорость изменения толщины пассивирующей пленки с потенциалом на  $\text{MnSi}$  [19] по сравнению с  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , вероятно, связана с более высоким содержанием марганца в последнем.

Образование  $\text{MnO}_2$ , по-видимому, протекает с диффузионным контролем. Об этом свидетельствует присутствие на графиках импеданса при  $E$  от 0.1 до 0.7 В прямолинейного участка с наклоном  $\sim 45^\circ$  (рис. 5), отвечающего диффузионному импедансу. Формирование пассивирующей пленки может происходить на фазовой границе силицид/пленка или на границе пленка/электролит (согласно [20, 21] рост и разрушение пассивирующих пленок осуществляется на фазовых границах). С учетом диффузионного импеданса можно предположить, что превращение  $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2$  происходит на границе силицид/пленка, а диффузионный элемент обусловлен внедрением  $\text{OH}^-$ -ионов в поверхностную пассивирующую пленку гидроксида марганца (II) и описывает их диффузию к границе силицид/пленка.

В области потенциалов выделения кислорода вид спектров импеданса указывает на стадийный характер процесса. Тафелевский наклон  $\lg i, E$ -кривых  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода при этих  $E$  для растворов (0.5–3.0) М NaOH составляет (0.15–0.17) V, порядок реакции по  $\text{OH}^-$ -ионам равен 0.76, а зависимость потенциала электрода от концентрации раствора характеризуется величиной  $-0.12 \text{ V}$ . В соответствии с кинетическими параметрами реакции выделения кислорода скорость процесса в данных условиях, по-видимому, определяется скоростью разряда ионов  $\text{OH}^-$ .

## ВЫВОДЫ

1. В области анодных потенциалов от  $E$  коррозии до  $E$  выделения кислорода  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрод в щелочном электролите находится в пассивном состоянии. Пассивация силицида обусловлена формированием на его поверхности пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления металлического компонента сплава. В первой пассивной области пассивация  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  достигается за счет образования на его поверхности  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , во второй пассивной области – за счет  $\text{MnO}_2$ .

2. Влияние остаточного кремния, селективно (химически и электрохимически) растворяющегося из поверхностного слоя силицида, заключается в потреблении части количества электричества на окисление и в возможном включении в состав пленок на  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  наряду с продуктами окисления металла небольших количеств диоксида кремния и силикатов.

3. Рост пассивирующей пленки  $\text{MnO}_2$  на силициде протекает с диффузионным контролем по массопереносу внедрившихся  $\text{OH}^-$ -ионов в поверхностную пассивирующую пленку  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  к границе силицид/пленка.

4. Процесс выделения кислорода на  $Mn_5Si_3$ -электроде в щелочном электролите обнаруживает кинетические закономерности, характерные для Mn-электрода. Скорость процесса определяется скоростью разряда ионов  $OH^-$ .

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. *Силициды*. М.: Металлургия, 1979, 272 с.
2. Агладзе Г. Р., Квеселава В. М., Коиава Н. Ш. // *В сб.: Электрохимия марганца*, Тбилиси, АН ГССР, 1978, т. 7, с. 118–126.
3. Шеин А. Б., Зубова Е. Н. // *Защита металлов*, 2005, т. 41, № 3, с. 258–266.
4. Николайчук П. А., Шаляпина Т. И., Тюрин А. Г. // *Вестник ЮУрГУ*, 2010, № 31, с. 72–80.
5. Окунева Т. Г., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 3, с. 383–393. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_3\\_2016\\_009.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_3_2016_009.pdf)
6. Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Вестник Пермского университета. Химия*, 2017, т. 7, № 3, с. 250–259.
7. Сухотин А. М., Осипенкова И. Г. // *Журнал прикладной химии*, 1978, т. 51, № 4, с. 830–832.
8. Агладзе Р. И., Доманская Г. М. // *В сб.: Электрохимия марганца*, Тбилиси, АН ГССР, 1957, т. 1, с. 503–514.
9. Агладзе Р. И., Доманская Г. М. // *Журнал прикладной химии*, 1951, т. 24, № 9, с. 503–514.
10. Петриашвили Л. Д. // *В сб.: Электрохимия марганца*, Тбилиси, АН ГССР, 1978, т. 7, с. 127–137.
11. Poirbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Oxford, Pergamon Press, 1966, p. 664.
12. Сухотин А. М. *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия, 1981, 488 с.
13. Реми Г. *Курс неорганической химии*. М.: Мир, 1972, 824 с.
14. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. *Электрохимия полупроводников*. М.: Наука, 1965, 338 с.
15. Гельд П. В., Сидоренко Ф. А. *Силициды переходных металлов четвертого периода*. М.: Металлургия, 1981, 632 с.
16. Keddam M., Lizee J.-F., Pallotta C., Takenouti H. // *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, № 9, p. 2016. DOI: 10.1149/1.2116010
17. Hapel M., Tomkiewicz M. // *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, № 1, p. 32. DOI: 10.1149/1.2113786
18. Рабинович В. А., Хавин З. Я. *Краткий химический справочник*. Л.: Химия, 1978, 392 с.
19. Полковников И. С., Шайдуллина А. Р., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Вестник Пермского университета. Химия*, 2018, т. 8, № 3, с. 325–341. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341
20. Одынец Л. Л., Орлов В. М. *Анодные оксидные пленки*. Л.: Наука, 1990, 200 с.
21. Попов Ю. А. *Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой*. М.: Наука, 1995, 200 с.

UDC 541.138.2

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/723

Received 16.01.2019

Accepted 15.02.2019

## ANODIC PROCESSES ON $Mn_5Si_3$ ELECTRODE IN ALKALINE ELECTROLYTE

© 2019 I. S. Polkovnikov, V. V. Panteleeva, A. B. Shein\*

Perm State University  
15, Bukirev str., 614990 Perm, Russian Federation

### Abstract

**Purpose.** The anodic behaviour of a  $Mn_5Si_3$  electrode in solutions of (0.5–3.0) M NaOH in the region from the  $E$  corrosion potential up to the  $E$  oxygen evolution potential was studied using the methods of polarization and impedance measurements.

✉ Shein Anatoliy B., e-mail: [ashein@psu.ru](mailto:ashein@psu.ru)

**Results.** The anodic polarization curves of  $Mn_3Si_3$  have a weakly expressed region of active dissolution, regions of primary and secondary passivation, separated by a peak at a potential of  $\approx 0.2$  V (relative to the standard hydrogen electrode), and an area of oxygen evolution. In the first passive region, passivation of silicide is achieved due to the formation of  $Mn(OH)_2$  on its surface. In the second passive region it is achieved due to the formation of  $MnO_2$ . Oxygen evolution is accompanied by the formation of  $MnO_4^-$ -ions. Silicon is selectively (chemically and electrochemically) dissolved from the surface layer of silicide. The composition of the films on  $Mn_3Si_3$  may include small amounts of silicon dioxide and silicates along with the products of metal oxidation.

The impedance spectra of  $Mn_3Si_3$  at the potentials of the first passive region consist of a capacitive semicircle with an offset centre at high frequencies and an almost vertical straight line at low frequencies. Using the capacitance values corresponding to the low-frequency line of the impedance spectra, we can calculate the magnitude of the change in the thickness of the passivating film with the potential  $d\delta/dE$  depending on the potential and the concentration of NaOH. The derivative  $d\delta/dE$  varies in the range of 2.1–17.5 nm/V and decreases with increasing electrode polarization and increasing electrolyte concentration.

At the potentials of the second passive region, the slope of the low-frequency line on the impedance spectra is  $\sim 45^\circ$ , which corresponds to the diffusion impedance. The formation of  $MnO_2$  is accompanied by diffusion control over the mass transfer of the implanted  $OH^-$ -ions into the surface passivating film  $Mn(OH)_2$  towards the silicide/film interface.

**Conclusion.** The process of oxygen evolution on the  $Mn_3Si_3$  electrode reveals kinetic features that are characteristic for the Mn electrode. The Tafel slope of the  $E, \lg i$ - curves for silicide is (0.15–0.17) V, the reaction order for  $OH^-$ - ions is 0.76, and the dependence of the electrode potential on the solution concentration is  $-0.12$  V. The process rate depends on the discharge rate of  $OH^-$ - ions.

**Keywords:** manganese silicide  $Mn_3Si_3$ , anodic process, passivation, alkaline solution.

## CONFLICT OF INTEREST

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

## REFERENCES

- Samsonov G. V., Dvorina L. A., Rud' B. M. *Silitsidy* [Silicides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 272 p. (in Russ.)
- Agladze G. R., Kveselava V. M., Koiava N. Sh. *Vsb.: Elektrokimiya margantsa* [In: Manganese Electrochemistry], Tbilisi, AN GSSR Publ., 1978, vol. 7, pp. 118–126. (in Russ.)
- Shein A. B., Zubova E. N. *Protection of Metals*, 2005, vol. 41, no. 3, pp. 234–242. DOI: 10.1007/s11124-005-0034-z
- Nikolaichuk P. A., Shalyapina T. I., Tyurin A. G. *Vestnik YuUrGU*, 2010, no. 31, pp. 72–80. (in Russ.)
- Okuneva T. G., Panteleeva V. V., Shein A. B. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 3, pp. 383–393. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_3\\_2016\\_009.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_3_2016_009.pdf) (in Russ.)
- Polkovnikov I. S., Panteleeva V. V., Shein A. B. *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*, 2017, vol. 7, no. 3, pp. 250–259. (in Russ.)
- Sukhotin A. M., Osipenkova I. G. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1978, vol. 51, no. 4, pp. 830–832. (in Russ.)
- Agladze R. I., Domanskaya G. M. *Vsb.: Elektrokimiya margantsa*, Tbilisi, AN GSSR Publ., 1957, vol. 1, pp. 503–514. (in Russ.)
- Agladze R. I., Domanskaya G. M. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1951, vol. 24, no. 9, pp. 917–514. (in Russ.)
- Petriashvili L. D. *Vsb.: Elektrokimiya margantsa* [In: Manganese Electrochemistry], Tbilisi, AN GSSR Publ., 1978, vol. 7, pp. 127–137. (in Russ.)
- Poirbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*. Oxford, Pergamon Press, 1966, p. 664.
- Sukhotin A. M. *Spravochnik po elektrokimii* [Handbook of Electrochemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981, 488 p. (in Russ.)
- Remi G. *Kurs neorganicheskoi khimii* [Course of Inorganic Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1972, 824 p. (in Russ.)
- Myamlin V. A., Pleskov Yu. V. *Elektrokimiya poluprovodnikov* [Electrochemistry of Semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 338 p. (in Russ.)
- Gel'd P. V., Sidorenko F. A. *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Transition Metal Silicides of the Fourth Period]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981, 632 p. (in Russ.)
- Keddam M., Lizee J.-F., Pallotta C., Takenouti H. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 9, p. 2016. DOI: 10.1149/1.2116010
- Hepel M., Tomkiewicz M. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, no. 1, p. 32. DOI: 10.1149/1.2113786
- Rabinovich V. A., Khavin Z. Ya. *Kratkii khimicheskii spravochnik* [Brief Chemical Hand Book]. Leningrad, Khimiya, Publ., 1978, 392 p. (in Russ.)
- Polkovnikov I. S., Shaidullina A. R., Panteleeva V. V., Shein A. B. *Vestnik Permskogo universiteta*.

*Khimiya*, 2018, vol. 8, no. 3, pp. 325–341. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341 (in Russ.)

20. Odynets L. L., Orlov V. M. *Anodnye oksidnye plenki* [Anodic Oxide Films]. Leningrad, Nauka Publ., 1990, 200 p. (in Russ.)

21. Popov Yu. A. *Teoriya vzaimodeistviya metallov i spлавov s korrozionno-aktivnoi sredoi* [Theory of Interaction of Metals and Alloys with a Corrosive-active Medium]. Moscow, Nauka Publ, 1995, 200 p. (in Russ.)

---

*Полковников Игорь Сергеевич* – магистрант кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: Anatoly173@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-4381-64.

*Пантелеева Виктория Вячеславовна* – к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: vikipant@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1506-6665.

*Шеин Анатолий Борисович* – д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: ashein@psu.ru. ORCID iD 0000-0002-2102-0436.

*Polkovnikov Igor S.* - Master Student, Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm, Russian Federation; e-mail: Anatoly173@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-4381-64.

*Panteleeva Viktoria V.* - Dr. Sci. (Chem), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm, Russian Federation; e-mail: vikipant@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1506-6665.

*Shein Anatoliy B.* – Dr. Sci. (Chem), Professor, Head of Physical Chemistry Department, Perm State University; e-mail: ashein@psu.ru. ORCID iD 0000-0002-2102-0436.



## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИДЕ ТИТАНА

© 2019 К. В. Степанова\*<sup>1</sup>, Н. М. Яковлева<sup>1</sup>, А. Н. Кокатев<sup>1</sup>, Х. Петтерссон<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет  
пр. Ленина, 33, 185910 Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация

<sup>2</sup>Университет г. Хальмстад  
SE-302-50 Halmstad, Sweden

**АННОТАЦИЯ.** Работа посвящена обобщению результатов исследования анодирования алюминид титана ( $\gamma$ -TiAl) во фторсодержащих электролитах. Установлены оптимальные условия анодирования, приводящие к формированию самоорганизованных нанопористых анодных оксидных пленок (АОП) на поверхности образцов сплава Ti-40 wt. % Al. Показано, что при оптимальных условиях образуются рентгеноаморфные оксидные пленки гетерогенного состава ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :TiO<sub>2</sub>  $\cong$  1:1) с размерами пор в диапазоне от 40 до 80 нм. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения анодного наноструктурирования порошков Ti-40 wt. % Al для получения фотокаталитически активных материалов с расширенным до видимого света спектральным диапазоном поглощения.

**Ключевые слова:** анодирование, нанопористые, оксидные пленки, порошковый сплав, алюминид титана, гетерогенный, фотокаталитическая активность.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведется интенсивный поиск материалов, проявляющих фотокаталитическую активность под действием излучения видимого диапазона [1]. Весьма перспективно использование нанокристаллического диоксида титана (TiO<sub>2</sub>), являющегося полупроводником с шириной запрещенной зоны (ЗЗ)  $E_g = 3.0\text{--}3.4$  eV, проявляющего фотокаталитическую активность под действием ультрафиолетового (УФ) излучения [2]. Для уменьшения рекомбинации фотовозбужденных электронно-дырочных пар как на поверхности, так и в объеме нанокристаллического TiO<sub>2</sub> [3–6], в частности, предлагается использование композитных систем на основе TiO<sub>2</sub> с многокомпонентными или многофазными гетеропереходами. Так, в последние годы особое внимание уделяется исследованиям зонной структуры и фотокаталитических свойств многокомпонентных материалов, получаемых обычно с помощью золь-гель процесса и содержащих наряду с нанокристаллическим TiO<sub>2</sub> другие полупроводники (CdS, SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>) или диэлектрики (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [7–11].\*

Также выполняются исследования фотокаталитических свойств самоорганизованного нанотруб-

чатого анодного TiO<sub>2</sub>, формируемого непосредственно на поверхности титана [6], что является преимуществом перед нанокристаллическим TiO<sub>2</sub>, получаемым золь-гель методом. Выдвинуты предположения [6], что термическая кристаллизация аморфных анодных оксидов титана, приводящая к образованию анатаза при сохранении нанотрубчатого строения, и последующее допирование наночастицами благородных металлов должны способствовать сенсбилизации фотокатализатора из нанотрубчатого анодного оксида титана (НТАОТ) к видимому свету.

Известно [12], что алюминид титана  $\gamma$ -TiAl (от 33 до 46 wt. % Al) обладает жаропрочностью и жаростойкостью, сравнимой с никелевыми суперсплавами, причем предварительное нанесение на его поверхность защитных покрытий увеличивает температурный интервал эксплуатации до 1073–1173 К. Учитывая сложность предлагаемых технологий получения таких покрытий, разработка более простых методов является актуальной проблемой для реализации высокотемпературных применений  $\gamma$ -TiAl. В работах [13, 14] была показана возможность получения самоорганизованных оксидов с нанопористой или нанотрубчатой мезоструктурой (в зависимости от соотношения Al и Ti) с помощью элект-

✉ Степанова Кристина Вячеславовна,  
e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru

рохимического анодирования алюминидов титана в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.15 % HF. Авторы [13] показали, что формирующаяся на поверхности  $\gamma$ -TiAl нанопористая пленка состоит из оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  в примерно равном соотношении.

Согласно [7], присутствие аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащего большое количество дефектов, связанных с кислородными вакансиями, ловушками электронов и дырок, должно способствовать появлению дополнительных межзонных переходов электронов и дырок, а соответственно, и расширению спектрального диапазона фотокаталитической активности до видимой области. Отсюда следует, что изучение возможностей изготовления фотокатализаторов на основе самоорганизованных пористых или трубчатых пленок гетерогенного состава, полученных анодированием интерметаллидов системы TiAl, является весьма актуальным. Особый интерес представляет исследование анодирования образцов из спеченных порошков TiAl, изначально имеющих высокую удельную поверхность. Дальнейшая модификация поверхности микрочастиц порошка анодированием, приводящая к росту наноструктурированной оксидной пленки, должна увеличить удельную поверхность, а соответственно, улучшить биосовместимость, каталитическую и фотокаталитическую активность, а также жаростойкость и жаропрочность материала.

Ранее, при изучении процесса анодирования спеченных порошков TiAl нами было установлено [15, 16], что в результате анодирования в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.15 % HF при  $j_a = 0.2 \text{ mA/cm}^2$  в течение 85 min ( $T = T_{\text{комн}}$ ) на поверхности микрочастиц порошка формируются рентгеноаморфные нанопористые анодные оксидные пленки (АОП) гетерогенного состава ( $\text{TiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \cong 1 : 1$ ). Особенности проведения процесса анодирования описаны ранее в [15–18].

Настоящая статья посвящена обобщению результатов исследований анодирования алюминида титана (Ti-40 wt. % Al) во фторсодержащих электролитах и оценке фотокаталитической активности полученных нанопористых оксидных пленок гетерогенного состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Объекты и методы исследования.* Объектами исследования являлись оксидные пленки, сформированные анодированием в растворах 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.15 % HF и в  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  + 0.25 %  $\text{NH}_4\text{F}$  двух групп образцов. Группа I представляла собой пластинки, нарезанные из слитков, а группа II пред-

ставляла собой спеченные порошковые образцы с удельной поверхностью  $1600 \text{ cm}^2/\text{g}$  сплава Ti-40 wt. % Al. Кроме того, дополнительно выполнялось анодирование образцов Al и Ti (BT1-00) фольги.

Анодирование образцов группы I осуществлялось в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.15 % HF (Э-1) при напряжении  $U_a = 20 \text{ V}$ , а в  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  + 0.25 %  $\text{NH}_4\text{F}$  (Э-2) при  $U_a = 28 \text{ V}$ , а образцы группы II анодировались при следующих условиях: электролит Э-1 — гальваностатический режим (ГСР) при  $j_a = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ ; электролит Э-2 — вольтстатический режим (ВСР) при  $U_a = 60 \text{ V}$ . Все образцы анодировались при комнатной температуре. Условия анодирования выбирались в соответствии с [15].

Структура и морфология объектов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6480LV, FEI Nova NanoLab 600) и дифракции рентгеновских лучей (ARL X'TRA,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение). Особенности методики эксперимента и обработки данных описаны в работах [15–20].

Состав поверхности образцов группы I изучен методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Рентгеноэлектронные спектры получали с участков поверхности диаметром  $\sim 5 \text{ mm}$ , глубина анализа составляла  $\sim 3 \text{ nm}$ . Из зависимостей интенсивности излучения от энергии связи определялся элементный состав поверхности и концентрация элементов поверхностного и приповерхностного слоя.

Элементный состав образцов оценивался с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа электронов (ЭДСА). Сбор данных проводился для нескольких участков, выбранных на предварительно полученном СЭМ-изображении поверхности, с последующим количественным анализом. Для анодированных образцов группы I толщина оценивалась по степени поглощения рентгеновских лучей (РСА). Для этого регистрировались распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей  $I(2\theta)$  образцами до и после анодирования в диапазоне углов  $2\theta = 15\text{--}90^\circ$  с шагом  $\Delta\theta = 0.05^\circ$ .

Фотокаталитическая активность образцов группы II изучалась в модельной реакции разложения метилового оранжевого (МО) [21–26] с помощью специально разработанной установки под действием видимого излучения (лампа ДРИ 250-5,  $\lambda = 420\text{--}700 \text{ nm}$ ,  $I = 50 \text{ mW/cm}^2$ ). Исходная концентрация раствора МО была выбрана равной  $C_{0, \text{ВИ}} = 5 \text{ mg/l}$  в соответствии со значением, использованным в ряде работ [23, 25]. Предварительно

выполнялось измельчение образцов, исследуемый порошок представлял собой совокупность микрочастиц размером от 1 до 20  $\mu\text{m}$ , покрытых нанопористой оксидной пленкой [15]. Растворы МО перемешивали с исследуемыми порошками с применением барботирования. Для равномерного распределения порошка в растворе и установления равновесия между адсорбцией и десорбцией [22, 23] сначала проводили темновое перемешивание в течение 30 минут. Затем осуществляли отбор проб раствора каждый час в течение 7 часов облучения. После этого пробы фильтровали и с помощью спектрофотометра ПЭ-5300ВИ измеряли для каждой пробы зависимости оптической плотности  $A(\lambda)$  и коэффициента пропускания  $T(\lambda)$  раствора в диапазоне  $\lambda = (320-600) \text{ nm}$ , поскольку светопоглощение МО лежит именно в этом интервале длин волн [24]. Предварительно регистрировалась  $A(\lambda)$  исходного раствора МО. Концентрацию  $C_x$  МО в пробах определяли методом стандартного раствора, также рассчитывали величину конверсии МО.

Оценка оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) титаноксидной компоненты выполнялась путем определения края собственного поглощения ( $\lambda_{\text{пр}}$ ) методом оптической спектрофотометрии (спектрофотометр ПЭ-5300ВИ). Параллельно аналогичные измерения были выполнены для отделенных от подложки нанотрубчатых анодных оксидов титана (НТАОТ) толщиной 40  $\mu\text{m}$ , сформированных анодированием титана в  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 0.25\% \text{ NH}_4\text{F}$ . Методика анодирования подробно описана в [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Анодирование образцов I группы

Методом СЭМ было установлено, что поверхность образцов группы I до анодирования является достаточно однородной. ЭДСА элементного состава образца показал, что он соответствует Ti-40 wt.% Al. На дифрактограммах образцов до анодирования присутствовали брэгговские отражения, соответствующие фазе  $\gamma$ -TiAl, а также отмечались следы фазы  $\text{TiAl}_3$ .

Кривые  $j_a(t)$ , полученные при анодировании образцов сплава Ti-40 wt.% Al, а также Al, Ti с применением условий процесса, предложенных в работе [13]: электролит Э-1,  $T_a = 293 \text{ K}$ ,  $U_a = 20 \text{ V}$ , 20 min показаны на рис. 1. Ход  $j_a(t)$  для всех исследованных образцов аналогичен и соответствует типичному для формирования самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок [18, 27]. Необходимо отметить, что величина стационарного тока при анодировании сплава практически

в два раза превышает соответствующее значение для Ti и в несколько раз ниже величины, полученной при анодировании Al. Величина тока стационарного роста изменяется в следующей последовательности:  $j_a^{\text{Ti}} \cong 1.2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $j_a^{\text{Ti-Al}} \cong 2.4 \text{ mA/cm}^2$ ;  $j_a^{\text{Al}} \cong 16 \text{ mA/cm}^2$ . Полученные значения свидетельствуют о том, что при анодировании Ti, Al и Ti-Al в растворе 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15\% \text{ HF}$  имеет место разное соотношение процессов роста и растворения АОП.

На рис. 2 представлены кривые  $U_a(t)$ , полученные при ГСР-анодировании и кривые  $j_a(t)$  при ВСР-анодировании образцов в электролите Э-2. На основе анализа зависимостей  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ , полученных при различных условиях процесса, были выбраны оптимальные условия анодирования, приводящие к формированию нанопористых АОП на поверхности образцов  $\gamma$ -TiAl (группа I). Так, было установлено, что анодирование в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15\% \text{ HF}$  при напряжении  $U_a = 20 \text{ V}$  (рис. 1), а в  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 0.25\% \text{ NH}_4\text{F}$  при  $U_a = 28 \text{ V}$  (рис. 2) обеспечивает типичный ход  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ , характерный для формирования нанопористых / нанотрубчатых АОП.

Как следует из вида изображений поверхности образцов группы I, анодированных в Э-1 при оптимальных условиях, на поверхности Ti-40 wt.% Al образуется нанопористая АОП толщиной до  $\delta \sim 500 \text{ nm}$  с средним эффективным диаметром  $\langle d_{\text{н}} \rangle \cong (50 \pm 10) \text{ nm}$  (рис. 3a).

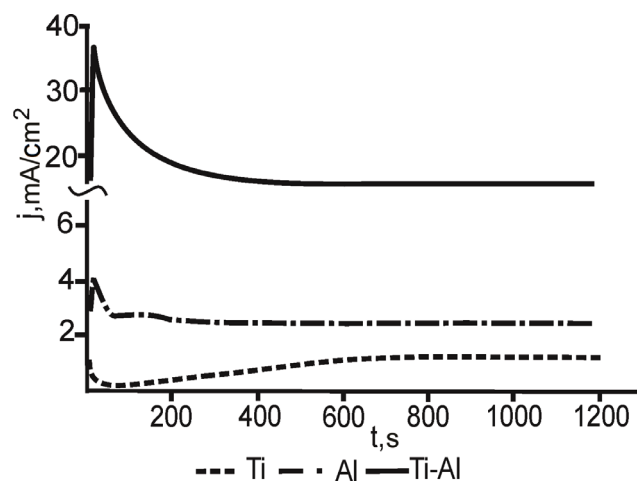
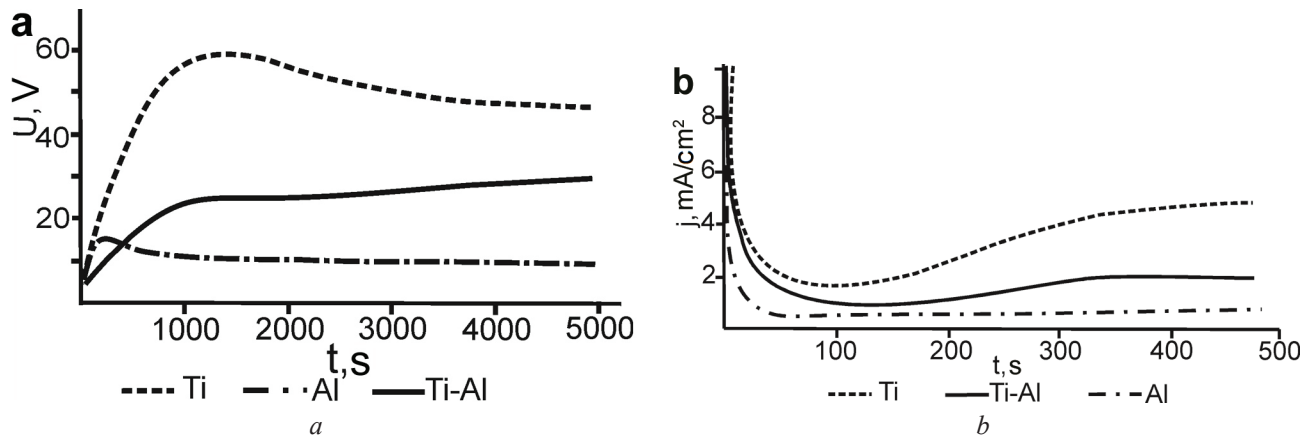
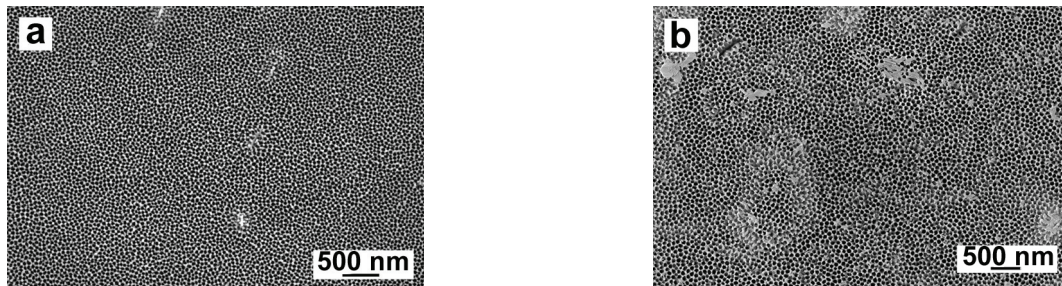


Рис. 1. Кривые  $j_a(t)$ , полученные при вольтстатическом анодировании Ti, Al и сплава Ti-40 вес. % Al в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15\% \text{ HF}$ ,  $T_a = 293 \text{ K}$ ,  $U_a = 20 \text{ B}$ ,  $t_a = 20$  мин

[Fig. 1.  $j_a(t)$  transients recorded during anodization of Ti, Al and Ti-40 wt.% Al samples in the 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15\% \text{ HF}$  ( $T_a = 293 \text{ K}$ ,  $U_a = 20 \text{ V}$ ,  $t_a = 20 \text{ min}$ )]



**Рис. 2.** Кривые  $U_a(t)$ , полученные при ГСР-аноодировании ( $j_a = 1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_a = 1.5 \text{ ч}$ ) образцов Al, Ti и Ti-40 вес. % Al в  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 0.25 \text{ \% NH}_4\text{F}$  (a); Кривые  $j_a(t)$ , полученных при ВСП-аноодировании образцов в  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 0.25 \text{ \% NH}_4\text{F}$ ,  $T_a = 293 \text{ K}$ ,  $t_a = 1.5 \text{ ч}$ :  $U_a^{\text{Ti}} = 41 \text{ В}$ ,  $U_a^{\text{Al}} = 10 \text{ В}$ ,  $U_a^{\text{Ti-Al}} = 28 \text{ В}$  (b). Показан начальный участок зависимости [Fig. 2.  $U_a(t)$  (a) and  $j_a(t)$  (b) transients recorded during anodization of Al, Ti and Ti-40 wt. % Al samples in the  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 0.25 \text{ \% NH}_4\text{F}$  ( $T_a = 293 \text{ K}$ ,  $t_a = 90 \text{ min}$ ) (a) at  $j_a = 1 \text{ mA/cm}^2$ ; (b) at  $U_a^{\text{Al}} = 41 \text{ V}$ ,  $U_a^{\text{Al}} = 10 \text{ V}$ ,  $U_a^{\text{Ti-Al}} = 28 \text{ V}$ . Initial curves' parts are shown]



**Рис. 3.** СЭМ-изображения поверхности пористого слоя АОП, сформированной аноодированием Ti-40 вес. % Al в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ \% HF}$ ,  $U_a = 20 \text{ В}$ , 20 мин (a) и в  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 0.25 \text{ \% NH}_4\text{F}$ ,  $U_a = 28 \text{ В}$  в течение 6 часов (b) [Fig. 3. SEM images of the anodic oxide films formed on Ti-40 wt. % Al after anodizing in: (a) the 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ \% HF}$  ( $U_a = 20 \text{ V}$ ,  $t_a = 20 \text{ min}$ ) and (b) the  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 0.25 \text{ \% NH}_4\text{F}$  ( $U_a = 28 \text{ V}$ ,  $t_a = 6 \text{ hours}$ )]

Тогда как (рис. 3b) аноодирование в электролите Э-2 в течение 6 часов приводит к росту нанопористого оксидного слоя  $\delta \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$  и величиной  $\langle d_n \rangle = (65 \pm 15) \text{ nm}$ .

Необходимо отметить, что аноодирование в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ \% HF}$  позволяет создать на поверхности образцов Ti-40 wt. % Al АОП с открытыми наноразмерными порами. Тогда как для оксидных пленок, сформированных в Э-2, на отдельных участках поверхности регулярно-пористого слоя присутствует дополнительный, «дефектный» слой оксида, который ранее был выявлен при аноодировании титана в том же электролите [18].

С помощью ЭДСА (табл. 1) обнаружено, что элементный состав оксидных пленок представлен в основном Al, Ti, O, количественно соответствующих совокупности  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в примерно равном соотношении, что согласуется с

данными [13, 14]. Дополнительно обнаружено незначительное присутствие F.

Методом РЭС (рис. 4) установлено, что в составе оксидных пленок присутствует ряд соединений, содержащих Ti, Al, O, F, C. Результаты РЭС свидетельствуют о присутствии в составе поверхностного слоя оксидных пленок, как диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), так и оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Оценка соотношения оксидных фаз в поверхностном и приповерхностном слоях, показала, что оксиды, сформированные как в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ \% HF}$ , так и в  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 0.25 \text{ \% NH}_4\text{F}$ , состоят из  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 1:1, что согласуется с данными ЭДСА.

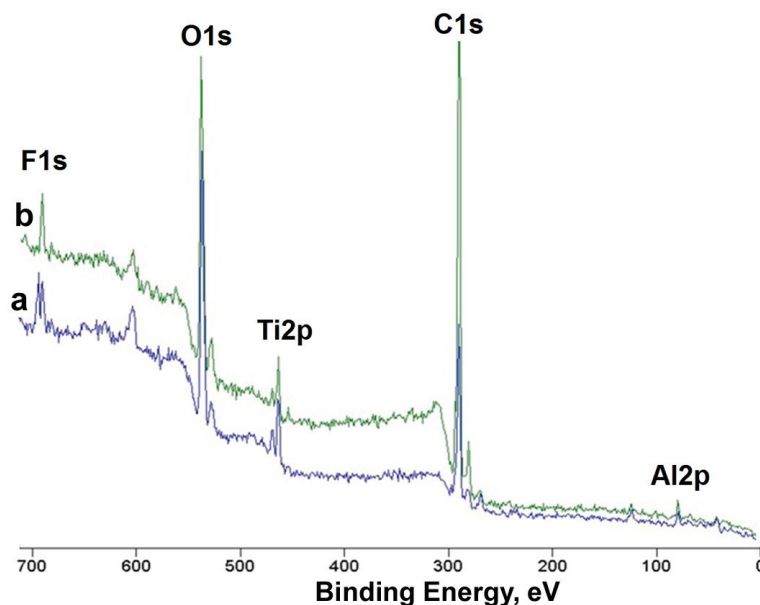
Методом РСА выявлено, что сформированные в обоих электролитах АОП являются рентгеноаморфными.

Таким образом, при аноодировании в оптимальных условиях образцов  $\gamma\text{-TiAl}$  (группа I)

**Таблица 1.** Результаты ЭДСА элементного состава для образцов группы I, подвергнутых анодированию: **1** – в 10 %  $H_2SO_4$  + 0.15 % HF в течение 20 мин при  $U_a = 20$  В; **2** – в  $C_2O_2H_6$  + 0.25 %  $NH_4F$  при  $U_a = 28$  В в течение 6 ч

[**Table 1.** EDX data on the elemental composition of several regions on the sample of 1<sup>st</sup> group after anodization: **1** – in an electrolyte with 10 %  $H_2SO_4$  + 0.15 % HF at  $U_a = 20$  V for 20 min; **2** – in an electrolyte with  $C_2O_2H_6$  + 0.25 %  $NH_4F$  at  $U_a = 28$  V for 6 hours]

Образец [Sample]	Элемент [Element]	Массовая доля элементов, вес. % [Weight fraction of elements, wt. %]			
		Участок 1 [Region 1]	Участок 2 [Region 2]	Участок 3 [Region 3]	Участок 4 [Region 4]
1	O	13.5	13.2	11.9	13.3
	F	3.7	3.7	3.2	3.6
	Al	33.5	32.7	35.3	33.4
	Ti	49.4	50.4	49.7	49.7
2	C	-	3.6	5.1	7.0
	O	21.9	20.5	22.5	20.3
	F	14.6	13.7	17.6	13.4
	Al	23.0	21.8	21.5	21.5
	Ti	40.5	40.4	33.2	37.8



**Рис. 4.** Обзорные рентгеноэлектронные спектры для образцов группы I, анодированных в 10 %  $H_2SO_4$  + 0.15 % HF при  $U_a = 20$  В,  $t_a = 20$  мин (нижняя кривая) и в  $C_2O_2H_6$  + 0.25 %  $NH_4F$  при  $U_a = 28$  В в течение 6 часов (верхняя кривая)

[**Fig. 4.** XPS wide-scan spectrum of Ti-40 wt. % Al samples (1<sup>st</sup> group) after anodization in (a) the 10 %  $H_2SO_4$  + 0.15 % HF ( $U_a = 20$  V,  $t_a = 20$  min) and (b) the  $C_2O_2H_6$  + 0.25 %  $NH_4F$  ( $U_a = 28$  V,  $t_a = 6$  hours)]

формируется нанопористая АОП гетерогенного состава, причем анодирование в водном фторсодержащем электролите позволяет создать на поверхности сплава рентгеноаморфную АОП с открытыми наноразмерными порами.

#### Анодирование образцов $\gamma$ -TiAl (группа II)

Из полученных СЭМ-изображений поверхности образцов (как торцов, так и сломов) до анодиро-

вания (рис. 5a) видно, что микрочастицы порошка имеют неправильную форму, а их размер находится в диапазоне от 1 до 20  $\mu m$ , при преобладании мелкодисперсной фазы, хорошо соответствует полученным ранее данным [15]. С помощью ЭДСА (рис. 5b) показано, что состав исследуемых порошков, также как и образцов группы I, находится в области однофазного  $\gamma$ -TiAl, что было также подтверждено и результатами РСА.

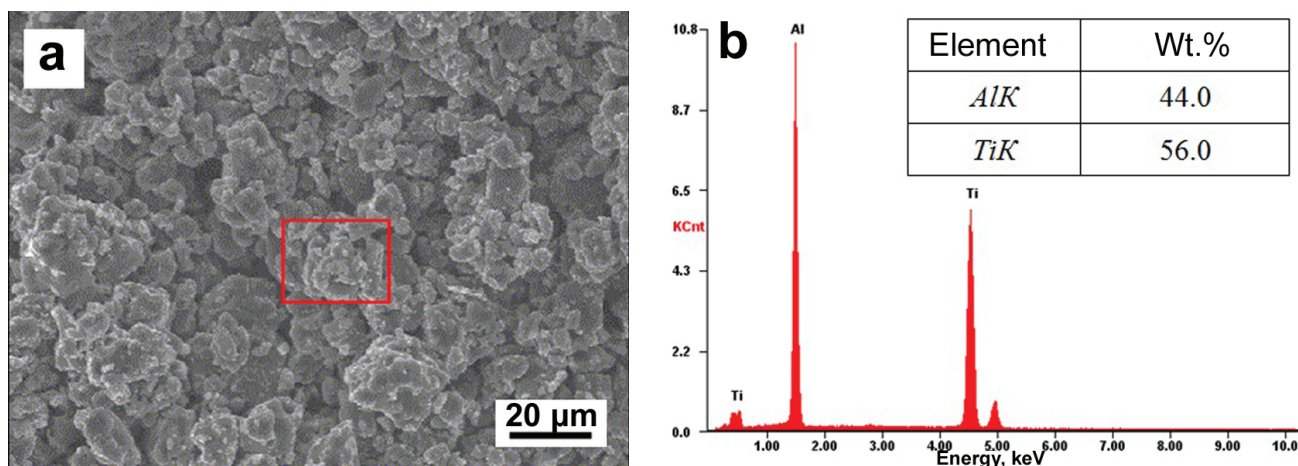


Рис. 5. СЭМ-изображение поверхности сплава Ti-40 вес. % Al (группа II) до анодирования (а), ЭДС – спектр и состав анализируемого участка (b)

[Fig. 5. SEM image of the Ti-40 wt. % Al samples (2<sup>nd</sup> group) before anodization (a) and EDAX-spectrum of the analyzed area (b)]

Как было ранее установлено [15], для получения кинетических зависимостей, типичных для формирования самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок в 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15 % HF, оптимальным является анодирование порошкового TiAl в вольтстатическом режиме при значении напряжения  $U_a = 15$  В и гальваностатическом режиме при величине плотности тока  $j_a = 0.2$  мА/см<sup>2</sup>. При этом толщина формируемого оксида составляет  $\delta \cong 300\text{--}350$  нм. Как видно из рис. 6а, b после анодирования образцов группы II в электролите Э-1 в ГСР на поверхности частиц порошка четко проявляется нанопористый рельеф оксида. Статистический анализ дает величину эффективного диаметра пор  $\langle d_{\text{н}} \rangle = (70 \pm 10)$  нм, то есть после анодирования площадь поверхности образцов порошкового сплава Ti-40 wt. % Al увеличивается примерно в 20 раз.

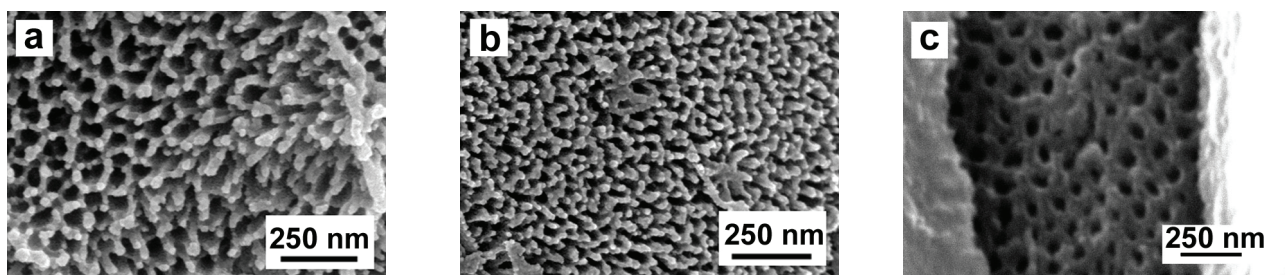
Экспериментально было обнаружено, что при анодировании образцов группы II в органических фторсодержащих электролитах формирование АОП происходит лишь в тонком поверхностном слое порошковых образцов, что, скорее всего, связано с высокой вязкостью раствора. При этом для АОП характерно присутствие неоднородного поверхностного слоя (толщиной до 500 нм), в трещинах которого четко наблюдается регулярно-пористый рельеф оксида с размерами пор 40–80 нм (рис. 6с) [16]. Таким образом, для формирования АОП с открытыми нанопорами необходимо выполнять анодирование в водном фторсодержащем растворе.

Данные ЭДСА свидетельствуют, что оксидные пленки, сформированные в электролите Э-1, в основном состоят также из TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотноше-

нии 1:1. Следует отметить, что в АОП, сформированных в Э-1, обнаружено незначительное содержание серы (до 3.9 wt. %), а для АОП в Э-2 – присутствие фтора (7–26 wt. %). Наличие в составе пленки серы и фтора может быть объяснено встраиванием анионов электролита в АОП при анодировании. Рентгенографическое исследование анодированных образцов группы II свидетельствует об их рентгеноаморфности.

Таким образом, анодирование в 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15 % HF в гальваностатическом режиме при  $j_a = 0.2$  мА/см<sup>2</sup>, а также вольтстатическом режиме при  $U_a = 60$  В в C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 0.25 % NH<sub>4</sub>F приводит к росту на поверхности порошкового  $\gamma$ -TiAl рентгеноаморфной оксидной пленки гетерогенного состава с размерами пор в диапазоне от 40 до 80 нм, толщиной от 0.3 до 1  $\mu$ m.

На основе результатов комплексного исследования структуры АОП на порошковом сплаве Ti-40 wt. % Al, а также с учетом имеющихся представлений о строении термической оксидной пленки на поверхности алюминидов титана [28] и известных особенностях роста нанопористых и нанотрубчатых АОП на Ti при анодировании во фторсодержащих электролитах [27] была выдвинута модель строения гетерогенного анодной оксидной пленки, формируемой на поверхности Ti-40 wt. % Al [17]. В рамках этой модели стенки пор АОП представлены в основном TiO<sub>2</sub>, тогда как внешние границы ячеек состоят преимущественно из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Используя предлагаемую модель, можно понять, как нанопористая мезоструктура сочетается с гетерогенностью состава оксида, представленного совокупностью оксидов титана и алюминия.



**Рис. 6.** СЭМ-изображения поверхности образцов порошкового сплава Ti-40 вес. % Al после гальваностатического анодирования в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.15 % HF при  $T_a = 293 \text{ K}$ ,  $j_a = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_a = 85 \text{ мин}$ : торец (a) и срез (b), и после ВСП- анодирования в электролите  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6$  + 0.25 %  $\text{NH}_4\text{F}$  при  $U_a = 60 \text{ В}$  в течение 30 мин (c).  
**[Fig. 6.** SEM images of the end (a) and cross-section (b) of the Ti-40 wt. % Al powder samples (2<sup>nd</sup> group) after anodization in the 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.15 % HF ( $T_a = 293 \text{ K}$ ,  $j_a = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_a = 85 \text{ min}$ ) as well as SEM image of the end (c) of the Ti-40 wt. % Al powder]

### Оценка оптической ширины запрещенной зоны

На первом этапе были получены спектры поглощения отделенных от подложки пленок НТАОТ ( $\delta \approx 40 \text{ мкм}$ ). Обнаружено (рис. 7a), что на кривых  $A(\lambda)$  наблюдается спад оптической плотности в интервале длин волн от 330 до 380 нм. Значение длины волны края собственного поглощения равно  $\lambda_{\text{sp}} = (365 \pm 10) \text{ нм}$ , что соответствует величине  $E_g = (3.40 \pm 0.10) \text{ eV}$ , которая хорошо согласуется с данными [29].

Для анодированного в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.15 % HF порошка TiAl спад оптической плотности наблюдается в области длин волн от 400 до 460 нм (рис. 7b). Соответственно, значение  $\lambda_{\text{sp}} = (495 \pm 15) \text{ нм}$  принадлежит голубой области видимого спектра и величина  $E_g$  в этом случае  $E_g = (2.50 \pm 0.07) \text{ eV}$ .

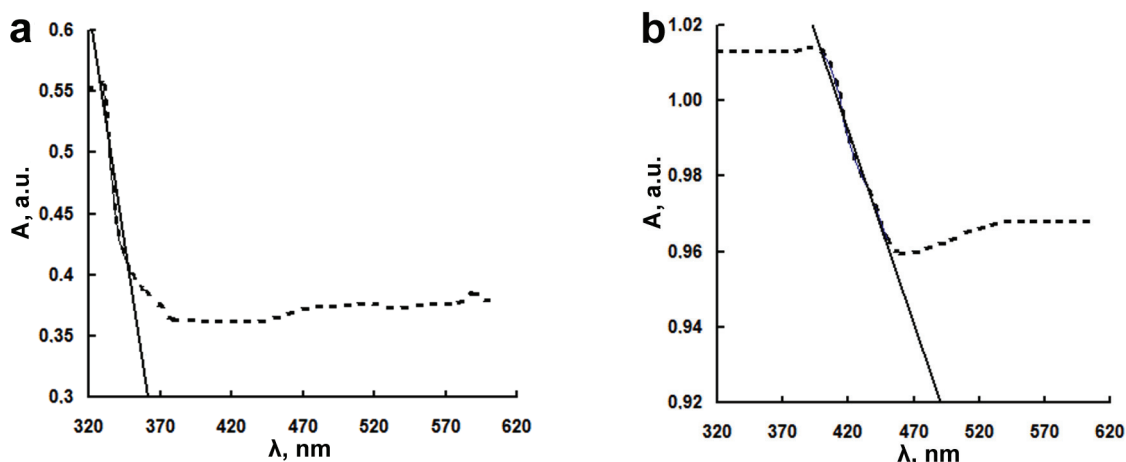
Уменьшение значения  $E_g$  титаноксидной компоненты аморфного оксида, сформированного на порошках Ti-40 wt. % Al, по сравнению с нанотруб-

чатый  $\text{TiO}_2$ , скорее всего, обусловлено влиянием присутствующего в составе оксидной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Как уже указывалось, наличие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  создает возможности дополнительных межзонных переходов электронов и дырок, что способствует сдвигу края поглощения в длинноволновую область [7].

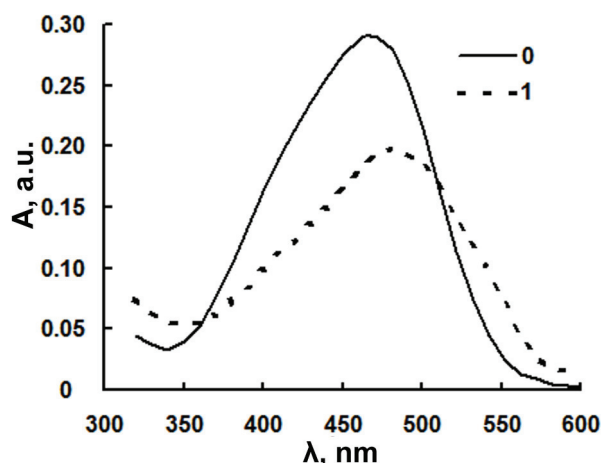
### Оценка фотокаталитической активности

На зависимостях  $A(\lambda)$  раствора метилового оранжевого (рис. 8) после засветки электромагнитным излучением видимого диапазона в присутствии микрочастиц анодированного порошка наблюдался абсорбционный пик при  $\lambda \approx 464 \text{ нм}$ , соответствующий водному раствору МО [24]. Дополнительных пиков поглощения в спектре в процессе всего времени засветки не было зарегистрировано, что указывает на отсутствие образования побочных продуктов в ходе процесса деградации красителя [25].

Как видно из рис. 8, после семичасовой засветки видимым светом наблюдается уменьшение оптической плотности раствора МО от  $C_0 = 5 \text{ мг/л}$  до



**Рис. 7.** Зависимости  $A(\lambda)$  для отделенных пленок НТАОТ (a) и анодированных образцов Ti-40 вес. % Al группы II (b)  
**[Fig. 7.** Absorbance spectra of nanotubular anodic  $\text{TiO}_2$  (a) and anodized Ti-40 wt. % Al powder (b)]



**Рис. 8.** Зависимости  $A(\lambda)$  для раствора МО до (кривая 0) и после семичасовой засветки излучением в видимом диапазоне в присутствии образцов анодированного в 10 %  $H_2SO_4 + 0.15\%$  HF порошка сплава Ti-40 вес. % Al (кривая 1)

[Fig. 8. Absorption spectra of MO (curve 0) and MO with addition of anodized Ti-40 wt. % Al powder (curve 1) after visible irradiation in 7 hours]

$C_x \approx 3.4$  mg/l. То есть имеет место 30 %-ная конверсия МО в присутствии анодированного порошка Ti-40 wt. % Al. Следует отметить, что после засветки происходит смещение максимума зависимости  $A(\lambda)$  в сторону больших длин волн (с 464 до 490 nm), что может быть связано с уменьшением pH (с 5.2 до 3) раствора под действием излучения, которое, в свою очередь, происходит из-за изменения карбонатной жесткости кН из-за увеличения содержания  $CO_2$  в растворе МО.

Таким образом, в результате оценки фотокаталитической активности в реакции разложения МО установлено, что нанопористые анодно-оксидные пленки, полученные анодированием порошкового сплава Ti-40 wt. % Al, являются фотокаталитически активными в расширенном до видимого спектральном диапазоне облучения. Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейшего более детального исследования фотокаталитической активности порошка алюминид титана, модифицированного анодированием во фторсодержащем электролите.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы выполнено обобщение результатов исследований анодирования алюминид титана (Ti-40 wt. % Al) во фторсодержащих электролитах.

С применением комплекса методов установлено, что анодирование образцов группы I в

10 %  $H_2SO_4 + 0.15\%$  HF при напряжении  $U_a = 20$  V,  $t = 20$  min, а в  $C_2O_2H_6 + 0.25\%$   $NH_4F$  при  $U_a = 28$  V формирует на поверхности Ti-40 wt. % Al рентгеноаморфные самоорганизованные оксидные пленки гетерогенного состава, включающего  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ .

Показано, что анодирование порошкового сплава Ti-40 wt. % Al в 10 %  $H_2SO_4 + 0.15\%$  HF в гальваностатическом режиме при  $j_a = 0.2$  mA/cm<sup>2</sup>, а также вольтстатическом режиме при  $U_a = 60$  V в  $C_2O_2H_6 + 0.25\%$   $NH_4F$  приводит к росту на поверхности порошкового  $\gamma$ -TiAl рентгеноаморфной оксидной пленки гетерогенного состава с размерами пор в диапазоне от 40 до 80 nm, толщиной от 0.3 до 1  $\mu$ m.

Установлен факт уменьшения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g \sim 2.5$  eV) для рентгеноаморфного оксида гетерогенного состава, сформированного на порошковом сплаве Ti-40 wt. % Al, по сравнению с соответствующей величиной, характерной для диоксида титана ( $E_g \sim 3.4$  eV).

Показано, что гетерогенные нанопористые оксидные пленки, полученные на порошковом сплаве Ti-40 wt. % Al, проявляют фотокаталитическую активность под действием электромагнитного излучения видимого диапазона.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о перспективности применения анодного наноструктурирования порошков Ti-40 wt. % Al для получения фотокаталитически активных материалов с расширенным до видимого света спектральным диапазоном поглощения.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Ma X., Li H., Yin S., Sato T. // *Advanced Catalytic materials - Photocatalysis and Other Current Trends*, 2016, vol. 12, pp. 337–357. DOI: 10.5772/61864
2. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 44, № 12, pp. 8269–8285. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269
3. Uddin Md.T., Engg M. Sc. Diss. ... Dr. Rer. Nat. Technical University of Darmstadt, 2014, 222 p. Available at: <https://d-nb.info/1061050335/04> (accessed 28.11.2018)
4. Bätzill M. // *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 3275–3286. DOI: 10.1039/C1EE01577J
5. Marschall R. // *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 2421–2440. DOI: 10.1002/adfm.201303214
6. Ghicov A., Schmuki P. // *Chem. Commun.*, 2009, pp. 2791–2808. DOI: 10.1039/B822726H



7. Li F., Zhao Y., Hao Y., Wang X., Liu R., Zhao D., Chen D. // *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 239–240, pp. 118–127. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.016
8. Morris S. M., Horton J. A., Jaroniec M. // *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, vol. 128, pp. 180–186. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.08.018
9. Ahmed M. A., Abdel-Messih M. F. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 2154–2159. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.172
10. Pakmehr M., Nourmohammadi A., Ghashang M., Saffar-Teluri A. // *Journal of Particle Science and Technology*, 2015, pp. 31–38. DOI: 10.22104/JPST.2015.76
11. Pei J., Ma W., Li R., Li Y., Du H. // *Journal of Chemistry*, 2015, pp. 1–7. DOI: 10.1155/2015/806568
12. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства*. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009, 520 с.
13. Tsuchiya H., Berger S., Macak J. M., Ghicov A., Schmuki P. // *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, pp. 2397–2402. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.013
14. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. // *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 3245–3247. DOI: 10.1021/cm8004024
15. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. // *Уч. зап. ПетрГУ. Серия Естественные и технические науки*, 2015, т. 147, № 2, с. 81–86.
16. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2016, № 9, с. 54–62. DOI: 10.1134/S102745101605013X
17. Степанова К. В. Дисс. ... канд. тех. наук. Петро- заводск, 2016, 162 с.
18. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Шульга А. М., Васильев С. Г. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 1, с. 6–27. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_1\\_2016\\_001.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_001.pdf)
19. Кокатев А. Н. Дисс. ... канд. тех. наук. Петро- заводск, 2013, 170 с.
20. Савченко О. И., Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 2, с. 243–249. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_2\\_2012\\_018.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_018.pdf)
21. Canulescu S., Rechendorff K., Borca C. N., Jones N. C., Bordo K., Schou J., Pleth Nielsen L., Hoffmann S. V., Ambat R. // *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 104, pp. 121910(1–4). DOI: 10.1063/1.4866901
22. Chen C., Liu J., Liu P., Yu B. // *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2011, vol. 1, pp. 9–14. DOI: 10.4236/aces.2011.11002
23. Rashed M. N., El-Amin A. A. // *International Journal of Physical Sciences*, 2007, vol. 2 (3), pp. 073–081. Available at <http://www.academicjournals.org/IJPS> (accessed 28.11.2018)
24. Иванов В. М., Цепков М. Г., Фигуровская В. Н. // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 2010, т. 51, № 6, с. 445–449.
25. Scuderi V., Impellizzeri G., Romano L., Scuderi M., Nicotra G., Bergum K., Irrera A., Svensson B. G., Privitera V. // *Nanoscale Research Letters*, 2014, vol. 9, pp. 458–464. DOI: 10.1186/1556-276X-9-458
26. AbdElmoula M. Diss. ... Dr. Philosophy. Boston, 2011, 275 p.
27. Lee K., Mazare A., Schmuki P. // *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 9385–9454. DOI: 10.1021/cr500061m
28. Leyens C., Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 532 p.
29. Colmenares J. C., Luque R. // *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp. 765–778. DOI: 10.1039/c3cs60262a

UDC 539.216:539.213:539.264

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/724

Received 29.12.2018

Accepted 15.02.2019

## THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOPOROUS ANODIC OXIDE FILMS ON TITANIUM ALUMINIDE

© 2019 K. V. Stepanova\*<sup>1</sup>, N. M. Yakovleva<sup>1</sup>, A. N. Kokatev<sup>1</sup>, and H. Pettersson<sup>2</sup><sup>1</sup>Petrozavodsk State University

33, Lenin ave., 185910 Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russian Federation

<sup>2</sup>Halmstad University

SE-302-50 Halmstad, Sweden

### Abstract

**Purpose.** The paper presents a structural analysis of nanoporous oxide films formed by anodizing  $\gamma$ TiAl (Ti-40 wt. %Al) samples in fluoride containing water and waterless electrolytes.

✉ Stepanova Kristina V, e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru

**Methods and methodology.** Two groups of samples produced from (1) ingots and (2) sintered powder were used for anodizing. X-ray diffraction, X-ray electron spectroscopy, and scanning electron microscopy were used to analyse the structure of the films. The band gap values of anodized powder samples were estimated based on their UV-vis absorption spectra. The reaction of degradation of methyl orange under UV-vis irradiation was used to examine the photocatalytic activity of anodized TiAl powder.

**Results.** Anodizing performed under optimal conditions in a 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.15 % HF water electrolyte for both groups of samples results in the formation of self-organized nanoporous films of about 350 nm thickness with effective pore diameter  $\langle d_p \rangle = (70 \pm 10)$  nm. All the studied oxide films are heterogeneous, consist mostly of TiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a ratio of approximately 1:1, and have an X-ray amorphous structure. The optical band gap value of anodized powders determined by their UV absorption was  $E_g \sim 2.5$  eV. It is much less than  $E_g$  of nanotubular titanium dioxide ( $E_g \sim 3.4$  eV). The study also found that the concentration of methyl orange decreases under visible light irradiation in the presence of anodized TiAl powder.

**Conclusion.** Photocatalytic activity of the developed heterogeneous films might be initiated by the visible light irradiation ( $\lambda \sim 480$ -510 nm). In other words, the new composite "TiAl powder/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoporous oxide" exhibits activity under the visible light radiation which results in the photocatalytic degradation of methyl orange. The obtained results can be successfully used for the production of new powder nanomaterials which show photocatalytic activity under visible light irradiation.

**Keywords:** anodizing, nanoporous, oxide films, powder alloy, titanium aluminide, heterogeneous, photocatalytic activity.

## CONFLICT OF INTEREST

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

## REFERENCES

1. Wang Y., Ma X., Li H., Yin S., Sato T. *Advanced Catalytic materials – Photocatalysis and Other Current Trends*, 2016, vol. 12, pp. 337–357. DOI: 10.5772/61864
2. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269
3. Uddin Md.T., Engg M. Sc. Diss. ... Dr. Rer. Nat. Technical University of Darmstadt, 2014, 222 p. URL: <https://d-nb.info/1061050335/04> (accessed 28.11.2018)
4. Batzill M. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 3275–3286. DOI: 10.1039/C1EE01577J
5. Marschall R. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 2421–2440. DOI: 10.1002/adfm.201303214
6. Ghicov A., Schmuki P. *Chem. Commun.*, 2009, pp. 2791–2808. DOI: 10.1039/B822726H
7. Li F., Zhao Y., Hao Y., Wang X., Liu R., Zhao D., Chen D. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 239–240, pp. 118–127. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.016
8. Morris S. M., Horton J. A., Jaroniec M. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, vol. 128, pp. 180–186. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.08.018
9. Ahmed M. A., Abdel-Messih M. F. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 2154–2159. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.172
10. Pakmehr M., Nourmohammadi A., Ghashang M., Saffar-Teluri A. *Journal of Particle Science and Technology*, 2015, pp. 31–38. DOI: 10.22104/JPST.2015.76
11. Pei J., Ma W., Li R., Li Y., Du H. *Journal of Chemistry*, 2015, pp. 1–7. DOI:10.1155/2015/806568
12. Il'in A. A., Kolachev B. A., Pol'kin I. S. *Titanovye splavy. sostav, struktura, svoystva* [Titanium alloys. Composition, structure, properties]. Moscow, VILS-MATI Publ., 2009, 520 p. (in Russ.)
13. Tsuchiya H., Berger S., Macak J.M., Ghicov A., Schmuki P. *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, pp. 2397–2402. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.013
14. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 3245–3247. DOI: 10.1021/cm8004024
15. Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson Kh. *Uch.zap. PetrGU. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2015, vol. 147, no. 2, pp. 81–86. (in Russ.)
16. Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson H. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2016, vol. 10, no. 5, pp. 933–941. DOI: 10.1134/S102745101605013X
17. Stepanova K. V. Diss. kand. tekhn. nauk. Petrozavodsk, 2016, 162 p. (in Russ.)
18. Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Chupakhina E. A., Stepanova K. V., Yakovlev A. N., Vasil'ev S. G., Shul'ga A. M. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 1, pp. 6–27. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_1\\_2016\\_001.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_001.pdf) (in Russ.)
19. Kokatev A. N. Diss. kand. tekhn. nauk. Petrozavodsk, 2013, 170 p.
20. Savchenko O. I., Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Kokatev A. N., Pettersson Kh. *Condensed Matter and Interphases*, 2012, vol. 14, no. 2, pp. 243–249. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_2\\_2012\\_018.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_018.pdf) (in Russ.)
21. Canulescu S., Rechendorff K., Borca C. N., Jones N. C., Bordo K., Schou J., Pleth Nielsen L., Hoff-

mann S. V., Ambat R. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 104, pp. 121910(1–4). DOI: 10.1063/1.4866901

22. Chen C., Liu J., Liu P., Yu B. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2011, vol. 1, pp. 9–14. DOI: 10.4236/aces.2011.11002

23. Rashed M. N., El-Amin A. A. *International Journal of Physical Sciences*, 2007, vol. 2 (3), pp. 073–081. URL: <http://www.academicjournals.org/IJPS> (accessed 28.11.2018)

24. Ivanov V. M., Tsepkov M. G., Figurovskaya V. N. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya* [Moscow University Chemistry Bulletin], 2010, vol. 65, no. 6, pp. 370–373. DOI: DOI: 10.3103/S0027131410060076

25. Scuderi V., Impellizzeri G., Romano L., Scuderi M., Nicotra G., Bergum K., Irrera A., Svensson B.G., Privitera V. *Nanoscale Research Letters*, 2014, vol. 9, pp. 458–464. DOI:10.1186/1556-276X-9-458

26. AbdElmoula M. Diss. Dr. Philosophy. Boston, 2011, 275 p.

27. Lee K., Mazare A., Schmuki P. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 9385–9454. DOI: 10.1021/cr500061m

28. Leyens C., Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 532 p.

29. Colmenares J. C., Luque R. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp. 765–778. DOI: 10.1039/c3cs60262a.

*Степанова Кристина Вячеславовна* – к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-4737-497X

*Яковлева Наталья Михайловна* – д. ф.-м. н., профессор, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: nmyakov@petsu.ru. ORCID iD 0000-0003-4294-0183

*Кокатев Александр Николаевич* – к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: nelan-oxid@bk.ru. ORCID iD 0000-0002-9449-1482.

*Хокан Петтерссон* – профессор, зав. лабораторией математики, физики и электротехники, университет г. Хальмштад, Швеция; e-mail: Hakan.Pettersson@hh.se.

*Stepanova Kristina V.* – Cand. Sci. (Tech.), Engineer, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russian Federation; email: lady.cristin4ik@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-4737-497X

*Yakovleva Natalia M.* – Dr. Sci. (Phys.), Full Professor, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russian Federation; e-mail: nmyakov@petsu.ru. ORCID iD 0000-0003-4294-0183

*Kokatev Alexander N.* – Cand. Sci. (Tech.), Engineer, Petrozavodsk State University; Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russian Federation; e-mail: nelan-oxid@bk.ru. ORCID iD 0000-0002-9449-1482.

*Pettersson Hekan* – Professor, Halmstad University, Halmstad, Sweden; e-mail: Hakan.Pettersson@hh.se

## ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНОЙ МЕДИ, СОДЕРЖАЩЕЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ АММОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПАРАМИ ВОДЫ

© 2019 А. Г. Сырков\*<sup>1</sup>, И. В. Плескунов<sup>2</sup>, В. С. Кавун<sup>1</sup>, В. В. Тарабан<sup>1</sup>, А. Н. Кущенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет  
В.О., 21 линия, д.2, 199106 С.-Петербург, Российская Федерация  
<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет  
ул. Свердлова, д.13а, 220006 Минск, Беларусь

**Аннотация.** Установлено, что при длительном (24–216 ч) взаимодействии насыщенных паров воды с поверхностно-модифицированными порошками на основе меди ПМС-1 величина сорбции воды ( $a$ , g/g) изменяется по сложному закону. Предложено математическое описание процесса, позволяющее с относительной погрешностью 5–7 % аппроксимировать опытные данные по временным зависимостям  $a = f(t)$  и  $1/a = F(t)$  на основе линейной функции и функции Гаусса. Показано, что среди образцов на основе меди с нанесенными четвертичными соединениями аммония (триамон – Т и алкамон – А) и органогидридсилоксаном (из паров ГКЖ – гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости), наиболее гидрофобными являются образцы вида Cu/А/ГКЖ и Cu/Т/А с последовательно нанесенными слоями структурно подобных веществ.

**Ключевые слова:** хемосорбция четвертичных соединений аммония, медь, гидрофобность, сорбция паров воды, кинетика процесса.

### ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные металлы используются в химических процессах легирования и катализа, в качестве наполнителей к органополимерным композициям, в электронике, а также иных областях [1, 2]. К таким металлам предъявляются особые требования не только по строению и составу поверхности, но и по устойчивости при взаимодействии с воздушной атмосферой различной влажности, содержащей агрессивные компоненты среды [1–3]. Изучение свойств дисперсных металлов при различных внешних воздействиях, а также проблем стабилизации их сорбционных и иных свойств в воздушной среде повышенной влажности, не только является важной задачей науки, но и представляет конкретный прикладной интерес.

В данной работе изучены сорбционные свойства стабилизированной дисперсной меди, содержащей на поверхности четвертичные аммониевые соединения (ЧСА), в ходе длительного, до 200 часов, взаимодействия металла с насыщенными парами воды при 298 К. Препараты на основе ЧСА наносили на подложку путем их наслаивания с

✉ Сырков Андрей Гордианович,  
e-mail: syrkovandrey@mail.ru

кремнийорганическими соединениями, что является перспективным методом регулирования гидрофильно-липофильных и антифрикционных свойств поверхности [2, 4, 5].

Ранее показано [6], что при описании сложно-нелинейной временной зависимости величины сорбции паров воды ( $a$ ) или параметра  $1/a$ , отражающего степень гидрофобизации поверхности, для модифицированных образцов дисперсного алюминия уравнением на основе функции Гаусса, точность аппроксимации опытных данных значительно возрастает.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного дисперсного металла использовали порошок медный стабилизированный марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-2009) с преимущественным размером частиц около 84  $\mu\text{m}$  и содержанием влаги менее 0.05 %. Измерение размера частиц, их распределения по размерам и расчет удельной поверхности образцов проводили на основе данных, полученных методом лазерной дифракции, при помощи прибора Malvern Mastersizer 3000. Выбор упомянутого материала обусловлен не только его широкой востребованностью, но и тем, что на по-

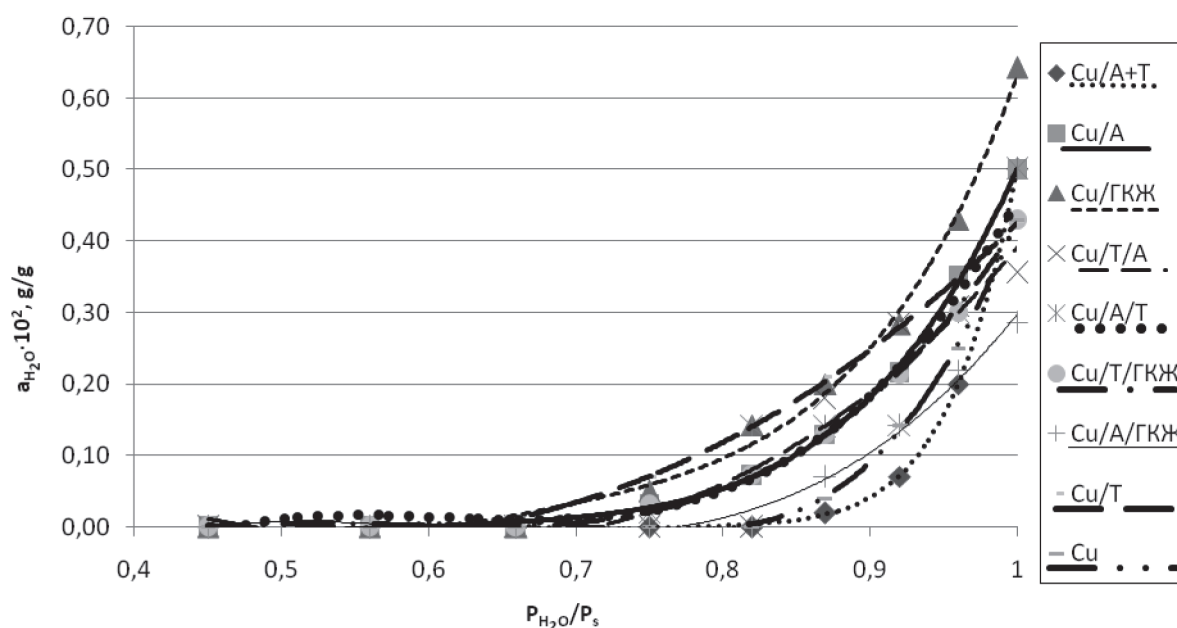
верхности медного порошка изначально присутствует гидрофобизирующая пленка стабилизатора на основе олеата натрия, наносимого в заводских условиях. Особый интерес представляет установление возможности синергетического усиления водоотталкивающих свойств поверхности в ходе адсорбции молекул ЧСА при 298 К.

Модифицирование поверхности медных порошков проводили в газовой среде парами алкамона (ГОСТ 10106-75) или триамона (ТУ 6-14-1059-83) на основе ЧСА, а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 (ГКЖ, приготовленной на основе этилгидридсилоксана по методике, описанной в [2, 4–6]. Состав триамона (Т) отвечает химической формуле  $[(\text{НОС}_2\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$  с низкомолекулярными радикалами у атома азота, тогда как в состав катиона алкамона (А) входит значительный  $\text{C}_{17}$ -углеводородный радикал [5]. В зависимости от последовательности и режима хемосорбции ЧСА и препарата ГКЖ на поверхности исходного медного порошка получены следующие образцы: Cu/(A+T), Cu/A, Cu/ГКЖ, Cu/Т/А, Cu/А/Т, Cu/Т/ГКЖ, Cu/А/ГКЖ и Cu/Т. Образец Cu/(A+T) получали в смеси паров А и Т (1 : 1), а Cu/Т/А – путем последовательного нанесения Т и А. Структурные измерения, выполненные методом лазерной дифракции, показали, что модифицирование порошка ПМС-1 в парах А, Т, ГКЖ не приводит к заметному изменению размера частиц и поверхности образца; удельная поверхность находится на уровне  $0.16 \pm 0.02$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Определение величины адсорбции паров воды  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  и измерение изотерм адсорбции для исследуемых образцов проводили гравиметрически, эксикаторным методом, варьируя относительное давление паров воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s = 0.45\text{--}1.00$ , где  $P_s$  – давление насыщения), при температуре  $20 \pm 2$  °С. Взвешивание образцов осуществляли на аналитических весах Shimadzu AUX220, погрешность не превышала  $10^{-4}$  г. Значение  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s$  регулировали путем введения в дистиллированную воду заранее рассчитанного количества серной кислоты по методике, изложенной в ГОСТ 29244-91, используя справочные данные работы [7]. Факт адсорбции паров воды образцами меди дополнительно контролировали по появлению и последующему усилению интенсивности в РФЭ-спектрах пика O1s с энергией связи 532.5 eV, характерной для воды, адсорбированной на металле [6, 8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Как видно из рис. 1, практически для всех изотерм образцов на основе меди характерен резкий подъем значения  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  при относительном давлении  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s > 0.8$ . Наиболее крутой подъем наблюдается для меди, обработанной органогидридсилоксаном в парах ГКЖ (образец Cu/ГКЖ). Все образцы достаточно гидрофобны, поскольку измеримая адсорбция характерна для относительного давления не менее 0.7. Наиболее гидрофобные образцы вида Cu/А/ГКЖ, Cu/Т/А, Cu/(A+T) заметно сорбируют влагу при  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s$  больше, чем 0.82 (рис. 1). Для большинства образцов полученные изотермы ад-



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции паров воды ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) для поверхностно-модифицированных образцов меди [Fig. 1. Isotherms of water vapor adsorption ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) for surface-modified copper samples]

сорбции паров воды, согласно классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера [9], соответствуют виду изотерм III типа. Такого рода изотермы характерны для систем с достаточно слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент и, как правило, для непористых твердых тел.

Интересно, что промышленный гидрофобизатор ГКЖ [10], просто нанесенный на медь ПМС-1, без Т- или А-подслоя, как следует из рис. 1 и рис. 2, не дает максимального водоотталкивающего эффекта для образца Cu/ГКЖ, который уступает по гидрофобности образцам, в том числе, с нанесенными нами аммониевыми соединениями, особенно, при времени взаимодействия с насыщенными парами воды свыше 150 часов (рис. 2).

Рассмотрение временных зависимостей величины сорбции при длительном взаимодействии (24–216 h) образцов с насыщенными парами воды показывает, что мы имеем дело с весьма сложным колебательным затухающим процессом, который отражает, вероятно, сорбцию-десорбцию по мере насыщения поверхности адсорбированными молекулами воды [2]. Описание этих зависимостей суперпозицией линейной функции и функции Гаусса обеспечивает среднюю относительную погрешность аппроксимации на уровне 6.2–9.7 % (табл. 1).

Точность аппроксимации, как правило, повышается, когда подобным приемом описывают связанную сорбционную характеристику –  $1/a$ . При описании временной зависимости параметра  $1/a$

погрешность аппроксимации снижается до 5.6–7.3 % (табл. 1–3). Эта погрешность соизмерима по порядку величины с погрешностью измерения сорбционных характеристик (3–5 %) и не превышает доверительный интервал определения величин  $1/a$  и  $a$  (рис. 2). Вычисление коэффициентов в уравнениях, приводимых в табл. 1, производили посредством программного пакета MathCad.

Экспоненты используют для описания кинетики сорбционных процессов [11]. Разновидность экспоненциальной зависимости в форме «гауссианы» взята за основу и в предложенном описании (табл. 1), что позволяет учесть в описании координату экстремума сложной зависимости. Для исходного образца меди время 96.4 h (табл. 1), которое входит в показатель степени экспонентной части уравнения, практически совпадает со временем, при котором максимум зависимости  $a = f(t)$  наблюдается на опыте (кривая 1 на рис. 2). То же можно сказать об образцах с нанесенными аммониевыми соединениями  $Cu/(A+T)$  – см. кривую 4, а также  $Cu/T/A$  – (кривая 3). Для них координата максимума  $t_0$  составляет соответственно 71.9 и 95.4 h и входит в показатель степени экспоненты. Следует обратить внимание, что при аппроксимации с помощью функции Гаусса опытных данных по сорбции паров воды на дисперсном алюминии (ПАП-2) с нанесенными ЧСА [6], относительная погрешность при описании зависимости  $1/a = f(t)$  составляла 8.7 %, а для зависимости  $a = f(t)$  была еще больше, превышая 10 %. Таким образом, опи-

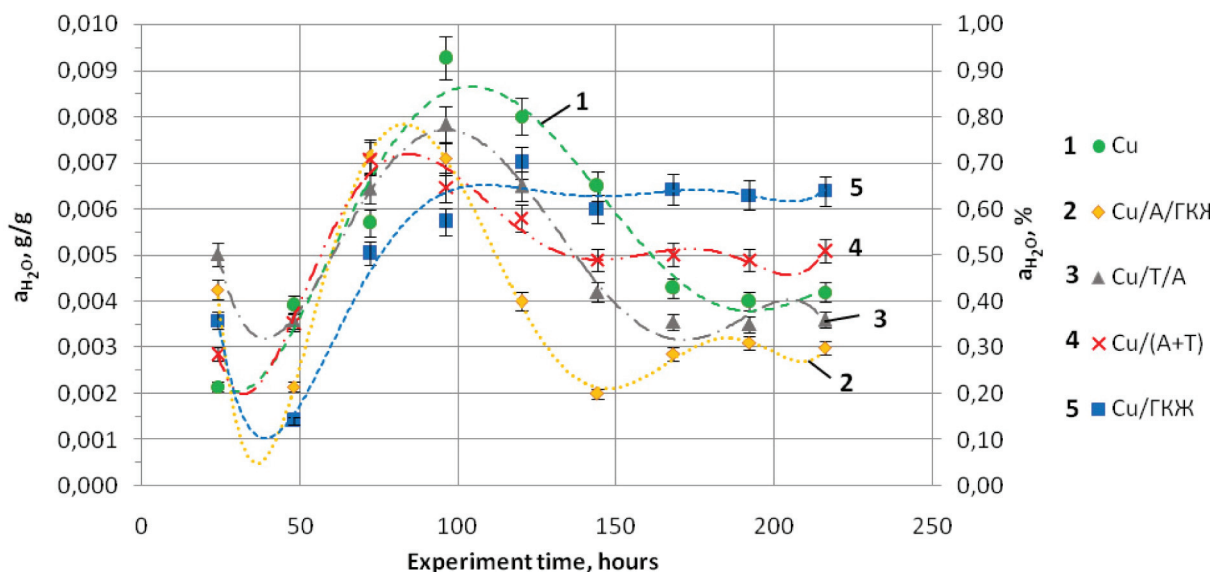


Рис.2. Зависимость величины сорбции воды образцами на основе меди от времени взаимодействия с парами воды ( $P_{H_2O}/P_s = 0.98 \pm 0.02$ )

[Fig. 2. Dependence of water sorption magnitude by copper-based samples from time of interaction with water vapor]

**Таблица 1.** Математическое описание временной\*) зависимости величины сорбции воды образцами на основе меди

[Table 1. Mathematical description of time\*) dependence of water sorption quantity by copper-based samples]

Образец [Sample]	Уравнение на основе функции Гаусса [Equation based on Gaussian function]	Средняя относительная погрешность, % [Average relative error, %]
Cu (ПМС-1) [Cu (PMS-1)]	$a = 0.165 + 1.26 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0.589 \cdot \exp\left(-\left(0.025 \cdot (t - 96.4)\right)^2\right)$	6.22
	$1/a = 550 - 1.40 \cdot t - 320 \cdot \exp\left(-\frac{0.256 \cdot (t - 95.1)^2}{1000}\right)$	5.62
Cu/(A+T)	$a = -0.418 + 4.03 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0.383 \cdot \exp\left(-\left(0.011 \cdot (t - 71.9)\right)^2\right)$	9.69
	$1/a = 718 - 2.207 - 385 \cdot \exp\left(-\frac{(t - 71.6)^2}{10000}\right)$	7.09
Cu/T/A	$a = 0.431 - 4.04 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0.383 \cdot \exp\left(-\left(0.031 \cdot (t - 95.4)\right)^2\right)$	7.33
	$1/a = 232 + 0.259 \cdot t - 131 \cdot \exp\left(-\frac{1.02 \cdot (t - 93.2)^2}{1000}\right)$	7.29

\*) Переменная безразмерная величина  $t$  в правых частях уравнений представляет собой приведенное время, получаемое делением  $t$  в часах на 1 час

[\*] Variable nondimensional magnitude  $t$  in the right parts of equations is reduced time received by division  $t$  in hours for 1 hour]

**Таблица 2.** Сопоставление экспериментальных значений величины сорбции воды и расчетных значений, полученных по уравнению из табл. 1 для образца вида Cu/T/A

[Table 2. Comparison of experimental values of water sorption and calculated values obtained by the equation from the table. 1 for the sample Cu/T/A]

$t, h$	24	48	72	96	168	192	216
a, % (эксп.) [a, % (exp.)]	0.501	0.360	0.640	0.780	0.360	0.350	0.360
a, % (расч.) [a, % (calc.)]	0.425	0.456	0.629	0.776	0.366	0.354	0.344

**Таблица 3.** Сопоставление экспериментальных значений параметра  $1/a$  и его расчетных значений, полученных по уравнению из табл. 1 для образца вида Cu/T/A

[Table 3. Comparison of the experimental values of the parameter  $1/a$  and its calculated values obtained by the equation from Table. 1 for the sample Cu/T/A]

$t, h$	24	48	72	96	168	192	216
$1/a, \%$ (эксп.) [ $1/a, \%$ (exp.)]	200	277	156	128	278	286	278
$1/a, \%$ (расч.) [ $1/a, \%$ (calc.)]	237	228	167	127	275	281	288

сание временных зависимостей для сорбции влаги в случае модифицированных медных образцов оказалось более точным. В общем виде оно соответствует уравнению:

$$1/a = A + B \cdot t + C \cdot \exp(-k \cdot (t - t_0)^2),$$

где  $t_0$  отвечает значению аргумента ( $t$ ) для экстремума зависимости, коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $k$ , как следует из табл. 1, являются характеристиками конкретного образца и зависят от строения его поверхностного слоя. В правой части уравнения находятся только линейная функция и «гауссиана». В работе [6], чтобы добиться снижения погрешности аппроксимации до 8.7 %, пришлось добавлять слагаемые  $\ln t$  и  $t^2$  с соответствующими коэффициентами. Упрощение описания в нашем случае (Cu-образцы), в первом приближении, можно связать с меньшей дисперсностью образцов, что, как правило, приводит к ослаблению нелинейных эффектов в процессах сорбции [12]. Действительно, если удельная поверхность синтезированных образцов на основе меди (ПМС-1) составляет порядка  $0.16 \text{ m}^2/\text{g}$ , то в аналогично модифицированных образцах на основе Al-пудры [6] величина поверхности находится на уровне  $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ .

На основе данных, приведенных на рис. 1 и 2, а также в табл. 4, можно сделать вывод, что наибольшим гидрофобным эффектом (наименьшим  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) обладает образец вида Cu/A/ГКЖ с последовательно нанесенными алкамоном и этилгидридсилоксаном. Названный эффект для образцов, сорбционная активность которых охарактеризована на рис. 2, увеличивается в ряду (сравнение произведено для  $t = 145 \text{ h}$ ):



←  
Усиление гидрофобных свойств

Впервые полученные данные о сорбционной активности поверхностно-модифицированных образцов на основе меди ПМС-1 полезно сравнить с известными результатами изучения образцов, также содержащих нанесенные ЧСА, на основе

дисперсного алюминия (ПАП-2) и порошка меди ПМ-1 [2, 4, 5, 6, 12, 13]. Сравнение интересно тем, что исходная медь ПМ-1 не содержит на поверхности стабилизирующую органическую пленку, как у ПМС-1; Al-порошок ПАП-2 стабилизируется в заводских условиях добавкой стеарина, толщина пленки которого, по данным [6, 14], не превышает 1–2 монослоя. Выводы анализа таковы: в образцах на основе ПМС-1 и ПМ-1 более гидрофобным является порошок Cu/T/A (при сравнении образцов вида Cu/(A+T) и Cu/T/A). Для Al-порошков, наоборот, более гидрофобным и стабильным по свойствам оказывается образец вида Al/(A+T), полученный в смешанном режиме обработки ПАП-2 парами A и T [6, 10]. При введении аммониевых подслоев под внешний слой органогидридсилоксана (получен из ГКЖ) на алюминии более гидрофобным показывает себя образец вида Al/T/ГКЖ, а не Cu/A/ГКЖ, как в случае исходного медного порошка ПМС-1 (см. рис. 2).

Таким образом, получается, что поведение образцов на основе ПМС-1 при взаимодействии с парами воды не повторяет полностью поведение аналогично модифицированных образцов на основе Al-порошка ПАП-2 (со стабилизированной поверхностью, как и у ПМС-1) и на основе порошка меди ПМ-1. Объяснение наблюдаемых различий, на наш взгляд, связано со структурным соответствием поверхности исходной металлической подложки и наносимым веществом (ЧСА или органогидридсилоксаном) [2, 12]. В случае соответствия наносимый слой вещества, обладающего достаточно гидрофобными углеводородными радикалами, достаточно прочно закрепляется на поверхности; нанесение двухкомпонентных слоев (T/A или A/ГКЖ) уплотняет структуру защитного водоталкивающего слоя на металле, усиливая гидрофобные свойства образца. Химическое взаимодействие ЧСА с дисперсной медью в ряде случаев надежно регистрируется методом РФЭ-спектроскопии [12, 13]. Судя по данным рис. 1 и 2, гидрофобизирующая пленка на частицах исходного ПМС-1

**Таблица 4.** Средние значения величины сорбции паров воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s = 0.98 \pm 0.02$ ) разными образцами во временном интервале  $24 \leq t \leq 216 \text{ ч}$

**[Table 4.]** The average values of sorption of water vapour ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s = 0.98 \pm 0.02$ ) by different samples in the time interval  $24 \leq t \leq 216 \text{ h}$

Образец [Sample]	Cu/A/ГКЖ [Cu/A/HSL]	Cu/T/A	Cu/(A+T)	Cu	Cu/ГКЖ [Cu/HSL]
$a_{\text{cp.}}, \%$ [ $a_{\text{aver.}}, \%$ ]	0.396	0.491	0.507	0.534	0.532



(Cu) является достаточно рыхлой, что делает возможным проникновение нуклеофильных малоразмерных молекул триамина непосредственно к металлу и взаимодействия с ним в образце Cu/T/A по донорно-акцепторному механизму [13]. С другой стороны, по-видимому, нанесенные в заводских условиях на медь поверхностно-активные вещества по ГОСТ 4960-2009 для ПМС-1, структурно подобны алкамону, что, в конечном счете, делает образец Cu/A/ГКЖ наиболее устойчивым к воздействию паров воды.

### ВЫВОДЫ

Установлено, что при длительном (24–216 h) взаимодействии насыщенных паров воды с поверхностно-модифицированными порошками на основе меди ПМС-1 в статических условиях величина сорбции воды ( $a$ , g/g) изменяется сложным образом, похожим на затухающие колебания. Предложено математическое описание процесса, позволяющее с относительной погрешностью 5–7 % аппроксимировать опытные данные по временным зависимостям  $a = f(t)$  и  $1/a = F(t)$  на основе линейной функции и функции Гаусса. Такое описание обладает относительной простотой, четким физическим смыслом и позволяет количественно оценить нелинейные эффекты в изучаемых системах.

Показано, что среди синтезированных образцов на основе меди, содержащих нанесенные по различным программам препараты на основе четвертичных соединений аммония (триамон и алкамон), а также органогидридсилоксан, адсорбированный из паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ), наиболее гидрофобными являются образцы вида Cu/A/ГКЖ и Cu/T/A с последовательно нанесенными слоями структурно подобных веществ, в том числе разноразмерных молекул аммониевых соединений (Cu/T/A).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen J, Javaheri H., Sulaiman B., Dahman Y. Synthesis, characterization and applications of nanoparticles / Chapter 1 in book: *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials*, 2016. 1-27 pp. DOI: 10.1016/B978-0-323-41533-0.00001-5
2. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г. *Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов*. СПб: СПбГУ, 2011. 72 с.
3. Schwaminger S., Surya R., Filser S., et. al. // *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, 9 p. DOI:10.1038/s41598-017-12791-9
4. Сырков А. Г., Тарабан В. В. и Назарова Е. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 2, с. 150–154. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_2\\_2012\\_002.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_002.pdf)
5. Syrkov A. G., Sychev M. M., Silivanov M. O., Rozhkova N. N. // *Glass Physics and Chemistry*, 2018, vol. 44, № 5, pp. 474–479. DOI:10.1134/S1087659618050206
6. Камалова Т.Г. *Особенности адсорбционно-химических и антифрикционных свойств металлов, содержащих на поверхности низкоразмерные формы аммониевых соединений*. Дисс. ... канд. хим. наук, Санкт-Петербург, 2017, 104 с.
7. *Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы Т. III, 2-е изд. перераб. и доп.* Л.: Химия, 1964. 1008 с.
8. Робертс М., Макки Ч. *Химия поверхности раздела металл-газ*. М.: Мир, 1989, 359 с.
9. Lowell S., Shields J. E. *Adsorption Isotherms. Chapter in: Powder Surface Area and Porosity. Springer, Dordrecht*. 1984, 11–13 pp. DOI: 10.1007/978-94-009-5562-2\_3
10. Хананашвили Л. Н., Андрианов К. А. *Технология элементоорганических мономеров и полимеров*. М.: Химия, 1983. 380 с.
11. Романков П. Г., Фролов В. Ф., Фислюк О. М. *Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): учеб. пособ. для вузов*. СПб. Химиздат, 2009. 544 с.
12. Сырков А. Г. *Нанотехнология и наноматериалы. Роль неравновесных процессов*. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 194 с.
13. Syrkov A. G. // *Russian Journal of General Chemistry*. 2015, vol. 85, № 6, pp. 1538-1539. DOI: 10.1134/S1070363215060304
14. *Алюминий. Металловедение, обработка и применение алюминиевых сплавов. Справочник*. М.: Металлургия. 1972, 664 с.

UDC 544.72:538.9 (075.8)

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/725

Received 08.02.2019

Accepted 15.02.2019

## CHANGES IN THE SORPTION PROPERTIES OF DISPERSED COPPER CONTAINING AMMONIUM COMPOUNDS IN THE SURFACE LAYER RESULTING FROM INTERACTION WITH WATER VAPOURS

2019 A. G. Syrkov<sup>\*1</sup>, I. V. Pleskunov<sup>2</sup>, V. S. Kavun<sup>1</sup>, V. V. Taraban<sup>1</sup>, A. N. Kushchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Saint-Petersburg Mining University

21, Line str., V.D. 2, 199106 St Petersburg, Russian Federation

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University

13a, Sverdlov str., 220006 Minsk, Belarus

### Abstract

**Purpose.** The change in sorption properties of stabilized dispersed copper with layered ammonium compounds resulting from long-term (up to 200 hours) interaction with saturated water vapours was studied.

**Methods and methodology.** The stabilized copper powder, PMS-1, with an average particle size of about 84 microns and a moisture content of less than 0.05 %, was used as the initial dispersed metal. Particle size measurements and the calculation of the specific surface area of the samples were performed using laser diffraction data (Malvern Mastersizer 3000). Modification of the surface of copper powders was carried out in a gas environment by vapours of alkamon and/or triamon based on quaternary ammonium compounds and by vapours of hydrophobic silicon-organic liquid HSL based on ethylhydridesiloxane. The composition of triamon in vapours corresponds to the chemical formula with low molecular ( $C_1-C_2$ ) organic radicals in the nitrogen atom. The cationic part of alkamon contains a larger hydrocarbon radical  $-C_{17}$ . The following copper-based samples were obtained by means of consecutive and mixed treatment with the vapours of the above mentioned reagents: Cu/(A+T), Cu/A, Cu/T, Cu/T/A, Cu/A/T, Cu/A/HSL, Cu/T/HSL.

The water vapour sorption and adsorption isotherms of the samples were measured gravimetrically, using the exicator method, with a vapor pressure of  $P_{H_2O}/P_s$  ranging from 0.45 to 1.00 (where  $P_s$  is the saturation pressure). The adsorption of water vapour was additionally evaluated by the presence of the O1s peak with the binding energy of 532.5 eV (VG Escalab 220iXL).

**Results.** The analysis of adsorption isotherms of surface-modified copper samples shows a weak adsorbate-adsorbent interaction. The isotherms are most typical for non-porous solids. The highest level of water adsorption within the first 100 hours of interaction ( $P_{H_2O}/P_s = 0.98 \pm 0.02$ ) was demonstrated by the initial copper powder (PMS-1). The sorption level for the Cu/A/HSL sample is more than twice lower. Samples Cu/HSL and Cu/(A+T) have the lowest level of water vapour adsorption. Within the time interval from 130 to 216 hours it remains constant (0.0063 and 0.0049 g/g, respectively). The obtained results are important for the creation of chemically stable and water-repellent metallic fillers and additives, as well as components of materials used in electronics.

**Conclusion.** It was determined that during long-term (24–216 hours) interactions of saturated water vapour with surface-modified copper-based powders, the magnitude of water sorption ( $a$ , g/g) changes according to a complex function, similar to the one describing damped oscillations. A mathematical description of the process based on the linear and the Gauss function was proposed. It allows to approximate the experimental data (relative error 5–7 %) of the time dependences  $a = f(t)$  and  $1/a = F(t)$ . The suggested description is relatively simple, physically meaningful and allows for quantitative description of nonlinear effects in the studied systems.

It was shown that among the synthesized copper-based samples with adsorbed reagents based on quaternary ammonium compounds (triamon-T and alkamon-A) and organohydridesiloxane adsorbed from the vapours of HSL, the most hydrophobic are samples of Cu/A/HSL and Cu/T/A with consequently applied layers of structurally similar substances, such as ammonium compounds with molecules of different size (Cu/T/A).

✉ Syrkov Andrey G., e-mail: syrkovandrey@mail.ru

**Keywords:** chemisorption of quaternary ammonium compounds, copper, hydrophobicity, water sorption, kinetics of process.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Chen J, Javaheri H., Sulaiman B., Dahman Y. Synthesis, characterization and applications of nanoparticles. *Chapter 1 in book: Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials*, 2016. 1–27 pp. DOI: 10.1016/B978-0-323-41533-0.00001-5
2. Beloglazov I. N., Syrkov A. G. *Khimiko-fizicheskie osnovy i metody polucheniya poverkhnostno-nanostrukturirovannykh metallov* [Chemicophysical Basics and Methods of Obtaining of Surface-Nanostructured Metals]. Saint-Petersburg, SPbGU Publ., 2011. 72 p. (in Russ.)
3. Schwaminger S., Surya R., Filser S., et. al. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, 9 p. DOI:10.1038/s41598-017-12791-9
4. Syrkov A. G., Taraban V. V., Nazarova E. A. *Condensed Matter and Interphases*, 2012, vol. 14, no. 2. pp. 150–154. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_2\\_2012\\_002.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_002.pdf) (in Russ.)
5. Syrkov A. G., Sychev M. M., Silivanov M. O., Rozhkova N. N. *Glass Physics and Chemistry*, 2018, vol. 44, no. 5, pp. 474–479. DOI:10.1134/S1087659618050206
6. Kamalova T. G. *Peculiarities of adsorption-chemical and antifriction properties of metals, containing low-dimensional forms of ammonium compounds on surface*. Diss. cand. chem. sci., Saint-Petersburg, 2017, 104 p. (in Russ.)
7. *Spravochnik khimika. Khimicheskoe ravnovesie i kinetika. Svoistva rastvorov. Elektrodnye protsessy. T. III., 2-e izdanie, pererabotannoe i dopolnennoe* [Data Book of Chemist. Chemical Equilibrium and Kinetics. Properties of Solutions. Electrode Processes.]. Leningrad: Khimiya Publ., 1964. 1008 p. (in Russ.)
8. Roberts M., Makki Ch. *Khimiya poverkhnosti razdela metal-gaz* [Chemistry of metal-gas interface]. Moscow, Mir Publ., 1989, 359 p. (in Russ.)
9. Lowell S., Shields J. E. *Adsorption Isotherms. Chapter in: Powder Surface Area and Porosity*. Springer, Dordrecht. 1984, 11-13 pp. DOI: 10.1007/978-94-009-5562-2\_3
10. Khananashvili L. N., Andrianov K. A. *Tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimerov* [Technology of Organoelement Monomers and Polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 380 p. (in Russ.)
11. Romankov P. G., Frolov V. F., Fislyuk O. M. *Metody rascheta processov i apparatov khimicheskoi tekhnologii (primery i zadachi): uchebnoe posobie dlya vuzov* [Calculation Methods of Processes and Equipments of Chemistry Technology (examples and exercises): University Training Manual]. Saint-Petersburg, Khimizdat Publ., 2009. 544 p. (in Russ.)
12. Syrkov A. G. *Nanotekhnologiya i nanomaterialy. Rol' neravnovesnykh protsessov* [Nanotechnology and Nanomaterials. Role of Nonequilibrium Processes]. Saint-Petersburg, Izdatel'stvo Politekhnikeskogo universiteta Publ., 2016. 194 p. (in Russ.)
13. Syrkov A. G. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 6, pp. 1538–1539. DOI: 10.1134/S1070363215060304
14. *Alyuminii. Metallovedenie, obrabotka i primeneniye alyuminiyevykh splavov. Spravochnik* [Aluminium. Metal Science, Treatment and Using of Aluminum Alloy. Data Book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, 664 p. (in Russ.)

*Сырко́в Андрей Горди́анович* – д. т. н., профессор, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: [syrkovandrey@mail.ru](mailto:syrkovandrey@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6152-6012.

*Плескунов Игорь Владимирович* – стажер, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь; ORCID iD 0000-0003-4140-4629.

*Тарабан Владимир Всеволодович* – к. ф.-м. н., доцент, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0002-2571-4486.

*Syrkov Andrey G.* – Dr. Sci (Eng.), Professor, Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russian Federation; e-mail: [syrkovandrey@mail.ru](mailto:syrkovandrey@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6152-6012.

*Pleskunov Igor' V.* – Stagiaire, Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus; ORCID iD 0000-0003-4140-4629.

*Taraban Vladimir V.* – Cand. Sci. (Phys.-Math), Associate Professor, Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russian Federation; ORCID iD 0000-0002-2571-4486.

*Кавун Виталий Сергеевич* – аспирант, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0002-1679-9561.

*Кущенко Алексей Николаевич* – аспирант, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0001-9247-5158.

*Kavun Vitalii S.* – Postgraduate Student, Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russian Federation; ORCID iD 0000-0002-1679-9561.

*Kushchenko Aleksei N.* – Postgraduate Student, Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russian Federation; ORCID 0000-0001-9247-5158.

# ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

В своей редакционной политике журнал следует принципам целостности публикаций в научных журналах, соответствующим положениям авторитетных международных ассоциаций, таких как Committee on Publication Ethics (COPE), Council of Science Editors (CSE), устанавливающих стандарты этического поведения всех вовлеченных в публикацию сторон (авторов, редакторов журнала, рецензентов, издательства и научного общества).

Журнал публикует результаты новых научных и научно-практических исследований на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и нанотехнологий, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии по следующим разделам:

- Атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ.
- Фазовые равновесия и процессы дефектообразования.
- Кинетика и динамика кластерно-фрактальных превращений при фазовых переходах первого рода.
- Лазерная термохимия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел.
- Физико-химия тонких пленок и гетероструктур.
- Кинетика и механизм формирования наноструктур.
- Электрохимические процессы на межфазных границах.
- Химия поверхностных явлений на сорбентах.
- Приборы и новые методы исследований.

Наименование и содержание научных работ, публикуемых в журнале «Конденсированные среды и межфазные границы» / «**Condensed Matter and Interfaces**», должно соответствовать двум отраслям науки (химические науки, физико-математические науки) и пяти группам специальностей научных работников (02.00.01 – Неорганическая химия, 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.05 – Электрохимия, 02.00.21 – Химия твердого тела, 01.04.07 – Физика конденсированного состояния).

## УСЛОВИЯ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ

1. К рассмотрению принимаются материалы только в электронном виде, направленные в редакцию по e-mail: kcmf@main.vsu.ru или через систему на сайте в формате .doc или .docx (незащищенный формат файлов). Файлы должны быть собраны в один архив (желательно ZIP).

2. Рассматриваются только оригинальные материалы, ранее не публиковавшиеся и не нарушающие авторские права других лиц. Все статьи проходят проверку в системе «Антиплагиат»; уникальность текста статьи должна составлять не менее 70 %. При выявлении подобных текстов одного и того же автора в других печатных и электронных изданиях, статья снимается с публикации.

3. Согласно требованиям Высшей аттестационной комиссии, журнал предоставляет приоритет для аспирантских и докторских работ, срок их публикации зависит от предполагаемой даты защиты, которую авторы должны указать в первичных документах, прилагаемых к рукописи.

**4. Все авторы должны подписать Лицензионный договор**, отсканировать и загрузить при подаче рукописи в редакцию (в формате \*.pdf или \*.jpg).

## ПОРЯДОК ПУБЛИКАЦИИ РУКОПИСЕЙ

1. Рукопись обязательно проходит первичный отбор на соответствие оформления статьи согласно требованиям журнала «Конденсированные среды и межфазные границы». В случае несоответствия правилам оформления Редакция вправе отказать в публикации или прислать свои замечания к статье, которые должны быть исправлены Автором перед рецензированием.

2. Все рукописи, прошедшие первичный отбор, проходят обязательное одностороннее слепое (анонимное) рецензирование и в случае положительной рецензии подвергаются научному и техническому редактированию. Все рецензенты являются признанными специалистами, имеющими публикации по тематике рецензируемой статьи в течение последних 3 лет.

3. При получении положительных рецензий работа считается принятой к рассмотрению редакционной коллегией, которая выносит решение, в каком номере журнала будет опубликована статья.

4. Все утвержденные статьи поступают в работу к редактору и корректору. Окончательный макет статьи согласовывается с автором.

## ЕДИНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСЯМ, ПРЕДСТАВЛЯЕМЫМ В ЖУРНАЛ «КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ»

### ОСНОВНЫЕ РУБРИКИ ЖУРНАЛА

- Обзоры
- Оригинальные статьи
- Краткие сообщения

### ОБЩИЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

Электронный вариант статьи прилагается в формате A4 Microsoft Word (\*.doc), Поля 2 см, шрифт Times New Roman, размер шрифта 12 пунктов через 1.5 интервала. Подзаголовки внутри статьи 12 светлым прописными. Сноски: 11, межстрочный интервал 1, без отступа. Без автоматической расстановки переносов. Десятичные дроби (0.1; 0.9; 2.3) необходимо писать через точку. Для названий соединений следует использовать терминологию ИЮПАК.

Размерности величин и обозначения в тексте, таблицах и на рисунках приводятся только на английском языке.

При наличии формул они набираются в редакторе MS Equation 3.0 или Math Type.

Объем рукописи: обзоры – 15–20 страниц; оригинальные статьи – 10–12 страниц; краткие сообщения – 5–6 страниц, включая литературу, таблицы и подписи к рисункам.

На последней странице статьи должны быть подписи всех авторов. Ставя свою подпись под статьей, автор тем самым передает права на издание своей статьи редакции.

**Перечень документов**, подаваемых на рассмотрение в редакцию журнала «Конденсированные среды и межфазные границы», должен включать в себя:

1. Сопроводительное письмо (с указанием возможности открытой публикации).

2. Рукопись, которая должна содержать два блока: русскоязычный блок и англоязычный блок (**в одном файле**).

### 1. СОПРОВОДИТЕЛЬНОЕ ПИСЬМО

Предоставляется на отдельном листе и должно содержать следующую информацию:

1) рукопись не находится на рассмотрении в другом издании; 2) не была ранее опубликована; 3) все авторы ее читали и одобрили; 4) авторы несут ответственность за достоверность представленных в рукописи материалов; 5) рукопись может быть опубликована в открытой печати.

В сопроводительном письме, служащем официальным направлением от учреждения, в котором выполнена работа, должно быть указано, является ли данная статья исследованием, выполненным в рамках диссертационной работы, необходимо указать предположительные сроки защиты.

### 2. РУКОПИСЬ РУССКОЯЗЫЧНЫЙ БЛОК

1. УДК;
2. DOI;
3. Название статьи: 12 п/ж по центру прописными;
4. Инициалы и фамилии авторов: © автор – 12 п/ж по центру строчным;
5. Полные названия учреждений (надстрочными арабскими цифрами отмечают соответствие учреждений, в которых работают авторы), полный почтовый адрес учреждений;
6. e-mail автора, ответственного за контакты с редакцией.

Пример:

УДК 539.216:539.213:539.264  
DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/724  
Поступила в редакцию 29.12.2018  
Подписана в печать 15.02.2019

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИДЕ ТИТАНА

© 2018 К. В. Степанова\*<sup>1</sup>, Н. М. Яковлева<sup>1</sup>,  
А. Н. Кокатев<sup>1</sup>, Х. Петтерссон<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет  
пр. Ленина, 33, 185910 Петрозаводск, Республика  
Карелия, Российская Федерация

<sup>2</sup>Университет г. Хальмстад  
SE-302-50 Halmstad, Sweden

\*Степанова Кристина Вячеславовна, e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru.

#### Аннотация и ключевые слова:

Аннотация на русском языке должна быть компактной, укладываться в один абзац (объем до 600 знаков), быть информативной, описывать методы и главные результаты исследования. Все аббревиатуры в аннотации необходимо раскрывать, без математических уравнений и ссылок на литературу.

**Ключевые слова:** (3–8) слов. Ключевые слова должны использовать термины из текста статьи, определяющие предметную область и способствующие индексированию статьи в поисковых системах и не повторять название статьи.

#### ОСНОВНОЙ ТЕКСТ

Оригинальные статьи должны иметь следующую структуру: а) **ВВЕДЕНИЕ**; б) **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**; в) **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**; г) **ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)**.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

##### Источник финансирования

Необходимо указывать источник финансирования, как научной работы, так и процесса публикации статьи (фонд, коммерческая или государственная организация, частное лицо и др.).

##### Благодарности

Все члены коллектива, не отвечающие критериям авторства, должны быть перечислены с их согласия.

##### Конфликт интересов

Указать наличие так называемого конфликта интересов, то есть условий и фактов, способных повлиять на результаты исследования (например, финансирование от заинтересованных лиц и компаний, их участие в обсуждении результатов исследования, написании рукописи и т.д.).

При отсутствии таковых использовать следующую формулировку: «Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи».

Возможен раздел «ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ» (по желанию указывается, кто и что делал).

#### ССЫЛКИ В ТЕКСТЕ СТАТЬИ

В журнале применяется ванкуверский стиль цитирования: в списке литературы ссылки нумеруются в поряд-

ке упоминания в тексте (независимо от языка, на котором дана работа), а не по алфавиту. Библиографические ссылки в тексте статьи обозначаются цифрами в квадратных скобках (ГОСТ Р 7.0.5-2008). Ссылки должны быть сверены авторами с оригинальными документами.

**Не следует ссылаться:** на неопубликованные статьи, на диссертации, а также авторефераты диссертаций, правильнее ссылаться на статьи, опубликованные по материалам диссертационных исследований.

**Следует избегать** ссылок на тезисы и статьи из сборников трудов и материалов конференций, если они не представлены в открытом доступе.

**Недопустимо самоцитирование**, кроме случаев, когда это необходимо (в обзоре литературы не более 3–5 ссылок).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

Список литературы под заголовком СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ размещается в конце статьи, REFERENCES - после abstract и включает библиографическое описание всех работ, которые цитируются в тексте статьи.

Правильное описание используемых источников в списках литературы является залогом того, что цитируемая публикация будет учтена при оценке научной деятельности ее авторов и организаций, где они работают.

**В библиографическом описании** каждого источника должны быть представлены ВСЕ АВТОРЫ. Названия периодических изданий могут быть написаны в сокращенной форме. Обычно эта форма написания самостоятельно принимается изданием; ее можно узнать на сайте издательства.

#### DOI

Во всех случаях, когда у цитируемого материала есть цифровой идентификатор Digital Object Identifier (DOI), его необходимо указывать в самом конце библиографической ссылки. Проверять наличие DOI статьи следует на сайте <http://search.crossref.org/> или <https://www.citethisforme.com>.

Для получения DOI нужно ввести в поисковую строку название статьи на английском языке.

#### REFERENCES

Учитывая требования международных систем цитирования, библиографические списки, входящие в англоязычный блок статьи REFERENCES, должны даваться в романском алфавите (латинскими буквами). Транслитерируются фамилии авторов и русскоязычные названия источников. В квадратных скобках переводятся на английский язык названия статей, монографий, сборников статей, конференций. Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <http://www.translit.ru> (стандарт транслитерации BGN – настройка перед транслитерацией). Если статья опубликована только на русском языке, указать в конце библиографической ссылки (in Russ.).

**Название издания (журнала).** Для списка REFERENCES в ссылке на статью из русскоязычного

журнала следует указать либо транслитерированное название журнала, либо переводное, которое нужно взять с официального сайта журнала. Не следует самостоятельно переводить названия журналов.

**Место издания** в REFERENCES всегда следует указывать **на английском языке** (не в транслитерации) и полностью (без сокращений), т. е. Moscow, а не «Moskva» и не «М.», Saint Petersburg, а не «Sankt Peterburg» и не «SPb».

**Название издательства/издателя.** В отличие от места издания, название издательства для ссылок в REFERENCES следует **только транслитерировать** за исключением случаев наличия у издателя параллельного официального англоязычного названия (название сверяется с официальным сайтом издания).

#### Библиографические стандарты описания цитируемых публикаций Монографии

Выходные данные указываются в следующей последовательности: фамилия и инициалы автора (авторов), название монографии (курсив), номер повторного издания. Место издания (город), издательство, год издания, количество страниц. DOI:

#### Образец оформления:

Для русскоязычных источников

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кирш Ю. Э. *Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды*. М.: Наука, 1998, 254 с.

*Молекулярные постоянные неорганических соединений* / Под. ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979, 448 с.

#### REFERENCES

Kirsh Yu. E. *Poli-N-vinilpirrolidon i drugie poli-Nvinilamidy* [Poly-N-vinylpyrrolidone and other poly-N-vinyl amides]. Moscow, Nauka Publ., 1998, 254 p. (in Russ.)

*Molecular Constants of Inorganic Compounds* / Ed. by K. S. Krasnova. Leningrad, Himiya Publ., 1979, 448 p. (in Russ.)

Для англоязычных источников

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Rogalski A. *Infrared Detectors, Second Edition*. Boca Raton, CRC Press, 2010, 898 p. DOI: 10.1201/b10319

#### REFERENCES

Webster J. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 147–158. DOI: 10.1002/047134608x

#### Статья из журнала

Выходные данные указываются в следующей последовательности: автор(ы) (фамилии и инициалы всех авторов). Название статьи. Название журнала (курсивом), год, том (в скобках номер журнала), цифры первой и последней страниц. DOI:

*Образец оформления:*

Для русскоязычных источников

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Березин С.С., Березина М.В., Завражнов А.Ю. Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия по данным новой статической методики термического анализа // *Неорганические материалы*, 2013, т. 49(6), с. 590–599. DOI: 10.7868/S0002337X13060018

**REFERENCES**

Для русскоязычных источников

Berezin S.S., Berezina M.V., Zavrazhnov A. Yu., Kosyakov A.V., Sergeeva A.V., Sidei V.I. Phase transformations of indium mono- and sesquisulfides studied by a novel static thermal analysis technique. *Inorganic Materials*, 2013, v. 49(6), pp. 555–563. DOI: 10.1134/S0020168513060010

Для англоязычных источников

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Binnewies M., Schmidt M., Schmidt P. Chemical vapor transport reactions – arguments for choosing a suitable transport agent // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, v. 643(21), pp. 1295–1311. DOI: 10.1002/zaac.201700055

**REFERENCES**

Binnewies M., Schmidt M., Schmidt P. Chemical vapor transport reactions – arguments for choosing a suitable transport agent. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, v. 643(21), pp. 1295–1311. DOI: 10.1002/zaac.201700055

**Материалы конференции**

Выходные данные указываются в следующей последовательности: автор(ы) (фамилии и инициалы всех авторов). Название конференции. Название сборника (*курсивом*), Дата проведения, место проведения, год, цифры первой и последней страниц. DOI:

*Образец оформления:*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А.М. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». *Сборник трудов IX Международной конференции*, 7–10 июля 2014, Санкт-Петербург, 2014, с. 356–357.

**REFERENCES**

Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. “Amorphous & Microcrystalline Semiconductors”. *Proc. 9th Int. Conf., July 7-10, 2014, St. Petersburg, 2014, pp. 356-357.*

**Патенты**

Выходные данные указываются в следующей последовательности: автор(ы) (фамилии и инициалы всех авторов). Название патента (курсив). Страна, номер, год.

*Образец оформления:*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Томина Е. В., Миттова И. Я., Бурцева Н. А., Сладкопечев Б. В. *Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия*. Патент РФ, N 2548089, 2015.

**REFERENCES**

Tomina E. V., Mittova I. Ja., Burceva N. A., Sladkopezcev B. V. *Sposob sinteza ljuminoforma na osnove ortovan-*

*adata ittrija* [The method of synthesis of phosphor based on orthovanadate yttrium]. Patent RF, N 2548089, 2015. (in Russ.)

**База данных в интернете**

Выходные данные указываются в следующей последовательности: автор(ы) (фамилии и инициалы всех авторов). Название ресурса (курсив). Издатель. URL:

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Кондратьев В.Б. *Глобальная фармацевтическая промышленность*. Перспективы. Электронный журнал. URL: [http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja\\_farmaceuticheskaja\\_promyshlennost\\_2011-07-18.html](http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmaceuticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html).

**REFERENCES**

Kondrat'ev V.B. *Global'naya farmatsevticheskaya promyshlennost'* [The global pharmaceutical industry]. Perspectives. Electronic journal. Available at: [http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja\\_farmaceuticheskaja\\_promyshlennost\\_2011-07-18.html](http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmaceuticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html). (in Russ.)

Пример:

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Wangab Y., Ma X., Li H., Liu B., Li H., Yin S., Sato T. Recent advances in visible-light driven photocatalysis // *Advanced Catalytic materials – Photocatalysis and Other Current Trends*, 2016, v. 12, pp. 337–357. DOI: 10.5772/61864

2. Ильин А. А., Колачев Б. А., Польшкин И. С. *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства*. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009, 520 с.

3. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Влияние отжига на структуру нанопористых оксидных пленок на поверхности порошкового сплава титан-алюминий // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2016 (9), с. 54–62. DOI: 10.7868/S0207352816090134

4. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Шульга А. М., Васильев С. Г. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 1. Обзор // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18(1), с. 6–27. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_1\\_2016\\_001.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_001.pdf)

**АНГЛОЯЗЫЧНЫЙ БЛОК**

(следует после СПИСКА ЛИТЕРАТУРЫ)

1. УДК;

2. DOI;

3. Название статьи: 12 п/ж по центру прописными (англоязычное название должно быть грамотно с точки зрения английского языка, при этом по смыслу полностью соответствовать русскоязычному названию);

4. Фамилии и инициалы авторов: © автор — 12 п/ж по центру строчным. ФИО необходимо писать в соответствии с заграничным паспортом или так же, как в ранее опубликованных в зарубежных журналах статьях. Авторам, публикующимся впервые и не имеющим заграничного паспорта, следует воспользоваться стандартом транслитерации BGN/PCGN.



5. Полные названия учреждений (надстрочными арабскими цифрами отмечают соответствие учреждений, в которых работают авторы), полный почтовый адрес учреждений. Необходимо указывать официальное англоязычное название учреждения и почтовый адрес. Наиболее полный список названий учреждений и их официальной англоязычной версии можно найти на сайте РУНЭБ: <http://elibrary.ru>;

6. e-mail автора, ответственного за контакты с редакцией.

Пример:

UDC 539.216:539.213:539.264

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/724

Received 29.12.2018

Accepted 15.02.2019

**THE STRUCTURE AND PROPERTIES  
OF NANOPOROUS ANODIC OXIDE FILMS ON  
TITANIUM ALUMINIDE**

© 2019 K. V. Stepanova\*<sup>1</sup>, N. M. Yakovleva<sup>1</sup>, A. N. Kokatev<sup>1</sup>, and H. Pettersson<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Petrozavodsk State University

33, Lenin ave., 185910 Petrozavodsk, Republic of Karelia,  
Russian Federation

<sup>2</sup>Halmstad University

SE-302-50 Halmstad, Sweden

\*Stepanova Kristina V., e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru

**Abstract.** Аннотация на английском языке должна отражать основное содержание статьи, описывать главные цели и способы проведения исследования, суммировать наиболее важные результаты исследования и их научное значение, следовать логике построения статьи, быть написана грамотным английским языком с использованием специальной англоязычной терминологии. **Объём не менее 250–300 слов.** Аннотации в 1–2 предложения не принимаются! В аннотации не должно быть литературных ссылок, аббревиатур и сокращений. Аннотация должна быть структурирована:

**Purpose** (цель работы в сжатой форме).

**Methods and methodology** (методы исследования, если необходимо, то указать их преимущества по сравнению с ранее применявшимися методическими приемами; характеристика материала).

**Results** (основные результаты исследования).

**Conclusion** (основные выводы).

**Keywords**

**ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

**SOURCE OF FINANCING** – The reported study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. ...).

**ACKNOWLEDGEMENT** – The authors are grateful to the...

**CONFLICT OF INTEREST** – The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

Пример:

REFERENCES

1. Wangab Y., Ma X., Li H., Liu B., Li H., Yin S., Sato T. Recent Advances in Visible-Light Driven Photocatalysis. *Advanced Catalytic materials – Photocatalysis and Other Current Trends*, 2016, v. 12, pp. 337–357. DOI: 10.5772/61864

2. Il'in, A. A., Kolachev, B. A., Pol'kin, I. S. *Titanovye splavy. sostav, struktura, svoystva* [Titanium alloys. Composition, structure, properties]. Moscow, VILS-MATI Publ., 2009, 520 p. (in Russ.)

3. Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson H. Influence of annealing on the structure of nanoporous oxide films on the surface of titanium-aluminum powder alloy. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2016, v. 10(5), pp. 933–941. DOI: 10.1134/S102745101605013X

4. Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Chupakhina E. A., Stepanova K. V., Yakovlev A. N., Vasil'ev S. G., Shul'ga A. M. Surface nanostructuring of metals and alloys. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18(1), pp. 6–27. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_1\\_2016\\_001.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_001.pdf) (in Russ.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

1. Информация об авторах на отдельной странице (следует после англоязычного блока): фамилия, имя и отчество (полностью) каждого из авторов с указанием ученой степени, звания, должности, места работы, города, страны; электронной почты. ORCID iD (Open Researcher and Contributor iD) <https://orcid.org>;

2. Мобильный телефон автора, ответственного за контакты с редакцией (номер телефона в журнале не указывается).

Пример:

*Волков Вячеслав Владимирович* – к. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории магнитных материалов института общей и неорганической химии им Н. С. Курнакова (ИОНХ РАН), Москва, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0003-0199-0264.

*Volkov Vyacheslav V.* – Cand. Sci. (Phys. and Math.), Leading Researcher, Laboratory of Magnetic Materials, Kur-nakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), Russian Federation; ORCID iD 0000-0003-0199-0264.

*Завражнов Александр Юрьевич* – д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [alzavr08@rambler.ru](mailto:alzavr08@rambler.ru). ORCID iD 0000-0003-0241-834X.

*Zavrazhnov Alexander Yu.* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh

State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: al-zavr08@rambler.ru. ORCID iD 0000-0003-0241-834X.

#### ТАБЛИЦЫ И РИСУНКИ

Таблицы и рисунки должны быть представлены на **русском и английском языках**.

##### Таблицы

Таблицы следует помещать в текст статьи, они должны иметь нумерованный заголовок и четко обозначенные графы на русском и английском языке (в квадратных скобках), удобные и понятные для чтения. Ссылки на таблицы в тексте обязательны. Для сноски применяется символ \*. Если используются данные из другого опубликованного источника, должно быть полностью приведено его название.

##### Рисунки

Все рисунки (графики, фотографии) нумеруются. В тексте должна быть ссылка на соответствующий рисунок.

Каждый рисунок должен сопровождаться подрисуночной подписью **на русском и английском языках** (в квадратных скобках). В подрисуночных подписях не должно быть аббревиатур. Внутририсуночные обозначения подписываются **цифрами или латинскими буквами**.

Если рисунки ранее уже публиковались, необходимо указать оригинальный источник.

Список подрисуночных подписей на русском и английском языках размещается в конце статьи после сведений об авторах.

Рисунки не ставятся в текст статьи, размещаются на отдельной странице и представляются отдельными файлами в формате \*tif, \*jpg, \*cdr, \*ai. с разрешением не менее 300 dpi.

Каждый файл именуется по фамилии первого автора и номеру рисунка.

#### КОРРЕКТУРА

После набора статья направляется авторам на корректуру и должна быть выслана в редакцию не более чем в трехдневный срок. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе, и незначительные изменения в тексте и таблицах.

#### ПЛАТА ЗА ПУБЛИКАЦИЮ

Публикация в журнале для авторов бесплатна.

Редакция не взимает плату с авторов за подготовку, размещение и печать материалов.

**Внимание! Статьи, оформленные с нарушением правил, редакцией не принимаются, и будут возвращаться авторам без их рассмотрения по существу.**