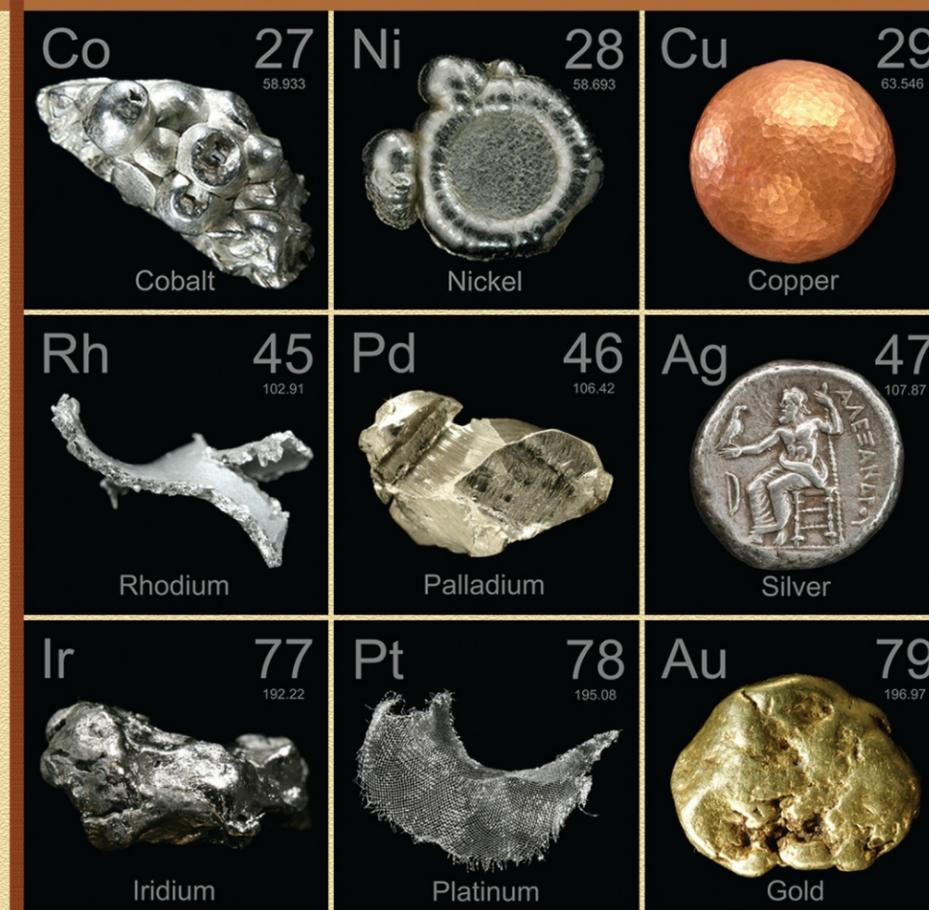
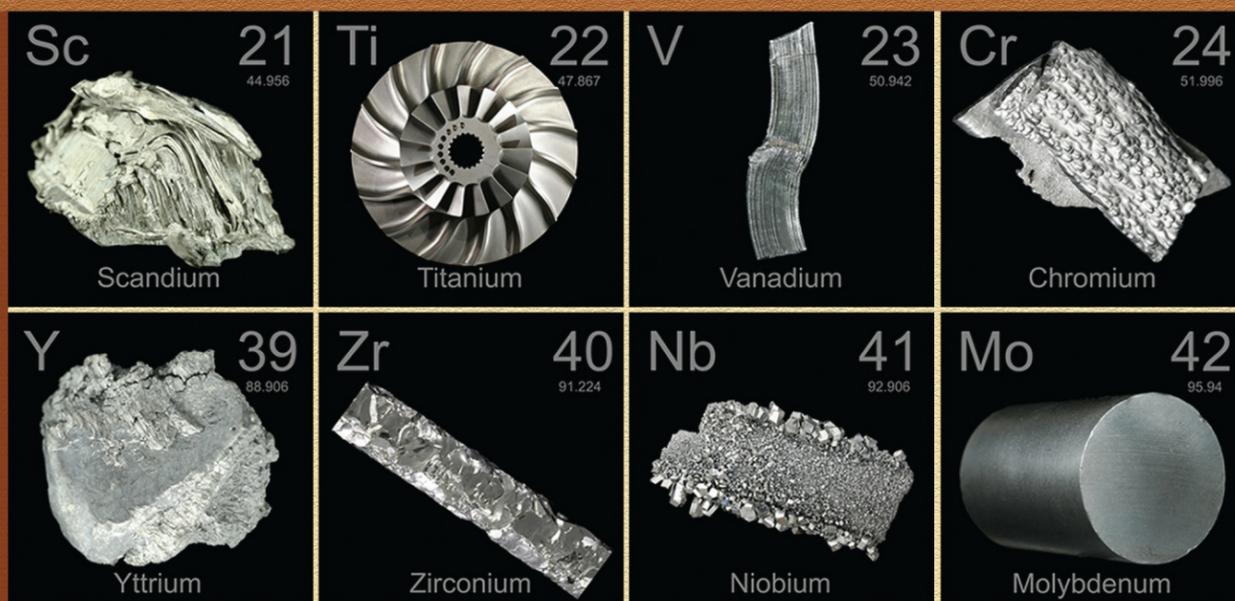


# КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

# CONDENSED MATTER AND INTERPHASES

ТОМ 21, № 3  
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, № 3, 2019

ISSN 1606-867X

## УЧРЕДИТЕЛИ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государствен-  
ный университет»

ФГАОУ ВО «Белгородский государствен-  
ный национальный исследовательский  
университет»

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

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

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

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

Индексируется:  
РИНЦ (Science Index)  
RSCI  
Chemical Abstract

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

Дата выхода в свет 25.09.2019

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 20,1.  
Тираж 50 экз. Заказ 597

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

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

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



© 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 (Колхатур, Индия)

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

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

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

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

## Ответственный секретарь

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

# CONDENSED MATTER AND INTERPHASES (KONDENSIROVANNYE SREDY I MEZHFAZNYE GRANITSY)

Pre-reviewed scientific journal  
Issued quarterly

Volume 21, No. 3, 2019

ISSN 1606-867X

## FOUNDERS:

Voronezh State University  
Belgorod State University

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

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

Certificate of registration  
ПН No ФС 77-28318 from 15.06.2007

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

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

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

The price – free.

Date of publication 25.09.2019.

The subscription is carried out in any post office in Russia by the General Catalog "Russian Press", 80568 Index Pass-through copyright. Advertising providers are liable for the truthfulness of information in advertising materials.

All the materials of Condensed Matter and Interphases are available under Creative Commons "Attribution" 4.0 license



© 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)

ОБЗОР	REVIEW	
Алиев З. С. Тройные системы $A^V-B^{VI}-I$ : краткий обзор фазовых равновесий. Обзор	338	Aliev Z. S. The $A^V-B^{VI}-I$ ternary systems: a brief review on the phase equilibria. Review
ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ	ORIGINAL ARTICLES	
Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А. Предпереходные явления в области структурного фазового перехода в сульфате калия	350	Aliev A. R., Akhmedov I. R., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A. Pretransitional phenomena in the region of structural phase transition in potassium sulfate
Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта	358	Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt
Долгих И. И., Жукалин Д. А., Битюцкая Л. А. Коллективная динамика и размерные эффекты фазообразования в системе аэросил – полистирольный латекс	366	Dolgih I. I., Zhukalin D. A., Bityutskaya L. A. Collective dynamics and dimensional effects of phase formation in the «aerosil – polystyrene latex» system
Домашевская Э. П., Чан Ван Ту, Лукин А. Н., Ситников А. В., Стогней О. В. Межатомные связи в аморфных композитах $(CoFeB)_x(TiO_2)_{1-x}$ с разным содержанием металлической и диэлектрической компонент по данным ИК-спектроскопии	374	Domashevskaya E. P., Tran Van Tu, Lukin A. N., Sitnikov A. V., Stogney O. V. Interatomic interactions in amorphous composites $(CoFeB)_x(TiO_2)_{1-x}$ with different content of metal and dielectric component according to IR spectroscopy
Дохов М. П., Кокоева М. Н., Шериева Э. Х. Смачивание железа и меди жидкими оловом, свинцом и расчет их межфазных энергий	385	Dokhov M. P., Kokoeva M. N., Sherieva E. Kh. The wettability of solids iron and copper by liquids stannum, plumbum and calculation interfacial energies
Кошевой В. Л., Белорус А. О., Матюшкин Л. Б., Плешанов И. М., Середин П. В., Ивков С. А., Леншин А. С. Внедрение серебра в матрицу пористого кремния методом электро-термодиффузии	390	Koshevoy V. L., Belorus A. O., Matyushkin L. B., Pleshanov I. M., Seredin P. V., Ivkov S. A., Lenshin A. S. Features of silver deposition in porous silicon by electro-thermal diffusion method
Куцев С. Б., Латышев А. Н., Леонова Л. Ю., Овчинников О. В., Попова Е. В. Применение спектров люминесценции и поглощения для контроля образования гетероперехода в наноструктурированных пленках рутила, сенсibilизированных квантовыми точками CdS	399	Kuchev S. B., Latyshev A. N., Leonova L. Yu., Ovchinnikov O. V., Popova E. V. Application of luminescence and absorption spectra to control the formation of a heterojunction in nanostructured rutile films sensitized by CdS quantum dots
Миттова И. Я., Сладкопептцев Б. В., Миттова В. О., Nguyen Anh Tien, Копейченко Е. И., Хороших Н. В., Варначкина И. А. Формирование пленок системы $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$ наноразмерного диапазона толщины на монокристаллическом InP	406	Mittova I. Ya., Sladkopevtsev B. V., Mittova V. O., Nguyen Anh Tien, Kopeichenko E. I., Khoroshikh N. V., Varnachkina I. A. Formation of nanoscale films of the $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$ on the monocrystal InP

<i>Молохина Л. А., Филін С. А.</i> Анализ влияния температурной зависимости параметров диффузии на характер роста слоев в двухкомпонентной многофазной системе	419	<i>Molokhina L. A., Filin S. A.</i> The analysis of influence of temperature dependence of parameters of diffusion on the nature of growth of layers in a two-component multiphase system
<i>Пантелеева В. В., Воинов И. С., Полковников И. С., Шейн А. Б.</i> Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде марганца в сернокислом электролите	432	<i>Panteleeva V. V., Votinov I. S., Polkovnikov I. S., Shein A. B.</i> Kinetics of cathodic hydrogen evolution on manganese monosilicide in sulfuric acid electrolyte
<i>Савотченко С. Е.</i> ТМ поляризованные поверхностные волны, распространяющиеся вдоль поверхности фоторефрактивного кристалла с нелинейным самофокусирующим покрытием	441	<i>Savotchenko S. E.</i> TM polarized surface waves propagating along the surface of a photorefractive crystal with nonlinear self-focusing coating
<i>Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Алпысбаева Г. Ж., Юдин А. А., Сокабаева С. С.</i> Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействие	446	<i>Chetverikova A. G., Kanygina O. N., Alpysbaeva G. Zh., Yudin A. A., Sokabaeva S. S.</i> Infrared spectroscopy as the method for determining structural responses of natural clays to microwave exposure

## THE A<sup>V</sup>-B<sup>VI</sup>-I TERNARY SYSTEMS: A BRIEF REVIEW ON THE PHASE EQUILIBRIA REVIEW

© 2019 Z. S. Aliev<sup>✉</sup>

*Azerbaijan State Oil and Industry University  
20, Azadlig ave., AZ1010 Baku, Azerbaijan*

**Abstract.** This paper presents a brief review on the ternary phase equilibria in the ternary A<sup>V</sup>-B<sup>VI</sup>-I systems (A<sup>V</sup> = Sb, Bi; B<sup>VI</sup> = S, Se, Te). These systems includes the series of ternary compounds those are very attractive source materials for photo-, thermos- and ferroelectric energy transformation along the recently discovered semiconductors that exhibit Rashba-type spin splitting in their surface states. In the Rashba semiconductors, a unique toroidal 3D Fermi surface appears on the crystal surface, which leads to unusual properties that make it possible to realize unique electronic devices based on these compounds. The thorough knowledge on the ternary phase diagram of these systems shed light on the chemical and structural design of new multifunctional materials with tunable properties. This knowledge is very important when focusing on the chemistry of such multifunctional materials based on complex element systems.

**Keywords:** phase diagram; phase equilibria; antimony sulfoiodide; bismuth selenoiodide; bismuth telluroiodide.

### 1. INTRODUCTION

Sulfo-, seleno- and tellurohalides of a group 15 metals have been intensively investigated over the last four decades as photo-, thermo- and ferroelectric materials [1–5]. During last four decades, there is an increasing interest for A<sup>V</sup>B<sup>VI</sup>C<sup>VII</sup>-type ternary compounds due to their intriguing electronic properties, both in the single crystal form and thin film [6]. For example, SbSI was one of the most studied member of this family and so far, there is much information on its physical properties [7–12]. It has potential in applications ranging from optical light modulators, electroacousto-optical transformers, piezoelements to sensitive low-pressure gauges etc. On the other hand, since the giant Rashba-type spin splitting has recently been reported in the polar-layered non-centrosymmetric BiTeI [13–14], the bismuth containing tellurohalides became one of the much more attractive materials in the condensed matter physics [15–18]. These materials exhibit a strong spin-orbit interaction effect that opens a new pathway for the realization of spin-based electronic devices based on them.

✉ Aliev Ziya S., e-mail: ziyasaliev@gmail.com,  
ziya.aliev@asoiu.edu.az



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

Rational design and development of such ternary or quaternary new phases and solid solutions with a non-centrosymmetric crystal structure, as well as with a variable chemical composition, is of considerable interest for optimizing properties. Given the growing interest in this class of materials, a thorough study of phase diagrams for the respective element systems is of particular importance in the search for proper baseline compositions in order to develop materials with optimized properties [19–20]. Here, we focus on the reviewing of the ternary phase equilibria in the A<sup>V</sup>-B<sup>VI</sup>-I systems. This review can shed light on the chemical design of the new phases with variable compositions based on the starting multifunctional compounds of the systems, like SbSI, SbTeI, BiSI, BiSeI, BiTeI, etc.

### 2. PHASE DIAGRAMS OF THE A<sup>V</sup>-B<sup>VI</sup>-I SYSTEMS

#### 2.1. The Sb-S-I system

As mentioned above, the Sb-S-I system has attracted much more attention thanks to its ternary compound SbSI which is most studied member of the family of A<sup>V</sup>B<sup>VI</sup>C<sup>VII</sup>-type ternary compounds [1, 2, 7–12, 21]. Until our through investigation on this

system, the binary  $\text{SbI}_3$ – $\text{Sb}_2\text{S}_3$  section was only studied in this system. Two different literature reports exist on the phase diagram of this section [22, 23]. Belyayev [22] reported that this section includes the only compound  $\text{SbSI}$ , which melts congruently at 650 K. The eutectic composition between  $\text{SbSI}$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  has the melting point of 595 K at about 75 mol %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , whereas the eutectic between  $\text{SbSI}$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  is degenerated close to  $\text{SbI}_3$  at 443 K. Ryzantsev and co-authors [23] reported slightly different data on the melting point of  $\text{SbSI}$  and eutectic compositions.  $\text{SbSI}$  melts congruently at 675 K according to this work and has a narrow homogeneity region. Our DTA, XRD data and the results of the microhardness for the selected compositions [24] (Fig. 1) agree well with the data of Ref. [23]. The congruent melting temperature of  $\text{SbSI}$  was determined to be 675 K which agrees well with reported data [23] whereas 25 °C higher than data of [22]. The main discrepancy is related to the form of the liquidus curve of  $\text{SbSI}$ . According to our data, the liquidus surface of  $\text{SbSI}$  has a *S*-shape form, which is typical for the systems that have a tendency for immiscibility, however, it represented as convex curve in Ref. [23] typical for dystectic type equilibrium. The crystal structure of  $\text{SbSI}$  is reported in the literature [25, 26]. Three phases of this compound have been reported: ferroelectric ( $T < 295$  K), antiferroelectric ( $295 \text{ K} < T < 410$  K) and paraelectric ( $T < 410$  K) [1]. Both in the paraelectric and ferroelectric phase, it crystallizes in the orthorhombic structure with space group *Pnam* ( $a = 8.556(3)$  Å;  $b = 10.186(4)$  Å;  $c = 4.111(2)$  Å;  $z = 4$ ) and *Pna2*<sub>1</sub> ( $a = 8.53$  Å;  $b = 10.14$  Å;  $c = 4.10$  Å), according to [25] and [26], respectively. As can be seen from the global phase diagram of the system, (Fig. 2) [24], the primary crystallization field of the  $\text{SbSI}$  is quite large and occupies considerable part of the total area of the composition triangle, which provides a variety of compositions of the melts for growing single crystals of the  $\text{SbSI}$ . However, the largest primary crystallization field belongs to elemental antimony. Two wide immiscibility fields were detected in this system. The first one ( $L_1 + L_2$ ) starts from the  $\text{Sb}$ – $\text{I}$  system ( $m_3 m_3'$ ) and joins to immiscibility field of the  $\text{Sb}$ – $\text{Sb}_2\text{S}_3$  subsystem ( $m_1 m_1'$ ) over the  $\text{Sb}$ – $\text{SbSI}$  section ( $m_4 m_4'$ ). It almost covers the primary crystallization field of antimony in the  $\text{Sb}$ – $\text{SbI}_3$ – $\text{Sb}_2\text{S}_3$  subsystem. The primary crystallization field of elemental sulfur and some in- and monovariant equilibria are degenerated and is positioned very close to the elemental sulfur corner of the composition triangle. A schematic description of this area is given in Fig. 2 as a blow-up inset.

## 2.2. The Sb–Se–I system

The literature review shows that the ternary  $\text{Sb}$ – $\text{Se}$ – $\text{I}$  system was investigated so far along the various isopleth sections. However, among them the quasi-binary  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ – $\text{SbI}_3$  section was the most studied one [27, 28–32]. According to Ref. [28] this section hosts the only compound  $\text{SbSeI}$  that melts congruently at 721 K, whereas the eutectic compositions were found to be 69 and 3 mol %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  at temperatures 703 and 428 K, respectively. Other authors [29, 30] report slightly different data on the melting points and eutectic compositions. The thermal analysis results in our previous investigation [27] for the selected alloys in this system showed the well coincidence with the data reported by Dolgikh and co-authors [29]. The congruent melting character of the  $\text{SbSeI}$  at 725 K is confirmed. Its eutectic mixture with the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  crystallizes at 58 mol %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  at 716 K whereas, the eutectic with  $\text{SbI}_3$  is almost degenerated (Fig. 3) [27]. The  $\text{SbI}_3$ – $\text{Se}$  and  $\text{SbSeI}$ – $\text{Se}$  quasi-binary sections are shown to be of eutectic type. The eutectic compositions have melting point of 433 and 428, respectively, and have 62 and 74 mol %  $\text{Se}$  [31].  $\text{SbSeI}$  crystallizes in the  $\text{SbSI}$  structure type, space group *Pnma*, with the unit cell parameters  $a = 8.6862(9)$ ,  $b = 10.3927(9)$ ,  $c = 4.1452(3)$  Å [4]. The self-consistent phase diagram of the  $\text{Sb}$ – $\text{Se}$ – $\text{I}$  system [27] (Fig. 4) was plotted by us at first time. It consists of six fields corresponding to primary crystallization of the elemental components

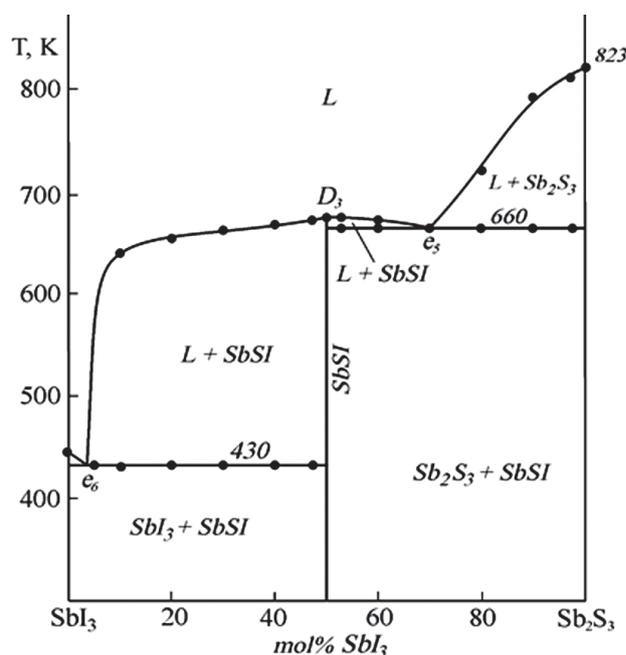
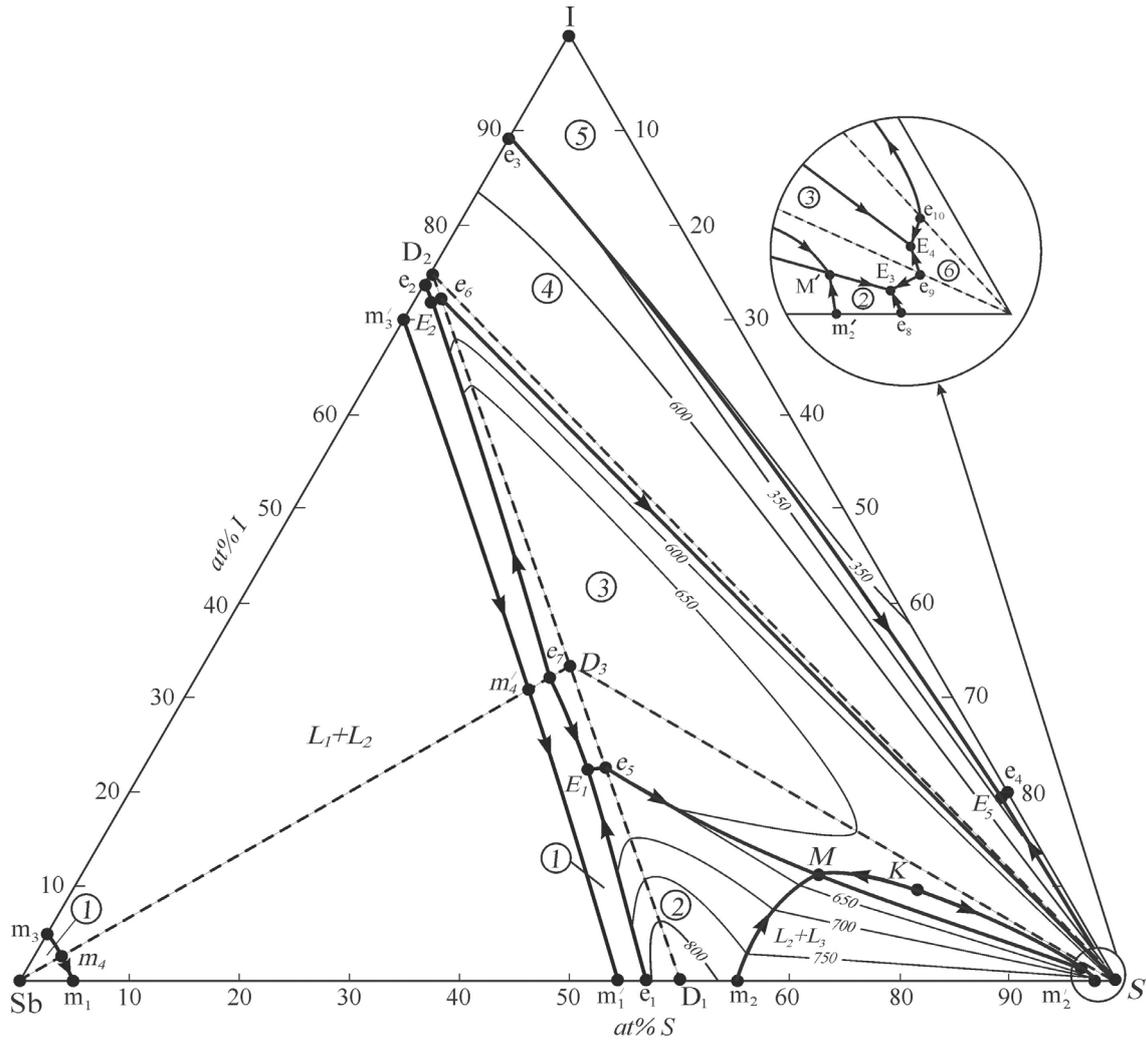
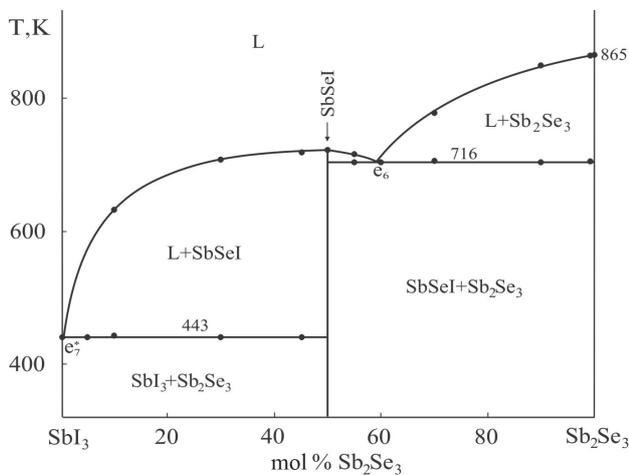


Fig. 1. Phase diagram of the  $\text{SbI}_3$ – $\text{Sb}_2\text{S}_3$  quasi-binary system [23, 24]



**Fig. 2.** The phase diagram of the Sb-S-I system [24]. Primary crystallization fields of the phases: 1 - Sb; 2 -  $Sb_2S_3$ ; 3 - SbSI; 4 -  $SbI_3$ ; 5 -  $I_2$ ; 6 - S

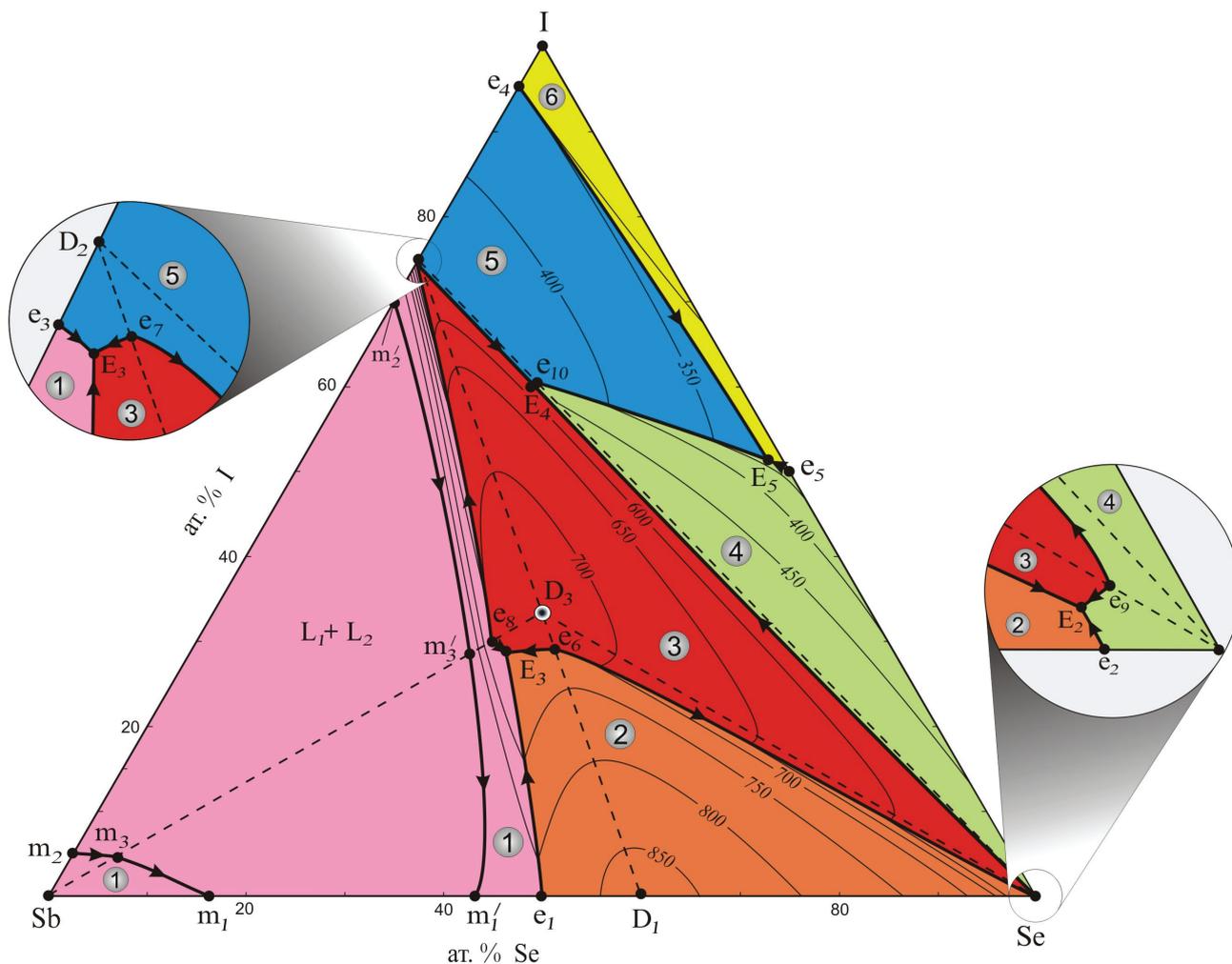


**Fig. 3.** Phase diagram of the  $SbI_3$ - $Sb_2Se_3$  system [29]. Black dots show our data [27]

and compounds  $Sb_2Se_3$ ,  $SbI_3$  and  $SbSeI$ . Similar to Sb-S-I system, it also exhibits the broad immiscibility region ( $m_1m_3m_2m'_2m'_3m'_1$ ), which lies within the field of primary crystallization of antimony and overlaps with 90 % of its area. The quasi-binary sections (dashed lines in Fig. 4) triangulate the Sb-Se-I system forming five independent subsystems. They are Sb- $Sb_2Se_3$ -SbSeI, Sb- $SbI_3$ -SbSeI, SbSeI- $SbI_3$ -Se,  $Sb_2Se_3$ -SbSeI-Se, and  $SbI_3$ -Se- $I_2$ . The two former subsystems are characterized by monotectic and eutectic equilibria whereas; the other subsystems belong to the ternary eutectic type.

### 2.3. The Sb-Te-I system

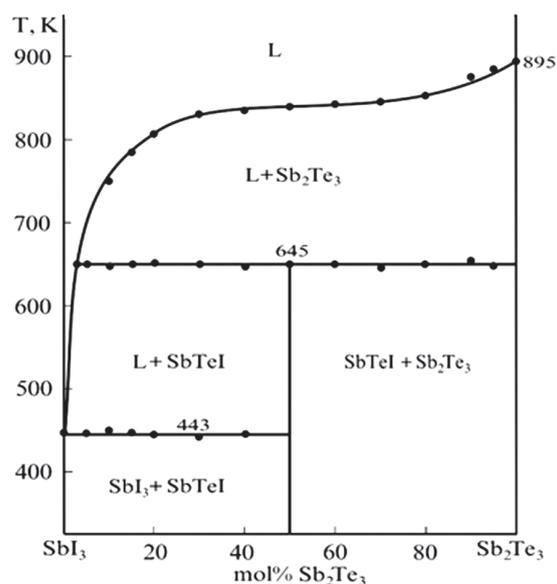
The literature data on the phase equilibria of Sb-Te-I system contained several reports on various isopleth sections [32, 33-37], among which the quasibinary  $Sb_2Te_3$ - $SbI_3$  section was the most stu-



**Fig. 4.** The phase diagram of the Sb–Se–I system [27]. Primary crystallization fields are: 1 – Sb; 2 –  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ; 3 – SbSeI; 4 – Se; 5 –  $\text{SbI}_3$ ; 6 –  $\text{I}_2$

died [8–12]. Belotskiy shown [33, 34] that the section  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ – $\text{SbI}_3$  contains the only compound SbTeI, which melts congruently at 633 K. Other authors [35–37] report results that are different from those of Belotskiy’s data [33, 34]. These works show that the ternary compound SbTeI melts incongruently by a peritectic reaction at 643 [35, 36] or 675 K [37]. Our DTA data and the results of the microhardness and EMF measurements for the selected compositions confirm the data of [35, 36], (Fig. 5).

SbTeI is the only ternary compound in the Sb–Te–I system. It crystallizes in the monoclinic space group  $C2/m$  with the unit cell parameters  $a = 13.701$ ,  $b = 4.2418$ ,  $c = 9.201$  Å [38]. Its crystal structure represents a unique monoclinic variation of the SbSI structure type [39], in which typical for these structures (SbTe) double chains run along the  $b$  axis and alternate with the iodine atoms in the  $ac$  plane. Such a monoclinic distortion of the SbSI type is stable and persists even when 90 % of the antimony is re-



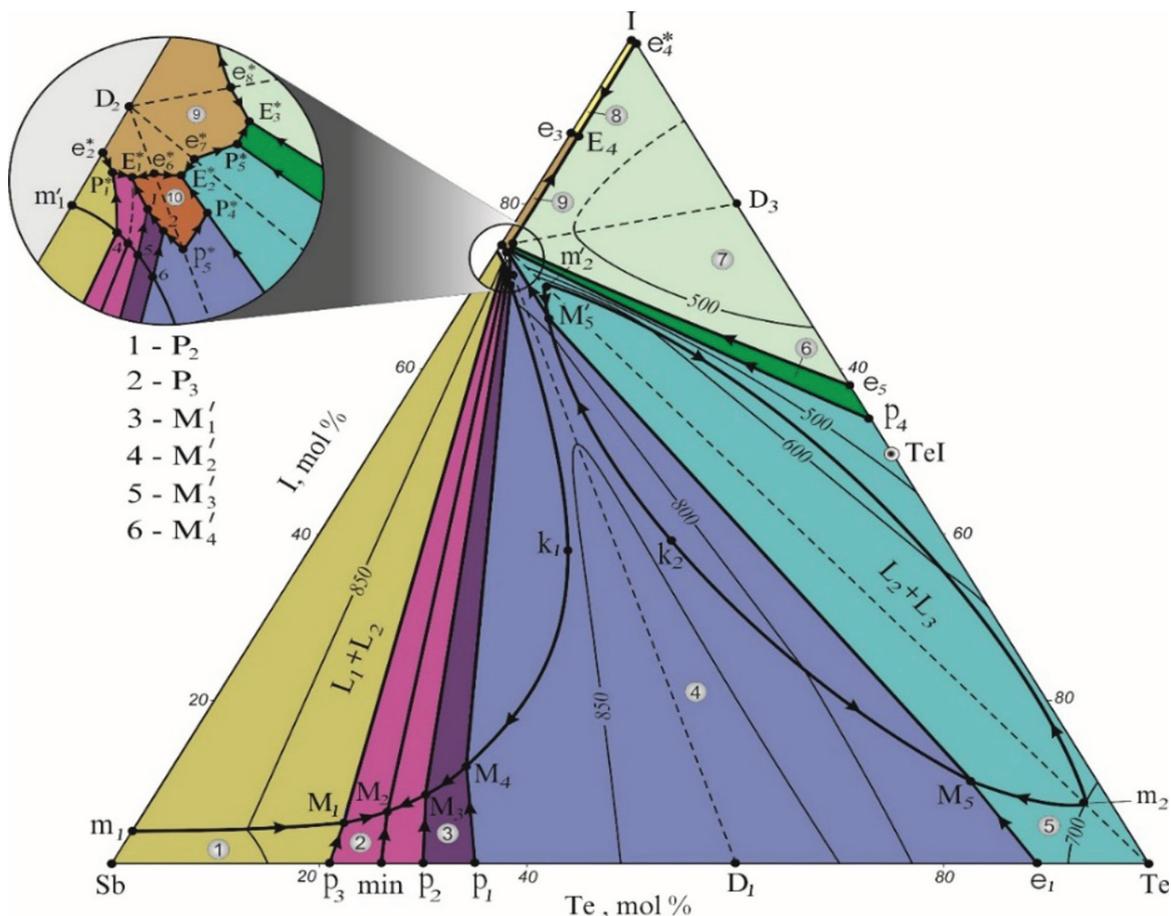
**Fig. 5.** Phase diagram of the  $\text{SbI}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  system [35, 36]. Black dots shows our data [32]

placed by bismuth and transforms into the trigonal BiTeI structure only with greater bismuth concentration [40, 41]. The complete phase diagram of the ternary Sb–Te–I system has been investigated by us in [32]. The system (Fig. 6) have a quite complex phase relationships [32]. One can see that the area of the primary crystallization of SbTeI is degenerate near  $SbI_3$  indicate that grows of its large single crystal from melt is a difficult process. The system Sb–Te–I is divided by three quasi-binary sections in the following four independent subsystems:  $SbI_3$ – $TeI_4$ – $I_2$  (A),  $SbI_3$ – $TeI_4$ – $Te$  (B),  $SbI_3$ – $Te$ – $Sb_2Te_5$  (C) and  $Sb$ – $SbI_3$ – $Sb_2Te_5$  (D). The subsystem (A) relates to the invariant eutectic type, whereas the wide immiscibility region was found in the subsystem (B). The subsystem (C) is characterized by eutectic and monotectic reactions, whereas the existence of the eutectic, monotectic and transition reactions and a wide immiscibility region characterize the subsystem (D).

#### 2.4. The Bi–S–I system

The complete phase diagram of the Bi–S–I ternary system has been reported in our paper [42] at first time. Nevertheless, up to this report only

the quasi-binary  $BiI_3$ – $Bi_2S_3$  system was studied by Ryazantsev et al. [43]. According to this work, it is a quasi-binary one and includes two ternary compounds, namely BiSI and  $Bi_{19}S_{27}I_3$ . These compounds melt peritectically at 808 and 990 K, respectively. The compositions of the peritectic points along the section lie at 35 and 80 mol %  $Bi_2S_3$ , respectively. The eutectic reaction was found to occur at 668 K and 4 mol %  $Bi_2S_3$ . The thermodynamic properties of the both ternary compounds in this system were obtained by Oppermann and Petasch [44]. Our DTA and XRD results for the selected compositions agree well with the result of [43] (Fig. 7). The detailed investigations confirm the existence both of ternary compounds BiSI and  $Bi_{19}S_{27}I_3$ . The crystal structures of both compounds are well studied. BiSI crystallizes in the orthorhombic space group  $Pnma$  with the lattice parameters  $a = 8.529$ ,  $b = 4.172$ ,  $c = 10.177$  Å and  $z = 4$  [45].  $Bi_{19}S_{27}I_3$  has a hexagonal lattice, space group  $P63/m$ , with  $a = 15.640$ ,  $c = 4.029(2)$  Å, and  $z = 2/3$ . BiSI crystallizes in the BiSBr structure type (also referred to as the SbSBr type) and features one-dimensional BiSI strands with the considerably elongated Bi–I distance of 3.0 Å that run along



**Fig. 6.** The phase diagram of the Sb–Te–I system [32]. Primary crystallization areas of phases: 1 –  $\alpha$ ; 2 –  $\delta$ ; 3 –  $\gamma$ ; 4 –  $Sb_2Te_5$ ; 5 – Te; 6 – TeI; 7 –  $TeI_4$ ; 8 –  $I_2$ ; 9 –  $SbI_3$ ; 10 – SbTeI

the *c* axis. The slabs are joined into a 3D structure through non-covalent Bi–I interactions at 3.7 Å. In the crystal structure of  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ , the slabs running along the *c* axis are formed only by bismuth and sulfur atoms; they are further connected through disordered Bi(1) atoms, whereas the iodine atoms sit in the voids, with the Bi–I distances exceeding 3.5 Å. Taking into account the details of the crystal structure of  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ , it is frequently formulated as  $\text{Bi}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_9\text{I}_3$  [45]. The phase diagram of the system (Fig. 8) [42] shows the existence of the ten primary crystallization fields. The primary crystallization fields of the binary  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and ternary  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ ,  $\text{BiSI}$  compounds are found to be very large and occupy major part of the total area of the Bi–S–I triangle. Two wide immiscibility fields are observed in this system. The first one ( $L_1 + L_2$ ) starts from the Bi–I system ( $m_2m_2'$ ) and spreads into the Bi– $\text{BiI}_3$ – $\text{Bi}_2\text{S}_3$

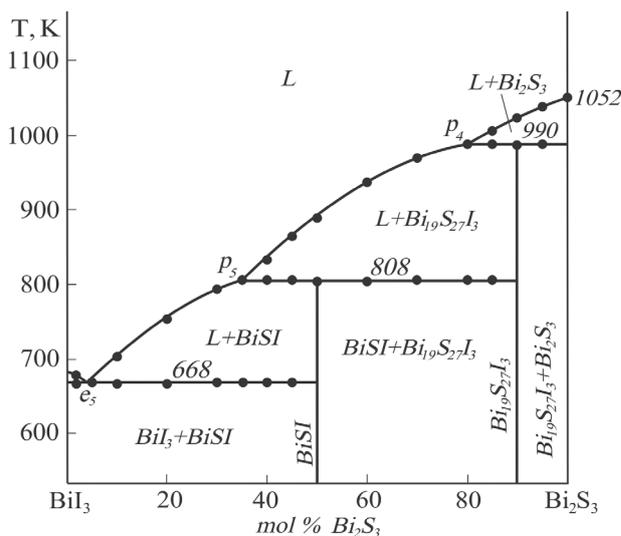


Fig. 7. Phase diagram of the  $\text{BiI}_3$ – $\text{Bi}_2\text{S}_3$  system [43, 44]

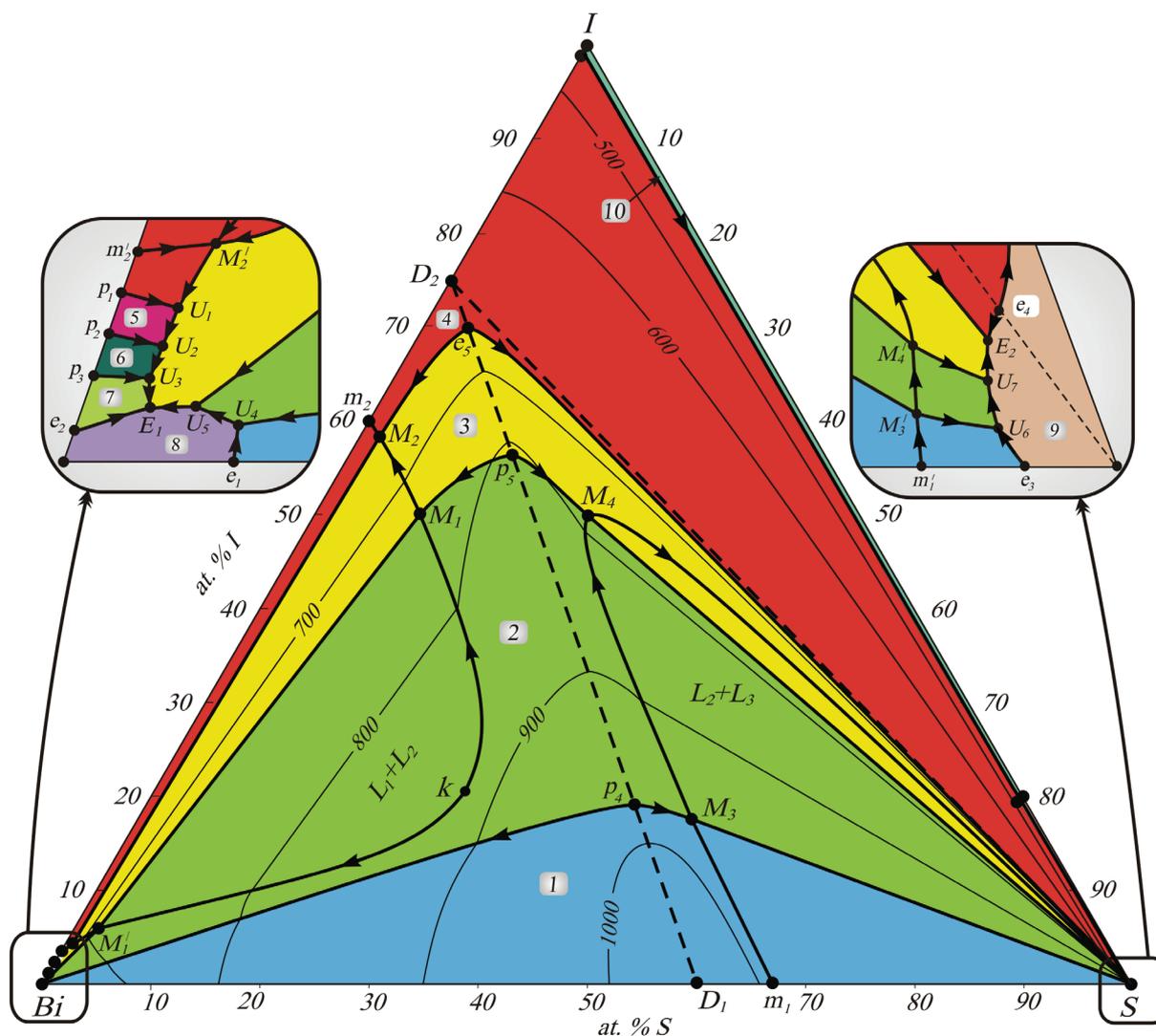


Fig. 8. The phase diagram of the Bi–S–I system [42]. Primary crystallization fields: 1 -  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; 2 -  $\text{BiSI}$ ; 3 -  $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ ; 4 -  $\text{BiI}_3$ ; 5 -  $\text{BiI}$ ; 6 -  $\text{Bi}_7\text{I}_2$ ; 7 -  $\text{Bi}_9\text{I}_2$ ; 8 -  $\text{Bi}$ ; 9 -  $\text{S}$ ; 10 -  $\text{I}_2$

subsystem whereas the second one ( $L_2+L_3$ ) starts from the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -S subsystem ( $m_1m_1'$ ) and spreads into the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{BiI}_3$ -S subsystem.

### 2.5. The Bi-Se-I system

Similar to analogous ternary systems this system also investigated mostly along the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - $\text{BiI}_3$  section. Different groups of researchers have studied this system and reported either inappropriate or contradictory results. Turjanica [47] and Belotskii [48] decided that these system hosts two ternary compounds, namely  $\text{BiSeI}$  and  $\text{Bi}_{19}\text{Se}_{27}\text{I}_3$ , while Dolgikh [49, 50] refutes the existence of the latter one. According to phase diagram drawn by Turjanica [47] and Belotskii [48] the  $\text{BiSeI}$  melts congruently at 808 K whereas, the latter one forms by peritectic reaction occur at 943 K. However, Dolgikh [49, 50] shows that the only compound,  $\text{BiSeI}$  exist in the system and it melts incongruently at 805 K. The latest version of the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - $\text{BiI}_3$  phase diagram is given in the [51] (Fig. 9). One can see that, the melting temperatures for the  $\text{BiSeI}$  compound determined in [47], [49] and [51] are very close, however, they are differ just for type of formation reaction. The phase diagram represented in [51] is very rare case that shows transition from a dystectic type to a peritectic one. This type phase diagram is possible in principle and here, there is no violation of the Gibbs phase rule. However, only thorough investigations in this area can show the correct type of formation reaction of  $\text{BiSeI}$ .

The crystal structure of the  $\text{BiSI}$  studied by various authors [52, 53]. It crystallizes in the  $\text{SbSI}$  type orthorhombic lattice system with the space

group  $Pnma$  and lattice parameters  $a = 8.697(2)$ ,  $b = 4.221(1)$ ,  $c = 10.574(2)$  Å and  $z = 4$  [53]. The phase equilibria along the  $\text{BiSeI}$ - $\text{Bi}$  and  $\text{BiSeI}$ - $\text{BiI}$  systems were studied by Chervenyyuk et al. [54]. It was found that the former one belongs to simple eutectic type, while the latter one featured by eutectic and monotectic phase diagram.

### 2.6. The Bi-Te-I system

The phase diagram of the  $\text{Bi-Te-I}$  system for the entire concentration range was first investigated by us [55]. The series of isopleth sections and the liquidus surface projection were constructed. The fields of the primary crystallization, as well as the types and coordinates of non- and monovariant equilibria were determined. Prior to our experimental work on this ternary system, it was studied in a series of works [56–58]. The greatest number of results [57–58] is devoted to the study of phase equilibria in the quasi-binary system  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{BiI}_3$ . The results of [57–58] are very similar and show that the phase diagram of this system relates to a dystectic type with ternary compound  $\text{BiTeI}$  with a melting temperature of  $828 \pm 5$  K (Fig. 10). Belotskiy [33, 34] determined the melting temperature of  $\text{BiTeI}$  as 743 K and some fragments of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{BiI}_3$  phase diagram are a little bit different than those of reported in Refs. [56–58].  $\text{BiTeI}$  crystallizes in hexagonal structure of type  $\text{CdI}_2$  with space group  $P-3ml$ , the lattice parameters:  $a = 4.31$  Å,  $c = 6.83$  Å,  $z=1$ , [56] and  $a = 4.3392$  Å,  $c = 6.854$  Å,  $z=1$  [41]. Other isopleth sections  $\text{BiI}_3$ -Te and  $\text{BiTeI}$ -Te are studied by Evdokimenko [59] and reported as simple eutectic type. Savilov [60] reported at first the exis-

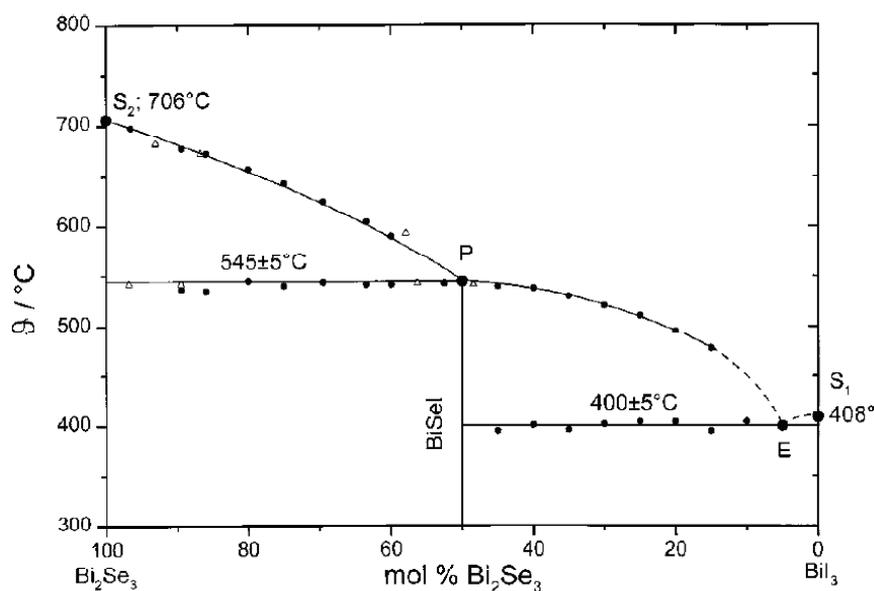


Fig. 9. Phase diagram of the quasi-binary  $\text{BiI}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  system [51]

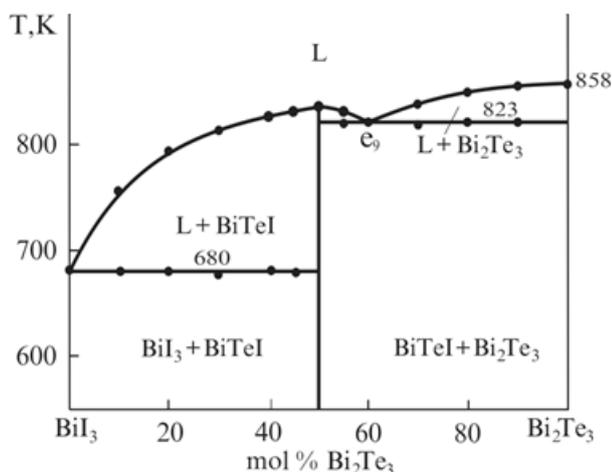


Fig. 10. Phase diagram of the  $\text{BiI}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system [56-57]. Black dots shows our data [55]

tence of two new lowest telluroiodides of bismuth  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  and  $\text{Bi}_4\text{TeI}_{1.25}$  (or  $\text{Bi}_{16}\text{Te}_4\text{I}_5$ ) obtained by condensation from the gas phase. Single crystals of the former one obtained from a melt. This compound have a monoclinic type crystal structure with lat-

tice parameters:  $a = 7.586 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.380 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.74 \text{ \AA}$ . The global phase diagram was constructed by us [55], where those ternary compounds were verified, their melting characters and temperatures determined. Standard thermodynamic functions of formation were also determined. The phase diagram (Fig. 11) shows the feasibility to prepare bulk single crystals of ternary compounds  $\text{BiTeI}$ ,  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , and  $\text{Bi}_4\text{TeI}_{1.25}$  by directional crystallization of solution melts. The quasi-binary sections divide the system  $\text{Bi-Te-I}$  on five independent subsystems:  $\text{BiI}_3$ - $\text{TeI}_4$ - $\text{I}$ ,  $\text{BiI}_3$ - $\text{TeI}_4$ - $\text{Te}$ ,  $\text{BiI}_3$ - $\text{BiTeI}$ - $\text{Te}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{BiTeI}$ - $\text{Te}$  and  $\text{Bi-Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{BiI}_3$ .

### 3. CONCLUSIONS

A comparative analysis of the literature data that known so far, allows to establish that the chalcoidide systems of the antimony and bismuth exhibit very complex phase equilibrium scheme in the whole systems. They are characterized by immiscibility areas that comes from boundary binary systems. This brief review on phase diagram of these

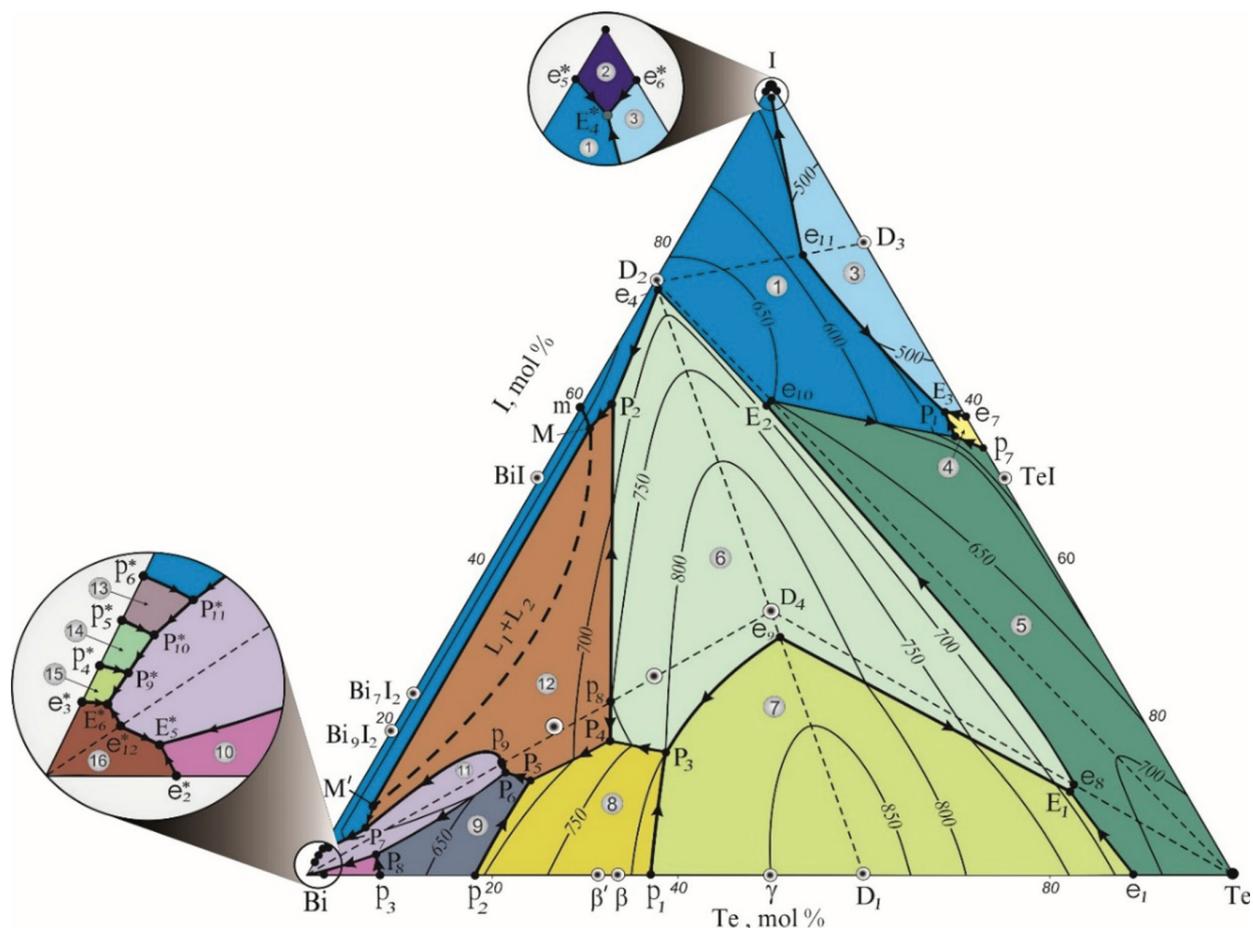


Fig. 11. The liquidus surface projection of the  $\text{Bi-Te-I}$  system [55]. Primary crystallization fields: 1 -  $\text{BiI}_3$ ; 2 -  $\text{I}_2$ ; 3 -  $\text{TeI}_4$ ; 4 -  $\text{TeI}$ ; 5 -  $\text{Te}$ ; 6 -  $\text{BiTeI}$ ; 7 -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; 8 -  $\gamma$ ; 9 -  $\beta$ ; 10 -  $\beta'$ ; 11 -  $\text{Bi}_4\text{TeI}_{1.25}$ ; 12 -  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ ; 13 -  $\text{BiI}$ ; 14 -  $\text{Bi}_7\text{I}_2$ ; 15 -  $\text{Bi}_9\text{I}_2$ ; 16 -  $\text{Bi}$

systems provides very valuable information for optimizing the synthesis and growth conditions of their known starting and intermediate ternary phases. Particularly, the considered systems are of significant importance in terms of the rational design of new multifunctional phases with variable and non-variable chemical compositions. On the other hands, information on the ternary phase diagrams of the mentioned systems are very important in growth of large single crystals from both stoichiometric and non-stoichiometric liquid phases.

### CONFLICT OF INTEREST

The author declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

### REFERENCES

1. Audzjonis A., Sereika R., Taltauskas R. Antiferroelectric phase transition in SbSI and SbSeI crystals. *Solid State Commun.*, 2008, v. 147(3–4), pp. 88–89. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.05.008
2. Łukaszewicz K., Pietraszko A., Kucharska M. Diffuse Scattering, Short Range Order and Nanodomains in the Paraelectric SbSI. *Ferroelectrics*, 2008, v. 375(1), pp.170–177. DOI: 10.1080/00150190802438033
3. Audzjonis A., Gaigalas G., Tigas L., Sereika R., Taltauskas R., Balnionis D., Rēza A. Electronic structure and optical properties of BiSeI crystal. *Phys. Status Solidi B*, 2009, v. 246(7), pp. 1702–1708. DOI: 10.1002/pssb.200945110
4. Audzjonis A., Taltauskas R., Sereika R., Zigas L., Reza A. Electronic structure and optical properties of BiSI crystal. *J. Phys. Chem. Solids*. 2010, v. 71(6), pp. 884–891. DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.03.042
5. Ganose A. M., Butler K. T., Walsh A., Scanlon D. O. Relativistic electronic structure and band alignment of BiSI and BiSeI: candidate photovoltaic materials. *J. Mater. Chem. A*, 2016, v. 4(6), pp. 2060–2068. DOI: 10.1039/c5ta09612j
6. Gerzanich E.I., Fridkin V.M. *Ferroelectric materials of type  $A^VB^VIC^VII$* . Moscow, Nauka Publ., 1982. (in Russ.)
7. Pierrefeu A., Steigmeier E. F., Dorner B. Inelastic neutron scattering in SbSI near the ferroelectric phase transformation. *Phys. Status Solidi B*, 1977, v. 80(1), pp. 167–171. DOI: 10.1002/pssb.2220800119
8. Žičkus K., Audzjonis A., Batarunas J., Šileika A. The fundamental absorption edge tail of ferroelectric SbSI. *Phys. Status Solidi B*, 1984, v. 125(2), pp. 645–651. DOI: 10.1002/pssb.2221250225
9. Rao K. K., Chaplot S. L. Dynamics of Paraelectric and Ferroelectric SbSI. *Phys. Status Solidi B*, 1985, v. 129(2), pp. 471–482. DOI: 10.1002/pssb.2221290204
10. Grigas J., Talik E., Lazauskas V. Splitting of the XPS in ferroelectric SbSI crystals. *Ferroelectrics*, 2003, v. 284(1), pp. 147–160. DOI: 10.1080/00150190390204790
11. Audzjonis A., Taltauskas R., Tigas L., Vinokurova I. V., Farberovich O. V., Pauliukas A., Kvedaravičius A. Variation of the energy gap of the SbSI crystals at ferroelectric phase transition. *Physica B*, 2006, v. 371(1), pp. 68–73. DOI: 10.1016/j.physb.2005.09.039
12. Nowak M., Nowrot A., Szperlich P., Jesionek M., Kepińska M., Starczewska A., Mistewicz K., Stróż D., Szala J., Rzychoń T., Talik E., Wrzalik R. Fabrication and characterization of SbSI gel for humidity sensors. *Sens. Actuators A*, 2014, v. 210, pp. 119–130. DOI: 10.1016/j.sna.2014.02.012
13. Ishizaka K., Bahramy M. S., Murakawa H., Sakano M., Shimojima T., Sonobe T., Koizumi K., Shin S., Miyahara H., Kimura A., Miyamoto K., Okuda T., Namatame H., Taniguchi M., Arita R., Nagaosa N., Kobayashi K., Murakami Y., Kumai R., Kaneko Y., Onose Y., Tokura Y. Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI. *Nat. Mater.*, 2011, v. 10(7), pp. 521–526. DOI: 10.1038/nmat3051
14. Landolt G., Ereemeev S. V., Koroteev Yu. M., Slomski B., Muff S., Neupert T., Kobayashi M., Strocov V. N., Schmitt T., Aliev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R., Chulkov E. V., Osterwalder J., Dil J. H. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, v. 109(11), p. 116403. DOI: 10.1103/physrevlett.109.116403
15. Bahramy M. S., Yang B.-J., Arita R., Nagaosa N. Emergence of non-centrosymmetric topological insulating phase in BiTeI under pressure. *Nature Commun.*, 2012, v. 3(1), p. 679. DOI: 10.1038/ncomms1679
16. Landolt G., Ereemeev S. V., Tereshchenko O. E., Muff S., Slomski B., Kokh K. A., Kobayashi M., Schmitt T., Strocov V. N., Osterwalder J., Chulkov E. V., Dil J. H. Bulk and surface Rashba splitting in single termination BiTeCl. *New J. Phys.*, 2013, v. 15(8), p. 085022. DOI: 10.1088/1367-2630/15/8/085022
17. Fiedler S., Bathon T., Ereemeev S. V., Tereshchenko O. E., Kokh K. A., Chulkov E. V., Sessi P., Bentmann H., Bode M., Reinert F. Termination-dependent surface properties in the giant-Rashba semiconductor BiTeX (X=Cl, Br, I). *Phys. Rev. B*, 2015, v. 92(23), p. 235430. DOI: 10.1103/physrevb.92.235430
18. Bahramy M. S., Ogawa N. Bulk Rashba semiconductors and related quantum phenomena. *Adv. Mater.*, 2017, v. 29(25), p. 1605911. DOI: 10.1002/adma.201605911
19. Gottstein G. *Physical Foundations of Materials Science*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, XIV, 2004, 502 p.
20. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shelvelkov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, v. 62(13), pp. 1703–1729. DOI: 10.1134/s0036023617130034

21. Žičkus K., Audzijonis A., Batarunas J., Šileika A. The fundamental absorption edge tail of ferroelectric SbSI. *Phys. Status Solidi B.*, 1984, v. 125(2), pp. 645–651. DOI: 10.1002/pssb.2221250225
22. Belyayev L. M., Lyakhovitskaya V. A., Netesov G. B., Mokhosoev M.V., Aleykina S.M. Synthesis and crystallization of antimony sulfoiodide. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1965, v. 1(12), pp. 2178–2181. (in Russ.)
23. Ryazantsev A. A., Varekha L. M., Popovkin B. A., Lyakhovitskaya V. A., Novoselova A. V.  $P$ - $T$ - $x$  phase diagram of the  $SbI_3$ - $Sb_2S_3$  system. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1969, v. 5(7), pp. 1296–1297 (in Russ.)
24. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Babanly M. B. The phase relationships in the Sb-S-I system and thermodynamic properties of the SbSI. *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2017, v. 38, pp. 887–896. DOI: 10.1007/s11669-017-0601-4
25. Lukaszewicz K., Pietraszko A., Stepen' Damm Yu., Kajokas A. Crystal structure and phase transitions of the ferroelectric antimony sulfoiodide SbSI. Part II. Crystal structure of SbSI in phases I, II and III. *Pol. J. Chem.*, 1997, v. 71, pp. 1852–1857.
26. Itoh K., Matsunaga H. A study of the crystal structure in ferroelectric SbSI. *Zeitschrift für Krist.*, 1980, v. 152(3-4), p. 309–315. DOI: 10.1524/zkri.1980.152.3-4.309
27. Aliev Z. S., Musaeva S. S., Babanly D. M., Shevelkov A. V., Babanly M. B. Phase diagram of the Sb-Se-I system and thermodynamic properties of SbSeI. *J. Alloys Compd.*, 2010, v. 505(2), pp. 450–455. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.06.103
28. Belotskiy D. P., Lapshin V. F., Boychuk R. F., Novalkovskiy N. P. The  $Sb_2Se_3$ - $SbI_3$  system. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1972, v. 8(3), pp. 572–574. (in Russ.)
29. Dolgikh V. A., Popovkin B. A., Odin I. N., Novoselova A. V.  $P$ - $T$ - $x$  phase diagram of the  $Sb_2Se_3$ - $SbI_3$  system. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1973, v. 9(6), pp. 919–922. (in Russ.)
30. Rodionov Yu. I., Klokman V. V., Myakishev K. G. The solubility of semiconductor compounds  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{IV}$  and  $A^{VI}B^{VI}$  in halide melts. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1973, v. 17(3), pp. 846–849. (in Russ.)
31. Cherveniyuk G. I., Niyger F. V., Belotskiy D. P., Novalkovskiy N. P. Investigation of the phase equilibria in the SbSI-Sb, SbSI-S, SbSI-I systems. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1977, v. 13(6), pp. 989–991. (in Russ.)
32. Aliev Z. S., Babanly M. B., Babanly D. M., Shevelkov A. V., Tedenac J. C. Phase diagram of the Sb-Te-I system and thermodynamic properties of SbTeI. *Int. J. Mat. Res.*, 2012, v. 103(3), pp. 290–295. DOI: 10.3139/146.110646
33. Belotskiy D. P., Antipov I. N., Nadtochiy V. F., Dodik S.M. Physicochemical investigations of the  $PbI_2$ - $SnI_2$ ,  $CdI_2$ - $ZnI_2$ ,  $BiI_3$ - $SbI_3$ ,  $Sb_2Te_3$ - $SbI_3$ ,  $Bi_2Te_3$ - $BiI_3$  systems. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1969, v. 5(10), pp. 1663–1667. (in Russ.)
34. Belotskiy D. P., Dodik S. M., Antipov I. N., Nefedov Z. I. Synthesis and investigation of the telluroiodides of antimony and bismuth. *Ukr. Chem. J.*, 1970, v. 36, pp. 897–900. (in Russ.)
35. Aleshin V. A., Valitova N. R., Popovkin B. A., Novoselova A. V.  $P$ - $T$ - $x$  phase diagram of the antimony iodide system – antimony telluride. *Izv. Akad. Nauk, Zhur. Fiz. Khim.*, 1974, v. 48, p. 2395. (in Russ.)
36. Valitova N. R., Popovkin B. A., Novoselova A. V., Aslanov L. A. The compound SbTeI. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1973, v. 9, pp. 2222–2223. (in Russ.)
37. Turyanitsa I. D., Olekseyuk I. D., Kozmanko I. I. Investigation of the  $Sb_2Te_3$ - $SbI_3$  system and properties of the compound SbTeI. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1973, v. 9(8), pp. 433–434. (in Russ.)
38. Voutsas G. P., Rentzeperis P. J. The crystal structure of antimony selenoiodide, SbSeI. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1983, v. 161(1–2), pp. 111–118. DOI: 10.1524/zkri.1982.161.1-2.111
39. Kikuchi A., Oka Y., Sawaguchi E. Crystal Structure Determination of SbSI. *J. Phys. Soc. Jap.*, 1967, v. 23(2), pp. 337–354. DOI: 10.1143/jpsj.23.337
40. Kichambare P., Sharon M. Preparation, characterization and physical properties of mixed  $Sb_{1-x}Bi_xTeI$ . *Solid State Ionics*, 1997, v. 101–103, pp. 155–159. DOI: 10.1016/s0167-2738(97)84024-6
41. Shevelkov A. V., Dikarev E. V., Shpanchenko R. V., Popovkin B.A. Crystal structures of bismuth tellurohalides  $BiTeX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) from X-ray powder diffraction data. *J. Solid State Chem.*, 1995, v. 114(2), pp. 379–395. DOI: 10.1006/jssc.1995.1058
42. Aliev Z. S., Jafarov Y. I., Jafarli F. Y., Shevelkov A. V., Babanly M. B. The phase equilibria in the Bi-S-I ternary system and thermodynamic properties of the  $BiI_3$  and  $Bi_3S_2I_3$  ternary compounds. *J. Alloys Compd.* 2014, v. 610, pp. 522–528. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.015
43. Ryazantsev T. A., Varekha L. M., Popovkin B. A., Novoselova A. V.  $P$ - $T$ - $x$  phase diagram of the  $BiI_3$ - $Bi_2S_3$  system. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1970, v. 6, pp. 1175–1179. (in Russ.)
44. Oppermann H., Petasch U. Zu den pseudobinären Zustandssystemen  $Bi_2Ch_3$ - $BiX_3$  und den ternären Phasen auf diesen Schnitten ( $Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I$ ), I: Bismutsulfidhalogenide/The Pseudobinary Systems  $Bi_2Ch_3$ - $BiX_3$  and the Ternary Phases on their Boundary Lines ( $Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I$ ), I: Bismuth Sulfide Halides. *Z. Naturforsch.* 2003, v. 58b, pp. 725–740. DOI: 10.1515/znb-2003-0803 (in German)
45. Haase-Wessel W. Die Kristallstruktur des Wismutsulfidjodids ( $BiSJ$ ). *Naturwissenschaften*, 1973, v. 60, pp. 474–474. DOI: 10.1007/bf00592859 (in German)
46. Miede G., Kupcik V. Die Kristallstruktur des  $Bi(Bi_2S_3)_3I_3$ . *Naturwissenschaften*, 1971, v. 58, pp. 219–219. DOI: 10.1007/bf00591851 (in German)

47. Turjanica I. D., Zajachkovskii N. F., Zajachkovskaja N. F., Kozmanko I. I. Investigation of the  $\text{BiI}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  system. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1974, v. 11(10), p. 1884. (in Russ.)
48. Belotskii D. P., Lapsin V. F., Baichuk R. F. The  $\text{BiI}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  system. *Izv. Akad. Nauk Neorg. Mater.*, 1971, v. 7(11), p. 1936. (in Russ.)
49. Dolgikh V. A., Odin I. N., Popovkin B. A., Novoselova A. V.  $P$ - $T$ - $x$  phase diagram of the  $\text{BiI}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  system. *Vestn. Mosk. Univ., Dep. VINITI.*, 1973, v. 23(3), Dep. No. 5683-73. (in Russ.)
50. Dolgikh V. A., Popovkin B. A., Ivanova G. I., Novoselova A. V. Investigation of the sublimation of the  $\text{SbSeI}$  and  $\text{BiSeI}$ . *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1975, v. 11(4), p. 637. (in Russ.)
51. Petasch U., Goebel H., Oppermann H. Untersuchungen zum quasibinären System  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{BiI}_3$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1998, v. 624, p. 1767. DOI: 10.1002/(sici)1521-3749(1998110)624:11<1767::aid-zaac1767>3.0.co;2-t (in German)
52. Doenges E. Z. Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. II. Über Selenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon(III)-selenid Mit 2 Abbildungen. *Anorg. Allg. Chem.*, 1950, v. 263(5-6), pp. 280-291. DOI: 10.1002/zaac.19502630508 (in German)
53. Braun T. P., DiSalvo F. J. Bismuth selenide iodide. *Acta Crystallogr.*, 2000, v. C56(1), pp. e1-e2. DOI: 10.1107/s0108270199016017
54. Chervenyuk G. I., Babyuk P. F., Belotskii D. P., Chervenyuk T. G. Phase equilibria in the  $\text{Bi-Se-I}$  system along the  $\text{BiSeI-Bi}$  and  $\text{BiSeI-BiI}$  sections. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1982, v. 18, pp. 1569-1572. (in Ukr.)
55. Babanly M. B., Tedenac J. C., Aliev Z. S., Balitsky D. M. Phase equilibria and thermodynamic properties of the system  $\text{Bi-Te-I}$ . *J. Alloys Compd.*, 2009, v. 481, pp. 349-353. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02.139
56. Horak J., Rodot H. Preparation de cristaux du compose  $\text{BiTeI}$ . *C. R. Acad. Sci. Paris Serie B*, 1968, v. 267(6), pp. 363-366.
57. Valitova N. R., Aleshin V. A., Popovkin B. A., Novoselova A. V. Investigation of the  $P$ - $T$ - $x$  phase diagram for the  $\text{BiI}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system. *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1976, v. 12(2), pp. 225-228. (in Russ.)
58. Tomokiyo A., Okada T., Kawanos S. Phase diagram of system  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)-(\text{BiI}_3)$  and crystal structure of  $\text{BiTeI}$ . *Jpn. J. Appl. Phys.* 1977, v. 16(6), pp. 291-298. DOI: 10.1143/jjap.16.291
59. Evdokimenko L. T., Tsypin M. I. The effect of halogens on the structure and properties of alloys based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*, 1971, v. 7(8), pp. 1317-1320. (in Russ.)
60. Savilov S. V., Khrustalev V. N., Kuznetsov A. N., Popovkin B. A., Antipin Ju. M. New subvalent bismuth telluroiodides incorporating  $\text{Bi}_2$  layers: the crystal and electronic structure of  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ . *Russ. Chem. Bull.*, 2005, v. 54(1), pp. 87-92. DOI: 10.1007/s11172-005-0221-8

УДК 546:544.016/.013:546.86/.87: 546.22/.24

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1149

Поступила в редакцию 26.08.2019

Подписана в печать 15.09.2019

## ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ $A^V$ - $B^{VI}$ -I: КРАТКИЙ ОБЗОР ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ОБЗОР

©2019 З. С. Алиев<sup>✉</sup>

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
Пр. Азадлыг, 20, AZ1010 Баку, Азербайджан*

**Аннотация.** В работе представлен краткий обзор по фазовым равновесиям в тройных системах  $A^V$ - $B^{VI}$ -I ( $A^V = \text{Sb, Bi}$ ;  $B^{VI} = \text{S, Se, Te}$ ). Эти системы характеризуются образованием ряда тройных соединений, являющихся перспективными базовыми материалами для фото-, термо- и ферроэлектрических преобразователей энергии. Некоторые из них демонстрируют гигантское спиновое расщепление Рашба, в результате чего на поверхности кристалла возникает уникальная тороидальная 3D поверхность Ферми, которая приводит к необычным свойствам, открывающим возможность реализации на основе этих соединений уникальных электронных устройств. Разработка методов направленного синтеза указанных соединений и мультифункциональных материалов

✉ Алиев Зия С., e-mail: ziyasaliyev@gmail.com, ziya.aliev@asoiu.edu.az

на их основе базируется на данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма; фазовые равновесия; сульфид сурьмы; селенид висмута; теллурид висмута.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

---

*Aliiev Ziya Sakhavaddin* – PhD (Chem.), Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan; e-mail: ziyasaliev@gmail.com; ziya.aliev@asoiu.edu.az. ORCID iD 0000-0001-5724-4637.

*Алиев Зия С.* – к. х. н., Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан; e-mail: ziyasaliev@gmail.com, ziya.aliev@asoiu.edu.az. ORCID iD 0000-0001-5724-4637.

УДК: 536.42; 538.958; 544.015.4  
 DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1148  
 Поступила в редакцию 14.06.2019  
 Подписана в печать 15.08.2019

## ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СУЛЬФАТЕ КАЛИЯ

© 2019 А. Р. Алиев<sup>✉</sup>, И. Р. Ахмедов, М. Г. Какагасанов, З. А. Алиев

*Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН  
 ул. Ярагского, 94, 367003 Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация*

**Аннотация.** Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы структурно-динамические свойства и процессы молекулярной релаксации в кристаллическом сульфате калия  $K_2SO_4$  в интервале температур от 293 до 900 К. Проанализированы температурные зависимости положения максимума  $\nu$  (частоты), ширины  $w$  и интенсивности  $I$  спектральной полосы, отвечающей полносимметричному колебанию  $\nu_1(A)$  сульфат-иона  $SO_4^{2-}$ , в спектральном интервале от 963 до 976  $cm^{-1}$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 854$  К) уменьшение частоты приостанавливается. С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурных зависимостей  $w(T)$  и  $I(T)$ . Уменьшение интенсивности приостанавливается, и в интервале температур 650–850 К интенсивность остаётся почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ( $T_s = 854$  К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при температуре  $T \approx 650$  К приостанавливается, а затем снова ширина начинает увеличиваться. Ближе к структурному фазовому переходу первого рода ( $T_s = 854$  К) рост ширины замедляется, и в точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 854$  К) имеет место уменьшение ширины. Установлено, что в кристаллическом сульфате калия  $K_2SO_4$  структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. При температуре фазового перехода ( $T_s = 854$  К) ширина резко возрастает, а частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры. Обнаружено существование предпереходной области в исследованном кристаллическом сульфате калия  $K_2SO_4$ . Эта предпереходная область имеет место в интервале температур от 650 К до  $T_s = 854$  К.

**Ключевые слова:** ионные кристаллы, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, колебательная релаксация, предпереход, сульфаты.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах, в том числе и в сульфатах, в последние годы уделяется большое внимание [1–8]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления [9]. Предпереходные явления наблюдаются в жидких кристаллах [10, 11]. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах [12, 13].

Можно предположить, что подобные предпереходные явления могут наблюдаться и при некоторых структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах. Наряду с дифракционными методами эти явления могут с успехом изучаться и спектроскопическими методами, чувствительными к локальным взаимодействиям и нарушениям в кристаллической решетке.

В работах [14–17] исследовались структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах  $KPb_2Br_5$ ,  $(NH_4)_2WO_2F_4$ ,  $KPb_2Cl_5$ ,  $(NH_4)_2NbOF_5$ . При повышении температуры разность показателя

✉ Алиев Амиль Ризванович, e-mail: amilaliev@rambler.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
 The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

телей преломления сначала изменялась линейно и незначительно, а за  $30 \div 130$  К до температуры фазового перехода наблюдается аномальное поведение двупреломления. В этих кристаллах в широком интервале температур ниже температуры фазового перехода наблюдались сильные предпереходные явления, растянутые по температуре на  $30 \div 70$  К.

Теоретические представления о предпереходных состояниях развиты в работе [18]. В последние годы представления о предпереходных явлениях развиты в работах [19–21].

В качестве метода исследования структурных фазовых переходов в кристаллах удобен метод колебательной спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (КР) света [22]. В отличие от других методов в колебательной спектроскопии измеряются величины, характеризующие непосредственно отдельные молекулы или ионы изучаемой системы. Этими параметрами являются положение максимума (частота  $\nu$ ) и ширина  $w$  спектральной полосы. Малейшие изменения в микроскопической структуре и строении изучаемой системы, а также в динамике молекул и ионов отражаются на спектральных параметрах ( $\nu$ ,  $w$ ) этой системы.

Поэтому исследование предпереходных явлений при структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах методом КР может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики при структурном фазовом превращении. Тем более что при исследовании фазовых переходов типа «порядок-беспорядок» в нитратах щелочных металлов обнаружены предпереходные явления, изучение которых важно для понимания динамики процессов разупорядочения и ориентационного плавления в области растянутых фазовых переходов [23]. С точки зрения структуры рассматриваемых фаз, некоторые превращения в твердом состоянии оказываются чрезвычайно важными для исследования и интерпретации процессов плавления.

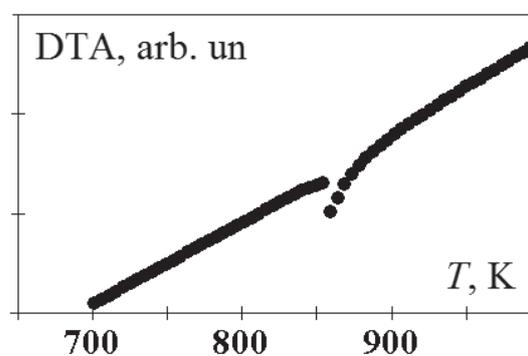
В наших предыдущих работах мы исследовали область предплавления в кристаллах с многоатомными ионами методом колебательной спектроскопии [24, 25]. При этом было установлено, что область предплавления наиболее четко проявляется в тех кристаллах, где выше симметрия молекулярного иона. В соответствии с этим, в настоящей работе в качестве объекта исследования нами был выбран сульфат калия  $K_2SO_4$ . Указанная соль содержит симметричный молекулярный сульфат-ион  $SO_4^{2-}$ , имеющий определенный набор нормальных колебаний с хорошо изучен-

ным спектром и активных в КР во всех фазовых состояниях. Это позволяет нам надеяться на то, что исследование колебательных спектров вблизи структурного превращения позволит обнаружить предпереходную область. Исследование фазового перехода в сульфатах важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах. В литературе мало данных, посвященных исследованиям именно этого класса ионных соединений. Поэтому исследование реориентационной подвижности и процессов разупорядочения анионов в области полиморфных превращений в сульфатах щелочных металлов методом КР является актуальной задачей.

Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР сульфата калия в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявить предпереходную область.

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сульфат калия  $K_2SO_4$  есть бесцветный кристалл ромбической сингонии пространственной группы  $Pnam$ . Переход в гексагональную модификацию пространственной группы  $P6_3/mmc$  происходит при  $T_s = 856–857$  К [26–28], по нашим данным  $T_s = 854$  К (рис. 1). Температура плавления равна  $T_m = 1342–1347$  К [26–29], по нашим данным  $T_m = 1343$  К [4].



**Рис. 1.** Кривая дифференциального термического анализа (DTA) для сульфата калия  $K_2SO_4$   
**[Fig. 1.** Differential thermal analysis (DTA) curve for potassium sulfate  $K_2SO_4$ ]

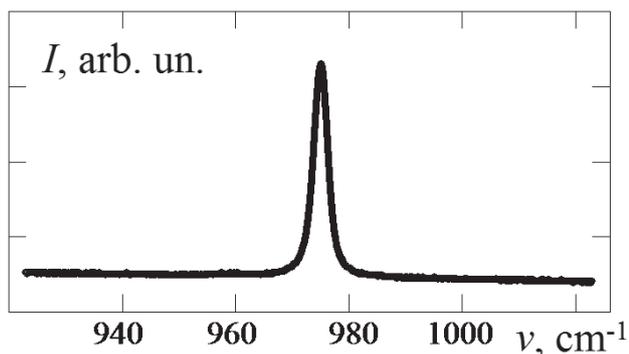
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциальный термический анализ DTA проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 *Jupiter* («NETZSCH») при скорости нагрева  $20$  К/мин в атмосфере аргона в алундовых тиглях (рис. 1) в АЦКП ДНЦ РАН. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH».

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах КР твердой системы. Непосредственно из фононного спектра получить подобную информацию не представляется возможным. Спектр малых частот высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы, обусловленной термическим смешением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

В то же время, изменения структуры и динамики твердой системы оказывает влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражается в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны  $\lambda = 488 \text{ nm}$  и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 900 до  $1100 \text{ cm}^{-1}$  в области полносимметричного колебания  $\nu_1(A)$  сульфат-иона  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \approx 963\text{--}976 \text{ cm}^{-1}$  в температурном интервале 293–900 К. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 до  $150 \mu\text{m}$ . Положения



**Рис. 2.** Спектр КР сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в области валентного полносимметричного колебания  $\nu_1(A)$  сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$  при температуре  $T = 293 \text{ K}$  и ширинах входной и выходной щелей монохроматора  $100 \mu\text{m}$

[**Fig. 2.** Raman spectrum of potassium sulfate  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in the region of the full-symmetry stretching vibration  $\nu_1(A)$  of  $\text{SO}_4^{2-}$  sulfate ion at a temperature  $T = 293 \text{ K}$  and a monochromator entrance and exit slit widths of  $100 \mu\text{m}$ ]

максимумов колебательных полос фиксировалось с точностью  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ , а их ширины с точностью  $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью  $\pm 0.5 \text{ K}$ . Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [30].

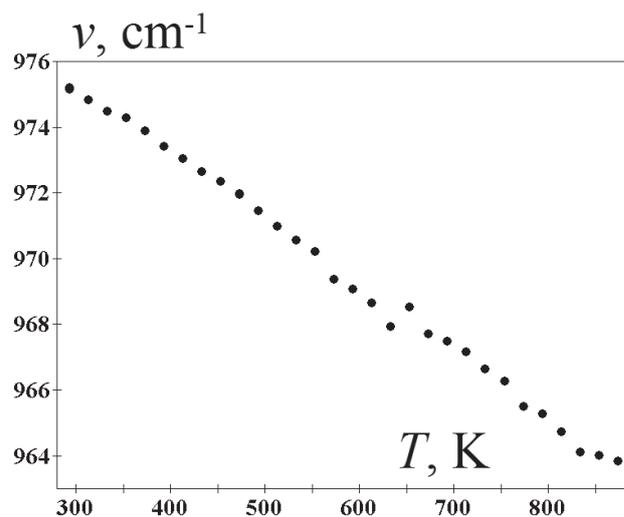
На рис. 2 показан спектр КР твердой системы  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в области колебания  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Контур рассматриваемого колебания резко поляризован (изотропное рассеяние), и потому его формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости частоты  $\nu$  (рис. 3), ширины  $w$  и интенсивности  $I$  (рис. 4) контура  $\nu_1(A)$  колебания  $\text{SO}_4^{2-}$  в кристалле  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Повышение температуры кристаллов от комнатной до температуры фазового перехода приводит к изменению параметров практически всех наблюдаемых в спектре полос. Общим свойством для всех спектров является смещение максимумов в низкочастотную область, уширение спектральных линий и упрощение их формы по мере повышения температуры и при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную фазу.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в сульфате калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . С ростом

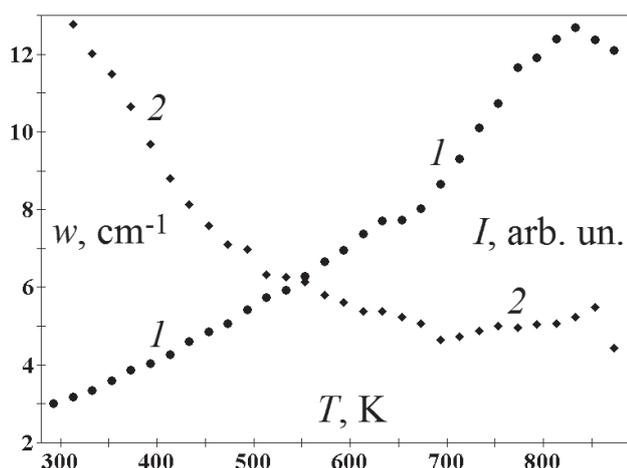


**Рис. 3.** Температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектрального контура  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в кристаллическом сульфате калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [**Fig. 3.** Temperature dependence  $\nu(T)$  of the position of the maximum of the spectral profile  $\nu_1(A)$  of  $\text{SO}_4^{2-}$  anion in crystalline potassium sulfate  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ]

температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 854$  К) уменьшение частоты приостанавливается.

На рис. 4 представлены температурные зависимости  $w(T)$  ширины (1) и  $I(T)$  интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $SO_4^{2-}$  в сульфате калия  $K_2SO_4$ . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурных зависимостей  $w(T)$  и  $I(T)$ . Уменьшение интенсивности приостанавливается, и в интервале температур 650–850 К интенсивность остаётся почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ( $T_s = 854$  К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при  $T \approx 650$  К приостанавливается, а затем снова ширина начинает увеличиваться. Ближе к структурному фазовому переходу первого рода ( $T_s = 854$  К) рост ширины замедляется, и в точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 854$  К) имеет место уменьшение ширины.

В интервале температур от 650 К до  $T_s$  мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 3) и ширины (рис. 4) от линейных зависимостей, характерных для более низ-



**Рис. 4.** Температурные зависимости ширины  $w(T)$  (1) и интенсивности  $I(T)$  (2) спектрального контура  $\nu_1(A)$  аниона  $SO_4^{2-}$  в кристаллическом сульфате калия  $K_2SO_4$

[Fig. 4. Temperature dependences of the width  $w(T)$  (1) and the intensity  $I(T)$  (2) of the spectral profile  $\nu_1(A)$  of the  $SO_4^{2-}$  anion in crystalline potassium sulfate  $K_2SO_4$ ]

ких температур. Эти отклонения появляются при 650 К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода. Таким образом, в интервале температур от 650 до  $T_s = 854$  К имеет место предпереходная область в сульфате калия  $K_2SO_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спектроскопии комбинационно-го рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в сульфате калия  $K_2SO_4$ . Обнаружено, что в кристаллическом сульфате  $K_2SO_4$  структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованном сульфате  $K_2SO_4$ .

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Е. С., Петржик Е. А., Гайнутдинов Р. В., Лашкова А. К., Волк Т. Р. Процессы усталости в триглицинсульфате и влияние на них магнитного поля // *ФТТ*, 2017, т. 59(3), с. 550–555. DOI: 10.21883/ftt.2017.03.44168.134
2. Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А., Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Амиров А. М. Неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами и релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах // *ФТТ*, 2017, т. 59(4), с. 736–740. DOI: 10.21883/ftt.2017.04.44276.316
3. Бондарев В. С., Михалёва Е. А., Флеров И. Н., Горев М. В. Электрокалорический эффект в триглицинсульфате в равновесных и неравновесных термодинамических условиях // *ФТТ*, 2017, т. 59(6), с. 1097–1105. DOI: 10.21883/ftt.2017.06.44482.421
4. Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А., Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Амиров А. М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах «карбонат – сульфат» // *ФТТ*, 2018, т. 60(2), с. 341–345. DOI: 10.21883/ftt.2018.02.45390.140
5. Nguyen Noai Thu'o'ng, Сидоркин А. С., Миловидова С. Д. Низко- и инфранизкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости в матричном композите нанокристаллическая целлюлоза-триглицинсульфат // *ФТТ* 2018, т. 60(3), с. 553–559. DOI: 10.21883/ftt.2018.03.45561.256
6. Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А., Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Амиров А. М. Колебательная релаксация в твердых бинарных системах  $LiNO_3 - LiClO_4$ ,  $Na_2CO_3 - Na_2SO_4$ ,

- $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$  // *Химическая физика*, 2018, т. 37(6), с. 3–8. DOI: 10.7868/s0207401x18060018
7. Михалева Е. А., Флёрв И. Н., Карташев А. В., Горев М. В., Коротков Л. Н., Rysiakiewicz-Pasek E., Молокеев М. С. Теплоемкость и тепловое расширение нанокompозитов триглицинсульфат-пористое стекло // *ФТТ*, 2018, т. 60(7), с. 1328–1333. DOI: 10.21883/ftt.2018.07.46118.027
8. Корабельников Д. В., Журавлев Ю. Н. Структура и колебательные свойства гидратов оксианионных кристаллов из первых принципов // *ФТТ*, 2018, т. 60(10), с. 2014–2021. DOI: 10.21883/ftt.2018.10.46533.072
9. Копосов Г. Д., Бардюг Д. Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах // *Письма в ЖТФ*, 2007, т. 33(14), с. 80–86.
10. Демихов Е. И., Долганов В. К. Предпереходные эффекты вблизи голубых фаз холестерического жидкого кристалла // *Письма в ЖЭТФ*, 1983, т. 38(8), с. 368–370.
11. Кизель В. А., Панин С. И. Предпереходные явления в холестериках с малым шагом спирали // *Письма в ЖЭТФ*, 1986, т. 44(2), с. 74–77.
12. Клопотов А. А., Чекалкин Т. Л., Гюнтер В. Э. Влияние предварительной деформации на поведение тонкой кристаллической структуры в предмартенситной области в сплаве на основе никелида титана // *ЖТФ*, 2001, т. 71(6), с. 130–132.
13. Гришков В. Н., Лотков А. И., Дубинин С. Ф., Теплоухов С. Г., Пархоменко В. Д. Модуляция коротковолновых атомных смещений в сплаве на основе  $\text{TiNi}$ , предшествующая мартенситному превращению  $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$  // *ФТТ*, 2004, т. 46(8), с. 1348–1355.
14. Мельникова С. В., Исаенко Л. И., Пашков В. М., Певнев И. В. Фазовый переход в кристалле  $\text{KPr}_2\text{Br}_5$  // *ФТТ*, 2005, т. 47(2), с. 319–323.
15. Мельникова С. В., Фокина В. Д., Лапташ Н. М. Фазовые переходы в оксифториде  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  // *ФТТ*, 2006, т. 48(1), с. 110–113.
16. Мельникова С. В., Исаенко Л. И., Пашков В. М., Певнев И. В. Поиск и исследование фазовых переходов в некоторых представителях семейства  $\text{APb}_2\text{X}_5$  // *ФТТ*, 2006, т. 48(11), с. 2032–2036.
17. Мельникова С. В., Лапташ Н. М., Александров К. С. Оптические исследования фазовых переходов в оксифториде  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$  // *ФТТ*, 2010, т. 52(10), с. 2023–2027.
18. Слядников Е. Е. Предпереходное состояние и структурный переход в деформированном кристалле // *ФТТ*, 2004, т. 46(6), с. 1065–1070.
19. Беляев А. П., Рубец В. П., Антипов В. В. Влияние температуры на ромбическую форму молекулярных кристаллов парацетамола // *ЖТФ*, 2017, т. 87(4), с. 624–626. DOI: 10.21883/jtf.2017.04.44327.1977
20. Алиев А. Р., Гафуров М. М., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А. // *ФТТ* 2018, т. 60(6), с. 1191–1201. DOI: 10.21883/ftt.2018.06.45999.29m
21. Максимов В. И., Максимова Е. Н., Суркова Т. П., Вохмянин А. П. О возможных состояниях кристаллической структуры, предшествующих фазовому переходу в кристаллах  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.10$ ) // *ФТТ*, 2019, т. 61(1), с. 42–52. DOI: 10.21883/ftt.2019.01.46892.169
22. Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Афанасьев М. Л., Шебанин А. П. Фазовый переход из кубической в моноклинную фазу в криолите  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  – исследование методом комбинационного рассеяния света // *ФТТ*, 2001, т. 43(12), с. 2209–2212.
23. Карпов С. В., Шултин А. А. Ориентационное плавление и предпереход в упорядоченных фазах нитратов рубидия и цезия // *ФТТ*, 1975, т. 17(1)0, с. 2868–2872.
24. Gafurov M. M., Aliev A. R., Akhmedov I. R. Raman and infrared study of the crystals with molecular anions in the region of the solid – liquid phase transition // *Spectrochim. Acta.*, 2002, vol. 58A(12), p. 2683. DOI: 10.1016/S1386-1425(02)00014-8
25. Gafurov M. M., Aliev A. R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations // *Spectrochim. Acta.*, 2004, vol. 60A(7), p. 1549. DOI: 10.1016/j.saa.2003.06.004
26. *Химическая энциклопедия*. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990, с. 289.
27. Bale C. W., Pelton A. D. Coupled phase diagram and thermodynamic analysis of the 18 binary systems formed among  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  // *CALPHAD*, 1982, vol. 6(4), pp. 255–278. DOI: 10.1016/0364-5916(82)90020-7
28. Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D. Coupled phase diagram / thermodynamic analysis of the nine common-ion binary systems involving the carbonates and sulfates of lithium, sodium, and potassium // *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137(9), p. 2941. DOI: 10.1149/1.2087103
29. Lindberg D., Backman R., Chartrand P. Thermodynamic evaluation and optimization of the  $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S})$  system // *J. Chem. Thermodynamics*, 2007, vol. 39, p. 942. DOI: 10.1016/j.jct.2006.11.002
30. Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А., Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Амиров А. М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах «нитрат – нитрит» // *Оптика и спектроскопия*, 2017, т. 123(4), с. 575–578. DOI: 10.7868/s0030403417100026

UDC 536.42; 538.958; 544.015.4  
 DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1148  
 Received 14.06.2019  
 Accepted 15.08.2019

## PRETRANSITIONAL PHENOMENA IN THE REGION OF STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN POTASSIUM SULFATE

© 2019 A. R. Aliev✉, I. R. Akhmedov, M. G. Kakagasanov, Z. A. Aliev

*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences  
 94, M. Yaragskogo str., 367003 Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation*

### Abstract

**Purpose.** The Raman spectroscopy methods were used to study the structural-dynamic properties and molecular relaxation processes in crystalline potassium sulfate  $K_2SO_4$  in the temperature range from 293 K to 900 K.

**Results.** The temperature dependences of the position of the maximum  $\nu$  (frequency), width  $w$ , and intensity  $I$  of the spectral band corresponding to fully symmetric vibration were analyzed  $\nu_1(A)$  of sulfate ion  $SO_4^{2-}$ , in the spectral range from  $963\text{ cm}^{-1}$  to  $976\text{ cm}^{-1}$ . With increasing temperature, the oscillation frequency decreases. At approximately 650 K, certain features of the temperature dependence  $\nu(T)$  take place. With a further increase in temperature, the frequency continues to decrease. At the point of the structural phase transition of the first kind ( $T_s = 854\text{ K}$ ), the decrease in frequency is stopped. With increasing temperature, the width increases, and the intensity decreases. At approximately 650 K, certain features of the temperature dependences  $w(T)$  and  $I(T)$  take place. The decrease in intensity stops and in the temperature range 650–850 K, the intensity remains almost constant. In the first order structural phase transition ( $T_s = 854\text{ K}$ ), the intensity decreases. The width growth at a temperature  $T \approx 650\text{ K}$  is suspended, and then again the width begins to increase. Closer to the first-order structural phase transition ( $T_s = 854\text{ K}$ ), the width growth slows down and at the point of the first-order structural phase transition ( $T_s = 854\text{ K}$ ), the width decreases.

**Conclusions.** It was established that in crystalline potassium sulfate  $K_2SO_4$  the structural phase transition of the first kind is extended. At the phase transition temperature ( $T_s = 854\text{ K}$ ), the width increases sharply, and the frequency decreases sharply, decreasing with a further increase in temperature. The existence of a pre-transition region in the studied crystalline potassium sulfate  $K_2SO_4$  was found. This pre-transition region takes place in the temperature range from 650 K to  $T_s = 854\text{ K}$ .

**Keywords:** Raman scattering, ionic crystals, molecular spectroscopy, vibrational relaxation, pretransition, diffuse phase transition, sulfates.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Ivanova E. S., Petrzhik E. A., Gainutdinov R. V., Lashkova A. K., Volk T. R. Fatigue processes in triglycine sulfate and the effect of a magnetic field on them. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59(3), ph. 569–574. DOI: 10.1134/S1063783417030155

2. Aliev A. R., Akhmedov I. R., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A., Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh., Ami-

✉ Aliev Amil R., e-mail: amilaliev@rambler.ru

rov A. M. Inelastic intermolecular exchange of vibrational quanta and relaxation of vibrationally excited states in solid binary systems. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59(4), pp. 752–757. DOI: 10.1134/S1063783417040035

3. Bondarev V. S., Mikhaleva E. A., Flerov I. N., Gorev M. V. Electrocaloric effect in triglycine sulfate under equilibrium and nonequilibrium thermodynamic conditions. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59(6), pp. 1118–1126. DOI: 10.1134/S1063783417060051

4. Aliev A. R., Akhmedov I. R., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A., Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh., Amirov A. M. Relaxation of vibrationally excited states in solid binary systems “carbonate – sulfate”. *Phys. Solid*

- State*, 2018, vol. 60(2), pp. 347–351. DOI: 10.1134/S1063783418020038
5. Nguyen Hoai Thu'o'ng, Sidorkin A. S., Milovidova S. D. Dispersion of dielectric permittivity in a nanocrystalline cellulose–triglycine sulfate composite at low and ultralow frequencies. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(3), pp. 559–565. DOI: 10.1134/S1063783418030320
  6. Aliev A. R., Akhmedov I. R., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A., Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh., Amirov A. M. Vibrational relaxation in  $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$  solid binary systems. *Rus. J. Phys. Chem. B*, 2018, vol. 12(3), pp. 357–362. DOI: 10.1134/S1990793118030211
  7. Mikhaleva E. A., Flerov I. N., Kartashev A. V., Gorev M. V., Molokeyev M. S., Korotkov L. N., Rysiakiwicz-Pasek E. Specific heat and thermal expansion of triglycine sulfate–porous glass nanocomposites. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(7), pp. 1338–1343. DOI: 10.1134/S1063783418070181
  8. Korabel'nikov D. V., Zhuravlev Yu. N. Ab initio structure and vibration properties of oxyanionic crystalline hydrates. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(10), pp. 2058–2065. DOI: 10.1134/S106378341810013X
  9. Koposov G. D., Bardyug D. Yu. Analysis of ice premelting in water-containing disperse media. *Tech. Phys. Lett.*, 2007, vol. 33(7), pp. 622–624. DOI: 10.1134/S1063785007070243
  10. Demikhov E. I., Dolganov V. K. Pretransitional effects near blue phases of a cholesteric liquid crystal. *JETP Lett.*, 1983, vol. 38(8), pp. 445–447. (in Russ.)
  11. Kizel' V. A., Panin S. I. Pretransition phenomena in cholesterics with a short helix pitch. *JETP Lett.*, 1986, vol. 44(2), pp. 93–96. (in Russ.)
  12. Klopotov A. A., Chekalkin T. L., Gyunter V. E. Effect of preliminary deformation on the fine structure of a TiNi-based alloy in the premartensitic region. *Tech. Phys.*, 2001, vol. 46(6), pp. 770–772. DOI: 10.1134/1.1379650
  13. Grishkov V. N., Lotkov A. I., Dubinin S. F., Teploukhov S.G., Parkhomenko V.D. Short-wavelength atomic-displacement modulation preceding the B2 → B19' martensitic transformation in a TiNi-based alloy. *Phys. Solid State*, 2004, vol. 46(8), pp. 1386–1393. DOI: 10.1134/1.1788767
  14. Mel'nikova S. V., Isaenko L. I., Pashkov V. M., Pevnev I. V. Phase transition in a  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  crystal. *Phys. Solid State*, 2005, vol. 47(2), pp. 332–336. DOI: 10.1134/1.1866415
  15. Mel'nikova S. V., Fokina V. D., Laptash N. M. Phase transitions in oxyfluoride  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ . *Phys. Solid State*, 2006, vol. 48(1), pp. 117–121. DOI: 10.1134/S1063783406010239
  16. Mel'nikova S. V., Isaenko L. I., Pashkov V. M., Pevnev I. V. Search for and study of phase transitions in some representatives of the  $\text{APb}_2\text{X}_5$  family. *Phys. Solid State*, 2006, vol. 48(11), pp. 2152–2156. DOI: 10.1134/S1063783406110217
  17. Mel'nikova S. V., Laptash N. M., Aleksandrov K. S. Optical studies of phase transitions in oxyfluoride  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ . *Phys. Solid State*, 2010, vol. 52(10), pp. 2168–2172. DOI: 10.1134/S1063783410100240
  18. Slyadnikov E. E. Pretransition state and structural transition in a deformed crystal. *Phys. Solid State*, 2004, vol. 46(6), pp. 1095–1100. DOI: 10.1134/1.1767251
  19. Belyaev A. P., Rubets V. P., Antipov V. V. Influence of temperature on the rhombic shape of paracetamol molecular crystals. *Technical Physics*, 2017, vol. 62(4), pp. 645–647. DOI: 10.1134/S1063784217040041
  20. Aliev A. R., Gafurov M. M., Akhmedov I. R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A. Structural phase transition peculiarities in ion-molecular perchlorate crystals. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(6), pp. 1203–1213. DOI: 10.1134/S1063783418060045
  21. Maksimov V. I., Maksimova E. N., Surkova T. P., Vokhmyanin A. P. On possible states of the crystal structure preceding to a phase transition in  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.10$ ) crystals. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(12), pp. 2424–2435. DOI: 10.1134/S1063783419010177
  22. Vtyurin A. N., Bulou A., Krylov A. S., Afanas'ev M. L., Shebanin A. P. The cubic-to-monoclinic phase transition in  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  cryolite: A Raman scattering study. *Phys. Solid State*, 2001, vol. 43(12), pp. 2307–2310. DOI: 10.1134/1.1427961
  23. Karpov S. V., Shultin A. A. Orientational melting and pretransition in ordered phases of rubidium and cesium nitrates. *Sov. Phys. Solid State*, 1975, vol. 17(10), pp. 1915–1919. (in Russ.)
  24. Gafurov M. M., Aliev A. R., Akhmedov I. R. Raman and infrared study of the crystals with molecular anions in the region of the solid – liquid phase transition. *Spectrochim. Acta*, 2002, vol. 58A(12), pp. 2683–2692. DOI: 10.1016/S1386-1425(02)00014-8
  25. Gafurov M. M., Aliev A. R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations. *Spectrochim. Acta*, 2004, vol. 60A(7), pp. 1549–1555. DOI: 10.1016/j.saa.2003.06.004
  26. *Chemical Encyclopedia*. V. 2. Moscow, Sov. Entsiklopediya, 1990, p. 289 (in Russ.)
  27. Bale C. W., Pelton A. D. Coupled phase diagram and thermodynamic analysis of the 18 binary systems formed among  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . *CALPHAD*, 1982, vol. 6(4), p. 255–278. DOI: 10.1016/0364-5916(82)90020-7
  28. Dessureault Y., Sangster J., Pelton A. D. Coupled phase diagram / thermodynamic analysis of the nine common-ion binary systems involving the carbonates

and sulfates of lithium, sodium, and potassium. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137(9), pp. 2941–2950. DOI: 10.1149/1.2087103

29. Lindberg D., Backman R., Chartrand P. Thermodynamic evaluation and optimization of the ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}$ ) system. *J. Chem. Thermodynamics*, 2007, vol. 39, pp. 942–960. DOI: 10.1016/j.jct.2006.11.002

30. Aliev A. R., Akhmedov I. R., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A., Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh., Amirov A. M. Relaxation of vibrationally excited states in solid “nitrate – nitrite” binary systems. *Opt. Spectrosc.*, 2017, vol. 123(4), pp. 587–589. DOI: 10.1134/S0030400X17100022

---

*Алиев Амиль Ризванович* – д. ф.-м. н., профессор, г. н. с., Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра (ДНЦ) Российской академии наук (РАН), Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: amilaliev@rambler.ru. ORCID iD 0000-0002-3858-3737.

*Ахмедов Иса Расулович* – к. ф.-м. н., с. н. с., Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра (ДНЦ) Российской академии наук (РАН), Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: analit0@mail.ru

*Какагасанов Мурад Гаджикурбанович* – н. с., Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра (ДНЦ) Российской академии наук (РАН), Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: murad5569@mail.ru

*Алиев Закир Амилович* – инженер, Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра (ДНЦ) Российской академии наук (РАН), Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: zakiraliev92@rambler.ru

*Aliev Amil R.* – Dr. Sci. (Phys. -Math.), Professor, Chief Researcher, Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: amilaliev@rambler.ru. ORCID iD 0000-0002-3858-3737.

*Akhmedov Isa R.* – Cand. Sci. (Phys. -Math.), Senior Researcher, Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: analit0@mail.ru

*Kakagasanov Murad G.* – Researcher, Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: murad5569@mail.ru

*Aliev Zakir A.* – Engineer, Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: zakiraliev92@rambler.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ДВУХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ТИТАНА И КОБАЛЬТА

©2019 Н. Н. Афонин<sup>1</sup>✉, В. А. Логачева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный педагогический университет  
ул. Ленина, 86, 394043 Воронеж, Российская Федерация

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

**Аннотация.** Предложена модель, развивающая теорию Даркена взаимной диффузии в бинарной системе с неограниченной растворимостью, на случай реакционной взаимодиффузии в двухслойной системе, состоящей из поликристаллических фаз оксидов двух металлов и содержащей подвижные и неподвижные компоненты в каждой из фаз. В рамках модели проведён численный анализ экспериментальных концентрационных распределений титана и кобальта в тонкоплёночной системе  $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ , полученных методом резерфордовского обратного рассеяния, при отжиге в вакууме. Анализ выявил доминирующую роль диффузии подвижного кобальта в фазу  $\text{TiO}_{2-x}$  по сравнению с диффузией подвижного титана в фазу  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  и область локализации образования фаз сложных оксидов в окрестности межфазной границы  $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ .

**Ключевые слова:** моделирование, реакционная взаимодиффузия, эффект Киркендалла, межфазные границы, поликристаллические пленки, сложные оксиды.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди химических реакций, происходящих с участием твёрдых тел, экспериментально и теоретически наиболее исследованы два типа – реакции образования интерметаллических соединений и реакции окисления металлов [1]. Характерной особенностью твердофазных реакций является локализация диффузионной зоны на поверхности раздела границы фаз. Они объединены общей особенностью – образующееся химическое соединение, представляющее собой продукт реакции, разделяет фазы исходных реагирующих веществ. Рост промежуточной фазы продукта реакции происходит благодаря диффузии атомов к границе раздела двух материалов и реакциям, которые имеют место на границах и в объёме слоя новой фазы. Как следствие, протекание реакции на развитой стадии обусловлено диффузией реагентов через слой продукта, а кинетика реакции определяется различными механизмами массопереноса и его транспортны-

ми свойствами. Атомные механизмы реакции на границе фаз изучены мало [1, 2].

В [3, 4] исследовали взаимодиффузию и фазообразование в тонкоплёночных поликристаллических системах Fe-TiO<sub>2</sub> и Co-TiO<sub>2</sub>. Предложен механизм формирования сложных оксидов металлов не путем послойного роста на межфазной границе раздела (МФГ) металл – оксид, а на границах зёрен по всей толщине плёнки TiO<sub>2</sub> в условиях ограниченной растворимости компонентов. Механизм предполагает глубокую реакционную взаимодиффузию металлов Fe и Co по межзёренным границам в плёнку оксида титана и позволяет описать появление титана в плёнке металлов в результате его высвобождения и обратного потока в свободной форме. Подобный подход может быть применён и к описанию взаимодействия в тонкоплёночной системе, состоящей из поликристаллических оксидов металлов.

Целью настоящей работы является моделирование процесса взаимодействия в тонкоплёночной системе, состоящей из двух поликристаллических оксидов титана и кобальта, включающего

✉ Афонин Николай Николаевич,  
e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru



взаимодиффузию и распределённое по глубине системы образование фаз сложных оксидов.

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассматривается двухслойная плёночная система, состоящая из оксидов двух металлов - титана (А) и кобальта (В). Полученные изначально в стехиометрическом составе при отжиге в вакууме оксиды становятся нестехиометрическими: основными дефектами в системе нестехиометрических оксидов титана и кобальта  $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$  будут межузельные катионы металлов  $Co^{2+}$  и  $Ti^{4+}$ . В отличие от стехиометрического состава в каждом из оксидов металл существует в двух состояниях – частью в неподвижном, связанном с кислородом в соответствующий оксид состоянии –  $A_t$  и  $B_s$ , и частью в свободном (в виде межузельных катионов) [5], способном к диффузионной миграции состоянии –  $A_f$  и  $B_f$ .

В процессе вакуумного отжига происходит взаимодиффузия межузельных катионов металлов, находящихся в нестехиометрических оксидах в свободном, способном к миграции состоянии. Если свободный межузельный катион металла В имеет большую подвижность в двухслойной системе нестехиометрических оксидов титана и кобальта, чем свободный межузельный катион металла А, то в результате взаимодиффузии плёнка оксида АО ( $TiO_{2-x}$ ) будет утолщаться, а плёнка оксида ВО ( $Co_{1-y}O$ ) – утоняться. Таким образом, положив начало системы отсчёта на внешней границе плёнки АО, имеем перемещение межфазной границы  $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$  вглубь от поверхности плёночной системы вследствие эффекта Киркендалла [6]. При этом структурные фрагменты обоих оксидов, содержащие металлы в иммобилизованном связанном с кислородом состоянии  $A_t$  и  $B_s$ , будут играть роль инертных меток в опыте Смигельскаса и Киркендалла [6] и эффективно перемещаться вследствие явления взаимодиффузии свободных межузельных катионов металлов  $A_f$  и  $B_f$ .

В каждой из плёночных фаз системы нестехиометрических оксидов титана и кобальта связанный с кислородом металл может быть замещен вторым металлом (в виду близости их ионных радиусов) и формально служить центром захвата для другого металла. Однако вследствие ограниченной растворимости металлов в кристаллитах [7, 8], такими центрами захвата могут служить межзёренные границы оксидов. Механизм образования сложных оксидов металлов предполагает взаимодиффузию подвижных межузельных катионов металлов  $A_f$  и  $B_f$  по

межзёренным границам системы  $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$ , сегрегационный захват (физическую сорбцию) на них с иммобилизацией и последующими химическими реакциями образования фаз сложных оксидов.

Эти реакции носят топохимический характер, происходят в объеме плёнок  $TiO_{2-x}$  и  $Co_{1-y}O$  в результате диффузионного проникновения в него катионов  $B_f$  и  $A_f$  соответственно, локализуясь на межзёренных границах, где потери энергии на деформацию связей минимальны, и существует некоторый свободный объем, облегчающий переориентацию реагирующих частиц. При этом один металл замещает только те атомы другого металла, которые находятся на поверхности зёрен его оксида и входят в состав ловушечных центров. Захват металла на ловушки будет происходить до тех пор, пока все они не заполнятся, и, следовательно, не будет переведён в свободную форму весь имеющийся в них другой металл. Таким образом, продукт реакции – сложные оксиды металлов растёт не в виде промежуточного слоя на межфазной границе (МФГ)  $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$ , а в её окрестности и представляет собой оболочку кристаллитов соответствующих оксидов.

Будем полагать, что концентрация центров захвата (ловушек) на межзёренных границах оксидов прямо пропорциональна концентрации всего связанного с кислородом металла  $A_t$  и  $B_t$  в фазах  $TiO_{2-x}$  и  $Co_{1-y}O$  соответственно. Процесс захвата для подвижного катиона металла необратим, происходит с вытеснением второго металла и переводом его в свободное, способное к миграции состояние.

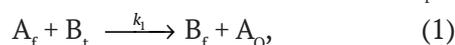
Сложные оксиды титана и кобальта образуются на границах зёрен обоих оксидов в результате противодиффузии катионов путем:

- а) проникновения свободного титана  $A_f$  в плёнку оксида кобальта  $Co_{1-y}O$  с необратимым захватом на ловушки, концентрация которых прямо пропорциональна концентрации  $B_t$  связанного с кислородом неподвижного кобальта;
- б) проникновения свободного кобальта  $B_f$  в плёнку оксида титана  $TiO_{2-x}$  с необратимым захватом на ловушки, концентрация которых прямо пропорциональна концентрации  $A_t$  связанного с кислородом неподвижного титана.

В окрестности МФГ со стороны плёнки оксида титана  $TiO_{2-x}$  происходит замещение кобальтом титана на ловушках границ зёрен оксида титана  $TiO_{2-x}$  с высвобождением свободного, способного к миграции титана  $A_f$ . Аналогично, в окрестности МФГ со стороны плёнки оксида кобальта  $Co_{1-y}O$  происходит замещение свобод-

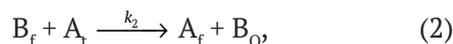
ным титаном  $A_f$  кобальта на ловушках границ зёрен оксида кобальта  $Co_{1-y}O$  с высвобождением свободного, способного к миграции кобальта  $B_f$ . Образовавшиеся в этом процессе свободные катионы металлов присоединяются к подсистеме свободных катионов металлов соответствующих фаз и участвуют в процессе диффузии, в том числе и в фазу оксида другого металла.

Свободные межузельные катионы титана  $A_f$  иммобилизуются, захватываясь на зернограничные ловушки в фазе  $Co_{1-y}O$ . Атомы титана  $A_o$ , захваченные на ловушки в фазе  $Co_{1-y}O$ , способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей, в нашем случае  $Co_{1-y}O$ , и замене их на связи  $A-O$  с замещением  $B$  и переходу его в свободные межузельные катионы кобальта  $B_f$ :



где  $A_o$  - иммобилизованный атом титана, захваченный на зернограничные ловушки в составе оксида кобальта  $Co_{1-y}O$ , и заменивший кобальт в его структуре,  $k_1$  - константа скорости реакции (1).

Свободные межузельные катионы кобальта  $B_f$  иммобилизуются, захватываясь на ловушки в фазе  $TiO_{2-x}$ . Атомы кобальта  $B_o$ , захваченные на ловушки в фазе  $AO$ , способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей  $A-O$ , и замене их на связи  $B-O$  с замещением титана и переходу его в свободные межузельные катионы титана  $A_f$ :



где  $B_o$  - иммобилизованный атом кобальта, захваченный на зернограничные ловушки в составе оксида титана  $TiO_{2-x}$  и заменивший титан в его структуре,  $k_2$  - константа скорости реакции (2).

Необходимо отметить, что значения констант скоростей реакций  $k_1$  и  $k_2$  в (1) и (2) носят эффективный характер. Это обусловлено тем, что вследствие ограниченной растворимости не все связанные с кислородом атомы металла, входящие в состав оксида, будут взаимодействовать с подвижным катионом другого металла, а только выходящие на поверхность зёрен (кристаллитов) и в прилегающей к ней области.

Вступившие в химическую связь с кислородом титан  $A_o$  в фазе  $Co_{1-y}O$  и кобальт  $B_o$  в фазе  $TiO_{2-x}$  дают основу для дальнейшего образования сложных оксидов титана и кобальта. Собственные замещённые катионы в фазах  $Co_{1-y}O$  и  $TiO_{2-x}$  став свободными, способными к миграции, пополняют подсистемы свободных катионов металлов  $A_f$  и  $B_f$  в соответствующих фазах.

Они частично диффундируют в плёнку соседнего оксида, а оставшиеся в плёнке также служат основой для образования сложных оксидов титана и кобальта.

Как следствие, на поверхности зёрен оксидов титана и кобальта образуется оболочка из сложных оксидов  $Ti$  и  $Co$ . Образовавшиеся сложные оксиды распределены внутри довольно протяженной реакционной зоны, соизмеримой с толщиной исходной системы  $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$ . Большая протяженность этой зоны свидетельствует об относительно низкой скорости твердофазной реакции по сравнению со скоростью диффузии подвижных компонентов - свободных катионов  $A_f$  и  $B_f$ . Образование оксидов происходит в этом случае не путем послойного роста на границе раздела фаз, а по всей толщине плёнок  $TiO_{2-x}$  и  $Co_{1-y}O$ .

В задаче разделяется существование иммобилизованного металла в двух качествах (состояниях) - в составе ловушек своей фазы и в виде захваченного на ловушки в фазе оксида другого металла. Предположение о необратимости процессов захвата - связывания металлов на ловушках в соответствующих фазах предусматривает отдельное описание эффективной миграции **связанных металлов** в двух состояниях, что предполагает введение дополнительно двух уравнений.

Полная концентрация титана  $C_A$  в плёночной системе  $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$  складывается из концентрации свободных межузельных катионов титана  $C_{Af}$  связанного с кислородом титана  $C_{At}$  в составе ловушек на межзёренных границах его оксида  $TiO_{2-x}$ , и концентрации связанного с кислородом титана  $C_{Ao}$  захваченного на ловушки в фазе оксида кобальта  $Co_{1-y}O$ :

$$C_A = C_{Af} + C_{At} + C_{Ao}.$$

Полная концентрация атомов кобальта  $C_B$  в плёночной системе  $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$  представляет сумму концентраций кобальта  $C_{Bf}$  находящегося в свободном состоянии, связанного с кислородом кобальта  $C_{Bt}$  в составе ловушек на межзёренных границах его оксида  $Co_{1-y}O$ , и концентрации связанного с кислородом кобальта  $C_{Bo}$ , захваченного на ловушки в фазе оксида  $TiO_{2-x}$ :

$$C_B = C_{Bf} + C_{Bt} + C_{Bo}.$$

Процесс взаимной диффузии в бинарной системе с неограниченной растворимостью описан Даркеном [9], как результат решения краевой задачи для двух уравнений, содержащих один эффективный коэффициент взаимодиффузии, являющийся линейной комбинацией индиви-

дуальных коэффициентов диффузии компонентов. Основное положение теории [9] связано с отсутствием учета возможных химических превращений в процессе взаимодиффузии и предположением о неизменности мольного объема системы, связанном с изменением его состава. В нашем случае оно обосновано тем, что образование твердых растворов замещения на основе оксидов титана и кобальта происходит на границах зерен при наличии достаточного свободного объема, а также тем, что в твердофазной реакции участвуют только зернограничные атомы металлов, составляющие незначительную долю от всего связанного с кислородом металла в соответствующем оксиде. Поэтому полагаем, что в системе  $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$  диффузионное перемешивание компонентов, в том числе находящихся в связанном состоянии, также может быть описано с помощью эффективного коэффициента взаимодиффузии.

Рассмотрим уравнения задачи, описывающей взаимодиффузию в плёночной системе  $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ . Реакции (1) и (2) на границах зёрен учитываются с помощью введения кинетических (реакционных) членов.

Свободный (межузельный) титан  $C_{\text{At}}$  в системе  $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$  изначально существует в нестехиометрической фазе  $\text{TiO}_{2-x}$ . Он диффундирует в фазу  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  и исчезает, необратимо захватываясь на ловушках со скоростью, пропорциональной концентрации ловушек  $V$ , уменьшая их концентрацию  $C_{\text{Bt}}$ . Кроме того, свободный (межузельный) титан  $A_{\text{f}}$  образуется в фазе  $\text{TiO}_{2-x}$  в результате замещения связанного титана  $A_{\text{i}}$  свободными катионами кобальта  $V_{\text{f}}$  (реакция 2) со скоростью, прямо пропорциональной концентрации свободного кобальта  $C_{\text{Bf}}$  и концентрации находящегося в ловушках связанного титана  $C_{\text{At}}$ :

$$\frac{\partial C_{\text{At}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C_{\text{At}}}{\partial x} \right) - k_1(C_{\text{Bt}} \cdot C_{\text{At}}) + k_2(C_{\text{Bf}} \cdot C_{\text{At}}). \quad (3)$$

Связанный с кислородом титан в системе  $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$  пребывает в двух качествах: в виде части  $C_{\text{At}}$ , входящей в состав ловушек на межзёренных границах оксида  $\text{TiO}_{2-x}$ , и в виде части  $C_{\text{AO}}$ , захваченной в фазе  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$ . Таким образом, для полной концентрации иммобилизованного кобальта имеем:  $C_{\text{A}} = C_{\text{At}} + C_{\text{AO}}$ .

Часть концентрации связанного титана  $C_{\text{At}}$ , входящая в состав ловушек на межзёренных границах оксида  $\text{TiO}_{2-x}$ , уменьшается в процессе захвата подходящего свободного кобальта  $V_{\text{f}}$  на ловушки в фазе  $\text{TiO}_{2-x}$  со скоростью прямо про-

порциональной концентрации свободного кобальта  $C_{\text{Bf}}$  и концентрации связанного в ловушки титана  $C_{\text{At}}$ :

$$\frac{\partial C_{\text{At}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C_{\text{At}}}{\partial x} \right) - k_2(C_{\text{Bf}} \cdot C_{\text{At}}). \quad (4)$$

Часть иммобилизованного титана  $C_{\text{AO}}$ , захваченная на ловушки в фазе  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$ , увеличивается с учётом захвата титана на зернограничных ловушках в фазе  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  и замены кобальта в его структуре со скоростью, прямо пропорциональной концентрации ловушек  $C_{\text{Bt}}$  в  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  и свободного титана  $C_{\text{Af}}$ :

$$\frac{\partial C_{\text{AO}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C_{\text{AO}}}{\partial x} \right) + k_1(C_{\text{Bt}} \cdot C_{\text{Af}}). \quad (5)$$

Свободный кобальт  $C_{\text{Bf}}$  в системе  $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$  изначально существует в нестехиометрической фазе  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$ . Он диффундирует в фазу  $\text{TiO}_{2-x}$  и исчезает, необратимо захватываясь на ловушках со скоростью, пропорциональной концентрации самих ловушек  $C_{\text{At}}$  и концентрации свободного кобальта  $C_{\text{Bf}}$ . Кроме того, свободный кобальт  $C_{\text{Bf}}$  образуется в фазе  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  в результате реакции захвата свободного титана  $C_{\text{Af}}$  (1) со скоростью, прямо пропорциональной концентрации ловушек  $C_{\text{Bt}}$  (связанного с кислородом кобальта) в фазе  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  и подходящего к ним свободного титана  $C_{\text{Af}}$ :

$$\frac{\partial C_{\text{Bf}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C_{\text{Bf}}}{\partial x} \right) + k_1(C_{\text{Bt}} \cdot C_{\text{Af}}) - k_2(C_{\text{Bf}} \cdot C_{\text{At}}), \quad (6)$$

Связанный с кислородом кобальт в системе  $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$  (концентрация ловушечных центров) пребывает в двух качествах: в виде иммобилизованной части кобальта  $V_{\text{t}}$ , входящей в состав ловушек на межзёренных границах оксида  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  и в виде иммобилизованной части кобальта  $V_{\text{o}}$ , захваченной в фазе  $\text{TiO}_{2-x}$ . Таким образом, для полной концентрации иммобилизованного кобальта имеем:  $C_{\text{B}} = C_{\text{Bt}} + C_{\text{Bo}}$ .

Скорость уменьшения концентрации ловушечной части  $C_{\text{Bt}}$  иммобилизованного кобальта прямо пропорциональна концентрации самих ловушек кобальта  $C_{\text{Bt}}$  и концентрации подходящего к ним свободного титана  $C_{\text{A}}$ :

$$\frac{\partial C_{\text{Bt}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C_{\text{Bt}}}{\partial x} \right) - k_1(C_{\text{Bt}} \cdot C_{\text{A}}). \quad (7)$$

Скорость увеличения части кобальта  $C_{\text{Bo}}$ , захваченной в фазе  $\text{TiO}_{2-x}$ , будет прямо пропорциональна концентрации ловушек  $C_{\text{At}}$  в фазе  $\text{TiO}_{2-x}$  (т. е. концентрации связанного с кислородом титана в фазе  $\text{TiO}_{2-x}$ ) и концентрации свободного кобальта  $C_{\text{Bf}}$ :

$$\frac{\partial C_{\text{BO}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C_{\text{BO}}}{\partial x} \right) + k_2 (C_{\text{At}} \cdot C_{\text{Bf}}). \quad (8)$$

Эффективный коэффициент взаимодиффузии  $D^*$  в нашем случае имеет вид:

$$D^* = \frac{D_A C_B + D_B C_A}{C_t}, \quad (9)$$

где  $D_A$  и  $D_B$  – индивидуальные коэффициенты диффузии подвижных титана и кобальта соответственно,  $C_t = C_A + C_B$  – общая концентрация компонентов системы.

На границах плёночной системы  $\text{TiO}_{2-x}\text{–Co}_{1-y}\text{O}$  для концентрации  $C$  всех рассматриваемых компонентов полагалось условие отражения:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ при } x = 0 \text{ и } x = L. \quad (10)$$

Начальными условиями для уравнений (3)–(8) при моделировании перераспределения компонентов в процессе вакуумного отжига являются:

$$C_{\text{At}}(x, 0) = N_{\text{SA}}, C_{\text{Af}}(x, 0) = r_1 \cdot N_{\text{SA}}, C_{\text{Bf}}(x, 0) = 0 \text{ при } 0 \leq x \leq h, \quad (11)$$

$$C_{\text{Bt}}(x, 0) = N_{\text{SB}}, C_{\text{At}}(x, 0) = 0, C_{\text{Bf}}(x, 0) = r_2 \cdot N_{\text{SB}} \text{ при } h < x \leq L, \quad (12)$$

$$C_{\text{AO}}(x, 0) = C_{\text{BO}}(x, 0) = 0 \text{ при всех } 0 \leq x \leq L, \quad (13)$$

где  $h$  – толщина пленки  $\text{TiO}_{2-x}$ ,  $L$  – толщина слоистой системы  $\text{TiO}_{2-x}\text{–Co}_{1-y}\text{O}$ ,  $N_{\text{SA}}$  и  $N_{\text{SB}}$  – собственная концентрация атомов металла в оксиде:  $N_{\text{SA}} = 3.20 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для оксида титана и  $N_{\text{SB}} = 5.18 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для оксида кобальта;  $r_1$  и  $r_2$  – доли подвижной части металлов в оксиде титана и оксиде кобальта соответственно.

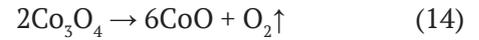
Система уравнений (3)–(8) с концентрационно зависимым эффективным коэффициентом взаимодиффузии (9) решалась численно методом факторизации с использованием консервативных неявных разностных схем [10].

Параметрами модели являлись: индивидуальные коэффициенты диффузии металлов, константы скорости реакции замещения  $k_1$  и  $k_2$  (1, 2), индивидуальные коэффициенты диффузии металлов  $D_A$ ,  $D_B$  и доли их подвижных компонентов  $r_1$  и  $r_2$ .

### Результаты расчета и сравнение с экспериментом

В условиях нашего эксперимента по методике, описанной в [11], на плёнку, состоящую из оксидов кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  ( $d \sim 250 \text{ nm}$ ), методом магнетронного распыления наносилась плёнка титана ( $d \sim 50 \text{ nm}$ ). В процессе последующего вакуумного отжига (в интервале температур 673–873 К) кислород, образующийся в

результате диссоциации  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , из плёнки оксида кобальта достаточно быстро уходит в вакуум, окисляя титан:

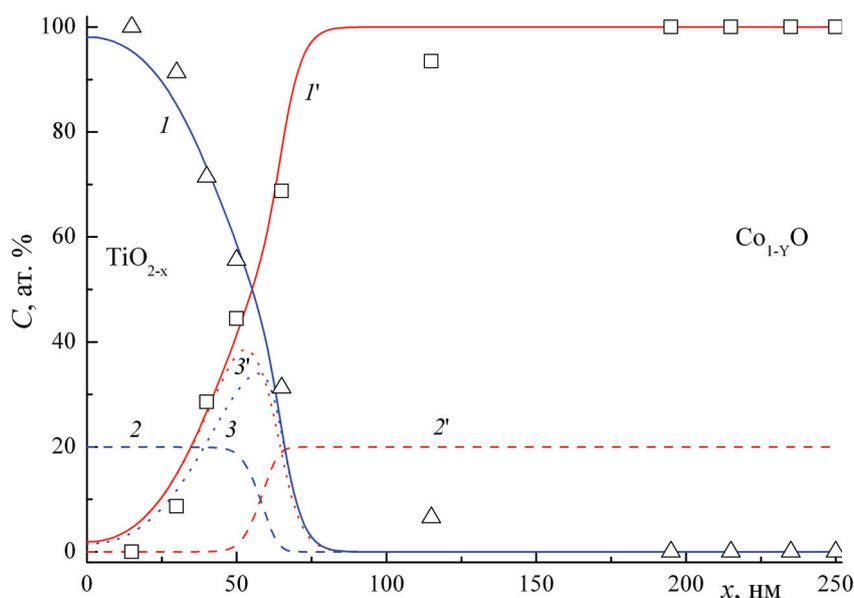


Формируется двухслойная пленочная система  $\text{TiO}_2\text{–CoO}$ , время образования которой мало по сравнению со временем вакуумного отжига (30 минут). Поэтому практически в процессе всего вакуумного отжига мы рассматриваем взаимодействие не в системе металл – оксид:  $\text{Ti–CoO}$ , а в системе плёночных оксидов  $\text{TiO}_2\text{–CoO}$ .

В результате вакуумного отжига при  $T = 673 \text{ K}$  и  $P = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$  образуются нестехиометрические оксиды титана и кобальта. В рутиле при давлениях, близких к атмосферному, доминируют двухзарядные кислородные вакансии, в то время как при давлении ниже атмосферного на нижнем пределе области гомогенности основными дефектами являются междоузельные ионы титана. Нестехиометрический оксид кобальта  $\text{CoO}$  (обладает структурой  $\text{NaCl}$ ) имеет дефицит металла  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$ , что соответствует образованию однозарядных катионных вакансий, которые доминируют при избытке кислорода ( $y > 0$ ). При низких давлениях кислорода ( $y < 0$ ) доминирующий дефект – ионы кобальта в междоузлиях [5].

Методом РФА обнаружено, что вакуумный отжиг при  $T = 1073 \text{ K}$  привел к формированию сложного оксида  $\text{CoTiO}_3$  кубической структуры без образования промежуточного слоя, разделяющего плёнки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CoO}$ . Вероятным механизмом фазообразования являются зернограничная диффузия металлов и топохимические реакции на границах зёрен оксидов, так как на них потери энергии на деформацию связей минимальны, и существует некоторый свободный объём, облегчающий переориентацию реагирующих частиц [11].

На рисунке представлены расчётные распределения по глубине системы  $\text{TiO}_{2-x}\text{–Co}_{1-y}\text{O}$  относительных суммарных концентраций  $C$  (1, 1'), подвижных (2, 2') и связанных с кислородом металлов (3, 3') титана (1–3) и кобальта (1'–3') в сравнении с результатами эксперимента [11]. Как видно из рисунка, расчётные суммарные концентрации титана и кобальта достаточно хорошо соответствуют экспериментальным, полученным методом резерфордского обратного рассеяния (РОР). Утолщение фазы  $\text{TiO}_{2-x}$  и продвижение МФГ  $\text{TiO}_{2-x}\text{–Co}_{1-y}\text{O}$  в сторону фазы  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  свидетельствует о доминирующей диффузии подвижного кобальта в фазу  $\text{TiO}_{2-x}$  по срав-



**Рис.** Распределения по глубине системы  $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$  относительных суммарных концентраций  $C$  (1, 1'), подвижных (2, 2') и связанных с кислородом металлов (3, 3'): титана, захваченного на ловушки в фазе оксида кобальта  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  (3) и кобальта, захваченного на ловушки в фазе оксида  $\text{TiO}_{2-x}$  (3'). Температура отжига 500 °С, время, 30 мин: Точки – эксперимент (метод РОР) [11], кривые – расчёт при  $D_A = 6.0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_B = 1.4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $k_1 = 1.0 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $k_2 = 1.0 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $r_1 = r_2 = 0.2$

**[Fig.** Distributions over the depth of the  $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$  system of the relative total concentrations of  $C$  (1, 1'), mobile (2, 2') and oxygen-bound metals (3, 3'): titanium trapped in the phase cobalt oxide  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  (3) and cobalt trapped in the  $\text{TiO}_{2-x}$  (3') oxide phase. Annealing temperature 500 °C, time, 30 min: Points – experiment (RBS method) [11], curves – calculation at  $D_A = 6.0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_B = 1.4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $k_1 = 1.0 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $k_2 = 1.0 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $r_1 = r_2 = 0.2$ ]

нению с диффузией подвижного титана в фазу  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$ . Концентрационные распределения титана, захваченного на ловушки в фазе оксида кобальта  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  (3) и кобальта, захваченного на ловушки в фазе оксида  $\text{TiO}_{2-x}$  (3') в окрестности МФГ характеризуют область фазообразования сложных оксидов кобальта и титана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель, развивающая теорию Даркена взаимной диффузии в бинарной системе с неограниченной растворимостью, на случай реакционной взаимодиффузии в двухслойной системе, состоящей из поликристаллических фаз оксидов двух металлов и содержащей подвижные и неподвижные компоненты в каждой из фаз.

Модель предусматривает существование имобилизованного металла в двух состояниях – в составе ловушек своей фазы и в виде захваченного на ловушки в фазе оксида другого металла. Взаимодиффузия подвижной компоненты металлов в фазы соседних оксидов с последующим захватом на ловушечные центры, содержа-

щие окисленные атомы соответствующей фазы, служит основой для образования фаз сложных оксидов. Рассмотрена постановка краевой задачи модели.

В рамках модели проведён численный анализ экспериментальных концентрационных распределений титана и кобальта в тонкоплёночной системе  $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ , полученных методом РОР. Анализ выявил доминирующую роль диффузии подвижного кобальта в фазу  $\text{TiO}_{2-x}$  по сравнению с диффузией подвижного титана в фазу  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  и область локализации образования фаз сложных оксидов в окрестности межфазной границы  $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ .

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеботин В. Н. *Физическая химия твёрдого тела*. М.: Химия, 1982, 320 с.
2. Третьяков Ю. Д. *Твердофазные реакции*. М.: Химия, 1978, 360 с.

3. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Взаимодиффузия и фазообразование в тонкопленочной системе Fe-TiO<sub>2</sub> // *ФТП*, 2017, т. 51(10), с. 1351–1356. DOI: 10.21883/ФТП.2017.10.45012.8531
4. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Модификация кобальтом тонких пленок рутила при магнетронном распылении и вакуумном отжиге // *ЖТФ*, 2018, т. 88(4), с. 621–627. DOI: 10.21883/ЖТФ.2018.04.45734.2436
5. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975, 396 с.
6. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc Diffusion in alpha brass // *Trans. AIME*, 1947, v. 171, pp. 130–142.
7. Chambers S. A., Thevuthasan S., Farrow R. F. C., Marks R. F., Thiele J. U., Folks L., Samant M. G., Kellock A. J., Ruzycki N., Ederer D. L., Diebold U. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO<sub>2</sub> anatase // *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v. 79, pp. 3467–3469. DOI: 10.1063/1.1420434
8. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinuma H. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide // *Science*, 2001, v. 291, pp. 854–856. DOI: 10.1126/science.1056186
9. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems // *Trans. AMIE*, 1948, v. 175, pp. 184–190.
10. Самарский А. А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977, 656 с.
11. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Герасименко Ю. А., Долгополова Э. А., Ховив А. М. Взаимодействие кобальта и титана с тонкими плёнками их оксидов в процессе вакуумного отжига // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15(3), с. 232–237. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/902/984>

UDC 537.226

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1157

Received 17.07.2019

Accepted 15.08.2019

## MODELING OF INTERDIFFUSION AND PHASE FORMATION IN THE THIN-FILM TWO-LAYER SYSTEM OF POLYCRYSTALLINE OXIDES TITANIUM AND COBALT

©2019 N. N. Afonin<sup>1</sup>✉, V. A. Logacheva<sup>2</sup><sup>1</sup>Voronezh State Pedagogical University

86, Lenina str., 394043 Voronezh, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

### Abstract

**Purpose.** A model of reactive interdiffusion in a bilayer system of polycrystalline oxides of two metals with moving and stationary components in each phase is proposed. The model develops Darken theory of interdiffusion in a binary system with unlimited solubility.

**Results.** The model provides for the existence of an immobilized metal in two states – in the composition of the traps of its phase and in the form of the oxide of another metal trapped in the trap in the phase. The interdiffusion of the mobile component of metals into phases of neighboring oxides with subsequent capture to trap centers serves as the basis for the formation of phases of complex oxides. The formulation of the boundary-value problem of the model is considered.

**Conclusions.** Within the framework of the model, a numerical analysis of the experimental concentration distributions of titanium and cobalt in the TiO<sub>2-x</sub> – Co<sub>1-y</sub>O thin-film system obtained by the Rutherford backscattering method was performed. The analysis revealed the dominant role of the diffusion of mobile cobalt into the TiO<sub>2-x</sub> phase compared with the diffusion of mobile titanium into the Co<sub>1-y</sub>O phase and the region of localization of the formation of complex oxide phases in the vicinity of the TiO<sub>2-x</sub>–Co<sub>1-y</sub>O interface.

**Keywords:** modeling, reaction interdiffusion, Kirkendall effect, interphase boundaries, polycrystalline films, complex oxides.

✉ Afonin Nikolay N., e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

## CONFLICT OF INTEREST

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

## REFERENCES

1. Chebotin V. N. *Fizicheskaya khimiya tverdogo tela* [Physical chemistry of a solid body]. M.: Khimiya Publ., 1982, 320 p. (in Russ.)
2. Tretyakov Yu. D. *Tverdofaznye reaktsii* [Solid phase reactions]. M.: Khimiya Publ., 1978, 360 p. (in Russ.)
3. Afonin N. N., Logacheva V. A. Interdiffusion and phase formation in the Fe–TiO<sub>2</sub> thin-film system. *Semiconductors*, 2017, v. 51(10), pp. 1300–1305. DOI: 10.1134/S1063782617100025
4. Afonin N. N., Logacheva V. A. Cobalt modification of thin rutile films magnetron-sputtered in vacuum technical. *Technical Physics*, 2018, v. 63(4), pp. 605–611. DOI: 10.1134/S1063784218040023
5. Kofstad P. *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. Wiley-Interscience, 1972, 382 p.
6. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc Diffusion in alpha brass. *Trans. AIME*, 1947, v. 171, pp. 130–142.
7. Chambers S. A., Thevuthasan S., Farrow R. F. C., Marks R. F., Thiele J. U., Folks L., Samant M. G., Kellock A. J., Ruzycki N., Ederer D. L., Diebold U. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO<sub>2</sub> anatase. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v. 79, pp. 3467–3469. DOI: 10.1063/1.1420434
8. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinuma H. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, 2001, v. 291, pp. 854–856. DOI: 10.1126/science.1056186
9. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans. AMIE*, 1948, v. 175, pp. 184–190.
10. Samarsky A. A. [Theory of difference schemes]. M.: Nauka Publ., 1977, 656 c. (in Russ.)
11. Afonin N. N., Logacheva V. A., Gerasimenko Yu. A., Dolgopolova E. A., Khoviv A. M. Interaction of cobalt and titanium with thin films of their oxides during vacuum annealing // [Condensed Matter and Interphase], 2013, v. 15 (3), p. 232–237. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/902/984> (in Russ.)

*Афонин Николай Николаевич* – д. х. н., профессор, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [nafonin@vspu.ac.ru](mailto:nafonin@vspu.ac.ru). ORCID iD 0000-0002-9163-744X.

*Логачева Вера Алексеевна* – к. х. н., с. н. с., Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [kcmf@main.vsu.ru](mailto:kcmf@main.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-2296-8069.

*Afonin Nikolay N.* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [nafonin@vspu.ac.ru](mailto:nafonin@vspu.ac.ru). ORCID iD 0000-0002-9163-744X.

*Logachova Vera A.* – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [kcmf@main.vsu.ru](mailto:kcmf@main.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-2296-8069.

## КОЛЛЕКТИВНАЯ ДИНАМИКА И РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ АЭРОСИЛ – ПОЛИСТИРОЛЬНЫЙ ЛАТЕКС

©2019 И. И. Долгих, Д. А. Жукалин<sup>✉</sup>, Л. А. Битюцкая

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

**Аннотация.** В стандартных условиях проведен эксперимент по влиянию сил обеднения на процесс высыхания капли взвесей невзаимодействующих частиц аэросила и полистирольного латекса. Впервые обнаружен быстропротекающий процесс фазового превращения кристаллического аэросила в кристаллический  $\text{SiO}_2$  в течение десятков секунд, сопровождающийся резким изменением цвета раствора капли от светло-голубого до синего. Зарегистрирована микродифракция, свидетельствующая о нанокристаллической природе зародышеобразования новой фазы. Образование нанокристаллической фазы интерпретировано как результат действия неравновесной силы обеднения в условиях гидродинамической неустойчивости высыхающей капли. Вычислительный эксперимент в статистической модельной системе жестких невзаимодействующих сфер подтвердил предлагаемый механизм фазообразования в условиях стеснения.

**Ключевые слова:** капля, нанореактор, самоорганизация, наносистема, силы обеднения, фазообразование, коллективная динамика.

### ВВЕДЕНИЕ

Структурная эволюция высыхающих капель коллоидных растворов на гидрофильной подложке представляет собой комплекс сложных физико-химических и механических процессов, объединяемых понятием дегидратационная самоорганизация [1–3]. Высыхающая капля рассматривается как нанореактор с постоянно меняющимися параметрами: концентрация, радиус кривизны, поверхностное натяжение, температура. Наряду с биологической и медицинской диагностикой, самосборкой наночастиц и другими применениями «капельный нанореактор» представляет большой интерес при синтезе наноструктурированных материалов.\*

За последние несколько десятилетий разработано множество методов синтеза наночастиц контролируемой формы, размера и дисперсности для большого числа материалов. Кроме характеристики оптических, электронных, механических и каталитических свойств отдельных наночастиц, большое внимание уделяется разработке методов сборки наночастиц в большие упорядоченные или разупорядоченные сверхструктуры.

✉ Жукалин Дмитрий Алексеевич,  
e-mail: d.zhukalin@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

Эти методы сборки базируются на существовании множества различных типов межчастичных взаимодействий (Ван-дер-ваальсовы, магнитные, электростатические, молекулярные дипольные, ковалентные и водородные связи). Большая часть этих взаимодействий имеют заданное направление либо действуют лишь на определенных расстояниях, и только электростатические взаимодействия [4] могут быть как притягательными, так и отталкивающими, а их сила и дальность действия определяется зарядом на поверхности наночастиц, диэлектрической проницаемостью среды и концентрацией ионов, присутствующих в растворе.

В последнее время для изучения раннего структурообразования (коагуляции) в коллоидных системах используют капельный метод [5, 6]. Капельный метод широко применяется на практике, например, он лежит в основе аналитических методов идентификации неорганических [7] и органических (биологических) веществ [8]. Явление дегидратационной самоорганизации жидкости запатентовано. При кажущейся простоте метод оказался чрезвычайно сложным физико-химическим процессом [9–11]. За годы исследований направление изучения процессов

испарения стало междисциплинарным, привлекающее внимание физиков, химиков, биологов и математиков. Интерес к физике процесса испарения капли растет с каждым годом как со стороны теоретиков [12], так и практиков [13].

При взаимодействии частиц в высыхающей капле необходимо учитывать силы обеднения. Одним из первых эффект был описан профессором Асакурой в работе, посвященной исследованию взаимодействия между частицами, суспендированными в растворах макромолекул [14].

Традиционно силы обеднения рассматриваются в контексте взаимодействия двух частиц раствора для определения их взаимодействия. Важно, что эффект Асакуры наблюдается для частиц компонентов, отличающихся по размеру в 4 и более раз. Целью данной работы является изучение фазового поведения двухкомпонентной коллоидной взвеси аэросил – латекс в условиях краудинга.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовались коллоидные взвеси аэросила в концентрации 0.1 mg/ml с размером частиц 100 nm и полистирольный латекс с размером частиц 20 nm в концентрации 10 mg/ml. Для приготовления однородных коллоидных взвесей заданной концентрации использовали ультразвуковой диспергатор УЗГ-13. Размеры частиц получившихся взвесей контролировали методом светорассеяния на измерителе размеров частиц Photocor mini. Проводился сравнительный анализ процессов высыхания капли исходных компонентов и смеси в динамическом режиме *in situ*. Опыты проводились в стандартных условиях. Использовался оптический микроскоп Bresser Advance ID с цифровой регистрацией.

Морфология и идентификация продуктов высыхающей капли производилась комплексом методов, включающих ИК спектроскопию – Bruker VERTEX 70, растровая микроскопия – Jeol JSM-6380LV и просвечивающая микроскопия – LIBRA 120 PLUS.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При регистрации процесса высыхания капли исходных компонентов – аэросила и полистирольного латекса наблюдается типичная картина для однокомпонентной системы, включающая кофейное кольцо. При высыхании капли смеси аэросила и ПЛ происходит осаждение конденсированного осадка с несколькими поблескивающими микрочастицами в результате образования и быстрого роста новой фазы микроскопических размеров до десятков микрон в течение

десятков секунд (рис. 1a, b). Цвет раствора меняется от прозрачного до синего. При этом происходит образование новой фазы локализуемая в центральной области капли.

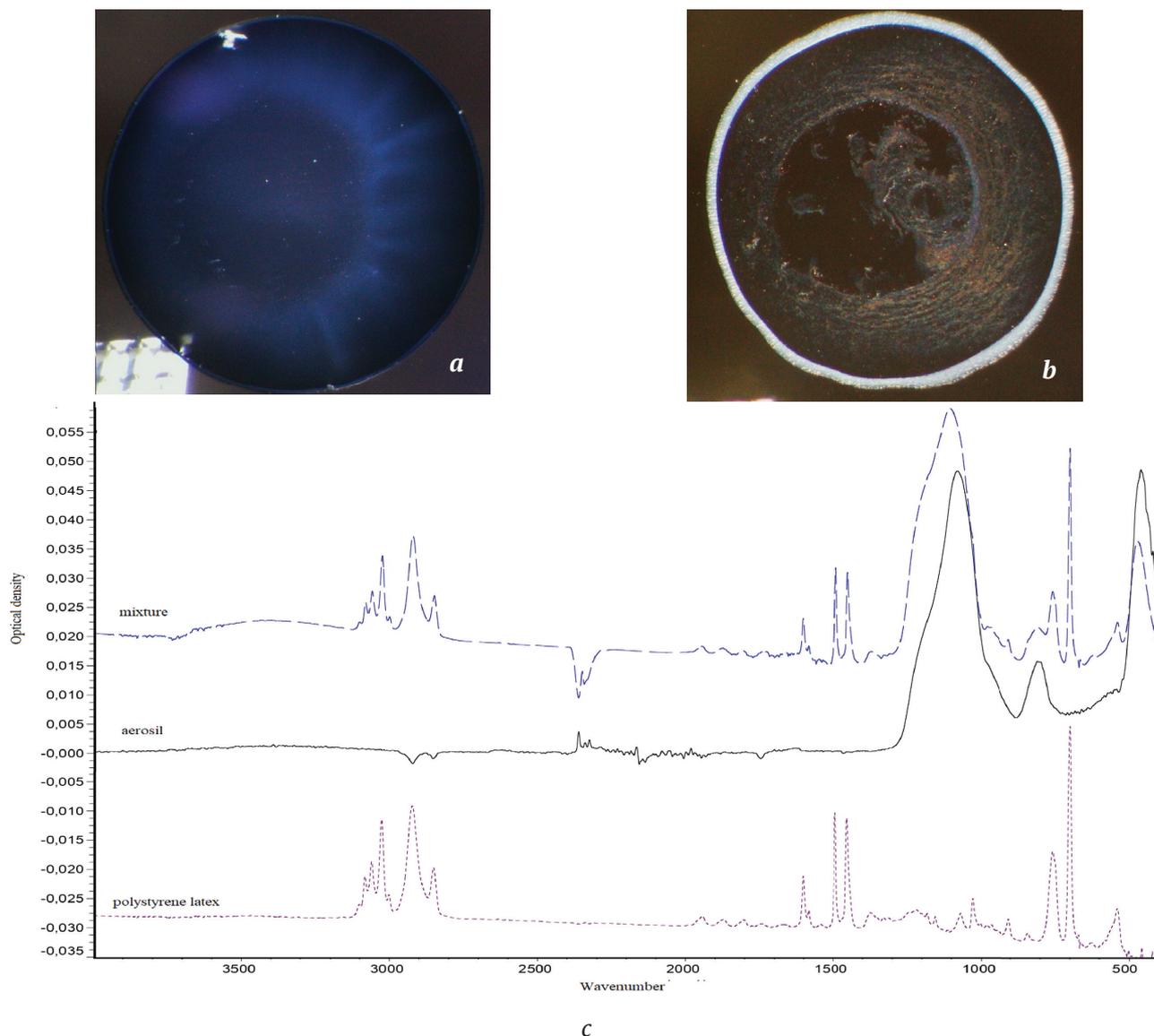
Идентификация методом ИК-спектроскопии продуктов высыхания проводилась в сравнении с исходными компонентами. Сравнительный анализ показывает характеристические спектры исходных чистых компонентов аэросила и полистирольного латекса (рис. 1c). Образование новой фазы не привело к заметному изменению спектров исходных компонентов. Небольшое искривление пика, отвечающего за связь Si-O, вызванное изменением соотношения продольной и поперечной компоненты колебаний, может быть вызвано механической деформацией. Таким образом, можно считать, что новая фаза является оксидом кремния.

Отметим, что данный эффект характерен для динамической системы ограниченного объема, каковой является капля. В макроскопических объемах эффект не наблюдается.

При исследовании на растровом микроскопе продуктов высыхания капли наблюдается конгломерат новой фазы и латекса в исходном состоянии. Это подтверждает химическую инертность компонентов и механическую природу их взаимодействия.

Для определения кристаллической структуры фазы нанокристаллы из осадка высохшей капли исследовались на просвечивающем электронном микроскопе. Дифракционная картина, свидетельствующая о нанокристаллической природе зародышеобразования новой фазы (рис. 2c). Симметрия расположения отражений на микродифракционной картине (рис. 2c) предполагает одновременное попадание под электронный пучок двух сросшихся нанокристаллов, один из которых развернут к пучку плоскостью базиса гексагональной/тригональной элементарной ячейки, а второй плоскостью, перпендикулярной к этой плоскости.

Для понимания механизма фазообразования нами проводился вычислительный эксперимент в статистической модельной системе жестких невзаимодействующих сфер в приближении броуновского движения. Отношение радиусов взято равным 4 соответственно условиям модельного эксперимента. Наблюдается пространственное перераспределение больших частиц в присутствии маленьких, приводящее к возникновению сгущений (рис. 3). Эти сгущения могут быть ответственны за непрозрачность смеси аэросила и латекса, несмотря на прозрачность обоих компо-



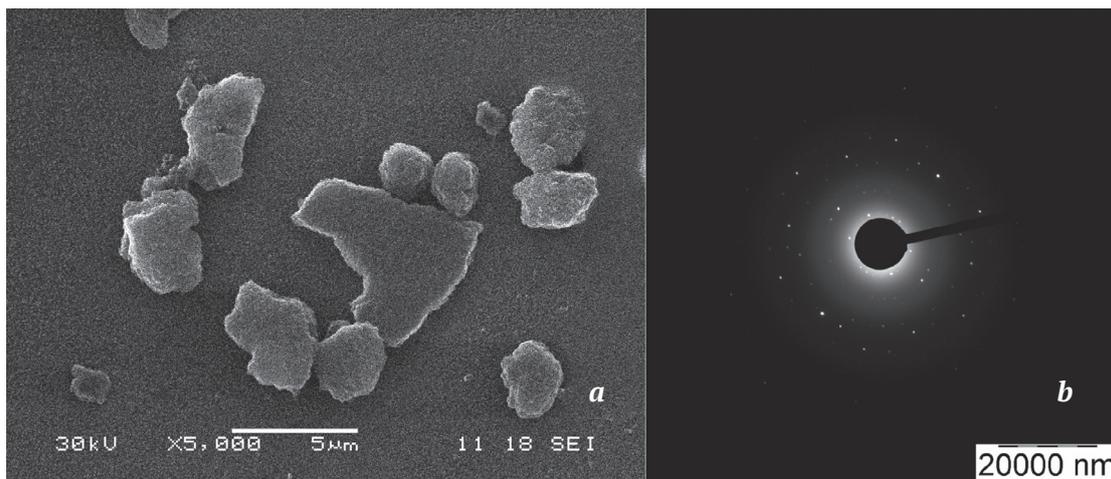
**Рис. 1.** Фазообразование кристаллита при высыхании капли коллоидного раствора в системе аэросил – полистирольный латекс: *a, b* – под оптическим микроскопом; *a* – в процессе высыхания; *b* – после высыхания; *c* – ИК спектры продуктов высыхания

[Fig. 1. Phase formation of crystallite upon drying of a drop of colloidal solution in the aerosil - polystyrene latex system: *a, b* – under an optical microscope; *a* – in the drying process; *b* – after drying; *c* – IR spectra of the drying products]

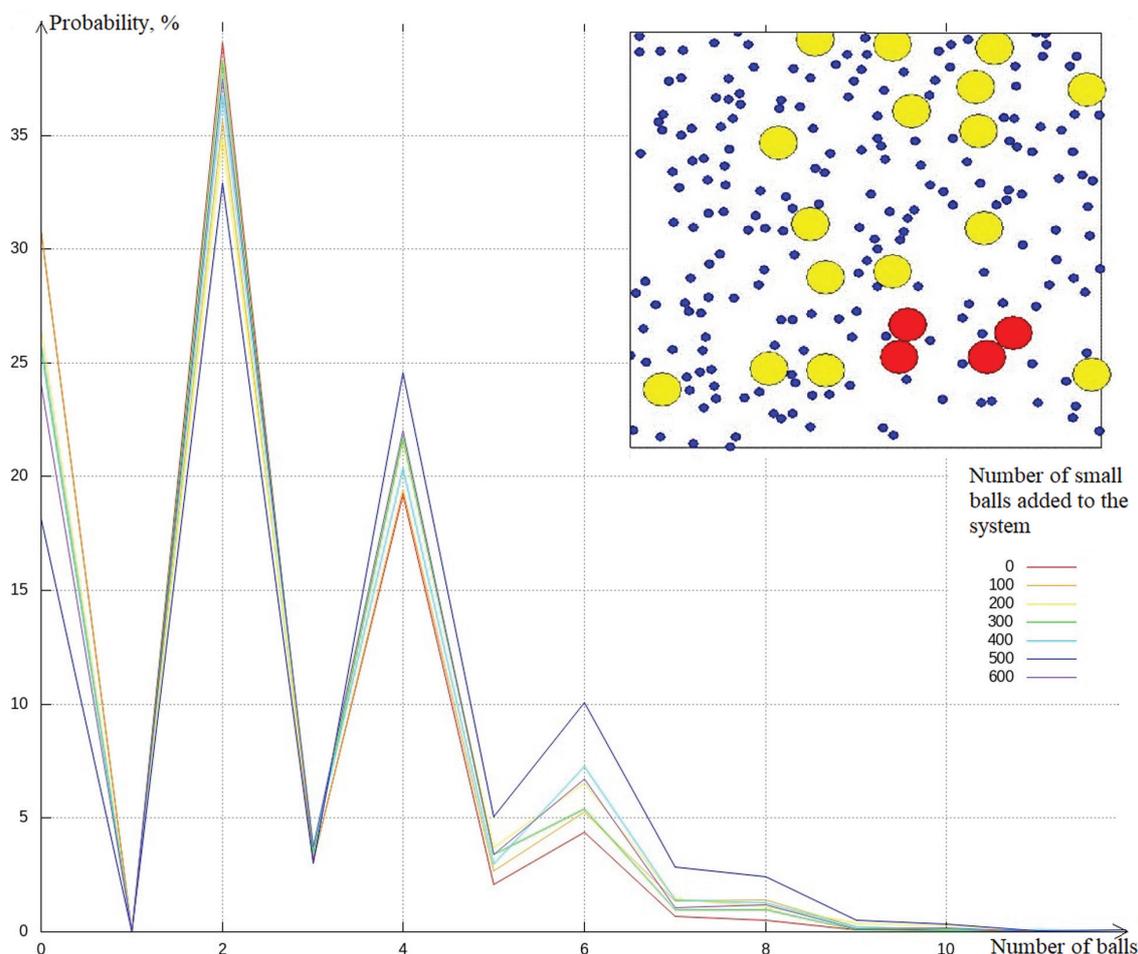
нентов, и за образование новой фазы. Эти сгущения возникают под действием силы обеднения.

Обычно при рассмотрении взаимодействия частиц в растворе их можно считать идеальным газом. Учет размера и формы частиц приводит к поправкам на силу обеднения [14], которые управляют высотой порога активации, скоростью и направлением реакции [15]. В ряде случаев сила обеднения является уже не поправкой, а основной движущей силой процессов в растворе, превосходя другие силы [16], и может даже собирать вместе отталкивающиеся частицы [17]. Сила обеднения становится велика, когда частицы занимают

большую часть предоставленного им объема, а пространство для их движения мало. Этим условиям отвечает модельный опыт. Такое стесненное состояние называется краудингом [18]. Проведение реакции в высыхающей капле является типовым способом получения краудинга. В этом случае объемом раствора управляют, контролируя процесс высыхания [19]. Краудинг можно получить не только за счет высокой концентрации компонентов и малого объема, но и локально на неоднородностях раствора. Для этого используются различные методы локального воздействия. Например, нагрев точки, приводящий к большим



**Рис. 2.** Фазообразование кристаллита  $\text{SiO}_2$  в капельном нанореакторе: *a* – растровая электронная микроскопия; *b* – дифракционная картина просвечивающей электронной микроскопии  
**[Fig. 2.** Phase formation of crystallite  $\text{SiO}_2$  at droplet nanoreactor: *a* – scanning electron microscopy; *b* – diffraction pattern of transmission electron microscopy]



**Рис. 3.** Вычислительный эксперимент. Произвольный момент динамики сфер – цветом выделены сблизившиеся сферы. На графике показана вероятность обнаружить такое количество больших сфер, сблизившихся в зависимости от концентрации маленьких  
**[Fig. 3.** Computational experiment. Arbitrary moment of the dynamics of the spheres – the clustered spheres are pointed out with color. The graph shows the probability of detecting such a number of large spheres clustered, depending on the concentration of small ones]

градиентам температур в её окрестности [20], импульс лазера, управляющий локальной концентрацией магнитных частиц, приводя к возникновению коллоидного кристалла [21], и т. п. В этом случае имеется еще и дополнительный эффект – сила обеднения заметно возрастает для движущихся частиц, что было изучено в вычислительных экспериментах [22]. Для получения самоорганизованных структур, как правило, используют именно неравновесную силу обеднения.

Ранее нами было показано [23], что при высыхании на хорошо смачиваемой поверхности коллоидная взвесь углеродных нанотрубок образует крупные жгуты, хорошо наблюдаемые в оптический микроскоп. Смачиваемая поверхность требуется для возникновения сильных капиллярных течений при высыхании. На гидрофобной поверхности жгуты не возникают, поскольку равновесных сил обеднения в отсутствие течений оказывается недостаточно.

### ВЫВОДЫ

Впервые экспериментально показано, что при высыхании капли коллоидного раствора невзаимодействующих частиц в системе аэросил – полистирольный латекс происходит образование и быстрый рост новой фазы кристаллического  $\text{SiO}_2$ , предположительно гексагональной/тригональной симметрии, зарегистрированной на дифракционной картине микродифракции. Процесс фазообразования сопровождается резким изменением цвета раствора со светло-голубого до синего. Размер кристаллитов варьируется в интервале от десяти нанометров до десяти микрон. Вычислительный эксперимент в статистической модельной системе жестких невзаимодействующих сфер подтвердил предлагаемый механизм фазообразования в условиях стеснения.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность всему коллективу Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // *Успехи химии*, 2003, т. 72(8), с. 731–763. DOI: 10.1070/RC2003v072n08ABEH000836

2. Кушнир С. Е., Казин П. Е., Трусов Л. А., Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации микро- и наночастиц в феррожидкостях // *Успехи химии*, 2012, т. 81(6), с. 739–760. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004250>

3. Лебедев-Степанов П. В., Кадушников Р. М., Молчанов С. П., Иванов А. А., Митрохин В. П., Власов К. О., Рубин Н. И., Юрасик Г. А., Назаров В. Г., Алфимов М. В. Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент // *Российские нанотехнологии*, 2013, т. 8(3-4), с. 5–23. DOI: 10.1134/S1995078013020110

4. Walker D. A., Kowalczyk B., Cruz M. O., Grzybowski B. A. Electrostatics at the nanoscale // *Nanoscale*, 2011, v. 3(4), pp. 1316–1344. DOI: 10.1039/C0NR00698J

5. Ouyang Q., Castets V., Boissonade J., et al. Sustained patterns in chlorite-iodide reactions in a one-dimensional reactor // *J. Chem. Phys.*, 1991, v. 95(1), pp. 351–360. DOI: 10.1063/1.461490

6. Тарасевич Ю. Ю., Православнова Д. М. Качественный анализ закономерностей высыхания капли многокомпонентного раствора на твердой подложке // *ЖТФ*, 2007, т. 77(2), с. 17–21. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/9047>

7. Файгель Ф., Ангер В. *Капельный анализ неорганических веществ*. М.: Мир, 1976, т. 1, 390 с., т. 2., 320 с.

8. Яхно Т. А., Казаков В. В., Санина О. А., Санин А. Г., Яхно В. Г. Капли биологических жидкостей, высыхающие на твердой подложке: динамика морфологии, массы, температуры и механических свойств // *ЖТФ*, 2010, т. 80(7), с. 17–23. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10043>

9. Алфимов М. В., Кадушников Р. М., Штуркин Н. А., Алиевский В. М., Лебедев-Степанов П. В. Иммитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц // *Российские нанотехнологии*, 2006, т. 1(1-2), с. 127–133.

10. Лебедев-Степанов П. В., Громов С. П., Молчанов С. П., Чернышов Н. А., Баталов И. С., Сазонов С. К., Лобова Н. А., Шевченко Н. Н., Меньшикова А. Ю., Алфимов М. В. Управление самосборкой ансамблей модифицированных коллоидных частиц в микрокаплях раствора // *Российские нанотехнологии*, 2011, т. 6(9-10), с. 72–78. DOI: 10.1134/S1995078011050119

11. Андреева Л. В., Новоселова А. С., Лебедев-Степанов П. В., Иванов Д. А., Кошкин А. В., Петров А. Н., Алфимов М. В. Закономерности кристаллизации растворенных веществ из микрокапли // *ЖТФ*, 2007, т. 77(2), с. 22–30. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/9048>

12. Barash L. Yu. Marangoni convection in an evaporating droplet: Analytical and numerical descriptions // *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, v. 102, pp. 445–454. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.042

13. Битюцкая Л. А., Жукалин Д. А., Тучин А. В., Фролов А. А., Буслов В. А. Тепловые диссипативные структуры при агрегации углеродных нанотрубок в высыхающей // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16(4), с. 425–430. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/856/937>
14. Asakura S., Oosawa F. Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules // *Polymer Science Part A: General Papers*, 1958, v. 33(126), pp. 183–192. DOI: 10.1002/pol.1958.1203312618
15. Minton A. P. How can biochemical reactions within cells differ from those in test tubes? // *Journal of Cell Science*, 2015, v. 119(14), pp. 2863–2869. DOI: 10.1242/jcs.03063
16. Чеботарева Н. А., Курганов Б. И., Ливанова Н. Б. Биохимические эффекты молекулярного краудинга. Обзор. // *Биохимия*, 2004, т. 69(11), с. 1522–1536.
17. Bishop K. J., Wilmer C. E., Soh S., Grzybowski B. A. Nanoscale forces and their uses in self-assembly // *Small*, 2009, v. 5(14), p. 1600–1630. DOI: 10.1002/smll.200900358
18. Minton A. P. The influence of macromolecular crowding and macromolecular confinement on biochemical reactions in physiological media // *Journal of Biological Chemistry*, v. 276(14), pp. 10577–10580. DOI: 10.1074/jbc.r100005200
19. Huber F., Strehle D., Schnauss J., Kas J. Formation of regularly spaced networks as a general feature of actin bundle condensation by entropic forces // *New J. Physics*, 2015, v. 17(4), p. 043029. DOI: 10.1088/1367-2630/17/4/043029
20. Jiang H., Wada H., Yoshinaga N., Sano M. Manipulation of colloids by a nonequilibrium depletion force in a temperature gradient // *Physical Review Letters*, 2009, v. 102(20), p. 208301. DOI: 10.1103/physrevlett.102.208301
21. Deng H., Li G., Liu H. Assembling of three-dimensional crystals by optical depletion force induced by a single focused laser beam // *Optics Express*, 2012, v. 20(9), p. 9616. DOI: 10.1364/oe.20.009616
22. Wulfert R., Seiferta U., Speck T. Nonequilibrium depletion interactions in active microrheology // *Soft Matter*, 2017, v. 13(48), p. 9093–9102. DOI: 10.1039/c7sm01737e
23. Долгих И. И., Битюцкая Л. А. Энтропийная агрегация УНТ в высыхающей капле на гидрофильной и гидрофобной подложках // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2018, т. 20(4), с. 664–668. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/635

UDC 532.785:538.91

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1150

Received 30.08.2019

Accepted 15.09.2019

## COLLECTIVE DYNAMICS AND DIMENSIONAL EFFECTS OF PHASE FORMATION IN THE «AEROSIL – POLYSTYRENE LATEX» SYSTEM

© 2019 I. I. Dolgih, D. A. Zhukalin✉, L. A. Bityutskaya

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

### Abstract

**Purpose.** In addition to characterizing the optical, electronic, mechanical, and catalytic properties of individual nanoparticles, much attention is paid to the development of methods for assembling nanoparticles into large ordered or disordered superstructures. These assembly methods are based on many different types of interparticle interactions (Van der Waals, magnetic, electrostatic, molecular dipole, covalent and hydrogen bonds). Recently, the drip method has been used to study early structural formation in colloidal systems. When particles interact in a drying drop, depletion forces must be taken into account. In this paper a model experiment has been carried out to study the effect of depletion forces on phase formation during the drying process of a drop.

**Methods and methodology.** Colloidal suspensions of Aerosil at a concentration of 0.1 mg / ml with a particle size of 100 nm and polystyrene latex with a particle size of 20 nm at a concentration of 10 mg / ml were used as starting materials. Homogeneous colloidal suspensions of a given concentration were prepared using an ultrasonic disperser UZG-13. The particle sizes of the resulting suspensions were controlled by light scattering on a Photocor mini particle size meter. A comparative analysis of the drying process of a droplet with the initial components and with their mixture has been conducted in dynamic mode. The experiments were carried out in standard conditions. A digital optical microscope Bresser Advance ID was used to control the drying

✉ Zhukalin Dmitry Alekseevich, e-mail: d.zhukalin@mail.ru

dynamics. The morphology and identification of the drying products have been carried out by a set of methods, including IR spectroscopy - Bruker VERTEX 70, scanning microscopy - Jeol JSM-6380LV and transmission microscopy - LIBRA 120 PLUS.

**Results.** When a droplet of a mixture of aerosil and latex was dried, there was observed the formation and rapid growth of a new phase of microscopic sizes up to ten microns in a matter of tens of seconds. The color of the solution changes sharply from transparent light blue to bright blue. The formation of a new phase is localized in the central region of the drop. According to the data of IR spectroscopy and of electron and transmission microscopy, the resulting phase is crystalline  $\text{SiO}_2$ .

To interpret the obtained results, a computational experiment was carried out in a statistical model system of rigid non-interacting spheres in the Brown motion approximation. In the simulation the spatial redistribution of large particles in the presence of small particles is observed, leading to the occurrence of the thickenings. Phase formation is interpreted as the result of the action of the nonequilibrium depletion force under the conditions of the hydrodynamic instability of a drying drop.

**Conclusions.** In the conditions of a model experiment on phase formation during drying of a drop of a non-interacting particles colloidal solution in the aerosil-polystyrene latex system, the formation and rapid growth of a new phase of crystalline  $\text{SiO}_2$  has been detected. The phase formation process is accompanied by a sharp change in the color of the solution from light blue to blue. The crystallite size varies from ten nanometers to ten microns. A diffraction pattern of the new phase has been found indicating its crystalline nature.

**Keywords:** drop, nanoreactor, self-organization, nanosystem, depletion forces, phase formation, collective dynamics.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their sincere gratitude to all the staff of the Center for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

## CONFLICT OF INTEREST

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

## REFERENCES

1. Tret'yakov Yu. D. Self-organisation processes in the chemistry of materials. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2003, v. 72(8), pp. 651–679. DOI: 10.1070/RC2003v072n08ABEH000836
2. Kushnir S. E., Kazin P. E., Trusov L. A., Tret'yakov Yu. D. Self-organization of micro- and nanoparticles in ferrofluids. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2012, v. 81(6), pp. 560–570. DOI: 10.1070/RC2012v081n06ABEH004250
3. Lebedev-Stepanov P. V., Kadushnikov R. M., Molchanov S. P., Ivanov A. A., Mitrokhin V. P., Vlasov K. O., Rubin N. I., Yurasik G. A., Nazarov V. G., Alfimov M. V. Self-assembly of nanoparticles in the microvolume of colloidal solution: Physics, modeling, and experiment. *Rossiiskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2013, v. 8(3-4), pp. 137–162. DOI: 10.1134/S1995078013020110
4. Walker D. A., Kowalczyk B., Cruz M. O., Grzybowski B. A. Electrostatics at the nanoscale. *Nanoscale*, 2011, v. 3(4), pp. 1316–1344. DOI: 10.1039/C0NR00698J
5. Ouyang Q., Castets V., Boissonade J., et al. Sustained patterns in chlorite-iodide reactions in a one-dimensional reactor. *J. Chem. Phys.*, 1991, v. 95(1), pp. 351–360. DOI: 10.1063/1.461490
6. Tarasevich Yu. Yu., Pravoslavnova D. M. Kachestvennyy analiz zakonomernostey vysykhaniya kapli mnogokomponentnogo rastvora na tverдой podlozhke [Qualitative analysis of patterns of drying of a drop of a multicomponent solution on a solid substrate], *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics], 2007, vol. 77, no. 2. pp. 17–21. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/9047> (in Russ.)
7. Faigl' F., Anger V. *Kapel'nyi analiz neorganicheskikh veshchestv* [Drip Analysis of Inorganic Substances]. Moscow, Mir Publ., 1976, v. 1, 390 p., v. 2, 320 p. (in Russ.)
8. Yakhno T. A., Kazakov V. V., Sanina O. A., Sanin A. G., Yakhno V. G. Kapli biologicheskikh zhidkostey, vysykhayushchie na tverдой podlozhke: dinamika morfologii, massy, temperatury i mekhanicheskikh svoystv [Drops of biological fluids drying on a solid substrate: dynamics of morphology, mass, temperature, and mechanical properties]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics], 2010, v. 80(7), pp. 17–23. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10043> (in Russ.)
9. Alfimov M. V., Kadushnikov R. M., Shturkin N. A., Alievskii V. M., Lebedev-Stepanov P. V. Immitatsionnoe modelirovanie protsessov samoorganizatsii nanochastits [Simulation modeling of self-organization processes of nanoparticles], *Rossiiskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2006, v. 1(1–2), pp. 127–133. (in Russ.)
10. Lebedev-Stepanov P. V., Gromov S. P., Molchanov S. P., Chernyshov N. A., Batalov I. S., Sazonov S. K., Lobova N. A., Shevchenko N. N., Men'shikova A. Yu.,

Alfimov M. V. Controlling the self-assembly of modified colloid particle ensembles in solution microdroplets *Rossiiskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2011, v. 6(9–10), 569–578, pp. 72–78. DOI: 10.1134/S1995078011050119

11. Andreeva L. V., Novoselova A. S., Lebedev-Stepanov P. V., Ivanov D. A., Koshkin A. V., Petrov A. N., Alfimov M. V. Zakonomernosti kristallizatsii rastvorennykh veshchestv iz mikrokapli [Patterns of crystallization of dissolved substances from microdrops]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics], 2007, v. 77(2), pp. 22–30. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/view-PDF/9048> (in Russ.)

12. Barash L. Yu. Marangoni convection in an evaporating droplet: Analytical and numerical descriptions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, v. 102, pp. 445–454. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.042 al

13. Bityutskaya L. A., Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Frolov A. A., Buslov V. A. Thermal dissipative structures in the case of carbon nanotubes aggregation in drying drops. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphase], 2014, v. 16(4), pp. 425–430. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/856/937> (in Russ.)

14. Asakura S., Oosawa F. Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules. *Polymer Science Part A: General Papers*, 1958, v. 33(126), pp. 183–192. DOI: 10.1002/pol.1958.1203312618

15. Minton A. P. How can biochemical reactions within cells differ from those in test tubes? *Journal of Cell Science*, 2015, v. 119(14), pp. 2863–2869. DOI: 10.1242/jcs.03063

16. Chebotareva N. A., Kurganov B. I., Livanova N. B. Biochemical effects of molecular crowding.

*Biohimija* [Biochemistry], 2004, v. 69(11), pp. 1239–1251. DOI: 10.1007/s10541-005-0070-y

17. Bishop K. J., Wilmer C. E., Soh S., Grzybowski B. A. Nanoscale forces and their uses in self-assembly. *Small*, 2009, v. 5(14), p. 1600–1630. DOI: 10.1002/smll.200900358

18. Minton A. P. The influence of macromolecular crowding and macromolecular confinement on biochemical reactions in physiological media. *Journal of Biological Chemistry*, v. 276(14), pp. 10577–10580. DOI: 10.1074/jbc.r100005200

19. Huber F., Strehle D., Schnauss J., Kas J. Formation of regularly spaced networks as a general feature of actin bundle condensation by entropic forces. *New J. Physics*, 2015, v. 17(4), p. 043029. DOI: 10.1088/1367-2630/17/4/043029

20. Jiang H., Wada H., Yoshinaga N., Sano M. Manipulation of colloids by a nonequilibrium depletion force in a temperature gradient. *Physical Review Letters*, 2009, v. 102(20), p. 208301. DOI: 10.1103/physrevlett.102.208301

21. Deng H., Li G., Liu H. Assembling of three-dimensional crystals by optical depletion force induced by a single focused laser beam. *Optics Express*, 2012, v. 20(9), p. 9616. DOI: 10.1364/oe.20.009616

22. Wulfert R., Seiferta U., Speck T. Nonequilibrium depletion interactions in active microrheology. *Soft Matter*, 2017, v. 13(48), p. 9093–9102. DOI: 10.1039/c7sm01737e

23. Dolgih I. I., Bitutskaya L. A. Entropy driven aggregation of CNT in a drying drop on hydrophilic and hydrophobic substrate. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphase], 2018, v. 20(4), p. 664–668. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/635

*Долгих Игорь Игоревич* – аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [dolgih\\_igor@yahoo.com](mailto:dolgih_igor@yahoo.com). ORCID iD 0000-0002-9508-7123.

*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](mailto:d.zhukalin@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-0754-4989.

*Битюцкая Лариса Александровна* – к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [lab55fm@yandex.ru](mailto:lab55fm@yandex.ru). ORCID iD 0000-0002-0767-2614.

*Dolgih Igor Igorevich* – postgraduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [dolgih\\_igor@yahoo.com](mailto:dolgih_igor@yahoo.com). ORCID iD 0000-0002-9508-7123.

*Zhukalin Dmitry Alekseevich* – 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](mailto:d.zhukalin@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-0754-4989.

*Bityutskaya Larisa Alexandrovna* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; Voronezh, Russian Federation; e-mail: [lab55fm@yandex.ru](mailto:lab55fm@yandex.ru). ORCID iD 0000-0002-0767-2614.

## МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ В АМОРФНЫХ КОМПОЗИТАХ $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

©2019 Э. П. Домашевская<sup>1✉</sup>, Чан Ван Ту<sup>1</sup>, А. Н. Лукин<sup>1</sup>, А. В. Ситников<sup>2</sup>, О. В. Стогней<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет

Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Российская Федерация

**Аннотация.** Методом ионно-лучевого распыления двух мишеней (одна из сплава CoFeB, вторая из TiO<sub>2</sub>) на вращающуюся ситалловую подложку получена серия образцов с градиентом состава и толщины композита  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ .

На дифрактограммах аморфных композитов обнаружено гало, соответствующее среднему межатомному расстоянию, близкому по величине к значениям межплоскостных расстояний самых интенсивных дифракционных линий в сплавах CoFe.

Методом ИК-спектроскопии проведена идентификация мод, соответствующих межатомным связям в аморфных композитах  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  различного состава. Установлено наличие связей с кислородом всех элементов композита Fe–O, Co–O, Ti–O, B–O, а также образование промежуточных химических связей Ti–O–B, Ti–O–Co между атомами диэлектрической и металлической компонент композита.

На основе полученных данных предложена модель аморфных композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ , в которой металлические частицы представляются в виде ядра из металлических кластеров CoFe с оболочкой из оксидов и боридов/оксидборидов *d*-металлов, распределенных в диэлектрической матрице диоксида титана TiO<sub>2-x</sub>.

**Ключевые слова:** аморфные металлосодержащие композиты, ИК-спектры, моды колебаний, межатомные связи.

### ВВЕДЕНИЕ

Композитные пленки, состоящие из магнитных металлических наногранул, равномерно распределенных в диэлектрической матрице, являются перспективными материалами СВЧ электроники и спинтроники [1–6]. Наряду с особыми электрическими, магнитными и оптическими свойствами данных структур одной из наиболее значимых характеристик таких нанокompозитов является наличие в них гигантского магнитосопротивления. Сочетание уникальных особенностей позволяет считать этот класс соединений перспективным для всестороннего изучения и использования в различных областях науки и техники.

Магнитные свойства гетерофазных систем зависят от многих параметров атомного и электронного строения компонент. К основным относится соотношение объемов ферромагнитной и немагнитной фаз, которое влияет на расстояния между наночастицами металлического сплава и, следовательно, на величину магнитного взаимодействия между магнитными моментами гранул. Важным параметром, влияющим на свойства гранулированных композитов, является размер металлических гранул, который контролируется условиями получения и объемной долей металла (*x*), которая может изменяться от 0 до 1.0. В качестве матриц гранулированных композитов чаще всего используются диэлектрики SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgF<sub>2</sub> и другие. Для композитов с малой величиной *x* металлические гранулы изо-

✉ Домашевская Эвелина Павловна,  
e-mail: ftt@phys.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

лированы друг от друга в объёме матрицы, и поэтому такие среды близки по своим свойствам к изоляторам. Проводимость в таких композитах осуществляется, в основном, за счёт туннелирования электронов между металлическими гранулами или за счёт прыжковой проводимости по локализованным состояниям в диэлектрической матрице. С другой стороны, для составов с большой величиной  $x$  реализуется металлический режим проводимости. При этом размеры и количество гранул в единице объема возрастают настолько, что происходит формирование проводящих кластеров и сплошных металлических каналов (цепочек или «сеток» из взаимно контактирующих друг с другом гранул), пронизывающих весь материал и обеспечивающих преимущественно металлический тип проводимости. Между каналами существуют диэлектрические области, которые увеличивают общий уровень электросопротивления материала, но не влияют на механизм проводимости в целом. В этом режиме материал ведет себя как металлический проводник, хотя те его свойства, которые зависят от длины свободного пробега электрона, значительно изменены вследствие сильного рассеяния на границах гранул. Электрическая проводимость таких композитов меньше в несколько раз относительно значений, характерных для чистых металлов или металлических сплавов [2, 3].

Протяженная проводящая «сетка» и магнитная замкнутая структура возникают в композитах при достижении так называемого перколяционного предела (порога протекания), при котором механизм проводимости изменяется с туннельного или прыжкового на металлический за счёт формирования сплошных проводящих каналов из металлических гранул.

Экспериментально установлено, что для большого количества гранулированных композитов порог протекания соответствует составам с  $x = 50-60$  [2, 3]. Для большинства общеизвестных металлов, таких как Fe, Co, Au, Cu и т. д., гранулы могут иметь размер от одного до нескольких десятков нанометров. Это та область размеров, в которой гранулы становятся однодоменными и возможен переход в суперпарамагнитное состояние.

Гранулированные композиты могут быть получены различными методами, однако ионное распыление является наиболее универсальным методом [2, 3]. Формирование гранулированной структуры происходит на поверхности подложки, куда осаждаются атомы или атомные комплексы, выбитые из мишени. Разделение кон-

денсирующей среды на две компоненты (диэлектрическая и металлическая) осуществляется в результате процессов самоорганизации, движущей силой которых является стремление к снижению энтропии при реализации нестационарного процесса, которым является конденсация из газовой фазы [2, 3].

При большом расстоянии между гранулами эта система имеет неупорядоченное пространственное расположение собственных магнитных моментов, и материал находится в суперпарамагнитном состоянии. С увеличением относительного объема ферромагнитной фазы уменьшаются расстояния, возникает обменное взаимодействие между магнитными моментами атомов различных гранул и возникает корреляция магнитных моментов структуры в целом.

Ранее в работах [7, 8] с помощью методов XANES (*X-ray absorption near edges spectra*), USXES (*ultrasoft X-ray emission spectra*) и ИК-спектроскопии мы изучили межатомные связи в аморфных гранулированных композитах  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$  с различным содержанием сплава  $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$  в матрице из оксида кремния. Полученные данные показали влияние элементного состава и химических связей, в том числе и оборванных связей в  $\text{SiO}_{2-x}$ , на физические свойства гранулированных нанокompозитов. Одновременно была продемонстрирована эффективность метода ИК-спектроскопии при исследовании межатомных взаимодействий в аморфных нанокompозитах  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$  [8].

В одной из последних наших работ [9] методом ИК-спектроскопии мы установили наличие химических связей между компонентами многослойных наноструктур  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$  с одинаковыми металлическими слоями и различными прослойками из аморфного кремния и диоксида кремния. Результаты исследования показали наличие межатомных связей не только внутри металлических гранул, но пограничных связей с кислородом компонент как металлических слоев Fe–O и Co–O, так и неметаллических прослоек Si–O–Si и Si–O.

Целью данной работы является исследование межатомных взаимодействий между элементами в аморфных композитах  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  с различным содержанием  $x$  металлических кластеров/гранул CoFeB в диэлектрической матрице из диоксида титана  $\text{TiO}_2$  методом ИК-спектроскопии.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили 5 образцов (№ 5, 19, 21, 33, 55) композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$

разного состава  $x$ , полученных методом ионно-лучевого распыления двух мишеней на вращающуюся ситалловую подложку [5, 6]. Одна мишень представляла собой металлическую пластину сплава  $\text{CoFeB}$ , полученного методом индукционной плавки в вакууме. Второй мишенью была пластина двуокиси титана  $\text{TiO}_2$ . Для создания градиента состава (и толщины) композита между мишенью и подложками устанавливали V-образный экран. Напыление проводили в атмосфере  $\text{Ar}$  при давлении  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr.

Номера исследованных образцов возрастают в соответствии с увеличением содержания металлической компоненты  $x$  в композите и толщины напыленного слоя.

Рентгенодифракционные (РД) исследования композитов проводили на дифрактометре ДРОН-4 с  $\text{CoK}\alpha$ -излучением ( $1.789 \text{ \AA}$ ) в режиме пошагового сканирования в диапазоне углов  $2\theta = (10-110)^\circ$ .

Микрофотографии поверхности и срезов образцов сделаны на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV.

ИК-спектры композитов получены на инфракрасном Фурье-спектрометре VERTEX 70 (ЦКП ИО ВГУ), который предназначен для измерения оптических спектров пропускания и отражения в средней области ИК диапазона  $100 \times 600 \text{ cm}^{-1}$  и  $400 \times 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Регистрацию ИК-спектров на от-

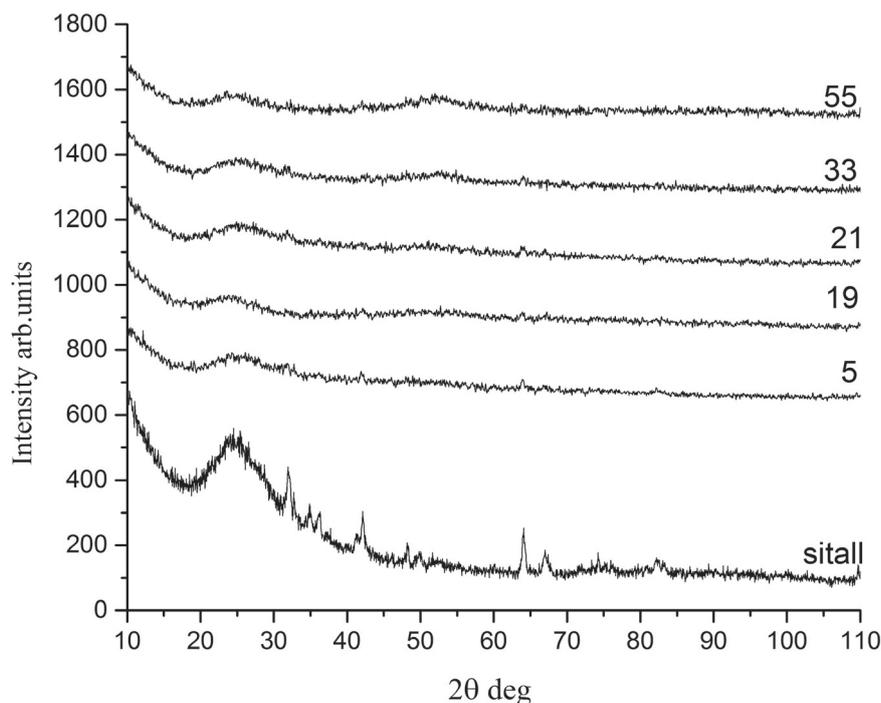
ражение осуществляли с использованием методики НПВО – нарушенного полного внутреннего отражения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгенодифракционные исследования композитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов композитов № 5, 19, 21, 33 и 55 различных составов, нанесенных на ситалловые подложки.

Анализ полученных результатов, представленных на рис. 1, показал, что первое гало при  $2\theta = 25^\circ$  и несколько слабых линий на дифрактограмме от образца № 5 соответствуют гало и самым интенсивным линиям ситалловой подложки. Однако, начиная с образца № 19, у всех последующих образцов с большим содержанием металлической компоненты и большей толщиной, наблюдается подъем интенсивности в виде второго гало в области углов  $2\theta = 53^\circ$ . Максимум отражения этого гало в соответствии с соотношением Вульфа–Брэггов  $2d^* \sin \theta = n\lambda$ , при длине волны  $\text{CoK}\alpha \lambda = 1.789 \text{ \AA}$ , соответствует среднему межплоскостному расстоянию  $d = 2.004 \text{ \AA}$ , близкому по величине к значениям межплоскостных расстояний самых интенсивных дифракционных линий в сплавах кобальта и железа:  $\text{CoFe } d = 2.02 \text{ \AA}$  [10],  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.7} d = 2.02 \text{ \AA}$  [11] и  $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28} d = 2.064 \text{ \AA}$  [12].



**Рис. 1.** Обзорные дифрактограммы образцов композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  № 5–55 и чистого ситалла [Fig. 1. Survey diffractograms of samples of composites  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  No. 5–55 and pure glass]

Таким образом, результаты РД исследований показывают, что композиты с различным содержанием металлической и диэлектрической компонент  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  являются аморфными. При этом металлические гранулы могут состоять из кластеров с различным числом атомов Co и Fe, но, в среднем, близким к равному числу атомов кобальта и железа в кластере.

#### Растровая электронная микроскопия

Исследование профилей образцов с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) позволило выявить, что при напылении композитов описанным выше методом на ситалловых подложках формируются однородные слои композитов микронной толщины. В качестве примера на рис. 2 представлены профили образцов № 5 (слева) и № 19 (справа) композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ . В серии 1504

$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  толщины слоев переменного состава изменялись в пределах от 0.8  $\mu\text{m}$  (образец № 5) до 2.3  $\mu\text{m}$  (образец № 55).

Кроме того, с помощью РЭМ был определен элементный состав исследуемых нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ . Данные для пяти образцов (№ 5, 19, 21, 33, 55) приведены в табл. 1.

В соответствии с одинаковым содержанием Co и Fe в распыляемом сплаве  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10}$  в исследуемых образцах нанокompозита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  процентные соотношения железа и кобальта оказались очень близкими (две последние строки табл. 1), в то время как содержание этих элементов в композите увеличивается примерно в 5 раз с увеличением номера образца от № 5 до № 55. Одновременно с увеличением содержания Co и Fe в образцах наблюдается антибатное уменьшение содержания эле-

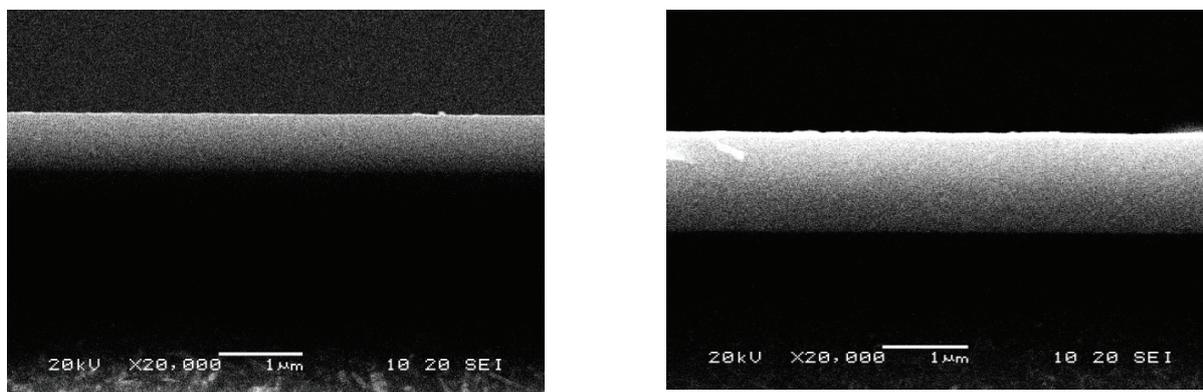


Рис. 2. РЭМ профилей образцов разного состава.

№ 5 (слева) и № 55 (справа) композита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$

[Fig. 2. SEM profiles of samples of different composition.

No. 5 (left) and No. 55 (right) of the composite  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ ]

Таблица 1. Элементный состав нанокompозита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  в образцах № 5–9 с различным значением металлической компоненты x

[Table 1. The elemental composition of the composites  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  in samples No. 5 – No. 55 with different values of the metal component x]

Элемент [Element]	Относительное содержание элементов в атомных процентах (%) [Relative element content in atomic percent (%)]				
	Образец № 5 [Sample No. 5]	Образец 19 [Sample No. 19]	Образец 21 [Sample No. 21]	Образец 33 [Sample No. 33]	Образец 55 [Sample No. 55]
C	8.10	7.97	8.96	10.67	10.75
O	55.10	48.28	47.44	40.03	30.14
Al	1.16	0.25	0.22	0.23	0.29
Si	5.34	0.75	0.43	0.34	0.40
Ca	1.17	0.30	0.21	0.12	00
Ti	19.31	21.17	20.78	18.00	12.48
Fe	5.00	10.44	10.75	14.86	22.60
Co	4.83	10.82	11.21	15.74	23.34

ментов диэлектрической компоненты  $\text{TiO}_2$  титана и кислорода при сохраняющемся соотношении этих элементов в образцах около 1:2.5.

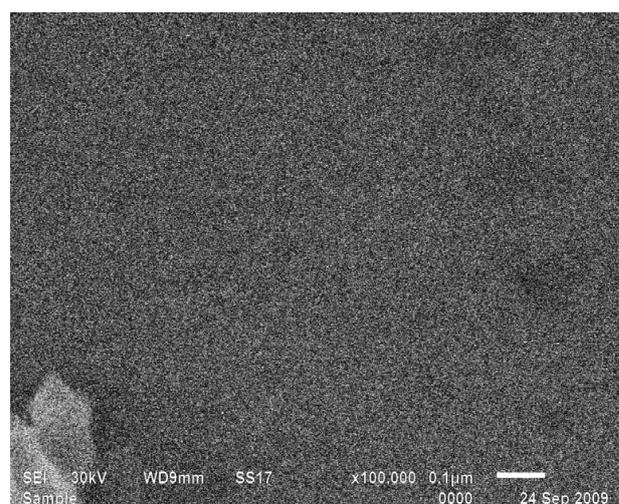
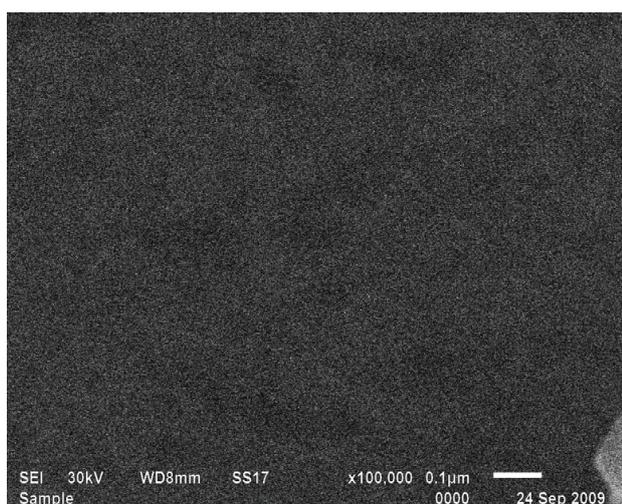
Несколько увеличенное содержание кислорода в образцах можно объяснить влиянием адсорбированного кислорода из воздуха.

Относительно близкие показатели содержания углерода в разных образцах можно считать признаком стабильности условий, в которых получали образцы и проводили эксперимент.

Поскольку бор является наиболее лёгким элементом из составляющих композит элементов, исследование изменений его процентного содержания лежит за пределами возможностей проведения микроанализа на данном приборе. Поэтому информация по данному элементу не представлена в табл. 1.

Кроме того, при анализе полученных данных следует учитывать, что наименее точные данные о составе композита получены для самого тонкого образца № 5 из-за влияния ситалловой подложки, благодаря ее элементам Si, Al, Ca, O, наибольшее содержание которых обнаружено именно в этом образце (первый столбец табл. 1).

В качестве примера на рис. 3 представлены микрофотографии РЭМ поверхности образцов № 5 (слева) и № 55 (справа) композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ . Они показывают как изменяется контраст практически однородных изображений аморфных композитов от темного до светлого при изменении содержания в них металлической компоненты от минимального (образец № 5) до максимального (образец № 55).



**Рис. 3.** РЭМ поверхности образцов разного состава. № 5 (слева) и № 55 (справа) композита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$   
**[Fig. 3.** SEM of the surface of samples of different composition. No. 5 (left) and No. 55 (right) of the composite  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ ]

### ИК-спектры аморфных композитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ разного состава

На ИК-спектрах, представленных на рис. 4, были выявлены моды колебательных спектров в области  $100 \div 1500 \text{ cm}^{-1}$ , относительная интенсивность которых варьируется в соответствии с изменением содержания металлической и диэлектрической компонент в аморфных композитах.

На рис. 4 сплошными линиями изображены экспериментальные ИК-спектры композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  с различным содержанием металлической  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10}$  и диэлектрической  $\text{TiO}_2$  компонент. Штриховыми линиями на том же рисунке представлены моделированные ИК-спектры, соответствующие разложению на компоненты в форме гауссиан, произведенному с помощью программы *Magic Plot*.

В табл. 2 приведены значения максимумов мод в обратных сантиметрах, полученных в результате разложения ИК-спектров и идентифицированных с помощью литературных источников [8, 13–20].

Результаты, представленные на рис. 4 и в табл. 2 показывают, что самое большое число мод принадлежит связям кислорода со всеми элементами композита, в том числе диэлектрической компоненты Ti–O и связям Co–O. Следует отметить, что кислород, источником которого является диэлектрическая компонента  $\text{TiO}_2$ , образует связи не только со всеми остальными компонентами композита Fe–O и B–O, но и промежуточные связи между элементами диэлектрической и металлической компонент композита.

**Таблица 2.** Моды ИК-спектров композитов  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  в образцах № 5, 19, 21, 33 и 55 в диапазоне 100–1400  $\text{cm}^{-1}$ **[Table 2.** Modes of the IR spectra of the composite  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  in samples No. 5 – No. 55 in the range of 100–1400  $\text{cm}^{-1}$ ]

Моды колебаний, $\text{cm}^{-1}$ [Modes of oscillation, $\text{cm}^{-1}$ ]					
Номера образцов [Sample numbers]					Данные литературы [References]
№5	№19	№21	№33	№55	
	1442	1473	1438	1442	B-O 1396~1450 [13]
1383	1385	1395			Ti-O-B 1397 [14]
1300	1294	1302			Ti-O 1320 [15]
1186			1188	1198	Fe-O 1160 [17]
	1084	1094	1100	1108	Ti-O 1110 [15]
1029		999	1036	1025	Ti-O 1110 [15]
934	915	907	919	921	Co-O 936 [18]
838	822	818	828	828	Ti-O- Co 820 [10]
751	742	738	746	746	Fe-B 754 [8]
661	651	649	651	649	Co-O; Ti-O 650 [15] [16]; 670 [14]
565	561	557	557	557	Co- B 580 [8] или Co- Fe 516-540 [19]
476 и 380	474	462	445	474	Ti-O 450 [20] 469,670 [14]. 375 [15]
	309	325	338	327	Ti-O -Co 310[12]
256		268	234	214	Co-O 285,250 220 [15]
185	146	126	124		Co-O 160 [15] Co-O 135 [15]

зита Ti–O–B и Ti–O–Co. При этом относительная интенсивность последней моды возрастает с увеличением содержания металлической компоненты композита, т. е. с увеличением номера образца.

Обращает на себя внимание интенсивная мода колебания, соответствующая связи между атомами Fe–B, превосходящая по интенсивности моды колебаний Co–B и B–O и сопоставимая с модами колебаний Co–O–Ti и Co–O. И это несмотря на относительно малое содержание бора в исходном металлическом сплаве  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10}$ , служащем источником металлической компоненты композита. Кроме того, наличие связей B–O и Ti–O–B указывает на активное участие бора в связях между атомами металлической и диэлектрической компонент композита.

Следует отметить, что изменение относительного содержания металлической и диэлектрической компонент в образцах мало влияет на состав мод ИК-спектров, т. е. на их количество. Однако с уменьшением содержания диэлек-

трической компоненты  $\text{TiO}_2$ , служащей источником кислорода, в образцах № 33 и 55 происходит общее уменьшение интенсивности центральной области ИК-спектра, содержащей, главным образом, моды металл-кислород.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифракционные исследования образцов аморфных композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  с разным отношением металлической и диэлектрической компонент обнаружили гало, соответствующее среднему межатомному расстоянию близкому к межплоскостным расстояниям наиболее интенсивных отражений в сплавах CoFe.

ИК-спектры аморфных композитов содержат моды колебаний, соответствующие связям кислорода со всеми элементами металлической и диэлектрической компонент Fe–O, Co–O, B–O, Ti–O.

Кроме того, обнаружены промежуточные связи кислорода с элементами обеих компо-

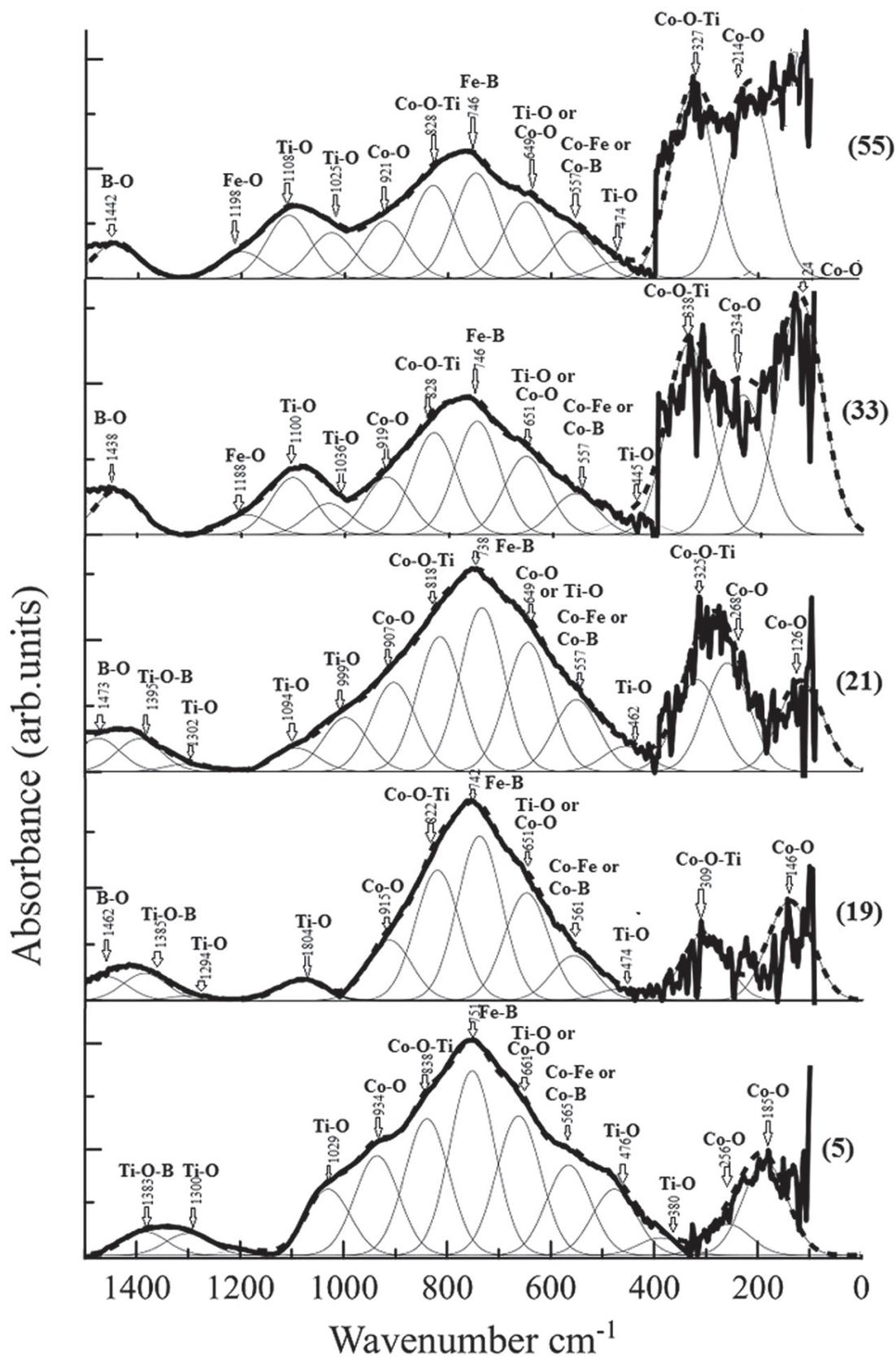


Рис. 4. ИК-спектры образцов разного состава композита  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$   
 [Fig. 4. IR spectra of samples of different composition of the composite  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ ]

нент, диэлектрической и металлической Ti–O–B, Ti–O–Co.

Установлено, что, несмотря на относительно небольшое содержание в исходном металлическом сплаве  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10}$ , бор обнаруживает связи Fe–B, Co–B не только в металлических кластерах, но и участвует в связях с кислородом диэлектрической матрицы B–O. Связи бора с титаном осуществляются через кислород Ti–O–B.

Таким образом, на основании полученных данных ИК-спектроскопии о межатомных связях в аморфных композитах можно предложить следующую модель: композиты  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  состоят из частиц в виде ядра из металлических кластеров CoFe, покрытых оболочкой из боридов и оксидов d-металлов, распределенных в диэлектрической матрице диоксида титана.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2019 годы. Проект № 3.6263.2017/ВУ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. *Новые направления физического материаловедения*. Изд-во ВГУ, Воронеж, 2000, 456 с.
2. Гриднев С. А., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Стогней О. В. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах*. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012, 352 с.
3. Стогней О. В. *Электроперенос и магнитные свойства аморфных наногранулированных композитов металл-диэлектрик*. Дис.... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж, 2004, 290 с.
4. Dianu B., Serious V.S., Metin, Parkin S., Gurney B. A., Baumgart P., Wilhoit D. R. Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures // *J. Appl. Phys.*, 1991, v. 69(9), pp. 4774–4779. DOI: 10.1063/1.348252
5. Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Stognei O. V., Zolotukhin I. V., Neretin P. V. Electrical properties and giant magnetoresistance of the CoFeB–SiO<sub>2</sub> amorphous granular composites // *Materials Science and Engineering: A*, 2001, v. 304–306, pp. 941–945. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01606-3
6. Kotov L. N., Turkov V. K., Vlasov V. S., Lasek M. P., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V. Conductive, magnetic and structural properties of multilayer films // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2013, v. 47. 012027. DOI: 10.1088/1757-899X/47/1/012027
7. Домашевская Э. П., Сторожиков С. А., Турищев С. Ю., Кашкаров В. М., Терехов В. А., Стогней О. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Молодцов С. Л. XANES- и USXES-исследования межатомных взаимодействий в нанокompозитах  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  // *ФТТ*, 2008, т. 50(1), с. 135–141. DOI: 10.1134/S1063783408010253].
8. Щекочихин А. В., Домашевская Э. П., Карпов С. И. Влияние элементного состава на основе CoFeB – SiO<sub>2</sub> на магнитные и магниторезистивные свойства // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, т. 8(1), с. 64–66. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_08\\_1\\_2006\\_013.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_08_1_2006_013.pdf)
9. Домашевская Э. П., Чан Ван Ту, Чернышев А. В., Лукин А. Н. Исследование межатомного взаимодействия в многослойных наноструктурах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{52}$  методами ИК-спектроскопии и малоугловой дифракции // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19(2), с. 195–204. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/192
10. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 51–0740.
11. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 49–1588.
12. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 48–1817.
13. Kongfa Chen, Lihua Fang, Teng Zhang, San Ping Jiang. New zinc and bismuth doped glass sealants with substantially suppressed boron deposition and poisoning for solid oxide fuel cells // *J. Mater. Chem. A*, 2014, v. 2(43), pp. 18655–18665. DOI: 10.1039/c4ta02951h
14. Wenjie Zhang, Bo Yang, Jinlei Chen. Effects of calcination temperature on preparation of boron-doped TiO<sub>2</sub> by sol-gel method // *International Journal of Photoenergy*, 2012, v. 2012, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2012/528637
15. Rihcard A., Nyquist Ronald, Kagel O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. New York and London, Academic Press, 1971, 499 p.
16. Милованов Ю. С., Кузнецов Г. В., Скрышевский В. А., Стюпан С. М. Транспорт заряда в нанокompозитных структурах кремний–SiO<sub>2</sub>, кремний–TiO<sub>2</sub> // *ФТП*, 2014, т. 48(10), с. 1370–1376. DOI: 10.1134/s1063782614100200
17. Четверикова А. Г., Маряхина В. С. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами // *Вестник Оренбургского государственного университета*, 2015, №1 (176), с. 250–255.
18. Щекочихин А. В., Домашевская Э. П., Карпов С. И., Стогней О. В. // Межатомное взаимодействие и моды ИК-спектров в аморфных нанокompозитах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  // *Вестник ВГУ. Серия: физика. Математика*, 2008, № 1, с. 109–114. URL:

<http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/physmath/2008/01/schekochihin.pdf>

19. María E., Pérez Bernal, Ricardo J., Ruano Casero, Vicente Rives. Mixed Oxides Co-Fe Mixed Oxides & Calorie/Calcination of Layered Double // *Ceramics – Silikáty*, 2004, v. 48(4), pp. 145–154. URL:

[https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs\\_content/2004/Bernal\\_CS\\_2004\\_0000.pdf](https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2004/Bernal_CS_2004_0000.pdf)

20. Nicholas T. Nolan, Michael K. Seery, Suresh C. Pillai. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel synthesised TiO<sub>2</sub> photocatalysts // *J. of Physical Chemistry C*, 2009, v. 113, pp. 16151–16157. DOI: 10.1021/jp904358g

UDC 539.216.2:537

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1151

Received 05.06.2019

Accepted 15.08.2019

## INTERATOMIC INTERACTIONS IN AMORPHOUS COMPOSITES (CoFeB)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> WITH DIFFERENT CONTENT OF METAL AND DIELECTRIC COMPONENT ACCORDING TO IR SPECTROSCOPY

© 2019 E. P. Domashevskaya<sup>1✉</sup>, Tran Van Tu<sup>1</sup>, A. N. Lukin<sup>1</sup>, A. V. Sitnikov<sup>2</sup>, O. V. Stogney<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State Technical University

14, Moskovskii pr., 394026 Voronezh, Russian Federation

### Abstract

**Purpose.** By a method of ion-beam sputtering of two targets (one of the CoFeB alloy, the second of TiO<sub>2</sub> on a rotating glass-substrate substrate, a series of samples were obtained with a gradient of the composition and thickness of the composite (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> on the diffraction patterns of amorphous composites, a halo was found corresponding to the average interatomic distance close in magnitude to the interplanar spacing of the most intense diffraction lines in CoFe alloys.

**Results.** Using IR spectroscopy, the modes were identified that correspond to interatomic bonds in amorphous composites (CoFeB)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> of various compositions. The presence of bonds with oxygen of all elements of the composite Fe – O, Co – O, Ti – O, B – O, as well as the formation of intermediate chemical bonds Ti – O – B and Ti – O – Co between the atoms of the dielectric and metal components of the composite has been established.

**Conclusions.** Based on the data obtained, a model of amorphous composites (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> is proposed, in which metal particles are represented as a nucleus of metal CoFe clusters with a shell of d-metals oxides and borides/oxyborides distributed in a dielectric matrix of titanium dioxide TiO<sub>2-*x*</sub>.

**Keywords:** amorphous metal-containing composites, IR spectra, vibration modes, interatomic bonds.

### SOURCE OF FINANCING

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of a state assignment to universities in the field of scientific activity for 2017-2019. Projects No. 3.6263.2017 / WC and No. 16.8158.2017 / 8.9.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Zolotukhin I. V., Kalinin Yu. E., Stogney O. V. *New directions of physical materials science*. Voronezh, Voronezh State University Publ., 2000, 456 p. (in Russ.)

✉ Domashevskaya Evelina P, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

2. Gridnev S. A., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Stognay O.V. *Nonlinear phenomena in nano- and microheterogeneous systems*. Moscow, BINOM. Lab knowledge Publ., 2012, 352 p. (in Russ.)
3. Stognay O. V. *Electric transport and magnetic properties of amorphous nano-granulated metal-dielectric composites*. Doc. Sci. diss, Voronezh, 2004, 280 p.
4. Diany B., Serious V.S., Metin, Parkin S., Gurney B. A., Baumgart P., Wilhoit D.R. Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures. *J. Appl. Phys.*, 1991, v. 69(9), pp. 4774–4779. DOI: 10.1063/1.348252
5. Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Stognei O. V., Zolotukhin I.V., Neretin P.V. Electrical properties and giant magnetoresistance of the CoFeB–SiO<sub>2</sub> amorphous granular composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, v. 304–306, pp. 941–945. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01606-3
6. Kotov L. N., Turkov V. K., Vlasov V. S., Lasek M. P., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V. Conductive, magnetic and structural properties of multilayer films. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2013, v. 47. 012027. DOI: 10.1088/1757-899X/47/1/012027
7. Domashevskaya E. P., Storozhilov S. A., Turi-shchev S. Yu., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Stognay O. V., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Molodtsov S. L. XANES and USXES studies of interatomic interactions in (Co<sub>41</sub>Fe<sub>39</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposites. *Physics of the Solid State*, 2008, v. 50(1), pp. 139–145. DOI: 10.1134/S1063783408010253
8. Shchekochikhin A. V., Domashevskaya E. P., Karpov S. I. Effect of elemental composition based on CoFeB–SiO<sub>2</sub> on magnetic and magnetoresistive properties. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2006, v. 8(1), pp. 64–66. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_08\\_1\\_2006\\_013.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_08_1_2006_013.pdf) (in Russ.)
9. Domashevskaya E. P., Chan Van Tu, Chernyshev A. V., Lukin A. N. Investigation of the interatomic interaction in multilayer nanostructures (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>/a-Si)<sub>40</sub> and (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> by method of IR-spectroscopy and small angle diffraction. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2017, v. 19(2), pp. 195–204. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/192 (in Russ.)
10. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 51–0740.
11. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 49–1588.
12. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 48–1817.
13. Kongfa Chen, Lihua Fang, Teng Zhang, San Ping Jiang. New zinc and bismuth doped glass sealants with substantially suppressed boron deposition and poisoning for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, 2014, v. 2(43), pp. 18655–18665. DOI: 10.1039/c4ta02951h
14. Wenjie Zhang, Bo Yang, Jinlei Chen. Effects of calcination temperature on preparation of boron-doped TiO<sub>2</sub> by sol-gel method. *International Journal of Photoenergy*, 2012, v. 2012, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2012/528637
15. Rihcard A., Nyquistand R., Kagel O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. New York and London, Academic Press, 1971, 499 p.
16. Milovanov Yu. S., Kuznetsov G. V., Skryshesky V. A., Stupan S. M. Transport of Charge in Nanocomposite Structures of Silicon–SiO<sub>2</sub>, Silicon–TiO<sub>2</sub>. *Semiconductors*, 2014, v. 48(10), pp. 1335–1341. DOI: 10.1134/s1063782614100200
17. Chetverikova A. G., Maryakhina V. S. Studies of polymineral clay containing three-layer aluminosilicates by physical methods. *Bulletin of the Orenburg State University*, 2015, no. 1 (176), pp. 250–255. (in Russ.)
18. Shchekochikhin A. V., Domashevskaya E. P., Karpov S. I., Stognei O. V. Interatomic interaction and modes of IR spectra in amorphous nanocomposites (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>)(SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*, 2008, no. 1, pp. 109–114. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/physmath/2008/01/schekochihin.pdf> (in Russ.)
19. María E., Pérez Bernal, Ricardo J., Ruano Casero, Vicente Rives. Mixed Oxides Co-Fe Mixed Oxides & Calorie/Calcination of Layered Double. *Ceramics – Silikáty*, 2004, v. 48(4), pp. 145–154. URL: [https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs\\_content/2004/Bernal\\_CS\\_2004\\_0000.pdf](https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2004/Bernal_CS_2004_0000.pdf)
20. Nicholas T. Nolan, Michael K. Seery, Suresh C. Pillai. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel synthesised TiO<sub>2</sub> photocatalysts // *J. of Physical Chemistry C*, 2009, v. 113, pp. 16151–16157. Doi: 10.1021/jp904358g

Домашевская Эвелина Павловна – д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-6354-4799.

Domashevskaya Evelina P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-6354-4799.

*Чан Ван Ту* – магистр кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru)

*Лукин Анатолий Николаевич* – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [ckp\\_49@mail.ru](mailto:ckp_49@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6521-8009.

*Ситников Александр Викторович* – д. ф.-м. н., профессор кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [sitnikov04@mail.ru](mailto:sitnikov04@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-9438-9234.

*Стогней Олег Владимирович* – д. ф.-м. н., профессор кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [sto@sci.vrn.ru](mailto:sto@sci.vrn.ru). ORCID iD 0000-0002-2464-8376.

*Chan Van Tu* – Master of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru)

*Lukin Anatoly N.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ckp\\_49@mail.ru](mailto:ckp_49@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6521-8009.

*Sitnikov Alexander V.* – Dr. Sci. (Phys. -Math.), Professor of the Department of Solid State Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [sitnikov04@mail.ru](mailto:sitnikov04@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-9438-9234.

*Stognay Oleg V.* – Dr. Sci. (Phys. -Math.), Professor of the Department of Solid State Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [sto@sci.vrn.ru](mailto:sto@sci.vrn.ru). ORCID iD 0000-0002-2464-8376.

## СМАЧИВАНИЕ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ЖИДКИМИ ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ

© 2019 М. П. Дохов<sup>1</sup>, М. Н. Кокоева<sup>1</sup>, Э. Х. Шериева<sup>2</sup>✉

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В. М. Кокова  
пр. Ленина, 1«В», 360030 Нальчик, Российская Федерация

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова  
ул. Чернышевского, 173, 360004 Нальчик, Российская Федерация

**Аннотация.** В статье по известным в литературе экспериментальным значениям краевых углов и поверхностных энергий твердых и жидких металлов рассчитаны межфазные энергии границ раздела между твердыми и жидкими металлами. В настоящее время при вычислении величин межфазных энергий появилась возможность учета температурного фактора для многих твердо-жидких металлических систем. Показано, что при  $\theta_0 = \pi/2$  межфазная энергия  $\sigma_{SL}$  в исследованных системах меньше, чем поверхностная энергия твердых металлов  $\sigma_{SV}$ .

**Ключевые слова:** краевой угол, поверхностная энергия, межфазная энергия, олово, свинец, железо, медь.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследованиями отечественных и зарубежных ученых к настоящему времени измерены удельные поверхностные свободные энергии почти всех чистых металлов в жидком состоянии  $\sigma_{LV}$  [1–3].

Что касается поверхностной энергии металлов в твердом состоянии, то до недавнего времени были измерены  $\sigma_{SV}$  только для ограниченного их количества, которые не отличались достаточной степенью точности. Поэтому в науке о межфазных явлениях сложилось парадоксальное положение, при котором не было возможности провести расчет межфазной энергии  $\sigma_{SL}$ , используя уравнение Юнга. В связи с этим в литературе накоплен большой объем работ, в которых вычислялись только разности между поверхностной энергией металла в твердом состоянии и межфазной энергией на границе твердый металл-расплав другого металла.

Следует отметить, что прямого метода измерения этой величины не существует. Между тем, она определяет краевой угол  $\theta_0$  в равновесных системах и контактный угол  $\theta$  в неравновесных системах. Последние величины необходимы при жидкофазном спекании, пайке, сварке и т. д.

В настоящее время появилась возможность её вычислить как отдельную величину, так как

✉ Шериева Эльвира Хусеновна, e-mail: teuva.ella@mail.ru

уже измерены поверхностные энергии многих металлов в твердом состоянии  $\sigma_{SV}$  и их температурные коэффициенты  $\Delta\sigma_{SV} / \Delta T$ . Эти данные  $\sigma_{SV}$ , многие из которых получены усовершенствованным компенсационным методом «нулевой ползучести», обобщены в работе [4].

Целью настоящей статьи является попытаться частично восполнить этот пробел и вычислить межфазные энергии в указанных выше системах.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

В работе Т. В. Захаровой [5] были измерены равновесные краевые углы  $\theta_0$ , образуемые жидкими оловом и свинцом на поверхностях твердых железа и меди.

Углы смачивания железа оловом и свинцом при температуре 623 К по её данным равны 43 и 48° соответственно. Углы смачивания меди оловом и свинцом при той же температуре равны 20 и 34°.

Для жидких олова и свинца ею получены эмпирические уравнения, выражающие поверхностные натяжения в зависимости от температуры:

$$\sigma_{LV}(\text{Sn}) = 537 - 0.052(T - 505), \quad (1)$$

$$\sigma_{LV}(\text{Pb}) = 455 - 0.085(T - 608). \quad (2)$$

В связи с тем, что температура плавления свинца равна не 608 К, а 601 К, то мы ввели в уравнение (2) поправку 1 мДж/м<sup>2</sup>.



При низких температурах железо имеет гра-  
нецентрированную кубическую структуру, поэ-  
тому из двух экспериментальных значений ве-  
личин поверхностных энергий твердого железа,  
приведенных в работе [4], мы выбрали  $\gamma$ -Fe для  
которого  $\sigma_{SV} = 2170 \text{ мДж/м}^2$  при  $T_m$  ( $T_m$  – темпе-  
ратура плавления). Поскольку в литературе отсут-  
ствует экспериментально измеренное значение  
величины температурного коэффициента по-  
верхностной энергии твердого железа  $\Delta\sigma_{SV} / \Delta T$ ,  
то мы воспользовались полуэмпирическим зна-  
чением этой величины, полученной нами в ра-  
боте [6]:  $\Delta\sigma_{SV} / \Delta T = 0.3333 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ .

Для меди  $\sigma_{SV} = 1760 \text{ мДж/м}^2$  при температуре  
плавления, а  $\Delta\sigma_{SV} / \Delta T = 0.50 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ . Темпе-  
ратуры плавления железа и меди взяты из [7] и рав-  
ны:  $T_m(\text{Fe}) = 1809 \text{ К}$ ,  $T_m(\text{Cu}) = 1356 \text{ К}$ . Температуры  
измерения равновесных краевых углов  $T_{ms}$  ( $T_{ms}$  –  
температура измерения) приведены в табл. 1.

В качестве примера проведем процедуру  
расчета поверхностной энергии твердого желе-  
за при температуре, при которой автор диссер-  
тации измерила равновесный краевой угол  $\theta_0$ ,  
образуемый оловом на поверхности железа. Пе-  
ревод поверхностной энергии твердого железа  
к той температуре, при которой измерен кра-  
евой угол, осуществим по формуле:

$$\sigma_{SV}(\text{Fe}) = 2170 + (T_{пл} - T_{изм}) \frac{\Delta\sigma_{SV}}{\Delta T}. \quad (3)$$

Подставляя в (3) численные значения вели-  
чин, получим:

$$\sigma_{SV}(\text{Fe}) = 2170 + (1809 - 623) \cdot 0.3333 = 2565 \text{ мДж/м}^2. \quad (4)$$

Знак плюс в (3) и (4) означает, что при умень-  
шении температуры  $\sigma_{SV}$  растет.

Для вычисления  $\sigma_{SL}$  воспользуемся уравне-  
нием Юнга:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} \cos\theta. \quad (5)$$

Для подстановки в формулу (5)  $\sigma_{LV}$  также не-  
обходимо привести к температуре, при которой  
измерен краевой угол. Для этого воспользуемся  
уравнением (1):

$$\sigma_{LV}(\text{Sn}) = 537 - 0.052(623 - 505) = 537 - 118 \cdot 0.052 = 531 \text{ мДж/м}^2. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5) и учитывая формулу (4)  
имеем:

$$\sigma_{SL} = 2565 - 531 \cos 43^\circ = 2565 - 531 \cdot 0.7314 = 2177 \text{ мДж/м}^2. \quad (7)$$

В связи с тем, что краевые углы автором [5]  
измерены при низких температурах, то влия-  
нием паров жидких металлов на поверхнос-  
тную энергию твердого металла можно пре-  
небречь. Тем не менее, считаем необходимым  
дальнейшее исследование по выяснению воз-  
действия паров жидких металлов на поверх-  
ностные и межфазные характеристики твёр-  
до-жидких контактирующих металлических  
систем.

Работу адгезии расплава  $W_A$  можно вычис-  
лить с помощью одного из двух тождественных  
выражений:

$$W_{A_1} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}, \quad (8)$$

$$W_{A_2} = \sigma_{LV} (1 + \cos\theta_0). \quad (9)$$

Подставляя численные значения величин в (8)  
или (9), например, в (8), получим:

$$W_{A_1} = [2565 + 531 - 2171] \text{ мДж/м}^2 = 919 \text{ мДж/м}^2.$$

Как отмечено, в автореферате гистерезис  
краевого угла в системе Fe–Sn не наблюдался, и  
растворимость железа в олове была малой.

Отметим, что во всех изученных системах,  
результаты округлены до целых чисел.

По такой же схеме проведены расчеты и для  
других систем. Результаты вычислений пред-  
ставлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Результаты расчетов межфазных энергий твердых железа и меди жидкими оловом и свинцом в зависимости от температуры.

[Table 1. Results of calculations of interfacial energies of solid iron and copper by liquid tin and lead depending on temperature]

System	T, K	$\varphi, ^\circ$	$\sigma_{SV}, \text{ мДж/м}^2$	$\sigma_{LV}, \text{ мДж/м}^2$	$\sigma_{SL}, \text{ мДж/м}^2$	$W_A, \text{ мДж/м}^2$
Fe–Sn	623	43	2565	531	2177	919
Fe–Pb	623	48	2565	454	2261	758
Fe–Pb	1023	48	2432	420	2151	701
Cu–Sn	573	20	2152	533	1651	1034
Cu–Sn	623	20	2126	531	1627	1030
Cu–Sn	723	20	2076	526	1582	1020
Cu–Sn	873	0	2002	518	1484	1036
Cu–Pb	623	34	2126	454	1750	830
Cu–Pb	873	34	2002	433	1643	792

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При составлении табл. 1 нами учитывались, высказанные в автореферате диссертации положения [5]:

1. Краевой угол  $\theta_0$  свинца к меди при всех температурах составлял  $\theta_0 = 34^\circ$ .

2. В системе медь–олово краевой угол не изменялся до 723 К, а затем  $\theta$  уменьшался до нуля, то есть  $\theta_0 = 0^\circ$ .

3. При нагревании систем Fe–Sn и Fe–Pb краевые углы снижались сравнительно слабо, а при последующем охлаждении возвращались к исходным значениям только у свинца, который не образует с железом растворов и химических соединений. По этой причине расчеты  $\sigma_{sl}$  при температуре 1023 К проведены только для свинца с железом. При высоких температурах в системе Fe–Sn образовывались интерметаллиды, поэтому расчеты с последней системой не проводились.

4. Отметим, что наши расчеты проводились без учета возможного изменения  $\sigma_{sv}$  подложек под действием расплавов.

В литературе нередко появляется утверждение о том, что уравнение Юнга, связывающее межфазную энергию с поверхностной энергией твердого тела, расплава и угла смачивания, неприменимо для расчета межфазной энергии твердо-жидких систем, так как в этом уравнении не учитывается вертикальная составляющая вектора движущей силы. В частности, также утверждается, что оно не содержит упругих констант твердого тела [8]. Действительно, это так. Однако нужно иметь в виду, что речь идет об абсолютно твердом теле и термодинамическом равновесии трёхфазной системы. Если соблюдать последние условия, то уравнение Юнга вполне применимо и не только в области, где угол смачивания больше  $90^\circ$ , но и для систем, в которых равновесный краевой угол меньше девяноста градусов.

Из табл. 1 следует, что межфазные энергии  $\sigma_{sl}$  всех изученных систем меньше, чем  $\sigma_{sv}$  при всех температурах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые применено уравнение Юнга непосредственно без каких-либо косвенных вычислений для определения межфазной энергии на границе раздела твердая фаза одного более тугоплавкого металла с жидкой фазой другого легкоплавкого металла.

Показано, что при  $\theta_0 < \frac{\pi}{2}$  межфазная энергия всегда меньше, чем поверхностная энергия твердой подложки. Показано также, что при контакте высокоэнергетических твердых металлов с низкоэнергетическими жидкостями низкое значение величины краевого угла не гарантирует низкое значение межфазной энергии.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen B. C. *In liquid metals: Chemistry and physics* / Ed. by S.Z. Beer. Marcel Dekker, New York, 1972, pp. 3–161.
2. Ниженко В. И., Флока Л. И. *Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы)*. М.: Металлургия, 1981, 208 с.
3. Попель С. И. *Поверхностные явления в расплавах*. М.: Металлургия, 1994, 432 с.
4. Хоконов Х. Б., Таова Т. М., Шебзухова И. Г., Кумыков В. К., Алчагиров Б. Б. Поверхностная энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии. *Труды международного и междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»*, 16–21 сентября 2018 г., Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный – Шепси, 2018, В. 8, с. 5–20.
5. Захарова Т. В. Растекание расплавов (Pb–Sn и Zn) по поверхности твердых металлов и адгезия фаз. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Свердловск, 1973. 23 с. URL: <https://search.rsl.ru/ru/reCORD/01007087710>
6. Дохов М. П., Кокоева М. Н. Межфазные энергии расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов на границе с твердым железом // *Международный научный журнал. Инновационная наука*, 2018(6), с. 23–28. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35125318>
7. *Энциклопедия неорганических материалов*. В 2 т. / Ред. коллегия: Федорченко И. М. (отв. ред.) и др. Киев: Укр. сов. энциклопедия, 1977, т. 1, 840 с, т. 2, 816 с.
8. Новосадов В. С., Хоконов Х. Б. Движущие силы и коэффициент растекания в неравновесных условиях смачивания. *Труды международного и междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»*, 16–21 сентября 2014 г., Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный – пос. Южный, 2014, В.4, с. 207–212.

UDC 532.614.2

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1152

Received 12.07.2019

Accepted 15.08.2019

## THE WETTABILITY OF SOLIDS IRON AND COPPER BY LIQUIDS STANNUM, PLUMBUM AND CALCULATION INTERFACIAL ENERGIES

© 2019 M. P. Dokhov<sup>1</sup>, M. N. Kokoeva<sup>1</sup>, E. Kh. Sherieva<sup>2</sup>✉

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokova

1 «V», Lenina ave., 360030 Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic

<sup>2</sup>Kabardino-Balkarian State University named after Kh. M. Berbekova

173, Chernyshevskogo str., 360004 Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic

### Abstract

**Object.** Until recently, due to the absence of many solid metal experimental values of the surface energy  $\sigma_{sv}$  and the temperature coefficient  $\Delta\sigma_{sv} / \Delta T$  not possible to bring the computed values of interfacial energy  $\sigma_{sl}$  of the same temperature at which measurements were made of the contact angle, which naturally negatively influence in the results of calculations of interfacial energies. At the present time by their calculation them will be able to account the temperature factor for many solid-liquid metal systems.

**Purpose.** The purpose of this paper is calculating interfacial energy between melting metal and another solid metal. The interfacial energy of iron, copper on the boundary with meltings stannum, plumbum is calculated. It is showed that if the wetting angles more than ninety degrees, it then the interfacial energy is more than surface energy of a solid body. In case, when boundary angle is smaller ninety degrees then the interfacial energy less than the surface energy of solid body.

**Method and Methodology.** According to the literature, data know experimental values of contact angles formed by liquid tin, lead on the surfaces of solid iron, and copper their interfacial energy calculated. For calculations, we used the Young's equation relating interfacial energy with the surface energies of the solid, the liquid and the cosine of the contact angle.

**Results.** It is showed that if the take in to account the temperature at which it the makes a significant is measured, contributes to the of a significant contribution in the interfacial energy.

**Conclusions.** In conclusion, it should be noted that our method of calculation can be also adapted to the investigations of other solid-melt system.

**Keywords:** boundary angle, surface energy, interfacial energy, stannum, plumbum, iron, copper.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Allen B. C. *In liquid metals: Chemistry and physics* / Ed. by S.Z. Beer. Marcel Dekker, New York, 1972, pp. 3–161.

2. Nizenko V. I. Floka L. I. *Poverkhnostnoe natyazhenie zhidkikh metallov i splavov (odno- i dvukhkomponentnye sistemy)* [Surface tension of liquid metals and alloys (one - and two-component systems)]. Moscow, Metallurgy Publ., 1981, 208 p. (in Russ.)

✉ Sherievae Elvira Kh., mail: teuva.ella@mail.ru

3. Popel S. I. *Poverkhnostnoe yavleniya v rasplavakh* [Surface phenomena in melts]. Moscow, Metallurgy Publ., 1994, 432 p. (in Russ.)

4. Khokonov H. B., Taova T. M., Shebzukhova I. G., Kумыков V. K., Alchagirov B. B. *Poverkhnostnye energiya i natyazhenie metallov i dvoynykh metallicheskikh splavov v tverdom sostoyanii*. [Surface energy and tension of metals and double metal alloys in solid state]. *Proceedings of the international and interdisciplinary Symposium "Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions"*, September 16–21, Nalchik – Rostov-on-don – Grozny – Shepsi. 2018, v. 8, pp. 5–20. (in Russ.)

5. Zakharova T. V. *Rastekanie rasplavov (Pb–Sn i Zn) po poverkhnosti tverdykh metallov i adgeziya faz* [Melt Spreading (Pb–Sn and Zn) over the surface of

solid metals and phase adhesion]. Cand. sci. diss. (abstract) Sverdlovsk, 1973, 23 с. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01007087710>

6. Dokhov M. P., Kokoeva M. N. Mezhfaznye energii rasplavlennykh khloridov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov na granitse s tverdym zhelezom [Interfacial energies of molten chlorides of alkali and alkaline earth metals on the border with solid iron], *International Scientific Journal Innovative Science*, 2018(6), pp. 23–28. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35125318> (in Russ.)

7. *Entsiklopediya neorganicheskikh materialov* [Encyclopedia of inorganic materials]. In 2 vol. / Fedor-

chenko I.M. (ed.) and others. Ukrainian Soviet Encyclopedia. Kiev, 1977, v. 1, 840 p., v. 2, 816 p. (in Russ.)

8. Novosadov V. S., Khokonov Kh. B. Dvizhushchie sily i koeffitsient rastekaniya v neravnovesnykh usloviyakh smachivaniya [Driving forces and spreading coefficient in non-equilibrium wetting conditions]. *Proceedings of the international and interdisciplinary symposium "Physics of surface phenomena, phase boundaries and phase transitions"*, September 16–21, 2014, Nalchik – Rostov-on-Don – Grozny – pos. South, 2014, Vol. 4, pp. 207–212. (in Russ.)

*Дохов Магомед Пашевич* – д. т. н., профессор кафедры технической механики и физики, Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Российская Федерация, Кабардино-Балкарская Республика; ORCID-0000-0002-3224-9850.

*Кокоева Муза Нургалиевна* – старший преподаватель кафедры технической механики и физики, Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Российская Федерация, Кабардино-Балкарская Республика.

*Шериева Эльвира Хусеновна* – соискатель кафедры теоретической и экспериментальной физики Института физики и математики, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Российская Федерация, Кабардино-Балкарская Республика; e-mail: [teuva.ella@mail.ru](mailto:teuva.ella@mail.ru). ORCID-0000-0002-9350-9310.

*Dokhov Magomed P.* - Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Technical Mechanics and Physics, Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokova, Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic; ORCID-0000-0002-3224-9850.

*Kokoeva Muza N.* – Senior Lecturer of the Department of Technical Mechanics and Physics, Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokova, Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic.

*Sherieva Elvira Kh.* – PhD student of the Department of Theoretical and Experimental Physics, Institute of Physics and Mathematics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova, Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic; e-mail: [teuva.ella@mail.ru](mailto:teuva.ella@mail.ru). ORCID-0000-0002-9350-9310.

## ВНЕДРЕНИЕ СЕРЕБРА В МАТРИЦУ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРО-ТЕРМОДИФФУЗИИ

©2019 В. Л. Кошевой<sup>1</sup>, А. О. Белорус<sup>2</sup>, Л. Б. Матюшкин<sup>2</sup>,  
И. М. Плешанов<sup>3</sup>, П. В. Середин<sup>4</sup>, С. А. Ивков<sup>4</sup>, А. С. Леньшин<sup>4</sup>✉

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет

Васильевский остров, 21 линия, 2, 199106 Санкт-Петербург, Российская Федерация

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В. И. Ульянова (Ленина)

ул. Профессора Попова, 5, 197376 Санкт-Петербург, Российская Федерация

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий,  
механики и оптики

Кронверкский пр., 49, 197101 Санкт-Петербург, Российская Федерация

<sup>4</sup>Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

**Аннотация.** В работе были проведены исследования возможности внедрения серебра в пористый кремний методом электро-термодиффузии и установлено влияние процедуры осаждения на адсорбционные свойства поверхности пористой матрицы. Композиты пористого кремния с внедренными частицами металла относятся к многофункциональным материалам и перспективны для применения в современной оптоэлектронике, сенсорике и персонализированной медицине.

**Ключевые слова:** кремний, пористый кремний, композитные структуры, функционализация, электро-термодиффузия, угол смачивания.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведутся междисциплинарные исследования многофункциональных композитных материалов, в том числе для целей персонализированной медицины, оптики, сенсорики. Одним из подходов формирования таких материалов является создание пористых биосовместимых матриц с осажденными каталитически активными частицами различных металлов. В качестве осаждаемого металла в зависимости от целей исследования могут выступать серебро, золото, магнитные металлы группы железа, олово, индий, цинк и их оксиды. Пористый кремний (por-Si) с осажденными частицами серебра, благодаря широкому набору подстраиваемых под конкретную практическую задачу характеристиками, может применяться в качестве элементов фотодетекторов, солнечных батарей [1], медицинских микроустройств (имплантов) с антимикробным эффек-

том [2], а также при создании электрохимических сенсоров [3–4].

Цель работы было установление возможности внедрения серебра в пористый кремний методом электро-термодиффузии и влияния процедуры осаждения на адсорбционные свойства поверхности пористой матрицы. Исследуемые структуры могут быть использованы в сенсорных устройствах в качестве механически прочной контактной базы (электродов).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Методика синтеза пористых структур на основе кремния (por-Si)

В работе для формирования пористых структур на основе кремния (por-Si) с осажденным Ag использовался метод электрохимического травления [5, 6]. Установка для получения образцов пористого кремния состоит из стеклоуглеродного тигля с электролитом, в который помещается образец. Стеклоуглеродный тигель при анодировании выступает в роли катода. В качестве электролита в работе был ис-

✉ Леньшин Александр Сергеевич,  
e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru



пользован водный раствор на основе фтороводородной кислоты (HF) с добавлением изопропилового спирта ( $C_3H_7OH$ ).

Для формирования пористой матрицы были выбраны монокристаллические подложки кремния, легированные фосфором (*n*-типа проводимости), кристаллографическим направлением (100), удельным сопротивлением 4.5 Ohm·см. Так же в процессе травления соблюдались определённые технологические параметры: время анодирования  $t = 10$  min, плотность тока  $j = 30$  mA/cm<sup>2</sup>. Полученные в ходе электрохимического травления пористые матрицы в дальнейшем применялись в качестве подложек для создания структур por-Si/Ag.

#### Синтез коллоидных квантовых точек с использованием нитрата серебра $AgNO_3$

Функционализация матрицы пористого кремния проводилась наночастицами  $AgNO_3$  с применением метода электро-термодиффузии. Под функционализацией подразумевается процесс формирования композитных структур на основе por-Si с измененными по сравнению с оригинальной матрицей структурными и физико-химическими свойствами. Для синтеза чернил серебра был применен метод коллоидных квантовых точек. Подобный синтез в органической неполярной среде позволяет варьировать лиганды, находящиеся на поверхности частиц, что определяет условия смешиваемости поверхности раствором. Установка для синтеза наночастиц серебра представлена в работе [7].

Для формирования конечного раствора производилось смешивание нитрата серебра, цитрата натрия, хлорида натрия и 95 °C раствора аскорбиновой кислоты. Далее нагрев поддерживался в течение 30 минут до полного протекания реакции. Для избавления от непрореагировавших компонентов проводилось центрифугирование коллоидного раствора. В работах [7, 8] показано, что по данной методике получения наночастиц нитрат серебра распадается до металлического Ag, а нераспавшиеся реагенты удаляются центрифугированием.

На основе данных сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), был определён диаметр частиц ~20 nm [7].

Далее синтезированные наночастицы серебра также с помощью метода центрифугирования были нанесены на слои пористого кремния с последующим отжигом при температуре 150 °C в течение 30 минут.

#### Метод электро-термодиффузии

Стандартными методами формирования контактов (ионно-плазменное распыление, ме-

тод термического испарения и т. д.) сложно обеспечить качественное введение наночастиц на глубину в пористую матрицу. С этой целью был применен метод электро-термодиффузии, при котором частицы Ag могут активно проникать в поры. В работе для реализации процессов электро-термодиффузии использовалась установка, включающая в себя: муфельную печь, способную поддерживать температуру в пределах от 100 до 900 °C, источник напряжения с рабочим диапазоном в районе 100–400 V и прижимной механизм, реализующий электрический контакт с экспериментальным образцом.

Перед проведением электро- и термодиффузии на образцы пористого кремния предварительно был нанесен слой серебра. Образцы были помещены в муфельную печь. После достижения температуры в 200 °C на образец подавалась разность потенциалов в 300 V в течение 25 минут. Стоит отметить, что образцы при данном технологическом процессе подвергаются низкотемпературному отжигу, что в свою очередь приводит к модификации морфологии и физических характеристик исследуемых структур.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Методы исследования структур

Для исследования композитных структур на основе пористой матрицы кремния с частицами серебра был использован растровый электронный микроскоп TESCAN MIRA3. Данный метод позволил выявлять особенности морфологии пористых матриц до и после функционализации. Также для определения особенностей процессов функционализации методом растекающейся капли был рассчитан угол смачивания.

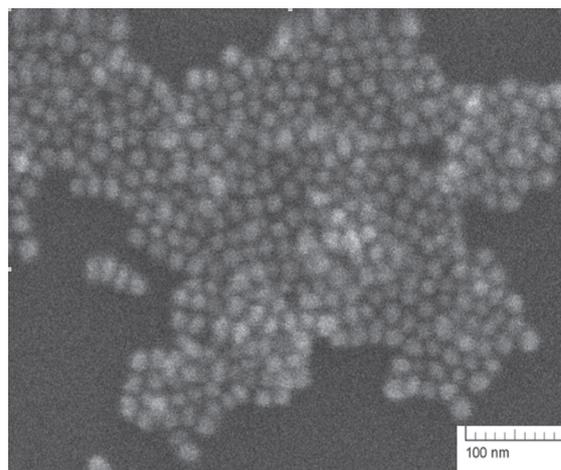


Рис. 1. Данные сканирующей электронной микроскопии наночастиц серебра [7]  
[Fig. 1. Scanning electron microscopy data of silver nanoparticles [7]]

### Растровая электронная микроскопия

Данные растровой электронной микроскопии исходных образцов  $\text{por-Si}$  приведены на рис. 2–3.

Анализируя РЭМ снимки, можно утверждать, что размер пор для образца марки КЭФ-4.5 составляет  $d = 50\text{--}100\text{ nm}$  с толщиной слоя до  $20\text{ }\mu\text{m}$ , особенности морфологии на сколе связаны с кристаллографической ориентацией пластины [9]. Данные РЭМ для пористых матриц кремния после нанесения на них слоя серебра методом синтеза коллоидных квантовых точек представлены на рис. 3.

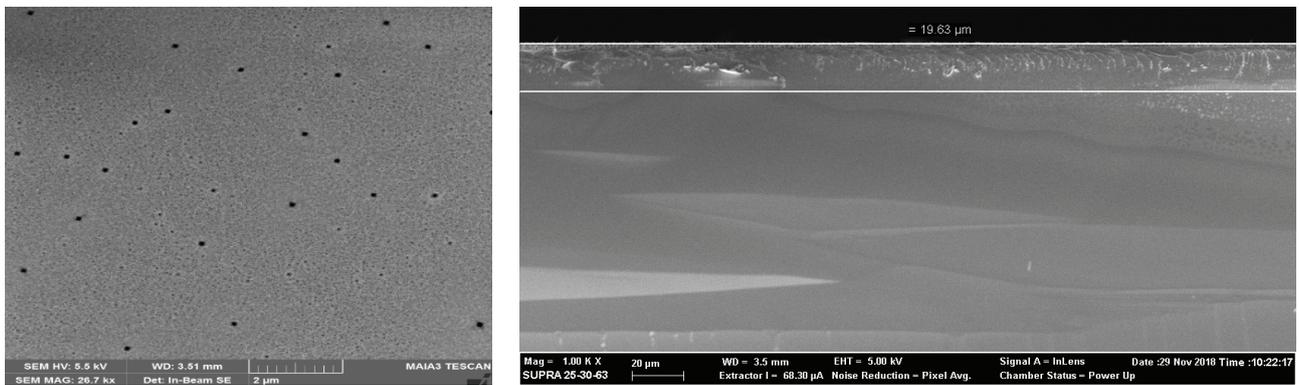
По данным РЭМ (рис. 3) было выявлено, что серебро присутствует преимущественно на поверхности пористой матрицы кремния. Также на боковом срезе можно установить, что небольшая концентрация серебряных частиц способна по-

падать внутрь пор, но данный механизм не является определяющим при сцеплении пористой матрицы со слоем серебра.

### Исследование композитных структур на основе матрицы $\text{por-Si/Ag}$ после процесса электро-термодиффузии методом растровой электронной микроскопии

На рис 4. представлены РЭМ-изображения образцов с нанесенным серебром после процедуры электро-термодиффузии.

По данным данных РЭМ (рис. 4а, б) серебро активно диффундирует в поры, заполняя практически всю внутреннюю поверхность. При приложении напряжения и воздействии температуры происходит втягивание частиц вглубь пористого слоя. Серебро, диффундируя в поры, повышает удельную площадь поверхности металли-

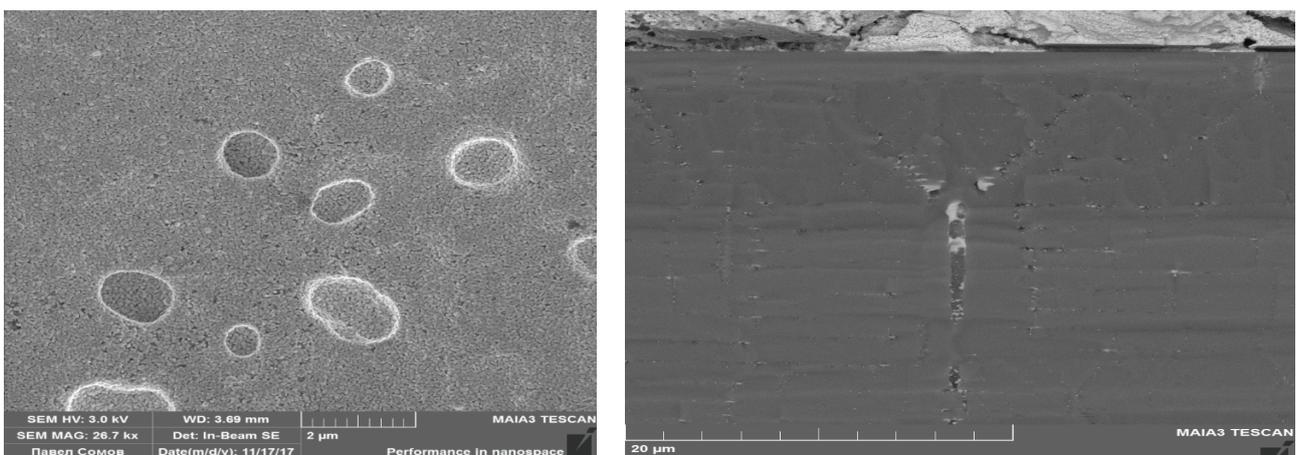


*a*

*b*

**Рис. 2.** Данные растровой электронной микроскопии  $\text{por-Si}$ : *a* – РЭМ поверхности образца; *b* – РЭМ поперечного сечения образца

[Fig. 2. SEM data of silicon porous structures: *a* – surface; *b* side cut]

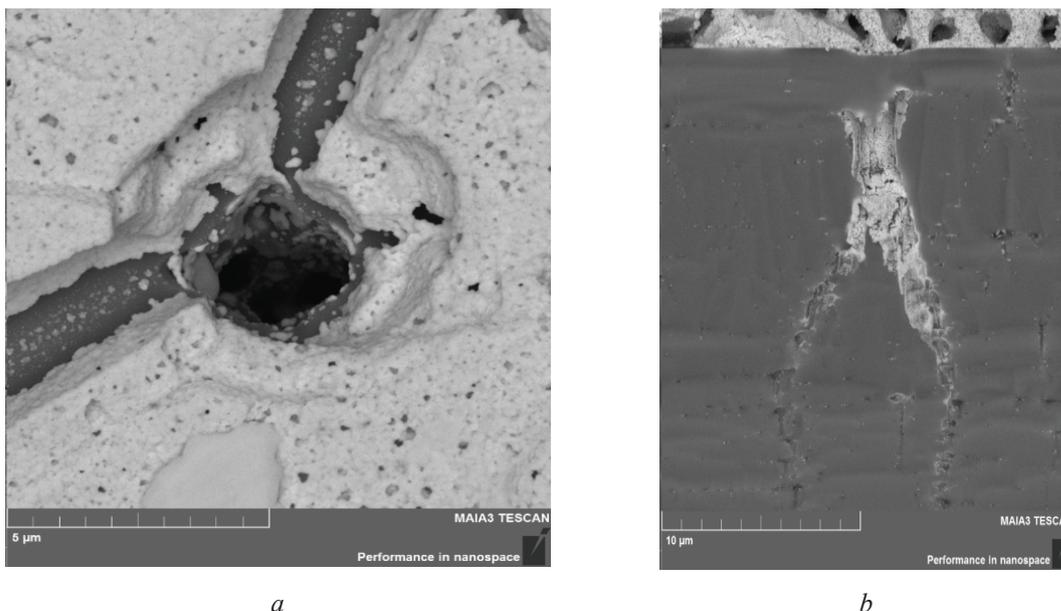


*a*

*b*

**Рис. 3.** Данные растровой электронной микроскопии  $\text{por-Si/Ag}$ : *a* – РЭМ поверхности образца; *b* – РЭМ поперечного сечения образца

[Fig. 3. SEM data of porous silicon structures with a deposited silver layer: *a* – surface; *b* – side cut of pores]



**Рис. 4.** Данные растровой электронной микроскопии por-Si/Ag после процесса электро-термодиффузии: *a* – РЭМ поверхности образца; *b* – РЭМ поперечного сечения образца [Fig. 4. SEM data of por-Si with a deposited silver layer after the process of electro-thermal diffusion: *a* – surface; *b* – side cut]

ческого слоя, и увеличивается качество закрепления посредством перехода к диффузионным процессам. Данный процесс можно охарактеризовать как эффект перераспределения серебра на поверхности при электро-термодиффузионном воздействии.

#### Исследование структур методом рентгеновской дифракции

Структурная диагностика полученных образцов проводилась методом рентгеновской дифракции, с использованием дифрактометра ДРОН 4-07 с возбуждающим  $\text{CoK}\alpha$ -излучением ( $1.789 \text{ \AA}$ ) в одном режиме (рис. 5).

На дифрактограмме подложки пористого кремния наблюдаются линии Si (200) на  $2\theta = 38.5^\circ$ , а также Si(400) K $\beta$  на  $73.3^\circ$  и Si(400) K $\alpha$  на  $82.4^\circ$  соответственно. С учетом приборной погрешности и возможного влияния пористого слоя полуширина линий K $\alpha$ K $\beta$  и их соотношение остается постоянным и соответствует параметрам подложки кристаллического кремния.

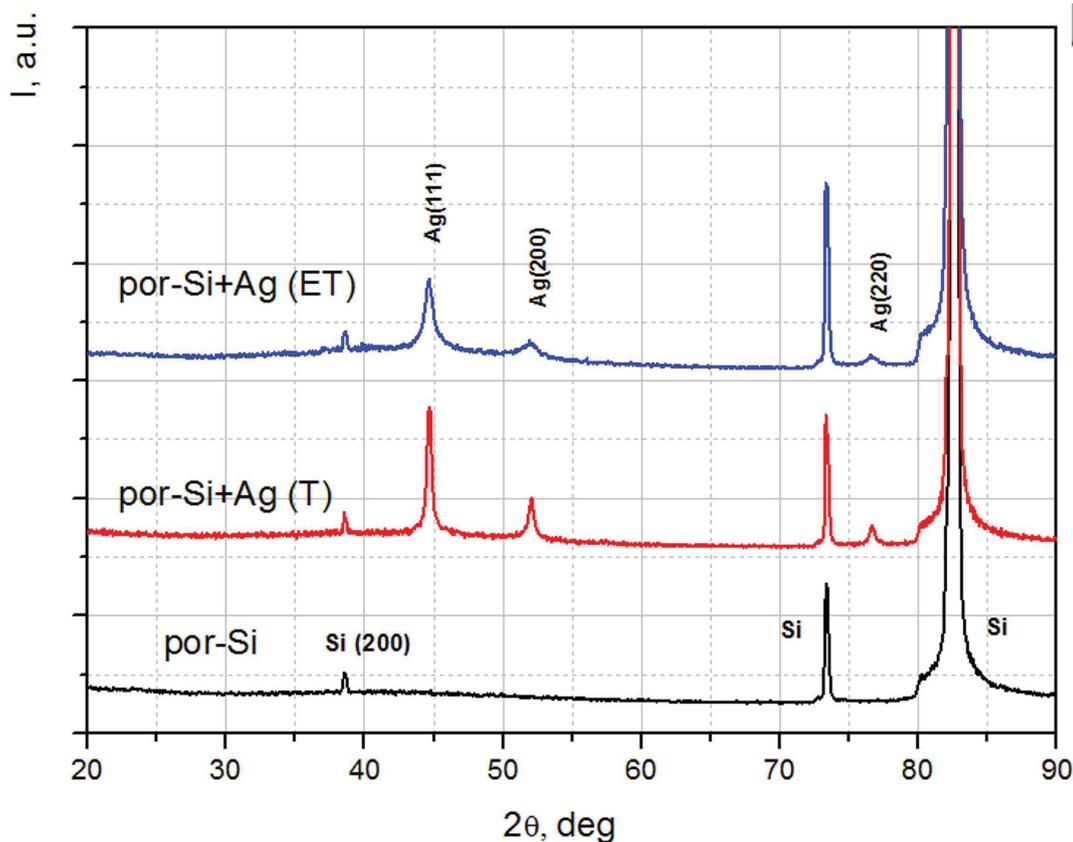
На дифрактограммах образцов с осажденными частицами серебра наблюдаются линии, соответствующие металлическому серебру Ag(111) на  $44.5^\circ$ , Ag(200) на  $52.3^\circ$  и Ag(220) на  $76.8^\circ$ . После проведения процедуры электро-термодиффузии линии серебра, в особенности Ag(111), на дифрактограмме проявляются менее интенсивно, при этом полуширина линии Ag(111) растет. Это может быть вызвано изменением морфо-

логии образцов и уменьшением среднего размера частиц.

#### Метод краевого угла смачивания

Методом измерения краевого угла смачивания в данной работе были определены характеристики гидрофильности/гидрофобности поверхности полученных в работе образцов. Изменение краевого угла смачивания поверхности образцов после проведения с ними каких-либо действий может свидетельствовать как об изменении морфологии, так и об изменении состава адсорбционных кислотно-основных функциональных центров на поверхности образцов, характеризующих физико-химические свойства материала.

На слои por-Si до процесса функционализации наночастицами серебра и после механическим дозатором были нанесены одинаковые водные капли, после чего полученные изображения фиксировались. Измерительный стенд представляет собой закрепленный микроскоп с горизонтальной оптической осью, расположенной в одной плоскости с исследуемым образцом. Для дальнейшей обработки полученных изображений был разработан виртуальный прибор в программной среде LabVIEW [10]. Принцип работы виртуального прибора заключается в том, что программа, обрабатывая изображение, получает данные о диаметре и высоте капли и производит расчет краевого угла смачивания методом



**Рис. 5.** XRD-спектры исходного пористого кремния, por-Si с нанесенным Ag (T) и por-Si с нанесенным Ag после процедуры электро-термодиффузии (ET)  
**[Fig. 5.** XRD-spectra of the initial porous silicon, por-Si with deposited Ag and por-Si with deposited Ag after the electrothermodiffusion procedure]

«проекции капли». Точность расчета угла по данной методике оценивается в 1–5 градусов, контрольные измерения краевого угла смачивания при помощи средств стандартного графического редактора подтвердили корректность работы программного обеспечения. Данные, полученные по описанной методике, приведены на рис. 6a, b, c и в табл. 1.

Определение угла смачивания является методом контроля процессов функционализации.

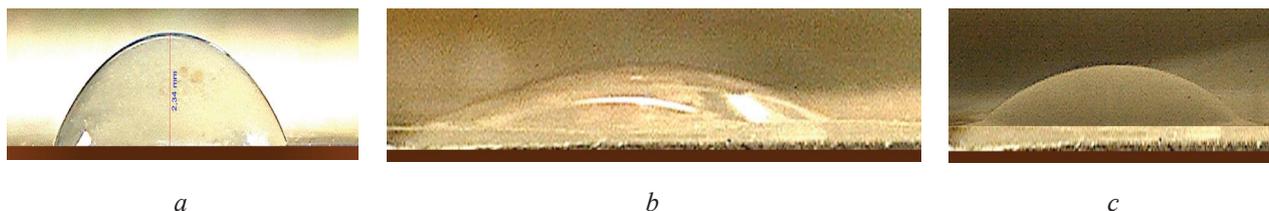
**Табл. 1.** Данные угла смачивания  
**[Tabl. 1. Wetting angle data]**

Образец [Sample]	Угол смачивания [Wetting angle] $\theta$ , размерность, ° [ $\theta$ , value, °]
a – por-Si	59
b – por-Si/Ag	31
c – por-Si/Ag с применение электро-термодиффузии [using electro-thermal diffusion]	42

Пористая матрица кремния изначально склонна к гидрофобности ( $\theta \approx 59^\circ$ ), рис. 5a. Далее при нанесении частиц серебра гидрофобность сменяется на гидрофильность ( $\theta \approx 31^\circ$ ), рис. 5b, и после использования метода электро-термодиффузии угол смачивания и характер гидрофильности меняются слабо ( $\theta \approx 42^\circ$ ), рис. 5c. Увеличение краевого угла смачивания при нанесении наночастиц серебра может быть связано как с изменением морфологии поверхности образца, так и с изменением поверхностных функциональных групп вследствие пассивации поверхности пористого кремния. Процесс электро-термодиффузии позволяет осуществлять перераспределение наночастиц серебра с поверхности пористого кремния в глубь образца, что в свою очередь приводит к уменьшению толщины слоя наночастиц серебра и как следствие изменению свойств поверхности, что приводит к незначительному росту краевого угла смачивания.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирована эффективность применения методики электро-термодиф-



**Рис. 6.** Расчёт угла смачивания для образцов: *a* – por-Si; *b* – por-Si/Ag; *c* – por-Si/Ag с применением электро-термодиффузии  
**[Fig. 6.** Calculation of the wetting angle for samples: *a* – por-Si; *b* – por-Si/Ag; *c* – por-Si/Ag with the use of electro-thermal diffusion]

фузии для внедрения серебра в матрицу пористого кремния. Для синтеза чернил нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  был применен метод коллоидных квантовых точек. Размер наночастиц составлял порядка 20 nm. С помощью метода центрифугирования слой серебра был нанесен на пористую матрицу кремния с последующим отжигом. В результате электротермодиффузии наночастицы серебра активно диффундировали в пористую матрицу, образуя композитную структуру.

На основе данных полученных методикой определения краевого угла смачивания были сделаны выводы о том, что пористая матрица кремния изначально склонна к гидрофобности ( $\theta \approx 59^\circ$ ). После нанесения частиц серебра гидрофобность сменяется на гидрофильность. По сравнению с аналогичными методами [11,12] данный технологический процесс позволяет наносить наночастицы серебра в глубь матрицы пористого кремния, тем самым создавая активный проводящий слой. Исследуемая композитная структура может найти широкое применение в сенсорах различного типа, выступая в роли электродной базы, на которую может наноситься (фото-, био- и т. д) активный слой. Также создаваемые электроды должны иметь повышенную стабильность и механическую прочность за счёт формирования диффузионного соединения.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-32-50038 мол\_нр «Исследование морфологических, физико-химических и оптических свойств матриц на основе por-Si в зависимости от методов их формирования и функционализации».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raúl J. Martín-palma, Patrick D. McAtee, Rehab Ramadan, Akhlesh Lakhtakia. Hybrid nanostructured porous silicon-silver layers for wideband optical absorption // *Scientific Reports*, 2019, v. 9(1), p. 7291. DOI: 10.1038/s41598-019-43712-7
2. Kleps I., Miu M., Danila M., Simion M., Ignat T., Bragaru A., Dumitru L., Teodosiu G. Silver/porous silicon (PS) nanocomposite layers for biomedical applications // “2006 International Semiconductor Conference”, 27–29 Sep., 2006, no. 9211112. DOI: 10.1109/SMICND.2006.283935
3. Ensafi A. A., Rezaloo F., Rezaei B. Electrochemical sensor based on porous silicon/silver nanocomposite for the determination of hydrogen peroxide // *Sensors and Actuators B*, 2016, v. 231, pp. 239–244. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.018
4. Jinjie Yin, Xiang Qi, Liwen Yang, Guolin Hao, Jun Li, Jianxin Zhong A hydrogen peroxide electrochemical sensor based on silver nanoparticles decorated silicon nanowire arrays // *Electrochimica Acta*, 2011, v. 56(11), pp. 3884–3889. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.02.033
5. Спивак Ю. М., Беспалова К. А., Белорус А. О., Паневин А. А., Сомов П. А., Григорьева Н. Ю., Чистякова Л. В., Журавский С. Г., Мошников В. А. Способ получения и пример лекарственной функционализации поверхности наночастиц пористого кремния // *Биотехносфера*, 2017(3), с. 69–75.
6. Pastukhov A. I., Belarus A. O., Bukina Ya. V., Spivak Yu. M., Moshnikov V.A. Influence of technology conditions on the surface energy of porous silicon using the method of contact angle // *Proc. of “2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIcon Rus)”*, 1–3 Feb., 2017, pp. 1183–1185. DOI: 10.1109/eiconrus.2017.7910770
7. Матюшкин Л. Б. Технология и оборудование для получения коллоидных квантовых точек  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ),  $\text{CdSe/ZnS}$ , плазмонных наночастиц  $\text{Ag/SiO}_2$  и гибридных структур на их основе. Дисс. ... канд. тех. наук. Санкт-Петербург, 2018, 138 с. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35115356>

8. Permiakov N. V., Matyushkin L. B., Belorus A. O., Koshevoi V. L. Investigation of a program-controlled process of impregnation of porous semiconductors with silver nanoparticles to create an electrical contact // *Proc. of "IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)"*, 2018, pp. 539–543. DOI: 10.1109/EIConRus.2018.8317154

9. Травкин П. Г., Воронцова Н. В., Высоцкий С. А., Леньшин А. С., Спивак Ю. М., Мошников В. А. Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления // *Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ*, 2011(4), с. 3–9.

10. Белорус А. О., Комлев А. А. *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014613394*. Measurement of contact angle (MofCA) 26 марта 2014 г.

11. Van Hoonacker A., Englebienne P. Revisiting silver nanoparticle chemical synthesis and stability by optical spectroscopy // *Current Nanoscience*, 2006, v. 2(4), pp. 359–371. DOI: 10.2174/157341306778699310

12. Гирель К. В., Бондаренко А. В. Формирование наноструктур серебра методом иммерсионного осаждения // *Доклады БГУИР*, 2014, т. 86(8), с. 5–10.

UDC 538.9

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1158

Received 27.06.2019

Accepted 15.09.2019

## FEATURES OF SILVER DEPOSITION IN POROUS SILICON BY ELECTRO-THERMAL DIFFUSION METHOD

© 2019 V. L. Koshevoy<sup>1</sup>, A. O. Belorus<sup>2</sup>, L. B. Matyushkin<sup>2</sup>, I. M. Pleshanov<sup>3</sup>, P. V. Seredin<sup>4</sup>, S. A. Ivkov<sup>4</sup>, A. S. Lenshin<sup>4</sup>✉

<sup>1</sup>Saint-Petersburg Mining University

2, 21st Line, 199106 St. Petersburg, Russian Federation

<sup>2</sup>Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"

5, Professora Popova str., 197376 St. Petersburg, Russian Federation

<sup>3</sup>Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO)

49, Kronverksky pr., 197101 St. Petersburg, Russian Federation

<sup>4</sup>Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

### Abstract

**Purpose.** In this work, we investigated the possibility of modifying porous silicon with silver particles.

**Methods and methodology.** For the synthesis of substrates was used the method of electrochemical etching in hydrofluoric acid solutions. At given technological parameters was formed a porous matrix. The resulting samples were subjected to further functionalization. For the synthesis of silver ink  $\text{AgNO}_3$  was used the method of colloidal quantum dots and then by the method of electro-thermal diffusion, these particles were deposited in a porous matrix to forming a composite structure. To study the samples was used by scanning electron microscopy. Morphology and diffusion processes were studied using SEM data. To control the functionalization process was used the method of determining the wetting angle.

**Results.** Using the method of centrifugation, a silver layer was deposited on a porous silicon matrix. According to SEM data, it was established that the pore size is  $d = 50\text{--}100$  nm, the layer thickness is  $25\ \mu\text{m}$ . Base on wetting angle data was concluded that the porous silicon matrix is initially hydrophobic ( $\theta \approx 59^\circ$ ). After the deposition of silver particles, the hydrophobicity changes to hydrophilicity ( $\theta \approx 31^\circ$ ) and further electrothermal effects have little effect on the wetting angle and the nature of hydrophilicity ( $\theta \approx 42^\circ$ ).

**Conclusion.** As a result of research work demonstrated the effectiveness of the electro-thermal methods for introducing silver into the porous silica matrix. It shows that the deposition of silver leads to a decrease in the hydrophobicity of the surface.

✉ Lenshin Alexander S., e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

**Keywords:** silicon, porous silicon, composite structures, functionalization, electro-thermal diffusion, wetting angle.

### SOURCE OF FINANCING

The study was carried out with the support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of the scientific project 19-32-50038 mol\_nr “Study of the morphological, physicochemical and optical properties of por-Si depending on the methods of their formation and functionalization”.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Raúl J. Martín-palma, Patrick D. McAtee, Rehab Ramadan, Akhlesh Lakhtakia. Hybrid nanostructured porous silicon-silver layers for wideband optical absorption. *Scientific Reports*, 2019, v. 9(1), p. 7291. DOI: 10.1038/s41598-019-43712-7
2. Kleps I., Miu M., Danila M., Simion M., Ignat T., Bragaru A., Dumitru L., Teodosiu G. Silver/porous silicon (PS) nanocomposite layers for biomedical applications. *Proc. of “2006 International Semiconductor Conference”*, 27-29 Sep., 2006, no. 9211112. DOI: 10.1109/SMICND.2006.283935
3. Ensafi A. A., Rezaloo F., Rezaei B. Electrochemical sensor based on porous silicon/silver nanocomposite for the determination of hydrogen peroxide. *Sensors and Actuators B*, 2016, v. 231, pp. 239–244. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.018
4. Jinjie Yin, Xiang Qi, Liwen Yang, Guolin Hao, Jun Li, Jianxin Zhong A hydrogen peroxide electrochemical sensor based on silver nanoparticles decorated silicon nanowire arrays. *Electrochimica Acta*, 2011, v. 56(11), pp. 3884–3889. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.02.033
5. Spivak Yu. M., Bespalova K. A., Belorus A. O., Panevin A. A., Somov P. A., Grigor’eva N. Yu., Chistyakova L. V., Zhuravskiy S. G., Moshnikov V. A. Sposob polucheniya i primer lekarstvennoy funktsionalizatsii poverkhnosti nanochastits poristogo kremniya [A method of obtaining and an example of drug functionalization of the surface of porous silicon nanoparticles]. *Biotekhnosfera* [Biotechnosphere], 2017 (3), pp. 69–75. (in Russ.)
6. Pastukhov A. I., Belorus A. O., Bukina Ya. V., Spivak Yu. M., Moshnikov V. A. Influence of technology conditions on the surface energy of porous silicon using the method of contact angle. *Proc. of “2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)”*, 1–3 Feb., 2017, pp. 1183–1185. DOI: 10.1109/eiconrus.2017.7910770
7. Matyushkin L. B. Tekhnologiya i oborudovanie dlya polucheniya kolloidnykh kvantovykh toчек CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), CdSe/ZnS, plazmonnykh nanochastits Ag/SiO<sub>2</sub> i gibridnykh struktur na ikh osnove [Technology and equipment for obtaining CsPbX<sub>3</sub> colloidal quantum dots (X = Cl, Br, I), CdSe/ZnS, Ag/SiO<sub>2</sub> plasmonic nanoparticles and hybrid structures based on them. Cand. Sci. (Eng.) diss. St. Petersburg, 2018, 138 p. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35115356> (in Russ.)
8. Permiakov N. V., Matyushkin L. B., Belorus A. O., Koshevoi V. L. Investigation of a program-controlled process of impregnation of porous semiconductors with silver nanoparticles to create an electrical contact. *Proc. of “IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)”*, 2018, pp. 539–543. DOI: 10.1109/EIConRus.2018.8317154
9. Travkin P. G., Vorontsova N. V., Vysotsky S. A., Lenshin A. S., Spivak Yu. M., Moshnikov V. A. Issledovanie zakonmernostey formirovaniya struktury poristogo kremniya pri mnogostadiynnykh rezhimakh elektrokhimicheskogo travleniya [Study of regularities of porous silicon structure formation with multistage modes of electrochemical etching]. *Izvestiya SPBGETU LETI*, 2011(4). pp. 3–9. (in Russ.)
10. Belorus A. O., Komlev A. A. Certificate of state registration of computer programs No. 2014613394. Measurement of contact angle (MofCA) 26 March 2014. (in Russ.)
11. Van Hoonacker A., Englebienne P. Revisiting silver nanoparticle chemical synthesis and stability by optical spectroscopy. *Current Nanoscience*, 2006, v. 2(4), pp. 359–371. DOI: 10.2174/157341306778699310
12. Girel K. V., Bondarenko A. V. Formirovanie nanostruktur serebra metodom immersionnogo osazhdeniya [Formation of silver nanostructures by immersion deposition method onto porous silicon and study of their optical properties]. *Doklady BGUIR*, 2014, v. 86(8), pp. 5–10. (in Russ.)

*Кошевой Вениамин Леонович* – аспирант, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: [venia.koshevoi.eltech@gmail.com](mailto:venia.koshevoi.eltech@gmail.com). ORCID iD 0000-0001-5958-0319.

*Белорус Антон Орестович* – аспирант, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: [mop\\_92@mail.ru](mailto:mop_92@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-6752-8796.

*Матюшкин Лев Борисович* – к. т. н., с. н. с., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: [leva.matyushkin@gmail.com](mailto:leva.matyushkin@gmail.com). ORCID iD 0000-0003-1232-5358.

*Плешанов Илья Михайлович* – аспирант, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: [pim93@mail.ru](mailto:pim93@mail.ru)

*Середин Павел Владимирович* – д. ф.-м.н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [paul@phys.vsu.ru](mailto:paul@phys.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-6724-0063.

*Ивков Сергей Александрович* – аспирант, ведущий инженер, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [ivkov@phys.vsu.ru](mailto:ivkov@phys.vsu.ru). ORCID iD 0000-0003-1658-5579.

*Леньшин Александр Сергеевич* – к. ф.-м. н., с. н. с., Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [lenshinas@mail.ru](mailto:lenshinas@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-1939-253X.

*Koshevoi Veniamin L.* – postgraduate, Saint Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation; e-mail: [venia.koshevoi.eltech@gmail.com](mailto:venia.koshevoi.eltech@gmail.com). ORCID iD 0000-0001-5958-0319.

*Belorus Anton O.* – postgraduate, Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, St. Petersburg, Russian Federation; e-mail: [mop\\_92@mail.ru](mailto:mop_92@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-6752-8796.

*Matyushkin Lev B.* – Cand. Sc. (Eng.), Senior Researcher, Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, St. Petersburg, Russian Federation; e-mail: [leva.matyushkin@gmail.com](mailto:leva.matyushkin@gmail.com). ORCID iD 0000-0003-1232-5358.

*Pleshanov Ilya M.* – postgraduate, Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO), St. Petersburg, Russian Federation; e-mail: [pim93@mail.ru](mailto:pim93@mail.ru)

*Seredin Pavel V.* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [paul@phys.vsu.ru](mailto:paul@phys.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-6724-0063.

*Ivkov Sergey A.* – postgraduate, Leading Engineer, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ivkov@phys.vsu.ru](mailto:ivkov@phys.vsu.ru). ORCID iD 0000-0003-1658-5579.

*Lenshin Alexander S.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [lenshinas@mail.ru](mailto:lenshinas@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-1939-253X.

# APPLICATION OF LUMINESCENCE AND ABSORPTION SPECTRA TO CONTROL THE FORMATION OF A HETEROJUNCTION IN NANOSTRUCTURED RUTILE FILMS SENSITIZED BY CdS QUANTUM DOTS

© 2019 S. B. Kuchev<sup>1</sup>, A. N. Latyshev<sup>2</sup>, L. Yu. Leonova<sup>2</sup>, O. V. Ovchinnikov<sup>2</sup>, E. V. Popova<sup>2</sup>✉

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University  
14, Moskovskii pr., 394026 Voronezh, Russian Federation

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

**Abstract.** The effect of photon processing (FO) on the formation of a heterojunction in the TiO<sub>2</sub>/QD'sCdS interface obtained by applying separately synthesized CdS quantum dots to the TiO<sub>2</sub> film in the rutile phase has been studied. The changes of luminescence spectra and absorption of the investigated samples after this treatment discovered. It is shown that the separation of charge carriers occurs only after irradiation of samples with a powerful light pulse of a xenon lamp.

**Keywords:** quantum dots, luminescence and absorption spectroscopy, cadmium sulfide, titanium dioxide, heterojunction.

## 1. INTRODUCTION

Wideband gap semiconductors are used in photocatalysis, solar energy converters and optoelectronics. In the last decade, sensitization by other semiconductors with a smaller band gap has been used to expand the scope of application and increase the efficiency of these devices [1]. In particular, titanium dioxide having a band gap in the rutile phase 3.05 eV is widely used as a wideband semiconductor. And to sensitize it in the visible region of the spectrum, chalcogenides of some metals, for example CdS, are used. In this case, the boundary between TiO<sub>2</sub> and CdS there is a heterojunction of type II according to Andersen [2]. The bottom of the cadmium sulfide conduction band is located above the bottom of the titanium dioxide conduction band. This means that when the CdS is excited by light quanta, the photoelectrons pass into TiO<sub>2</sub>, the holes remain in the CdS. This is the process of separation of the photoexcited electron-hole pair, which leads to the efficient operation of devices with such heterojunction. A similar situation occurs if the sensitizer is used in the form of quantum dots (QDs) [3-5].

Crystal lattices TiO<sub>2</sub> and CdS very much differs, that leads to impossibility of creation ideal hetero-

junction between them [6, 7]. Consequently, the interface between them can contain various point defects, which will be an obstacle to the separation of charge carriers. This creates the need to search for treatment ways of a TiO<sub>2</sub>/QDCdS heterostructure to improve the interface and control the process of separation of charge. There is a method of treatment by powerful light pulses in which the rearrangement of the crystal structure of a substance is very effective [8]. This efficiency is caused by the appearance of giant vibration amplitudes of a limited number of modes corresponding to some effective temperature, much higher than the equilibrium temperature. We used this photon processing (PP) method to treat the TiO<sub>2</sub>/QDCdS heterostructure in order to improve the properties of the interface. The control was carried out using luminescence and absorption spectra.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Investigated samples

Samples of TiO<sub>2</sub>/QDCdS were synthesized by the following way. At first nanocrystalline films of titanium dioxide were obtained. For this a thin titanium film was formed on the surface of the fluoroflogopite substrate by electron-beam evaporation and condensation [9]. Then it was oxidized on

✉ Popova Elena Vyacheslavovna,  
e-mail: elina.vyacheslavovna@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

air in a resistance heating furnace at temperatures of 673–1273 K during 60 minutes. This technique provided the formation of  $\text{TiO}_2$  layers with a thickness of 0.8  $\mu\text{m}$ . The synthesis of colloidal QD CdS was carried out under the conditions of the drop-by-pouring out of aqueous solutions of  $\text{CdBr}_2$  and  $\text{Na}_2\text{S}$  into an aqueous solution of alkaline inert photographic gelatin with constant stirring of the reaction mixture at a temperature of 313 K [10]. Synthesis was carried out at pH = 7. The growth of QDs was stopped by the termination of a chemical process due to the cessation of the supply of precursor solutions to the reaction area. QDs CdS was released from gelatin by treatment in the solution of Pancreatin. To limit the aggregation of QDs ultrasonic treatment of the resulting suspension was used. The resulting aqueous suspension of QDs CdS was deposited onto a titanium dioxide film. At the same time, measures were taken to ensure that the number of quantum dots did not exceed the value required for the monolayer. The samples were dried at a temperature of 300 K and placed in a chamber in which they were subjected to photon treatment by the radiation of high-power pulsed xenon lamps for 2 seconds. During the exposure time at the location of the sample, the radiation energy incident on an area of one square centimeter was 230 J.

## 2.2 METHODS OF INVESTIGATION AND EQUIPMENT

Rutile films were studied using fast electron diffraction and transmission electron microscopy (TEM) on EMB-100BR and Tecnai G2 20F S-T (FEI) microscopes. The studies of QDs CdS were carried out on a Libra CarlZeiss 120 electron microscope and a Thermo ARLX'TRA X-ray diffractometer. The  $\text{TiO}_2/\text{QDCdS}$  heterostructure was studied on a LEO 912 AB Omega transmission electron microscope.

The transmission spectra of the samples in the visible and near UV regions were measured on a spectrophotometer USB2000+(OceanOptics, USA). The luminescence spectra in the spectral range 400–860 nm were measured on an automatic spectral-luminescent complex consisting of an MDR-23 diffraction monochromator (LOMO, Russia), to the output slit of which the photomultiplier R928P was connected. The photomultiplier worked in photon counting regime. The power source was C4900-51 (Hamamatsu, Japan). Operation was carried out by a computer through the interface unit.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Morphological characteristics

The TEM image of  $\text{TiO}_2/\text{QDCdS}$  samples (Fig. 1a) shows a block substructure with block sizes up to 100 nm. The grain size of which the blocks are made is about 20 nm. All reflections of the electron diffraction pattern correspond to rutile (Fig. 1b). The spectrum of the characteristic X-ray radiation of investigated samples (Fig. 1c) indicates the presence of a small number of Cd and S atoms in addition to titanium and oxygen atoms. Peaks corresponding to copper are an artifact due to the subject grid. The relative intensities of the peaks indicate that the content of Cd and S in the samples does not exceed 1.0%. The data on the spectral properties of the synthesized samples given below confirm the presence of the CdS phase on the surface of rutile films. In figure 2a shows the TEM image of colloidal QDs CdS. Their size distribution is relatively wide, with maximum in the 3.25 nm region (Fig. 2c). Moreover, after their release from gelatin, the average size increases and becomes equal to 3.75 nm (Fig. 2d). In fig. 2b shows an X-ray diffraction pattern of these QDs, from which it follows that their structure corresponds to the cubic CdS crystal lattice.

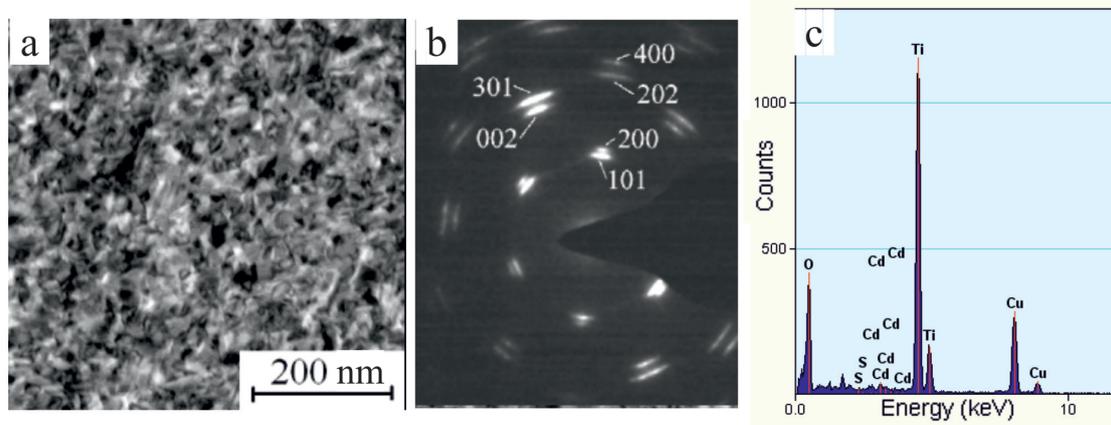
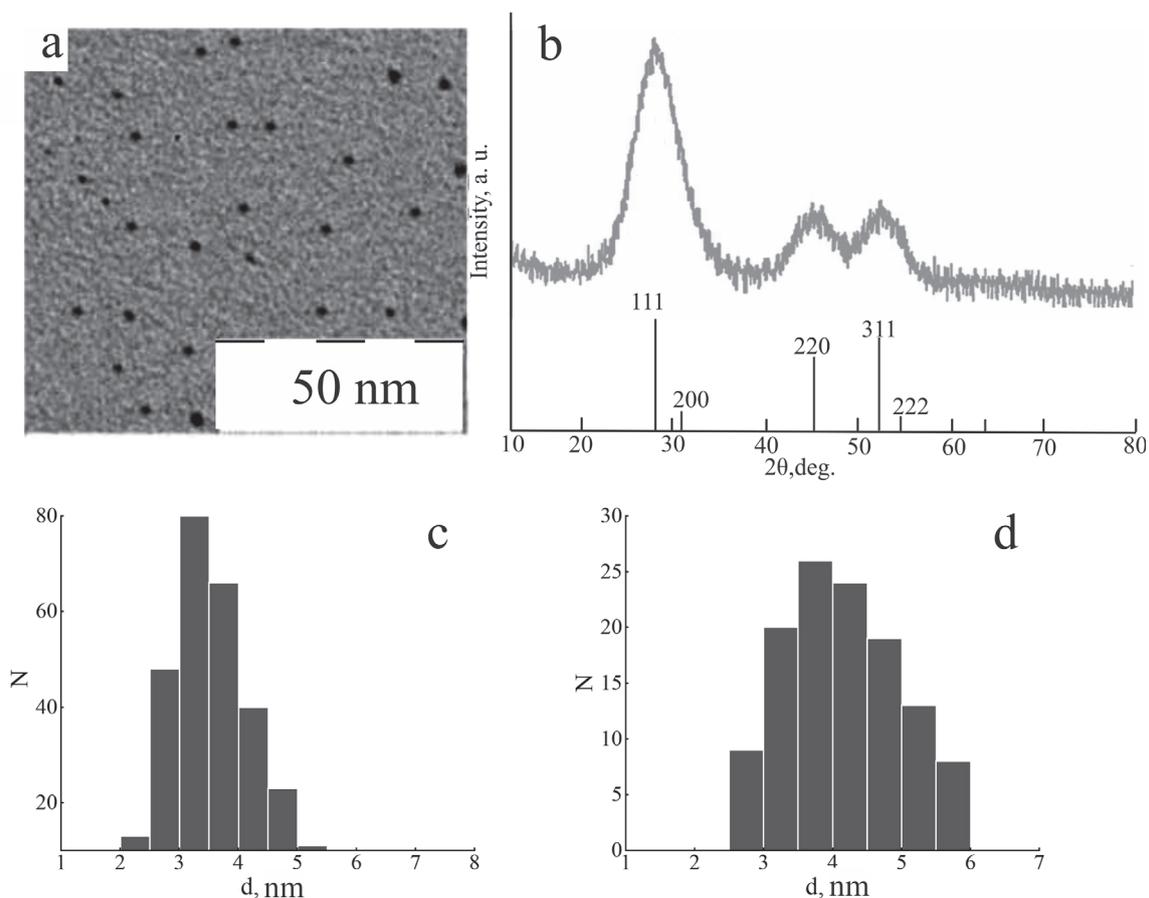


Fig. 1. TEM image (a), microelectron diffraction pattern (b) and the energy spectrum of the characteristic x-ray radiation of the  $\text{TiO}_2/\text{CTCdS}$  heterostructure (c)



**Fig. 2.** Electronic photography (a), x - ray diffractogram (b), size distribution of colloidal QDs CdS in gelatin (c) and size distribution of QDs CdS released from gelatin (d)

### 3.2. Optical characteristics

The absorption spectrum of a  $\text{TiO}_2$  film is shown in Fig. 3, curve 1. The edge of the absorption band is located near 400 nm ( $\sim 3.1$  eV). It well corresponds to literary data for rutile [1]. Curves 2 and 3 of this figure are the absorption spectra of samples of a  $\text{TiO}_2$  film with QDs CdS deposited on it before and after the PP, respectively. It is clearly seen that they extend to 500 nm, where rutile practically does not absorb. This result agrees well with the data of [11]. The curves have maximum values at 420 nm (curve 2) and 440 nm (curve 3). Absorption of cadmium sulfide begins in this part of the spectrum [5, 12]. The observed maxima correspond to the first allowed transition of QDs CdS [13].

Luminescence of the samples was excited by radiation from a wavelength of 365 nm (photon energy 3.4 eV). In this case, the energy of quantum is near the edge of the titanium dioxide absorption band. In the luminescence spectra of all samples there is a band at 850 nm (Fig. 3, curves 4–6), what is consistent with the work [9]. This band is the most intense for  $\text{TiO}_2$  film (curve 4). Its maximum decreases

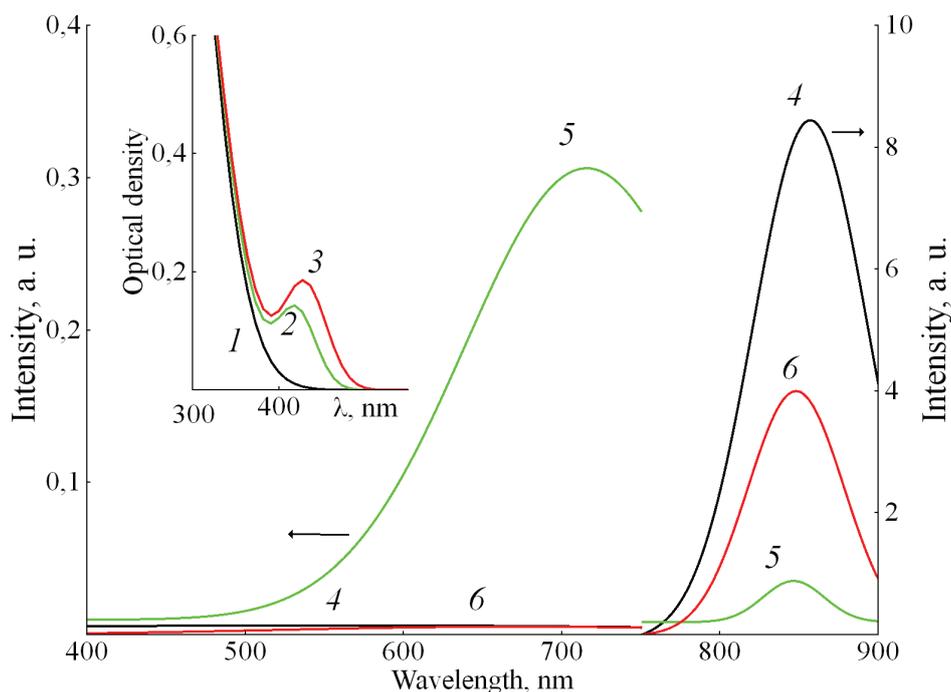
approximately ten times after depositing the emulsion QDs CdS to the film (curve 5). The PP leads to a significant restoration of intensity, which reaches a more than 40% of the magnitude at the maximum before this treatment (curve 6).

The application of a film of the emulsion containing QDs, leads to another very important result. A band with a maximum near 720 nm (curve 5) appears which corresponds to the quantum dots of cadmium sulfide [14, 15]. But the most interesting is the fact of the complete disappearance of this band after the PP (curve 6).

Thus, the absorption and luminescence spectra make it possible to control the presence of a relatively small number of CdS quantum dots deposited on thin rutile film, as well as to reveal the effect of the PP procedure on the optical properties of the  $\text{TiO}_2/\text{QDCdS}$  samples under study.

### 3.3. Discussion of obtained results

Using the obtained results, we consider the physical processes that occur in the samples under study before and after the PP procedure. First of all, it should be noted that the absorption of untreated



**Fig. 3.** Luminescence spectra at 77 K of  $\text{TiO}_2$  film (curve 4) and  $\text{TiO}_2/\text{QDCdS}$  heterostructure before (curve 5) and after the PP (curve 6). The luminescence was excited by radiation with a wavelength of 365 nm. Inset: absorption spectra of  $\text{TiO}_2$  film (curve 1) and QDs CdS before (curve 2), and after the PP (curve 3)

and treated of the PP samples  $\text{TiO}_2/\text{QDCdS}$  in the range of 400–500 nm, where titanium dioxide in the rutile phase does not absorb, indicates the presence of cadmium sulfide in them. The optical density of these samples at a wavelength of 365 nm is 0.23–0.24 (Fig. 3, curves 2 and 3, respectively). The optical density at this wavelength of the  $\text{TiO}_2$  film is 0.11 (Fig. 3, curve 1). The difference between these values is 0.14–0.15. This value is the optical density of the cadmium sulfide layer deposited on the film in the form of QDs CdS. It will be used in further discussions on the intensity of the luminescence bands. In addition, the obtained value makes it possible to estimate the effective thickness of the QDs CdS layer. Indeed, the absorption coefficient of cadmium sulfide in the near ultraviolet range reaches  $1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [16]. Therefore, the thickness 9–10 nm. This value is approximately 1.25 % of the film thickness, which is in order of magnitude in good agreement with the above data on the concentration of Cd and S elements obtained by x-ray atomic analysis. It should be borne in mind that the contribution of light scattering by quantum dots was not taken into account in this estimate. Therefore, the resulting thickness of the QDs layer is too high.

As noted above, the presence of maxima on curves 2 and 3 (Fig. 3) is a sign that cadmium sul-

fide after depositing the suspension QDs CdS on the film is stored in the form of quantum dots before and after the PP. Their position relative to each other (420 and 440 nm) indicates that the size of QDs CdS increases slightly after FO. Indeed, the shift of the absorption edge by 20 nm to the longwave side of the spectrum corresponds to an increase in the size of the nanoparticles by only 0.1 nm [13]. Therefore, if the size of the QDs that were deposited on the  $\text{TiO}_2$  film had an average size of 3.75 nm prior to the PP, then after the PP their average size should be equal to 3.85 nm. The increase in the average size of QDs as a result of the PP occurs, apparently, due to the destruction of the smallest particles. Curve 3 is above the curve 2. We assume that this is due to the increase in light scattering in the samples under study as a result of the PP. For the final conclusions, this fact is not of great importance.

Now we turn to the rest of the curves of Fig. 3, which are luminescence spectra. The decrease in the intensity of the band at 850 nm by a factor of ten after depositing the aqueous suspension QDs CdS (Fig. 3, curve 5) can occur for two reasons. The first reason is the partial absorption of the exciting radiation by the QDs CdS layer. Indeed, if the optical density of the QDs layer located on the  $\text{TiO}_2$  film in the region of 365 nm is approximately equal

to 0.14–0.15, the intensity of the exciting radiation reaching the film will be 70 % of the value in the absence of the CdS layer. The second reason is presumably the enhancement of nonradiative transitions that occur due to moisture residuals after drying of the film. After the PP procedure, the intensity of this band is partially restored (curve 6). Its intensity at the maximum increases approximately four times, reaching a little more than 40 % of the maximum value before the PP. This result cannot be explained only by the absorption of exciting radiation by QDs CdS layer. It would be assumed that the channel of nonradiative transitions after the PP continues to exist, although it is significantly weakened. However, the experiment showed that the band at 720 nm after PP completely disappears, which contradicts the partial weakening of the channel of nonradiative transitions. This contradiction cannot be explained by the evaporation of QDs under the influence of the PP, since the maxima corresponding to the first optical transitions of QDs CdS are present in the absorption spectra (Fig. 3, curves 2 and 3). But it is easy to explain by the fact that after the PP heterojunction in the interface between microcrystals of TiO<sub>2</sub> film and QDs CdS occurs. In this case, the electrons excited in the QDs CdS must pass to the titanium dioxide film, leading to the disappearance of the 720 nm band.

The result is that the intensity of the luminescence band at a maximum of 850 nm after the FA (Fig. 3, curve 6) does not reach 70% of the initial value (curve 4). This can also be explained by the emergence of heterojunction. Indeed, when the microcrystals of the TiO<sub>2</sub> film are excited by radiation, part of the holes localized on the centers of luminescence, which are intrinsic lattice defects [14, 15]. Another part of the free holes can go to QDs CdS due to the charge separation process in the presence of heterojunction. If their number is about 30 % of the total, the intensity of the maximum luminescence of the titanium dioxide film with QDs CdS at 850 nm should be 40% of its intensity without QDs. Since the intensity of the band maximum at 850 nm after the PP is exactly this value, and the band at 720 nm disappears, it is quite likely that the heterojunction is established as a result of this procedure.

#### 4. CONCLUSION

As a result of the experiment and discussion of its results, the following conclusions can be drawn.

1. Complex studies of samples of TiO<sub>2</sub>/QDCdS using electron microscopy, x-ray atomic analysis, luminescence and absorption spectroscopy were

given the opportunity to establish that the photon processing forms a heterojunction in the interface between the QDs and microcrystals of TiO<sub>2</sub> films.

2. It is possible to reliably establish the fact of the separation of charge carriers occurs at the heterojunction by measuring the luminescence spectra of the samples TiO<sub>2</sub>/QDCdS.

3. The application of an aqueous suspension of QDs CdS on TiO<sub>2</sub> film and subsequent drying of the samples does not lead to the formation of a heterojunction. In this case, QDs CdS have good luminescence, and the intensity of the TiO<sub>2</sub> luminescence band decreases sharply due to nonradiative transitions.

4. Photon processing of the studied samples within a few seconds significantly restores the intensity of the TiO<sub>2</sub> band. The luminescence of QDs CdS is completely quenched.

5. The titanium dioxide films obtained by heat treatment in air a previously deposited layer of titanium at a temperature of 673–1273 K are formed in the phase of rutile and have a block structure with block sizes up to 100 nm. The blocks consist of grains, the size of which reaches 20 nm.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their gratitude to academician V. M. Ievlev for participation in the discussion of the results and valuable comments.

#### CONFLICT OF INTEREST

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

#### REFERENCES

1. Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y.-S., Hagfeldt A., Guo J. Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Renewable Energy Applications. *Chem. Rev.*, 2014, v. 114, pp. 9662–9707. DOI: 10.1021/cr5000893
2. Dang T. C., Pham D. L., Le H. C., Pham V. H. TiO<sub>2</sub>/CdS nanocomposite films: fabrication, characterization, electronic and optical properties. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, v. 1, p. 015002. DOI: 10.1088/2043-6254/1/1/015002
3. Qian X., Qin D., Bai Y., Li T., Tang X., Wang E., Dong S., Photosensitization of TiO<sub>2</sub> nanoparticulate thin film electrodes by CdS nanoparticles. *J. Solid State Electrochem.*, 2001, v. 5, pp. 562–567. DOI: 10.1007/s100080000179
4. Baker D. R., Kamat P. V. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> nanostructures with CdS quantum dots: Particulate versus tubular support architectures. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, v. 19, pp. 805–811. DOI: 10.1002/adfm.200801173

5. Cheng S., Fu W., Yang H., Zhang L., Ma J., Zhao H., Sun M., Yang L. Photoelectrochemical performance of multiple semiconductors (CdS/CdSe/ZnS) cosensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. *J. Phys. Chem. C*, 2012, v. 116, pp. 2615–2621. DOI: 10.1021/jp209258r
6. Khlyap H. *Physics and technology of semiconductor thin film-based active elements and devices*. Bentham Science Publisher, 2012. DOI: 10.2174/97816080502151090101
7. Milnes A. G., Feucht D. L. *Hetero junctions and metal-semiconductor junctions*. Academic Press, 418 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-498050-1.X5001-6
8. Ievlev V. M., Latyshev A. N., Kovneristy Y. K., Turaeva T. L., Vavilova V. V., Ovchinnikov O. V., Selivanov V. N., Serbin O. V. Mechanism of the photonic activation of solid-phase processes. *High Energy Chem.*, 2005, v. 39, pp. 397–402. DOI: 10.1007/s10733-005-0078-2
9. Ievlev V. M., Kushchev S. B., Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V., Leonova L. Y., Solntsev K. A., Soldatenko S. A., Smirnov M. S., Sinelnikov A. A., Vozgorkov A. M., Ivikova M. A. Relation of absorption band edge of rutile films and their structure. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2014, v. 5, pp. 14–21. DOI: 10.1134/s2075113314010055
10. Korolev N. V., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Shatskikh T. S. Energy structure and absorption spectra of colloidal CdS nanocrystals in gelatin matrix. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, 2015, v. 68, pp. 159–163. DOI: 10.1016/j.physe.2014.10.042.
11. Ghazzal M. N., Wojcieszak R., Raj G., Gaigneaux E. M. Study of mesoporous cds-quantum-dot-sensitized TiO<sub>2</sub> films by using x-ray photoelectron spectroscopy and afm. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2014, v. 5, pp. 68–76. DOI: 10.3762/bjnano.5.6
12. Ahire R. R., Sagade A. A., Deshpande N. G., Chavhan S. D., Sharma R., Singh F. Engineering of nanocrystalline cadmium sulfide thin films by using swift heavy ions. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2007, v. 40, pp. 4850–4854. DOI: 10.1088/0022-3727/40/16/014
13. Ekimov A., Onushchenko A. A. Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal. *JETP Lett.*, 1984, v. 40, pp. 1136–1139.
14. Rolo A. G., Stepikhova M. V., Filonovich S. A., Ricolleau C., Vasilevskiy M. I., Gomes M. J. M. Microstructure and photoluminescence of CdS-doped silica films grown by RF magnetron sputtering. *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 2002, v. 232, pp. 44–49. DOI: 10.1002/1521-3951(200207)232:1<44::AID-PSSB44>3.0.CO;2-4
15. Smyntyna V., Skobeeva V., Malushin N. The nature of emission centers in CdS nanocrystals. *Radiat. Meas.*, 2007, v. 42, pp. 693–696. DOI: 10.1016/j.radmeas.2007.01.068
16. Ehemba A. K., Socé M. M., Domingo J. J., Cisse S., Dieng M. Optimization of the properties of the back surface field of a Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> thin film solar cell. *American Journal of Energy Research*, 2017, v. 5(2), pp. 57–62. DOI: 10.12691/ajer-5-2-5

УДК 535,3; 535,37; 538,975

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1147

Поступила в редакцию 27.06.2019

Подписана в печать 15.08.2019

## ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ РУТИЛА, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdS

©2019 С. Б. Куцев<sup>1</sup>, А. Н. Латышев<sup>2</sup>, Л. Ю. Леонова<sup>2</sup>, О. В. Овчинников<sup>2</sup>, Е. В. Попова<sup>2</sup>✉

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет  
Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Российская Федерация

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

**Аннотация.** В этой статье сообщается о результатах влияния фотонной обработки (ФО) на формирование гетероперехода на границе раздела TiO<sub>2</sub>/KTCdS, полученным путем применения отдельно синтезированных квантовых точек CdS к пленке TiO<sub>2</sub> в фазе рутила.

✉ Попова Елена Вячеславовна, e-mail: elina.vacheslavovna@gmail.com

Комплексные исследования образцов  $\text{TiO}_2/\text{KTCdS}$  с помощью электронной микроскопии, рентгеновского атомного анализа, люминесцентной и абсорбционной спектроскопии позволили установить, что при фотонной обработке образуется гетеропереход на границе раздела КТ и микрокристаллов пленок  $\text{TiO}_2$ . Это исследование является значительным, поскольку потенциал таких многокомпонентных пленок используется в фотокатализе, преобразователях солнечной энергии и оптоэлектронике.

**Ключевые слова:** квантовые точки, люминесцентная и абсорбционная спектроскопия, сульфид кадмия, диоксид титана, гетеропереход.

---

*Кушев Сергей Борисович* – д. ф.-м. н., профессор, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kushev\_sb@mail.ru. ORCID: 0000-0003-1263-1806.

*Латышев Анатолий Николаевич* – д. ф.-м. н., профессор, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: latyshev@phys.vsu.ru. ORCID: 0000-0002-7271-0795.

*Леонова Лиана Юрьевна* – к. ф.-м. н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: liana.leonova@mail.ru. ORCID: 0000-0003-4171-4176.

*Овчинников Олег Владимирович* – д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: Ovchinnikov\_O\_V@rambler.ru. ORCID: 0000-0001-6032-9295.

*Попова Елена Вячеславовна* – инженер, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: elina.vacheslavovna@gmail.com. ORCID: 0000-0002-7565-2535.

*Kushev Sergei B.* – Dr. Sci. (Phys.–Math), Full Professor, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kushev\_sb@mail.ru. ORCID: 0000-0003-1263-1806.

*Latyshev Anatoly N.* – Dr. Sci. (Phys.–Math), Full Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: latyshev@phys.vsu.ru. ORCID: 0000-0002-7271-0795.

*Leonova Liana Yu.* – Cand. Sci. (Phys.–Math), Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: liana.leonova@mail.ru. ORCID: 0000-0003-4171-4176.

*Ovchinnikov Oleg V.* – Dr. Sci. (Phys. - Math.), Professor, Head of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: Ovchinnikov\_O\_V@rambler.ru. ORCID: 0000-0001-6032-9295.

*Popova Elena V.* – Engineer, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: elina.vacheslavovna@gmail.com. ORCID: 0000-0002-7565-2535.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ ( $Y_2O_3-Fe_2O_3$ ) НАНОРАЗМЕРНОГО ДИАПАЗОНА ТОЛЩИНЫ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ InP

© 2019 И. Я. Миттова<sup>1</sup>, Б. В. Сладкопцев<sup>1</sup>✉, В. О. Миттова<sup>2</sup>, Nguyen Anh Tien<sup>3</sup>,  
Е. И. Копейченко<sup>1</sup>, Н. В. Хороших<sup>2</sup>, И. А. Варначкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко  
ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Российская Федерация

<sup>3</sup>Ho Chi Minh City University of Education  
Ho Chi Minh City, Vietnam

**Аннотация:** Методом центрифугирования сформированы пленки наноразмерного диапазона толщины (лазерная, спектральная эллипсометрия) системы  $Y_2O_3-Fe_2O_3$  на монокристаллическом InP из нитратного раствора. Состав пленок, выращенных без отжига –  $YFe_2O_4$ ; отожженных термически при 200 °С –  $YFe_2O_4, Fe_2O_3$  с примесью  $Fe_3O_4$ ; прошедших импульсную фотонную обработку (50 Дж/см<sup>2</sup>, 0.4 с) и термоокисидирование (450–550 °С, время 10–60 мин) –  $YFe_2O_4$  и  $YFeO_3$ . Отжиг с последующим термоокисидированием способствует уменьшению размера зерен на поверхности выращенной пленки, но увеличивает среднюю шероховатость. Импульсная фотонная обработка обуславливает повышенную неровность поверхности гетероструктуры.

**Ключевые слова:** ферриты иттрия, тонкие пленки, осаждение и центрифугирование, гетероструктуры, фосфид индия, термоокисидирование, импульсная фотонная обработка.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию нанопорошков ферритов редкоземельных элементов и материалов на их основе [1–4], характеризующихся перовскитоподобной структурой, обусловлен комплексом их уникальных электромагнитных свойств [5–15] (сегнетоэлектрические, колоссальное магнетосопротивление, сверхпроводимость, мультиферроизм), высокой механической прочностью и жаростойкостью. Кроме того, они широко используются как катализаторы [16]. Среди множества ортоферритов РЗЭ особо выделяется ортоферрит иттрия –  $YFeO_3$ , многообразие практически важных свойств которого (мультиферроик, полупроводник, фотокатализатор в видимой области света и т. п.) дополняется экономической целесообразностью использования материалов на его основе ввиду наибольшей распространенности элементарного Y среди всего ряда РЗЭ [17]. Согласно представленным в

[18] данным по фазовой диаграмме состояния системы  $Fe_2O_3-Y_2O_3$ , ортоферрит иттрия является термодинамически стабильным во всем температурном интервале существования твердой фазы системы с соотношением компонентов  $Fe_2O_3-Y_2O_3 = 1:1$  вплоть до температуры его конгруэнтного плавления, равной 1720 °С. Тем не менее, в тонкопленочном состоянии, особенно в пленках наноразмерного диапазона толщины, могут проявляться другие особенности и свойства. Этому виду наноматериалов сейчас, наряду с нанокристаллами, уделяется особое внимание [19] в связи с интенсивным развитием медицинских методов диагностики, таких как иммуноферментный анализ, гипертермия и транспорт лекарств с применением магнитных нанообъектов. Особое место среди средств регистрации магнитных полей занимают магнитомодуляционные сенсоры с использованием магнитоупорядоченного материала, поскольку они обеспечивают наибольшую энергию взаимодействия с исследуемым полем, и, потенци-

✉ Сладкопцев Борис Владимирович,  
e-mail: dp-kmins@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

ально, чрезвычайно высокую чувствительность, не требуют охлаждения, дешевы и технологичны [20–21]. К тому же немаловажно, что допирование пленок ферритов различными ионами для целевых применений позволяет прецизионно управлять их характеристиками [22–25]. В [26] показана возможность формирования наноразмерных пленок феррита иттрия на кремнии из раствора методом центрифугирования, однако необходимо отметить, что результат этой работы в большой мере обусловлен возможностью осуществления высокотемпературного отжига пленок, необходимого для формирования целевой фазы, именно на кремниевой подложке, устойчивой к высоким температурам.

Цель настоящей работы – синтез пленок системы ( $Y_2O_3-Fe_2O_3$ ) наноразмерного диапазона толщины на монокристаллическом InP, установление их состава и характеристик поверхности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор методики основан на работе, проведенной в нашей лаборатории ранее [26]. В эксперименте исходными веществами служили нитрат железа (III) 9-ти водный  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  х. ч., нитрат иттрия 6-ти водный  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ч., дистиллированная вода, взятые в стехиометрическом отношении, концентрация растворов – 0.008 mol/l, суммарный объем раствора – 100 ml.

Растворы нитратов железа (III) и иттрия готовили растворением соответствующих солей в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Приготовленный раствор кипятили до образования геля, наносили на подложку InP центрифугированием (Centrifuge type MPW-31) со скоростью 2000 rpm в течение 1 минуты, а затем – со скоростью 5000 rpm в течение 15 минут, нанесение продолжали до достижения необходимой толщины. Подложками служили монокристаллические полированные пластины InP (ФИЭ, (100), легирован оловом, концентрация основных носителей заряда при 300 K не менее  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , собственный *n*-тип проводимости), предварительно обработанные травителем состава  $H_2SO_4$  (ХЧ ГОСТ-4204-77. 92.80 %) :  $H_2O_2$  (ОСЧ ТУ 6-02-570-750. 56 %) :  $H_2O = 2:1:1$  в течение 10 минут, многократно промытые в дистиллированной воде и высушенные на воздухе.

Синтезированные образцы отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100, термический отжиг (ТО)) в режиме  $200 \pm 1$  °C, 60 минут, образец сравнения не подвергали отжигу. Импульсную фотонную обработку (ИФО) образцов прово-

дили на предназначенной для отжига полупроводниковых материалов модернизированной установке УОЛП-1М. Нагрев осуществлялся излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250. Доза облучения  $50 \text{ J/cm}^2$  время обработки 0.4 s. Выбор данного режима основан на приемлемой диффузионной активности компонентов [27]. Замена термического отжига на импульсный фотонный может сильно перестроить структурно-фазовые превращения в пленке, т. к. такой отжиг будет действовать в основном на включения, практически не затрагивая оптически прозрачную матрицу. Кроме того, высокая скорость процесса такого отжига уменьшает вероятность разрастания нанокристаллов.

Термическое окисление образцов проводили в проточном кварцевом реакторе малоинерционной трубчатой печи МТП-2МР (регулятор температуры ОВЕН ТРМ-201) в атмосфере кислорода (скорость потока 30 l/h) в температурном интервале 450-550 °C, общее время окисления – 60 минут.

Толщину синтезированных пленок определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754,  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ , погрешность определения углов поворота поляризатора, анализатора и плеч прибора  $\pm 1^\circ$ , погрешность измерения толщины пленки  $\pm 1 \text{ nm}$ ). Для корректировки данных лазерной эллипсометрии использовали спектральный эллипсометр «Эллипс-1891», работающий по статической схеме в диапазоне длин волн от 250 до 1100 nm. Точность измерения эллипсометрических параметров  $\delta\psi = 0.05^\circ$  и  $\delta\Delta = 0.1^\circ$ .

Для спектральной эллипсометрии расчет производили по модели Коши, предполагающей однослойную гладкую плёнку. Условием, определяющим правильность нахождения толщины плёнок, являлась сходимость экспериментальных и расчётных спектров, полученных в результате моделирования. Из табл. 1 следует, что все осажденные центрифугированием пленки по толщине отвечают нанометровому диапазону.

При исследовании фазового состава наноразмерных тонких плёнок методом рентгенофазового анализа (РФА) необходимо было учитывать, что толщина подложки на порядки превышает толщину плёнки, что приводит к значительной интенсивности пиков подложки по сравнению с пиками плёнки. Кроме того, в случае нанесения плёнок на ориентированную подложку возможно проявление текстурированности тонких плёнок, что приводит к увеличению интенсивности пиков, соответствующих данной ориентации, и уменьшению остальных. В настоящей работе

**Таблица 1.** Режимы синтеза образцов пленок системы (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на монокристаллическом InP центрифугированием**[Table 1.** Modes of synthesis of samples of film (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) systems using single-crystal InP by centrifugation]

№ образца [Sample number]	Отжиг [Annealing]	Толщина плёнки, нм [Film thickness, nm]
1	Без отжига [Without annealing]	55
2	ТО [TA], 200 °С, 120 мин [min]	58
3	Без отжига [Without annealing]	61
4	Без отжига [Without annealing]	57
5	Без отжига [Without annealing]	69
6	Без отжига [Without annealing]	69
7	ИФО [PFT] 50 Дж/см <sup>2</sup> [J/cm <sup>2</sup> ]	66

РФА проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'tra на отфильтрованном CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.154018$  nm) излучении. Начальный угол съёмки составлял  $2\theta = 20^\circ$ , конечный –  $2\theta = 70^\circ$ , шаг =  $2^\circ$ . Идентифицируемые пики на сканируемом интервале в  $2^\circ$  имеют такую же интенсивность, что и в полном РФА спектре, но значительно пониженный уровень шумов, что позволяет выделить требуемые компоненты на фоне шумовой дорожки. Качественный анализ основан на сравнении экспериментальных дифрактограмм с картотекой базы данных PCDFWIN [28]. При этом критерием присутствия в образце той или иной фазы служит совпадение как минимум с двумя сильными линиями эталона [29].

Морфологию поверхности синтезированных образцов исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на установке Solver P47 Pro корпорации NT-MDT с кантилевером HA\_NC Etalon. Минимальное время фиксированного измерения в одной точке поверхности – 0.3 ms, размер области сканирования  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения Nova RC1 и заключалась в анализе средней шероховатости поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин). В качестве взаимодополняющего использовали метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ, лабораторный нанотехнологический комплекс «Умка», разработанный на

базе усовершенствованного сканирующего туннельного микроскопа модели «Умка-02-U»).

Обработку данных кинетики формирования пленок вели в соответствии с [30], для оценки хемостимулирующего влияния нанесенной пленки (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на процесс термоокисидирования InP рассчитывали значения относительного увеличения  $b$  толщины сформированной пленки по сравнению с эталоном (раз):

$$b = \Delta d_{\text{хемостим}} / \Delta d_{\text{эталон}}, \quad (1)$$

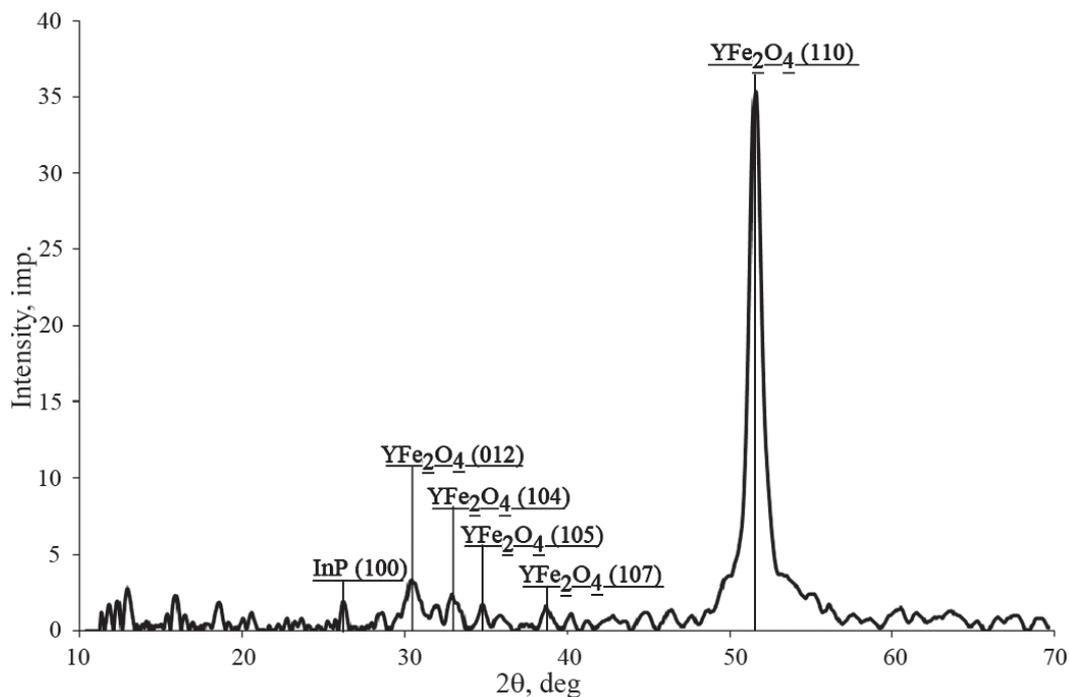
где  $\Delta d_{\text{хемостим}}$  – изменение толщины пленки при окисидировании гетероструктур с нанесенным хемостимулятором за вычетом толщины последнего;  $\Delta d_{\text{эталон}}$  – изменение толщины оксидной пленки при собственном окисидировании, использованы данные [30], ранее полученные на аналогичных подложках.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ И ОБСУЖДЕНИЕ

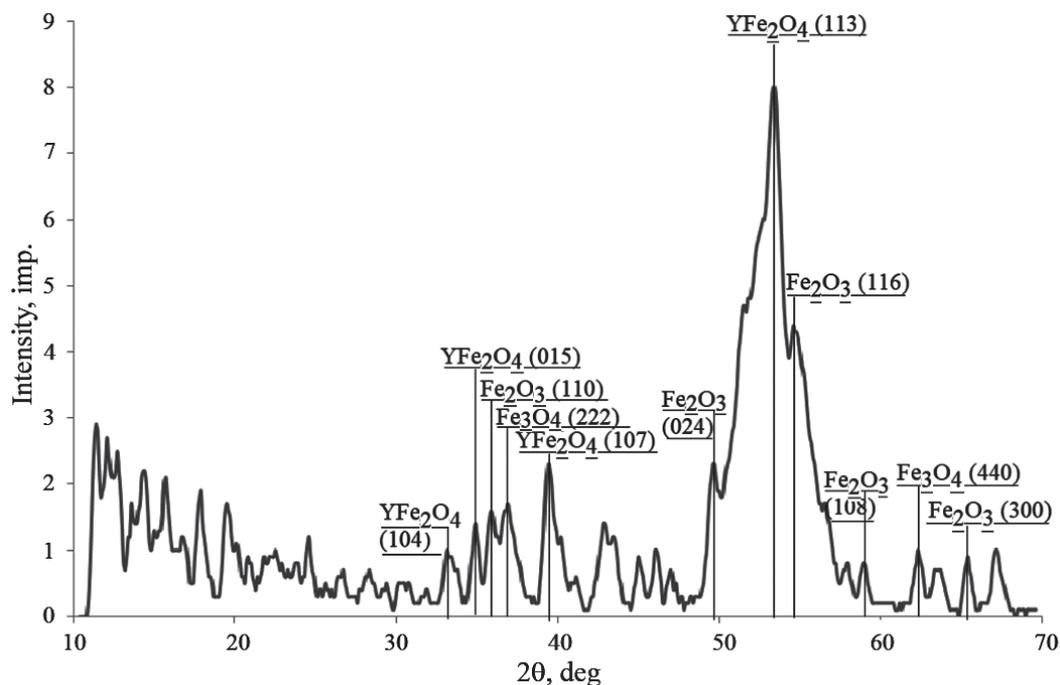
Из приведенных на рис. 1 данных РФА для образца № 1 (см. табл. 1) следует, что основной фазой в осажденной центрифугированием пленке является YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, так как подавляющее большинство пиков соответствует данной фазе, и их интенсивность достаточно высока. Это однофазный образец, в котором не обнаружено примесей.

После отжига в образце № 2 (рис. 2) основными фазами являются YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так как подавляющее большинство пиков, интенсивность которых достаточно высока, соответствует этим фазам. В качестве примеси выступает Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Таким образом, образец без отжига обладает большей степенью фазовой гомогенности.



**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца №1 ( $Y_2O_3-Fe_2O_3$ )/InP (без отжига до окислирования)  
 [Fig. 1. X-ray diffractogram of sample No. 1 ( $Y_2O_3-Fe_2O_3$ )/InP (without annealing before oxidation)]



**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма образца №2 ( $Y_2O_3-Fe_2O_3$ )/InP (после отжига до окислирования)  
 [Fig. 2. X-ray diffractogram of sample No. 2 ( $Y_2O_3-Fe_2O_3$ )/InP (after annealing before oxidation)]

Ввиду большей фазовой однородности термоокисидирование сформированных гетероструктур системы  $Y_2O_3-Fe_2O_3/InP$  проводили при температурах: 450, 475, 500, 530 и 550 °C в течение 60 минут с использованием неотожженных образцов. Полученные данные сравнивали с таковыми для собственного оксидирования InP, приведенными в [30], и рассчитывали относительное увеличение толщины пленки на основании (1). Эти результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что при температурах 450–500 °C рост пленок на гетероструктурах замедляется по сравнению с собственным оксидированием, а при 530, 550 °C ускорение роста пленок  $b$  на гетероструктурах достигает 2.64 раз.

На рис. 3 приведена дифрактограмма оксидированного образца, из которой следует, что ос-

новными фазами являются  $YFe_2O_4$  и  $YFeO_3$ , примесей не обнаружено.

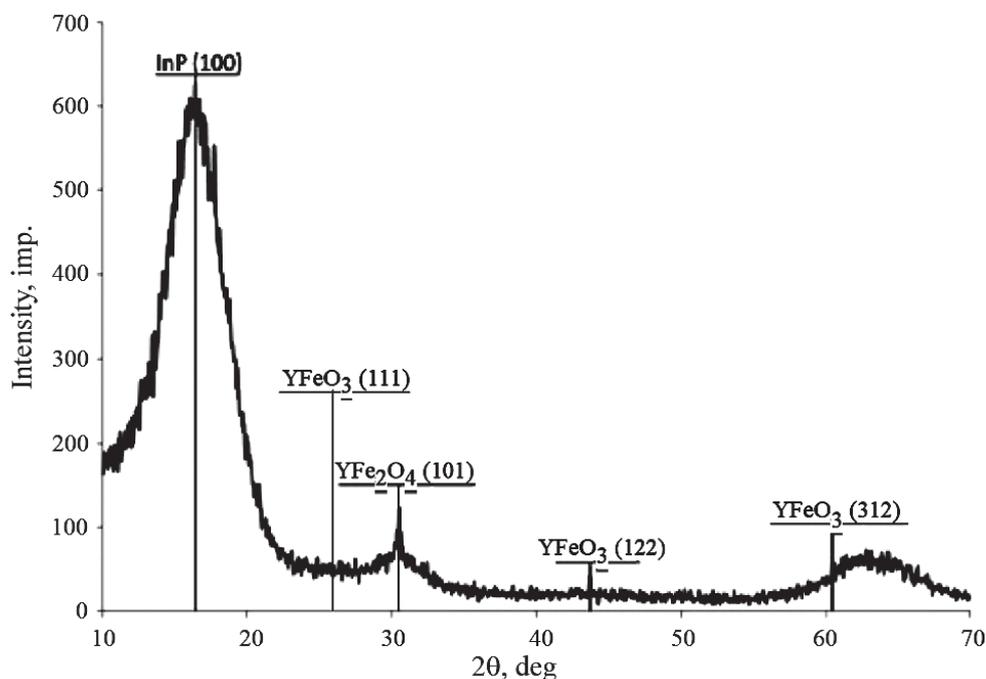
Таким образом, оксидирование приводит к образованию в пленках новой фазы  $YFeO_3$  (ср. с рис. 1), что в дальнейшем может улучшить магнитные свойства образцов и увеличить их каталитическую активность в соответствующих окислительно-восстановительных процессах. Примечательно, что эти же фазы зафиксированы и в образце № 7, синтезированном с ИФО без термоокисидирования (50 J/cm<sup>2</sup>, 0.4 s, рис. 4), что подтверждает вывод о возможности посредством ИФО синтезировать сложнооксидные функциональные пленки за рекордно короткое время без термического, анодного и т. п. оксидирования.

Однако по данным СТМ, ИФО обуславливает повышенную неровность поверхности гетеро-

**Таблица 2.** Относительное увеличение толщины пленок (раз), сформированных оксидированием неотожженных слоев системы  $Y_2O_3-Fe_2O_3$  на InP при 450–550°C в течение 60 мин

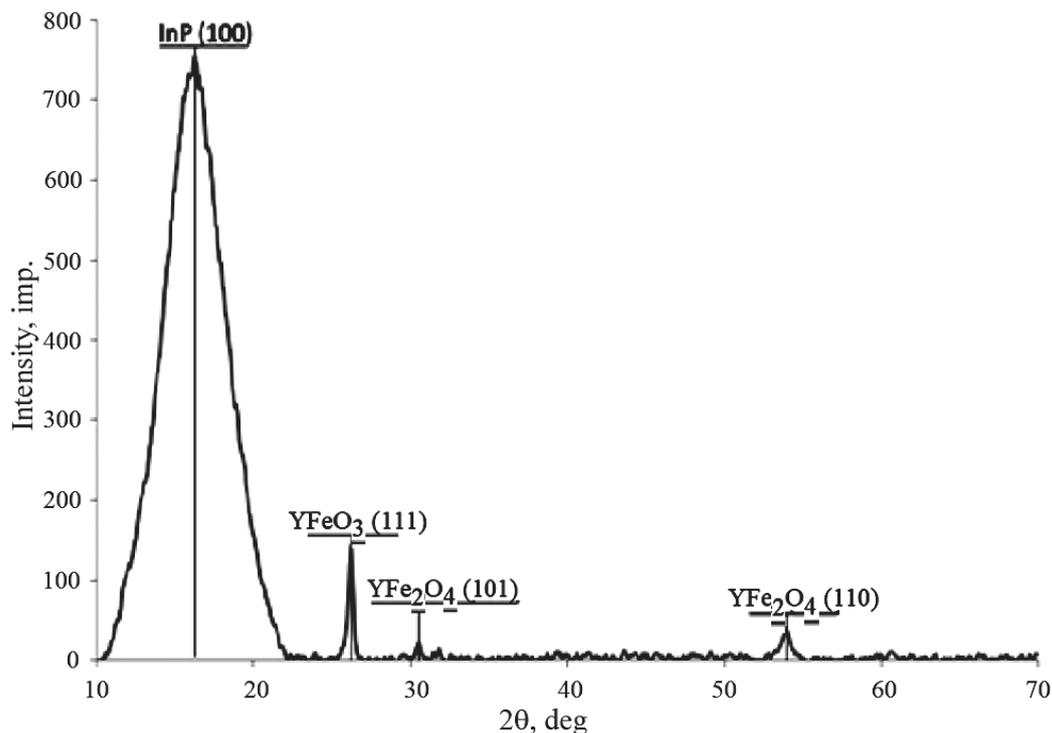
**[Table 2.** Relative increase in the film thickness (times) formed by the oxidation of unannealed layers of the  $Y_2O_3-Fe_2O_3$  system on InP at 450–550 °C for 60 min]

$T, ^\circ C/t, \text{мин}$ [ $T, ^\circ C/t, \text{min}$ ]	$b$					
	10	20	30	40	50	60
450	0.20	0.31	0.60	0.43	0.51	0.35
475	0.54	0.60	0.67	0.80	0.71	0.82
500	0.57	0.58	0.56	0.71	0.70	0.61
530	1.03	1.08	1.22	0.78	0.98	1.05
550	1.36	1.10	1.71	1.92	2.20	2.64



**Рис. 3.** Рентгеновская дифрактограмма образца № 4  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  (после оксидирования при 500 °C, 60 мин)

**[Fig. 3.** X-ray diffractogram of sample No. 4  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  (after oxidation at 500 °C, 60 min)]



**Рис. 4.** Рентгеновская дифрактограмма образца  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  № 7 (после ИФО без отжига и оксидирования)

[Fig. 4. X-ray diffractogram of sample No. 7  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  (after pulsed photon treatment without annealing and oxidation)]

структуры (рис. 5), что стимулирует поиск оптимальных для каждого рассматриваемого случая параметров процесса.

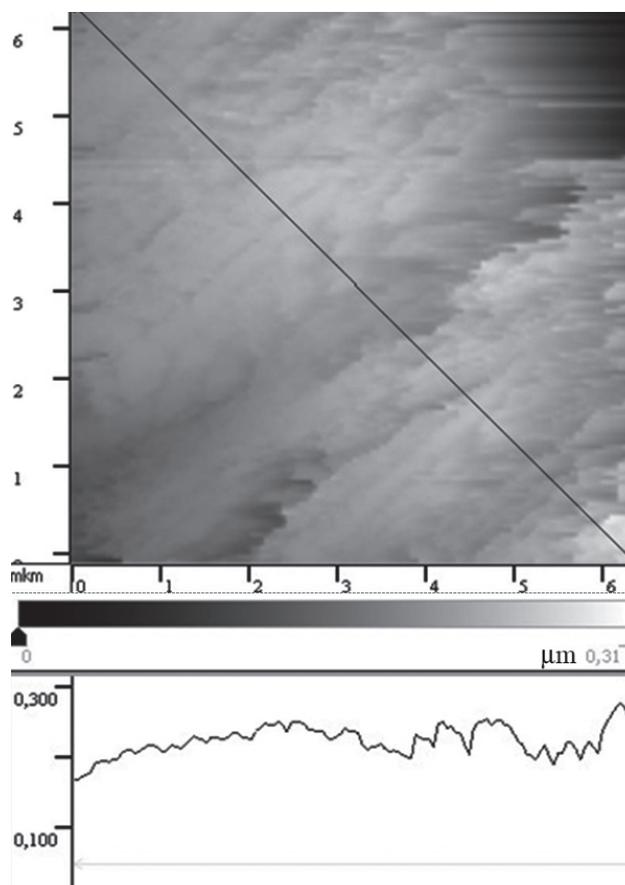
Для установления влияния отжига на характеристики поверхности оксидированных образцов рассмотрим наноплёнки, сформированные методом центрифугирования без предварительного отжига.

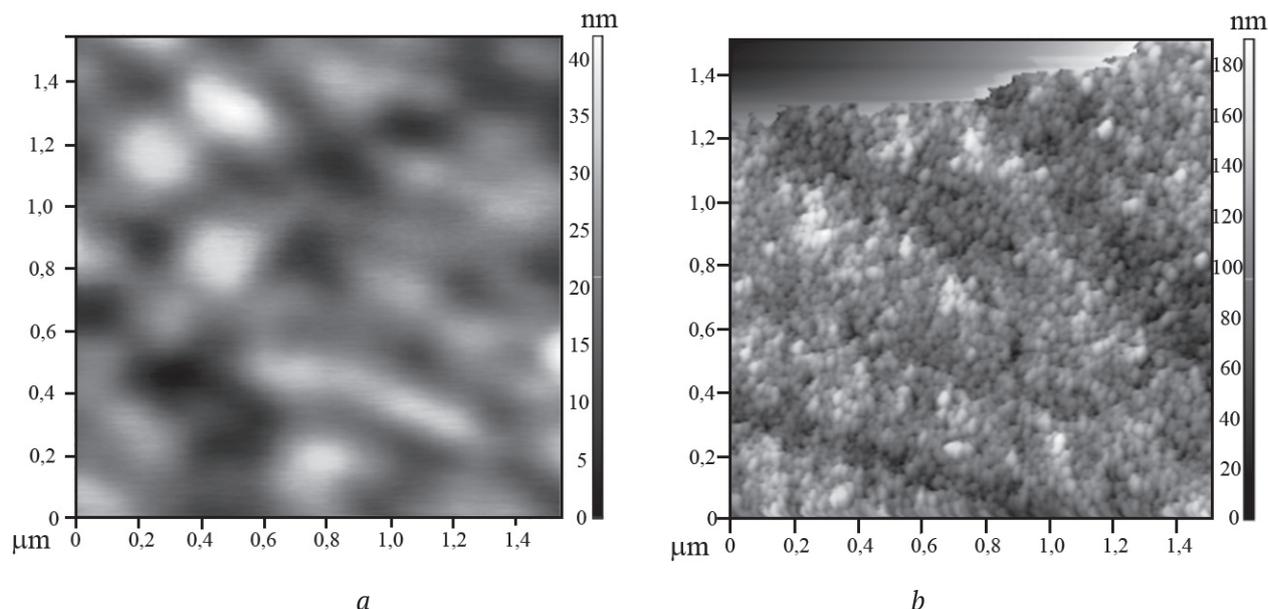
На рис. 6а представлено АСМ-изображение поверхности образца №1, средняя шероховатость составила 5.25 nm, а средний размер зерна – 207 nm. Для образца № 2, оксидированного в том же режиме, но подготовленного с предварительным отжигом (рис. 6b), средняя шероховатость – 21.36 nm. Средний размер зерен составил 50 nm.

Таким образом, после предварительного отжига с последующим термооксидированием на поверхности выращенной пленки уменьшает-

**Рис. 5.** СТМ-изображение и профиль поверхности образца № 7  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  после ИФО (50 Дж/см<sup>2</sup>)

[Fig. 5. STM image and surface profile of sample No. 7  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  after pulsed photon treatment (50 J/cm<sup>2</sup>)]



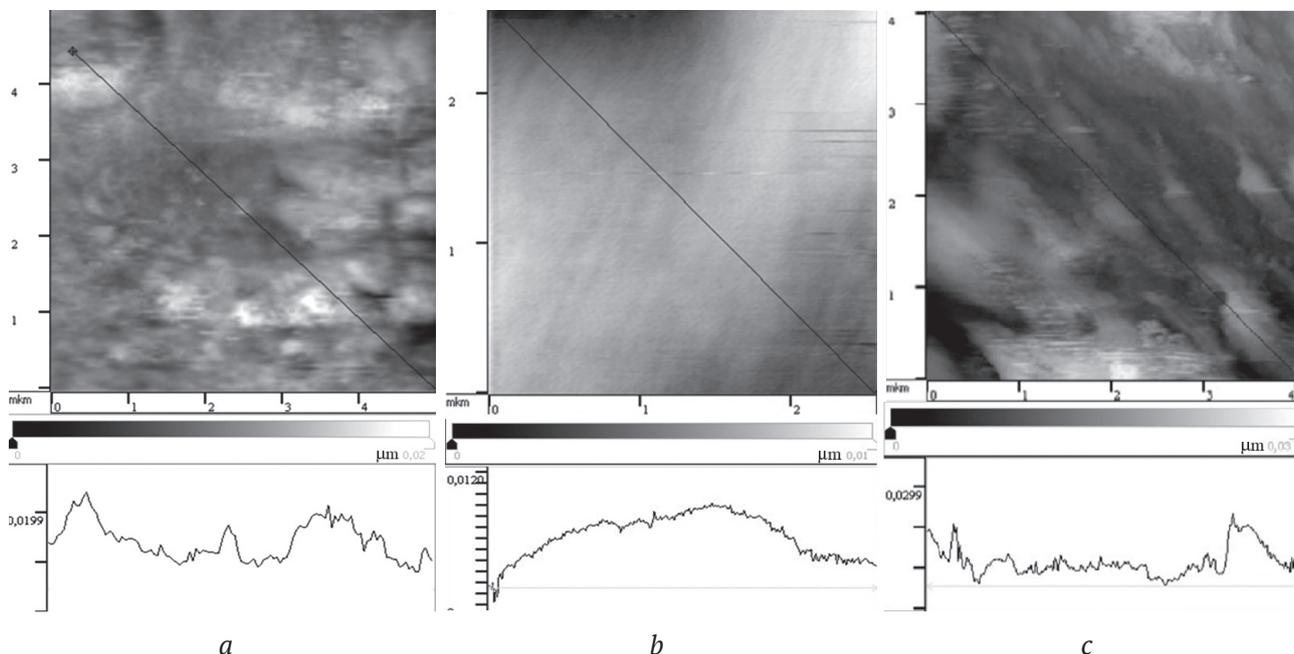


**Рис. 6.** АСМ-изображения поверхности образцов № 1  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  (без отжига) (a) и № 2  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  (после отжига) (b), термически окисленных в режиме 450 °С, 60 мин.

Размер области сканирования  $1.5 \times 1.5 \mu m^2$

[Fig. 6. AFM images of the surface of samples No. 1  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  (without annealing) (a) and No. 2  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  (after annealing) (b), thermally oxidized at 450 °С, 60 min.

The size of the scanning area is  $1.5 \times 1.5 \mu m^2$ ]



**Рис. 7.** СТМ-изображения и профиль поверхности образцов  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  (без отжига) после термоокисления в режимах 475 °С, 60 мин (образец № 3, a), 530 °С, 60 мин (образец № 5, b) и 550 °С, 60 мин (образец № 6, c).

[Fig. 7. STM images and surface profile of  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$  samples (without annealing) after thermal oxidation at 475 °С, 60 min (sample No. 3, a), 530 °С, 60 min (sample No. 5, b) and 550 °С, 60 min (sample No. 6, c)]

ся размер зерен, но увеличивается средняя шероховатость.

В качестве метода исследования морфологии поверхности образцов № 3, 5, 6 использовали СТМ. Соответствующие результаты приведены на рис. 7а–с.

Из рис. 7 следует, что наилучшей гладкостью поверхности обладает образец № 5, синтезированный при 530 °С.

Совместно анализируя данные АСМ и СТМ, можно сделать вывод, что с ростом температуры оксидирования образцов происходит рост зерен, но в результате оксидирования при 530 °С происходит сглаживание поверхности, предположительно вследствие роста зерен, а также их агломерации и наслаивания.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом центрифугирования сформированы пленки наноразмерного диапазона толщины (лазерная, спектральная эллипсометрия) системы ( $Y_2O_3-Fe_2O_3$ ) на монокристаллическом InP из нитратного раствора. По данным РФА пленки, выращенные без отжига, однофазны и состоят из  $YFe_2O_4$ , подвергнутые же термическому отжигу в режиме 200 °С, 120 минут, являются двухфазными и содержат  $YFe_2O_4$ ,  $Fe_2O_3$  с примесью  $Fe_3O_4$ . Наиболее перспективны для дальнейшего применения пленки, прошедшие импульсную фотонную обработку в режиме 50 J/cm<sup>2</sup>, 0.4 s, и термооксидирование с параметрами процесса 450–550 °С, время 10–60 минут, в которых присутствуют  $YFe_2O_4$  и  $YFeO_3$  (РФА). Регулирование соотношения этих фаз в выращенных пленках наноразмерного диапазона толщины на InP открывает возможности целевого управления их характеристиками. Результаты АСМ и СТМ свидетельствуют, что отжиг образцов с нанесенными слоями ферритов с последующим термооксидированием способствует уменьшению размера зерен на поверхности выращенной пленки, но увеличивает среднюю шероховатость поверхности по сравнению с неотожженными образцами. ИФО обуславливает повышенную неровность поверхности гетероструктуры, что указывает на необходимость дальнейшей оптимизации для рассматриваемого процесса параметров этого перспективного и сверхбыстрого метода формирования гетероструктур.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

### БЛАГОДАРНОСТИ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездин А. К., Логгинов А. С., Мешков Г. А., Пятаков А. П. Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники // *Известия РАН. Серия физическая*, 2007, т. 71(11), с. 1604–1605.
2. Фахльман Б. *Химия новых материалов и нанотехнологии*. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011, 464 с.
3. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юркова Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*, 2005(4), с. 539–574.
4. Шабанова Н. А. *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006, 309 с.
5. Lima H. R. B. R., Nascimento D. S., Sussuchi E. M., Errico F. D., Souza S. O. Synthesis of  $MgB_4O_7$  and  $Li_2B_4O_7$  crystals by proteic sol-gel and Pechini methods // *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2017, v. 81( 3), pp. 797–805. DOI: 10.1007/s10971-016-4249-z.
6. Serrao C. R., Sahu J. R., Athinarayanan S., Rao C. N. R. Magnetoelectric effect in rare earth ferrites,  $LnFe_2O_4$  // *Journal of Applied Physics*, 2008, v.104(1), p. 16102. DOI: 10.1063/1.2946455
7. Xu C., Yang Y., Wang S., Duan W., Gu B., Bellaiche L. Anomalous properties of hexagonal rare-earth ferrites from first principles // *Physical Review B*, 2014, v. 89(20), p. 205122. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.205122
8. Mahalakshmi S., SrinivasaManja K., Nithyanantham S. Electrical properties of nanophase ferrites doped with rare earth ions // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014, v. 27(9), pp. 2083–2088. DOI: 10.1007/s10948-014-2551-y
9. Sanchez-Andujar M., Mira J., Rivas J. Enhanced magnetoresistance in the ruddlesden–popper compound  $Sr_3Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{6.67}$  // *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 2003, v. 263(3), pp. 282–288. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)01576-7
10. Khomskii D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity // *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 2006, v. 306(1), pp.1–8. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.01.238

11. Patel R., Simon C., Weller M. LnSrScO<sub>4</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>) structure types // *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, v. 180, pp. 349–359. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.10.023
12. Попков В. И., Альмяшева О. В., Шмидт М. П., Гусаров В. В. Механизм образования нанокристаллического ортоферрита иттрия при термообработке соосажденных гидроксидов // *Журнал общей химии*, 2015, т. 85(6), с. 901–907.
13. Попков В. И., Альмяшева О. В., Шмидт М. П., Изотова С. Г., Гусаров В. В. Особенности формирования наночастиц YFeO<sub>3</sub> при термообработке продуктов глицин-нитратного горения // *Журнал неорганической химии*, 2015, т. 60(10), с. 1193–1198.
14. Chithralekha P., Murugeswari C., Ramachandran K., Srinivasan R. The study on ultrasonic velocities of Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoferrofluid prepared by co-precipitation method // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, v. 7(3), pp. 558–560. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-3-558-560
15. Nguyen A. T., Phan Ph. Nh, Mittova I. Ya., Knurorova M. V., Mittova V. O. The characterization of nanosized ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material prepared by coprecipitation // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, v. 7(3), pp. 459–463. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-3-459-463
16. Ломанова Н. А., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Термическое поведение слоистых перовскитоподобных соединений в системе Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-BiFeO<sub>3</sub> // *Физика и химия стекла*, 2007, т. 33(6), с. 835–840.
17. Нгуен А. Т., Альмяшева О. В., Миттова И. Я., Стогней О. В., Солдатенко С. А. Получение и магнитные свойства нанокристаллов YFeO<sub>3</sub> // *Неорганические материалы*, 2009, т. 45(11), с. 1392–1397.
18. Perrot P. Iron–Oxygen–Yttrium // *Ternary Alloy Systems*, 2009, v. 11(5), pp. 1–18. DOI: 10.1007/978-3-540-70890-2\_23
19. Shiwani Sharma, Saravanan P., Pandey O. P., Vinod V. T. P., Cernic M., Sharma P. Magnetic behaviour of sol–gel driven BiFeO<sub>3</sub> thin films with different grain size distribution // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, v. 401, pp. 180–187. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.10.035
20. Nikitin M. P., Vetoshko P. M., Nikitin P. I., Bnjsentsov N. A. Highly sensitive room temperature method of non-invasive in vivo detection of magnetic nanoparticles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, v. 321, pp. 1658–1661. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.108
21. Vetoshko P., Skidanov V., Stempkovskiy A. Magnetization distribution near edge of YIG film core in fluxgate magnetometer // *Sensor Letters*, 2013, v.11(1), 59–61. DOI: 10.1166/sl.2013.2768
22. Бережная М. В., Миттова И. Я., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Бессалова В. В., Вирютина Е. Л. Формирование нанопорошков феррита иттрия, допированного цинком, золь-гель методом // *Журнал неорганической химии*, 2018, т. 63(6), с. 706–711. DOI: 10.7868/S0044457X18060077
23. Бережная М. В., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Нгуен А. Т., Миттова И. Я. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического ортоферрита лантана допированного барием // *Журнал общей химии*, 2018, т. 88(4), с. 539–544.
24. Nguyen A. T., Pham Vinh N. T., Nguyen T. Tr L., Mittova V. O., Vo Q. M., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya., Do Tr. H., Chau H. D. Crystal structure and magnetic properties of perovskite YFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nanopowders synthesized by co-precipitation method // *Solid State Sciences*, 2019, v. 96, p. 105922. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.011
25. Нгуен А. Т., Бережная М. В., Фам Л. Т., Миттова В. О., Во К. М., Нгуен Т. Ч. Л., До Ч. Х., Миттова И. Я., Вирютина Е. Л. Синтез и магнитные характеристики нанопорошков феррита неодима со структурой перовскита // *Журнал прикладной химии*, 2019, т. 92(4), с. 458–464. DOI: 10.1134/S0044461819040054
26. Milyaeva I. A., Perov N. S., Bessalova V. V., Berezhnaya M. V., Mittova V. O., Nguyen A. T., Mittova I. Ya. Synthesis and properties of nanoscale films of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system on silicon // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2018, v. 9(3), pp. 417–423. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-417-423
27. Иевлев В. М. Активация твердофазных процессов излучением газоразрядных ламп // *Успехи химии*, 2013, т. 82(9), с. 815–834.
28. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Database, International Centre for Diffraction Data, 1997.
29. Моница Л. Н. *Рентгенография. Качественный рентгенофазовый анализ*, М.: Проспект, 2017, 130 с.
30. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопцев Б. В., Самсонов А. А., Андреев С. Ю. Влияние магнетроннопыленного слоя MnO<sub>2</sub> на кинетику термоокисления InP, состав и морфологию синтезированных пленок // *Неорганические материалы*, 2017, т. 53(1), с. 41–48. DOI: 10.7868/S0002337X17010171

UDC 542.943:546.682'18'22  
 DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1156  
 Received 10.09.2019  
 Accepted 15.09.2019

## FORMATION OF NANOSCALE FILMS OF THE $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$ ON THE MONOCRYSTAL InP

© 2019 I. Ya. Mittova<sup>1</sup>, B. V. Sladkopevtsev<sup>1✉</sup>, V. O. Mittova<sup>2</sup>, Nguyen Anh Tien<sup>3</sup>,  
 E. I. Kopeichenko<sup>1</sup>, N. V. Khoroshikh<sup>2</sup>, I. A. Varnachkina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko

10, Studencheskaya str., 394036 Voronezh, Russian Federation

<sup>3</sup>Ho Chi Minh City University of Education

Ho Chi Minh City, Vietnam

### Abstract

**Purpose.**  $YFeO_3$  is distinguished by a variety of important practical properties (multiferroic, semiconductor, photocatalyst) in the visible region and others. The economic feasibility of the use of materials based on it is due to the highest prevalence of Yttrium among the entire range of rare-earth elements. New properties may appear in films of the nanoscale thickness range; however, their synthesis by simple, economical, and technologically advanced methods is not an easy task. The purpose of this work was the synthesis of films of nanoscale films  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$  system on InP monocrystals, the determination of their composition and surface characteristics.

**Methods and methodology.** Films of the nanoscale thickness range (laser, spectral ellipsometry) of the system  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$  on monocrystal InP were formed by centrifugation from a nitrate solution. For their primary treatment, thermal annealing (TA) or pulsed photon processing (PPP) methods were used; for the subsequent thermal oxidation of the formed heterostructures, samples without annealing were used. The phase composition was determined by X-ray diffraction analysis (XRD) and the surface characteristics were determined by atomic force (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM).

**Results.** The results of the study demonstrated, that films that were grown without annealing are single-phase and consist of  $YFe_2O_4$ . The films that were thermally annealed at 200 °C for 120 min were two-phase films, and contained  $YFe_2O_4$  and  $Fe_2O_3$  with  $Fe_3O_4$  (X-ray diffraction analysis). The most promising films for further use were films subjected to PPP in the regime of 50 J/cm<sup>2</sup> for 0.4 s and thermal oxidation with the process parameters of 450–550 °C for 10–60 min, in which  $YFe_2O_4$  and  $YFeO_3$  were present. The results of AFM and STM indicated that annealing of samples with deposited layers of ferrite with subsequent thermal oxidation promoted the reduction of the grain size on the surface of the grown film, but increases the average surface roughness compared to unannealed samples.

**Conclusions.** Nanoscale films of the  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$  system on monocrystal InP were synthesized by centrifugation, their compositions that correspond to various types of pretreatment and surface characteristics before and after thermal oxidation were established. We concluded that the most promising films for further use were those that underwent IPP or thermal oxidation and contained  $YFe_2O_4$  and  $YFeO_3$ . Regulation of the ratio of these phases in the grown films of the nanoscale thickness range on InP opens up the possibility of targeted control of their characteristics.

**Keywords:** yttrium ferrites, thin films, precipitation and centrifugation, heterostructures, indium phosphide, thermal oxidation, pulsed photon processing.

✉ Sladkopevtsev Boris V., e-mail: dp-kmins@yandex.ru

## SOURCE OF FINANCING

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) grant No. 18-03-00354 a.

## ACKNOWLEDGMENTS

The research results were partially obtained on the using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

## CONFLICT OF INTEREST

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

## REFERENCES

- Zvezdin A. K., Logginov A. S., Meshkov G. A., Pyatakov A. P. Multiferroics: Promising materials for microelectronics, spintronics, and sensor technique. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2007, v. 71(11), pp. 1561–1562. DOI: 10.3103/S1062873807110263
- Fahlman B. *Materials Chemistry*. Springer Netherlands, 2011, 736 p. DOI: 10.1007/978-94-007-0693-4
- Gubin S. P., Koksharov Yu. A., Khomutov G. B., Yurkov G. Yu. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, 2005, v. 74 (6), pp. 489–520. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
- Shabanova N. A., Popov V. V., Sarkisov P. D. *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov* [Chemistry and technology of nanodispersed oxides]. M.: IKC Akademkniga Publ., 2007, 309 p. (in Russ.).
- Lima H. R. B. R., Nascimento D. S., Sussuchi E. M., Errico F. D., Souza S. O. Synthesis of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> crystals by proteic sol-gel and Pechini methods. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2017, v. 81(3), pp. 797–805. DOI: 10.1007/s10971-016-4249-z.
- Serrao C. R., Sahu J. R., Athinarayanan S., Rao C. N. R. Magnetoelectric effect in rare earth ferrites, LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Applied Physics*, 2008, v. 104(1), p. 16102. DOI: 10.1063/1.2946455
- Xu C., Yang Y., Wang S., Duan W., Gu B., Bellai-che L. Anomalous properties of hexagonal rare-earth ferrites from first principles. *Physical Review B*, 2014, v. 89(20), p. 205122. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.205122
- Mahalakshmi S., SrinivasaManja K., Nithiyantham S. Electrical properties of nanophase ferrites doped with rare earth ions. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014, v. 27(9), pp. 2083–2088. DOI: 10.1007/s10948-014-2551-y
- Sanchez-Andujar M., Mira J., Rivas J. Enhanced magnetoresistance in the ruddlesden–popper compound Sr<sub>3</sub>Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>6.67</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 2003, v. 263(3), pp. 282–288. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)01576-7
- Khomskii D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 2006, v. 306(1), pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.01.238
- Patel R., Simon C., Weller M. LnSrScO<sub>4</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>) structure types. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, v. 180, pp. 349–359. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.10.023
- Popkov V. I., Almjasheva O. V., Schmidt M. P., Gusarov V. V. Formation mechanism of nanocrystalline yttrium orthoferrite under heat treatment of the co-precipitated hydroxides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, v. 85(6), pp. 1370–1375. DOI: 10.1134/S0036023615100162
- Popkov V. I., Izotova S. G., Almjasheva O. V., Schmidt M. P., Gusarov V. V. Features of nanosized YFeO<sub>3</sub> formation under heat treatment of glycine-nitrate combustion products. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, v. 60(10), pp. 1193–1198. DOI: 10.1134/S0036023615100162
- Chithralekha P., Murugeswari C., Ramachandran K., Srinivasan R. The study on ultrasonic velocities of Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoferrofluid prepared by co-precipitation method. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, v. 7(3), pp. 558–560. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-3-558-560
- Nguyen A. T., Phan Ph. Nh, Mittova I. Ya., Knurorova M. V., Mittova V. O. The characterization of nanosized ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material prepared by coprecipitation. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, v. 7(3), pp. 459–463. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-3-459-463
- Lomanova N. A., Ugolkov V. L., Gusarov V. V. Thermal behavior of layered perovskite-like compounds in the Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-BiFeO<sub>3</sub> system. *Glass Physics and Chemistry*, 2007, v. 33(6), pp. 608–612. DOI: 10.1134/S1087659607060120
- Nguyen A. T., Almjasheva O. V., Mittova I. Ya., Stognei O. V., Soldatenko S. A. Synthesis and magnetic properties of YFeO<sub>3</sub> nanocrystals. *Inorganic Materials*, 2009, v. 45(11), pp. 1392–1397. DOI: 10.1134/S002016850
- Perrot P. Iron–Oxygen–Yttrium. *Ternary Alloy Systems*, 2009, v. 11(5), pp. 1–18. DOI: 10.1007/978-3-540-70890-2\_23
- Shiwani Sharma, Saravanan P., Pandey O. P., Vinod V. T. P., Cernic M., Sharma P. Magnetic behaviour of sol–gel driven BiFeO<sub>3</sub> thin films with different grain size distribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, v. 401, pp. 180–187. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.10.035

20. Nikitin M. P., Vetoshko P. M., Nikitin P. I., Bnjstentsov N. A. Highly sensitive room temperature method of non-invasive in vivo Detection of magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, v. 321. pp. 1658–1661. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.108
21. Vetoshko P., Skidanov V., Stempkovskiy A. Magnetization distribution near edge of YIG film core in fluxgate magnetometer. *Sensor Letters*, 2013, v. 11(1), 59–61. DOI: 10.1166/sl.2013.2768
22. Berezhnaya M. V., Mittova I. Y., Viryutina E. L., Perov N. S., Bessalova V. V., Al'myasheva O. V., Nguyen A. T., Mittova V. O. Production of zinc-doped yttrium ferrite nanopowders by the sol-gel method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, v. 63(6), pp. 742–746. DOI: 10.1134/S0036023618060049
23. Berezhnaya M. V., Perov N. S., Almjasheva O. V., Mittova V. O., Nguyen A. T., Mittova I. Ya., Druzhinina L. V., Alekhina Yu. A. Synthesis and magnetic properties of barium-doped nanocrystal lanthanum orthoferrite. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, v. 89(3), pp. 480–485. DOI: 10.1134/S1070363219030198
24. Nguyen A. T., Pham Vinh N. T., Nguyen T. Tr. L., Mittova V. O., Vo Q. M., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya., Do Tr. H., Chau H. D. Crystal structure and magnetic properties of perovskite  $YFe_{1-x}Mn_xO_3$  nanopowders synthesized by co-precipitation method. *Solid State Sciences*, 2019, v. 96, p. 105922. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.011
25. Nguyen A. T., Berezhnaya M. V., Pham T. L., Mittova V. O., Vo Q. M., Nguyen T. Tr. L., Do Tr. H., Mittova I. Ya., Viryutina E. L. Synthesis and magnetic characteristics of neodymium ferrite powders with perovskite structure. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, v. 92(4), pp. 498–504. DOI: 10.1070/2220-8054-2018-9-3-417-423
26. Milyaeva I. A., Perov N. S., Bessalova V. V., Berezhnaya M. V., Mittova V. O., Nguyen A. T., Mittova I. Ya. Synthesis and properties of nanoscale films of the  $Y_2O_3$ - $Fe_2O_3$  system on silicon. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2018, v. 9(3), pp. 417–423. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-417-423
27. Ievlev V. M. Aktivatsiya tverdogaznykh protsessov izlucheniym gazorazryadnykh lamp [Activation of solid-phase processes by radiation of gas-discharge lamps]. *Russian Chemical Reviews*, 2013, v. 82(9), pp. 815–834. DOI: 10.1070/RC2013v082n09ABEH004357
28. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data, 1997.
29. Monina L. N. Rentgenografiya. Kachestvennyy rentgenofazovyy analiz [Roentgenography qualitative X-ray phase analysis], M.: Prospect Publ., 2017, 130 p. (in Russ.).
30. Tretyakov N. N., Mittova I. Y., Sladkoptsev B. V., Samsonov A. A., Andreenko S. Y. Effect of a magnetron-sputtered  $MnO_2$  layer on the thermal oxidation kinetics of InP and the composition and morphology of the resultant films. *Inorganic Materials*, 2017, v. 53(1), pp. 65–71. DOI: 10.1134/S0020168517010174

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

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

*Миттова Валентина Олеговна* – к. б. н., ассистент кафедры биохимии, Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vmittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-9844-8684.

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

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

*Mittova Valentina O.* – Cand. Sci. (Biological), Assistant of the Department of Biochemistry, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, Voronezh, Russian Federation; e-mail: vmittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-9844-8684.

*Нгуен Ань Тьен* – к. х. н., доцент кафедры неорганической химии, Хошиминский государственный педагогический университет, Хошимин, Вьетнам; e-mail: tienna@hcmue.edu.vn. ORCID iD 0000-0002-4396-0349.

*Копейченко Евгения Игоревна* – аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kopejchenko00@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-8657-2135.

*Хороших Наталия Владимировна* – к. м. н., доцент кафедры акушерства и гинекологии № 2, Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nvh.vrn2011@yandex.ru. ORCID iD 0000-0001-8955-1113.

*Варначкина Ирина Андреевна* – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: varnachkina.i@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-6742-2772.

*Nguyen Anh Tien* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam; e-mail: tienna@hcmue.edu.vn. ORCID iD 0000-0002-4396-0349.

*Kopeychenko Evgenia I.* – postgraduate of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kopejchenko00@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-8657-2135

*Khoroshikh Natalia V.* – Cand. Sci. (Med.), Associate Professor of the Department of Obstetrics and Gynecology no. 2, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nvh.vrn2011@yandex.ru. ORCID iD 0000-0001-8955-1113.

*Varnachkina Irina A.* – student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: varnachkina.i@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-8657-2135

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИИ НА ХАРАКТЕР РОСТА СЛОЕВ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ МНОГОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

©2019 Л. А. Молохина<sup>1</sup>, С. А. Филин<sup>2</sup>✉

<sup>1</sup>ул. Кибальчича, д. 2, корп. 4, кв. 86, 129164 Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

Стремянный переулок, 36, 117997 Москва, Российская Федерация

**Аннотация.** Целью статьи является разработка феноменологической математической модели формирования и роста фаз в части влияния температурной зависимости параметров диффузии на характер роста слоев в двухкомпонентной многофазной системе. Темой исследования является анализ влияния температурной зависимости параметров диффузии на изменение характера роста слоев в двухкомпонентных многофазных системах.

Предложено решение задачи использования температурного режима процесса диффузии при разработке технологических процессов сварки, пайки, нанесения покрытий и других, при которых в диффузионной зоне образуются интерметаллические слои, карбиды, нитриды, субоксиды, фосфиды и т. п. с заданными и контролируруемыми эксплуатационными характеристиками получаемых новых материалов, их соединений, покрытий и пр.

Результаты решения задачи позволяют по известным параметрам температурного режима процесса диффузии, полученным при исследовании двухкомпонентной многофазной системы, целенаправленно контролировать динамику роста, состав образующихся в процессе диффузии слоев, и их выходные параметры в данной системе для получения новых материалов с заданными свойствами.

**Ключевые слова:** температурная зависимость диффузии, фаза, межфазная граница, многофазная система, математическая модель, компонент.

### ВВЕДЕНИЕ

В статьях [1, 2] в рамках разработки новой феноменологической теории взаимной диффузии предложена математическая модель роста фаз в двухкомпонентных многофазных системах при изотермическом отжиге и проведен анализ их роста в зависимости от соотношения параметров диффузии в двух соседних фазах.

Новая феноменологическая теория взаимной диффузии для двухкомпонентных многофазных систем учитывает, что согласно 2-му закону Фика параболической зависимости от времени диффузии подчиняется количество компонента, переходящего каждую межфазную границу через единицу площади, а не толщина слоя растущей фазы. Это приводит к более корректному расчету температурной зависимости параметров диффузии с учетом взаимного влияния на них процессов диффузии в двух соседних фазах. Совместный анализ графиков темпера-

турной зависимости  $\ln B_i = f(1/T)$  и  $\ln B_{i+1} = f(1/T)$  от температуры отжига для двух соседних фаз: предыдущей  $i$  и последующей  $i + 1$  показывает, как изменяется характер роста фазы  $i$  после появления на ее границе с компонентом  $B$  новой фазы  $(i + 1)$ .

Зависимость толщины слоя компонента  $A$ , пошедшего на рост фазы  $i$  при переходе через межфазную границу раздела фаз « $(i + 1) - i$ », и всех последующих  $(n - i)$  фаз, образовавшихся в диффузионной зоне за исследуемый период диффузии, определяется уравнением [1, 2]:

$$\sum_i^n h_i = \sqrt{B_i \left( t_i^d - \sum_{i=1}^u t_i^u \right)} \quad (1)$$

где  $\sum_{i=1}^n h_i$  – толщина слоя компонента  $A$ , пошедшая на рост фазы  $i$  и всех последующих  $(n - i)$  фаз, образовавшихся в системе к соответствующему периоду;  $B_i$  – коэффициент скорости перехода компонента  $A$  через каждую межфазную

✉ Филин Сергей Александрович, e-mail: Filin.SA@rea.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

границу, равный тангенсу угла  $\beta_i$  наклона прямой зависимости  $h^2 = f(\tau)$ ;  $\sum_{i=1}^u \tau^u$  – суммарный инкубационный период, предшествующий появлению фазы  $i$  и отсчитываемый от начала изотермического отжига;  $\tau^d$  – время изотермического отжига (диффузии).

Уравнение (1) показывает, что 2-й закон Фика описывает именно зависимость количества компонента  $A$ , переходящего в процессе диффузии каждую межфазную границу. При этом в уравнении (1) учтены длительности инкубационных периодов, предшествующие началу роста каждой фазы. Рост же фазы  $(i + 1)$  происходит за счёт частичного распада фазы  $i$  на границе раздела «фаза  $i$  – фаза  $(i + 1)$ », что приводит к появлению «перегиба» на графике роста фазы  $i$  и к дальнейшему изменению характера роста фазы  $i$  после появления в диффузионном слое фазы  $(i + 1)$  [1, 2]:

$$x_i = \sqrt{A_i \left( t_i^d - \sum_{i=1}^u \tau_i^u \right) - \frac{C_{i+1}}{C_i} \sqrt{A_{i+1} \left( t_{i+1}^d - \sum_{i=1}^{u+1} \tau_{i+1}^u \right)}}, \quad (2)$$

где  $x_i$  – толщина слоя фазы  $i$ ;  $A_i$  – коэффициент скорости роста фазы  $i$ ;  $A_{i+1}$  – коэффициент скорости роста фазы  $(i + 1)$ ;  $C_i$  – средняя атомарная концентрация компонента  $A$  в фазе  $i$ ;  $C_{i+1}$  – средняя атомарная концентрация компонента  $A$  в фазе  $(i + 1)$ ;  $\sum_{i=1}^u \tau^u$  – суммарный инкубационный период, предшествующий появлению фазы  $i$  и отсчитываемый от начала изотермического отжига;  $\sum_{i=1}^{u+1} \tau^u$  – суммарный инкубационный период, предшествующий появлению фазы  $(i + 1)$  и отсчитываемый от начала изотермического отжига;  $\tau^d$  – время изотермического отжига (время диффузии).

Анализ литературы по диффузии в многофазных системах показал, что для многих из них наблюдаются отклонения как в скорости роста фаз, так и в порядке появления интерметаллических фаз в диффузионном слое, аналогичный решению уравнения (2). В работах [3–8] отмечается отклонение динамики роста фаз от предсказываемой 2-м законом Фика параболической зависимости от времени диффузии, в других – несоответствие в расположении и количестве фаз на равновесных диаграммах состояния, выявляемых при изотермическом сечении диаграммы фазового состояния соответствующих систем. При этом скорость роста фаз в разных системах может весьма непредсказуемым образом увели-

чиваться или замедляться как при изотермической выдержке, так и при изменении температуры процесса [7, 9–13]. В частности, известны системы, где первыми растут фазы с большей теплотой образования, чем предыдущая, или скорость роста фаз от времени диффузии не только не подчиняется параболической зависимости, но появившиеся первыми фазы могут потом исчезнуть в процессе роста следующей фазы [1, 2, 5, 6, 9–11, 13–18]. Причём на кинетических кривых роста слоев отмечается инкубационный период, в течение которого диффузионные слои не появляются [1–4, 6, 7, 9, 19–21].

Наличие перегиба на графике (рис. 1) роста 1-й фазы впервые отметил В. З. Бугаков [16] для системы «медь – кадмий», в которой рост  $\epsilon$ -фазы при начале роста  $\gamma$ -фазы демонстрирует перегиб и изменение скорости роста  $\epsilon$ -фазы. Он предположил, что появление данного перегиба связано с изменением граничных условий для  $\epsilon$ -фазы в период начала роста  $\gamma$ -фазы.

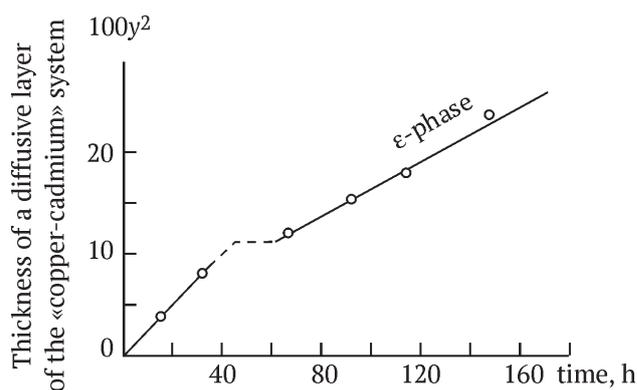


Рис. 1 Рост диффузионного слоя системы «медь – кадмий»

[Fig. 1. Growth of a diffusive layer of the “copper–cadmium” system]

Цель исследования – разработка феноменологической математической модели формирования и роста фаз в части влияния температурной зависимости параметров диффузии на характер роста слоев в двухкомпонентной многофазной системе.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Температурная зависимость параметров диффузии  $A_i$ ,  $B_i$  и  $D_i$  в двухкомпонентной многофазной системе.** Повышение температуры изотермического отжига приводит к большей подвижности атомов как в структуре (например, в кристаллических решетках) самих взаимодействующих компонентов и растущих

фаз, так и на разделяющих их межфазных границах. Определенный уровень энергии активации диффузии, необходимый для преодоления межфазного потенциального энергетического барьера на границе раздела и роста фаз, обеспечивает переход атомов из одного положения в другое вследствие непрерывного обмена кинетической энергией с соседними атомами, при этом уровень энергии активации диффузии возрастает с увеличением температуры процесса диффузии.

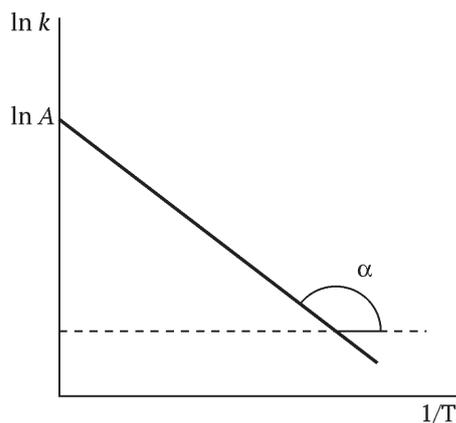
Эмпирическую зависимость константы скорости химической реакции  $k$  от температуры установил С. Аррениус в 1889 г.:

$$k = k_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \quad (3)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $k_0$  – постоянный множитель (предэкспонента);  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ );  $T$  – абсолютная температура, К. При этом закон Аррениуса применим и для определения уровня энергий активации в диффузионных процессах, так как показывает хорошее совпадение с экспериментальными данными в большинстве исследованных многофазных систем [4–6].

Для построения графика зависимости  $\ln k = f(1/T)$  (рис. 2) часто используют закон Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (4)$$



**Рис. 2.** Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от величины, обратной температуре ( $1/T$ )

[Fig. 2. Dependence of a logarithm of a constant of speed of chemical reaction on size, return temperature ( $1/T$ )]

где  $\ln A$  – соответствует точке пересечения графика зависимости  $\ln k = f(1/T)$  с осью ординат; тангенс угла  $\alpha$ , пропорционального энергии активации процесса диффузии:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{RT}, \quad (5)$$

В соответствии с законом Аррениуса зависимость всех параметров диффузии (коэффициентов взаимной диффузии ( $D_i$ ), скорости роста фаз ( $A_i$ ) и перехода компонента  $A$  межфазных границ ( $B_i$ )) подчиняются экспоненциальному закону от температуры отжига:

$$D_i = D_{0i} \cdot \exp\left[-\frac{Q_i}{RT}\right], \quad (6)$$

$$A_i = A_{0i} \cdot \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right], \quad (7)$$

$$B_i = B_{0i} \cdot \exp\left[-\frac{G_i}{RT}\right], \quad (8)$$

где  $D_i$  – коэффициент взаимной диффузии;  $A_i$  – константа скорости роста фазы, пропорциональная коэффициенту взаимной диффузии в фазе  $i$ ;  $B_i$  – коэффициент скорости перехода компонента  $A$  через каждую межфазную границу, равный тангенсу угла  $\beta_i$  наклона прямой зависимости  $h^2 = f(\tau)$ ;  $D_{0i}, A_{0i}, B_{0i}$  – предэкспоненциальные множители;  $Q_i$  – энергия активации взаимной диффузии в фазе  $i$ ;  $E_i$  – энергия активации роста фазы  $i$ ;  $G_i$  – энергия активации перехода межфазных границ.

Для построения графиков температурной зависимости параметров диффузии запишем уравнения (6–8) в логарифмической форме:

$$\ln D_i = \ln D_{0i} - \frac{Q_i}{RT}, \quad (9)$$

$$\ln A_i = \ln A_{0i} - \frac{E_i}{RT}, \quad (10)$$

$$\ln B_i = \ln B_{0i} - \frac{G_i}{RT}, \quad (11)$$

В большинстве исследований рост слоя каждой фазы подчиняется параболическому закону, полученному решением уравнения Мотано с учётом длительности инкубационного периода [16]:

$$x_i^2 = 2 \frac{\Delta c_i}{c_i [1 - c_i]} D_i \left( t^d - \sum_{i=1}^i t_i^u \right) = A_i \left( t^d - \sum_{i=1}^i t_i^u \right), \quad (12)$$

где  $\tau^d$  – время изотермического отжига (время диффузии).

Однако в уравнении (12) не учитывается влияние на скорость роста фаз в многофазном слое

распада части слоя фазы  $i$  на границах раздела фаз « $i - (i + 1)$ » на рост фазы  $(i + 1)$  [1, 2]. Это приводит к ошибкам в расчетах параметров диффузии  $A_p$ ,  $B_i$  и  $D_i$ . В результате графики зависимости  $\ln k = f(1/T)$  имеют отклонения от прямой линии [4, 7, 20, 21].

Учет в уравнении (2) 2-го члена  $\frac{c_{i+1}}{c_i} \sqrt{A_{i+1} \left( t_{i+1}^d - \sum_{i=1}^{u+1} t_{i+1}^u \right)}$ , определяющего умень-

шение толщины слоя фазы  $i$ , расходуемого на рост фазы  $(i + 1)$ , приводит к более корректному расчету параметров диффузии  $A_p$ ,  $B_i$  и  $D_i$ . Эти параметры связаны между собой (без учёта влияния на толщину слоев разницы в плотности упаковки атомов в кристаллических решетках как самих исходных компонентов, так и всех фаз системы) следующими соотношениями:

$$x_i C_i = h_i, \quad (13)$$

$$A_i = 2 \frac{\Delta c_i}{c_i [1 - c_i]} D_i, \quad (14)$$

$$B_i = A_i C_i^2, \quad (15)$$

$$D_i = \frac{c_i [1 - c_i]}{2 \Delta c_i} A_i, \quad (16)$$

где  $h_i$  – толщина слоя компонента  $A$ , пошедшего на рост слоя фазы  $i$ ;  $\Delta c_i$  – разница атомарных граничных концентраций компонента  $A$  в фазе  $i$ ;  $C_i$  – средняя атомарная концентрация компонента  $A$  в фазе  $i$ .

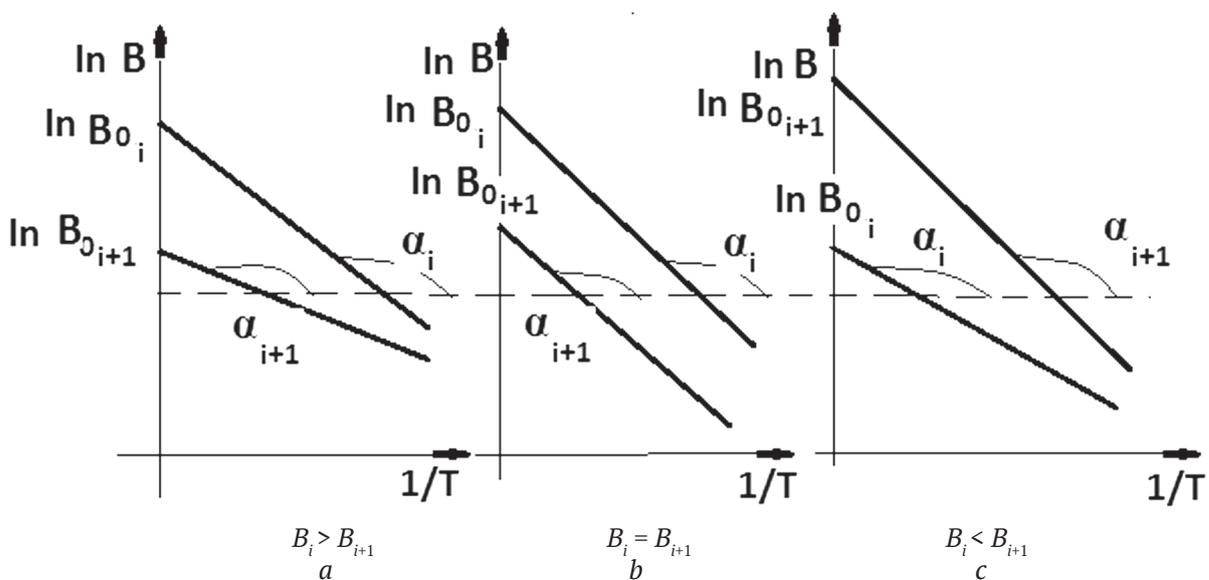
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Анализ влияния температурной зависимости параметров диффузии на характер роста слоев в двухкомпонентной многофазной системе.** Используем при построении графиков коэффициент скорости перехода компонента  $A$  через каждую межфазную границу  $B_p$ , равный тангенсу угла  $\beta$ , наклона прямой зависимости  $h^2 = f(\tau)$ . Коэффициенты  $D_i$  и  $A_i$  связаны с  $B_i$  соотношениями (13–16).

Проанализируем совместно графики (рис. 3) температурной зависимости  $\ln B_i = f(1/T)$  и  $\ln B_{i+1} = f(1/T)$  от температуры отжига для двух соседних фаз: предыдущей  $i$  и последующей  $(i + 1)$ .

Как видно из рис. 3, графики  $\ln B_i = f(1/T)$  и  $\ln B_{i+1} = f(1/T)$  могут быть параллельными (рис. 3b) или наклонными друг к другу (рис. 3a и 3c). При изменении температуры изотермического отжига в фазах  $i$  и  $(i + 1)$  пропорционально изменяются и соотношения:  $(B_i > B_{i+1})$ ,  $(B_i = B_{i+1})$  и  $(B_i < B_{i+1})$ .

В статье [2] подробно рассмотрен вопрос об изменении характера роста предыдущей фазы  $i$  при появлении на ее границе в компонентом  $B$  следующей фазы  $(i + 1)$  при разных соотношениях параметров диффузии в фазах  $A_p$ ,  $B_i$ ,  $D_i$ ,  $A_{i+1}$ ,  $B_{i+1}$  и  $D_{i+1}$ . В статье показано, что характер роста фазы  $i$  зависит не только от энергий активации в каждой фазе, а от соотношения этих энергий в обеих фазах  $i$  и  $(i + 1)$ .



**Рис. 3.** Графики зависимости коэффициентов скорости перехода компонента  $A$  через межфазные границы от обратной температуры для фаз  $i$  и  $(i + 1)$

[Fig. 3. Schedules of dependence of coefficients of speed of transition of component  $A$  through interphase borders from inverse temperature for phases  $i$  and  $(i + 1)$ ]

С ростом или снижением температуры отжига и, соответствующим изменением  $A_p, B_p, D_p, A_{i+1}, B_{i+1}$  и  $D_{i+1}$ , будет изменяться и характер роста фазы  $i$ .

Построим графики температурной зависимости коэффициента скорости перехода компонента  $A$  через межфазные границы  $\ln B_i = f(1/T)$  и  $\ln B_{i+1} = f(1/T)$  для роста фаз  $i$  и  $(i + 1)$  (рис. 4). Рассмотрим случаи (а) и (б), когда прямые графиков пересекаются в зоне исследуемых температур при температуре перехода  $T_t$ .

Как видно из графиков (рис. 4), чем дальше отстоит  $T_{отжига}$  от  $T_p$ , тем больше разница коэффициентов  $B_i$  и  $B_{i+1}$  и тем больше разница в характере роста фазы  $i$  при разных температурах.

Решая систему уравнений (9–11), рассчитываем температуру перехода  $T_p$ :

$$T_{t.B_i} = \frac{(G_{i+1} - G_i)}{R \ln \frac{B_{0i+1}}{B_{0i}}}, \quad (17)$$

$$T_{t.B_i} = T_{t.D_i} = T_{t.A_i}. \quad (18)$$

Проведенный в работе [2] в соответствии с уравнениями (1) и (2) анализ случаев роста фаз в двухкомпонентной многофазной системе показал, что изменение характера роста фазы  $i$  зависит от соотношения параметров диффузии в двух соседних фазах. Рост предыдущей фазы  $i$  зависит от уровня энергии активации процесса диффузии, скорости роста следующей фазы  $(i + 1)$ , суммарной длительности их инкубационных периодов и концентрации компонента  $A$  в соседних фазах. Причём на разницу средних концентраций компонента  $A$  в соседних фазах оказывает влияние как ширина области гомогенности этих фаз, так и ширина двухфазной области между ними.

На графиках (рис. 5 и 6) роста фазы  $i$  после точки «перегиба» происходит замедление роста фазы  $i$ . Форма и размер «перегиба» зависят от соотношения всех параметров диффузии в двух соседних фазах. Далее фаза  $i$  может: а) вновь продолжить рост, но со скоростью меньшей, чем это было до момента появления на её границе раздела с компонентом  $B$  фазы  $(i + 1)$ ; б) практически не изменяться по толщине; в) продолжать уменьшаться, вплоть до полного исчезновения.

Проанализируем изменение характера роста фазы  $i$  (рис. 5 и 6) при изменении температуры отжига  $T_o$  в зависимости от соотношения энергий активации перехода межфазных границ  $G_i$  и  $G_{i+1}$  (рис. 4) для фаз  $i$  и  $(i + 1)$ .

Для случаев, когда энергия активации перехода компонентом  $A$  межфазных границ

( $G_i > G_{i+1}$ ), и при проведении отжига при температурах выше ( $T_o > T_p$ ) (зона 1 – рис. 4 а), параметр ( $B_i > B_{i+1}$ ). На рис. 5 [2] показано изменение характера роста фазы  $i$  после появления на ее границе с компонентом  $B$  фазы  $(i + 1)$ . По мере снижения температуры отжига и уменьшения разницы между параметрами  $B_i$  и  $B_{i+1}$  скорость роста фазы  $i$  снижается (рис. 5а – 5с) [2].

Для случаев, когда энергия активации перехода компонентом  $A$  межфазных границ ( $G_i < G_{i+1}$ ) и при проведении отжига при температурах выше ( $T_o > T_p$ ) (зона 1 – рис. 4б), параметр ( $B_i < B_{i+1}$ ). В этом случае, характер роста фазы  $i$  соответствует рис. 6б и 6с. При высоких температурах фаза  $i$  может вообще не обнаруживаться в диффузионной зоне. И только по мере снижения температуры отжига и сближения значений  $B_i$  и  $B_{i+1}$ , а также при переходе температур отжига в зону 2 (рис. 4б) и достижении значений ( $B_i > B_{i+1}$ ) фаза  $i$  будет обнаруживаться в диффузионном слое (рисунок 6 а–с) [2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных примеров видно, как изменяется характер роста предыдущей фазы  $i$ , после появления на ее границе с компонентом  $B$  следующей фазы  $(i + 1)$ . В работе [22] описан аналогичный случай роста фазы «UAl<sub>2</sub>» после появления фазы «UAl<sub>3</sub>» для системы «уран–алюминий». При температурах < 560 °С фаза «UAl<sub>2</sub>» увеличивается по толщине, а выше этой температуры – уменьшается (рис. 6а). Для объяснения этого явления и на основании решения уравнений (19–21) авторы работы [22] ввели в оборот некую «отрицательную» энергию активации роста фаз в данной системе:

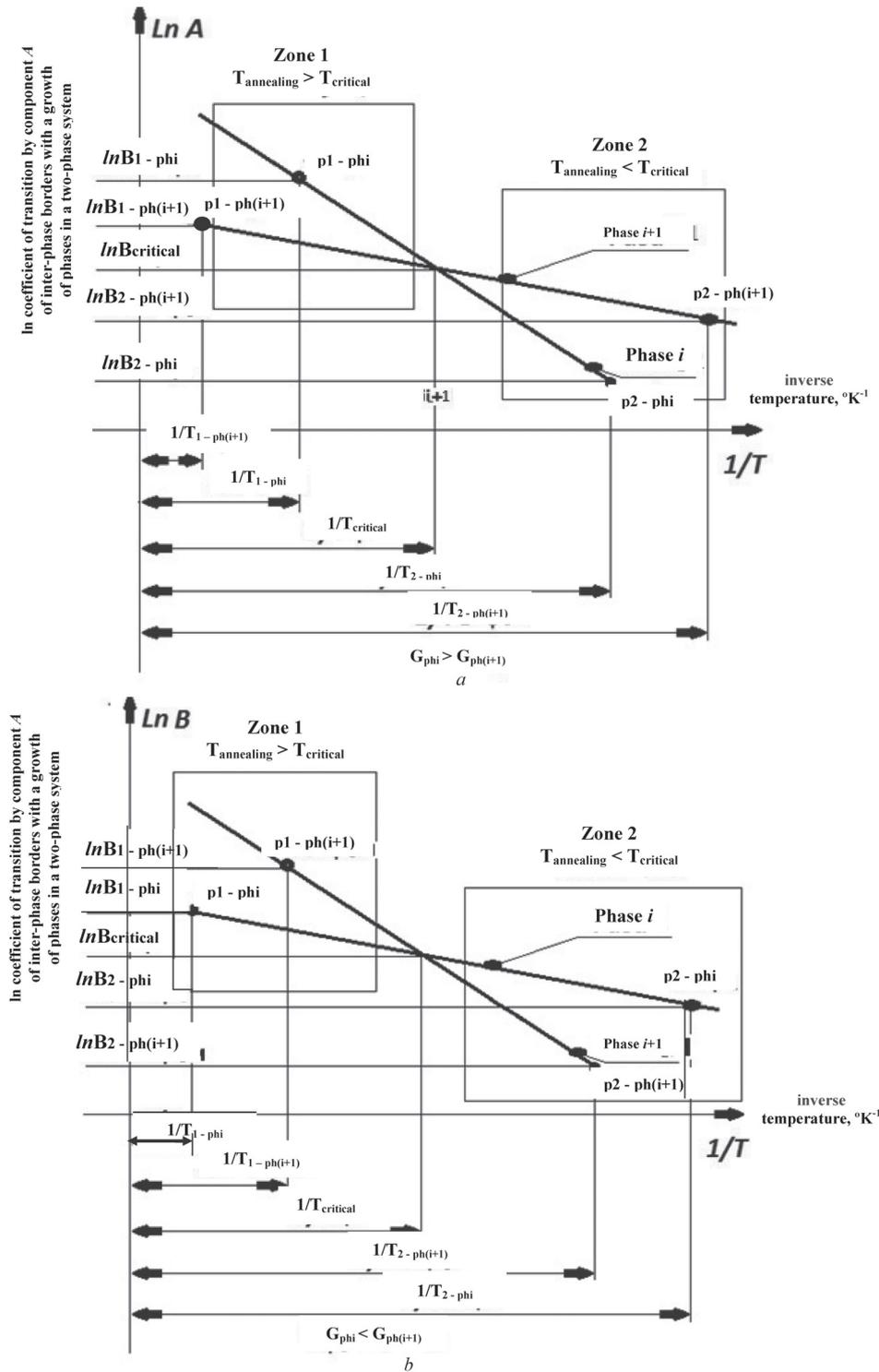
$$E_i = \frac{4}{A_i} \left\{ \left[ \frac{(DKM)_{(i+1)_1} - (DKM)_{i_2}}{c_{i_2} - c_{(i+1)_1}} - \frac{(DKM)_{i_1} - (DKM)_{(i+1)_1}}{c_{(i+1)_1} - c_{i_1}} \right] \right\}, \quad (19)$$

где

$$M_{lm} = \left[ Q_i + \frac{1}{k} \sum_{j=1}^n D_j Q_j \frac{dk}{dQ_j} \right] lm, \quad (20)$$

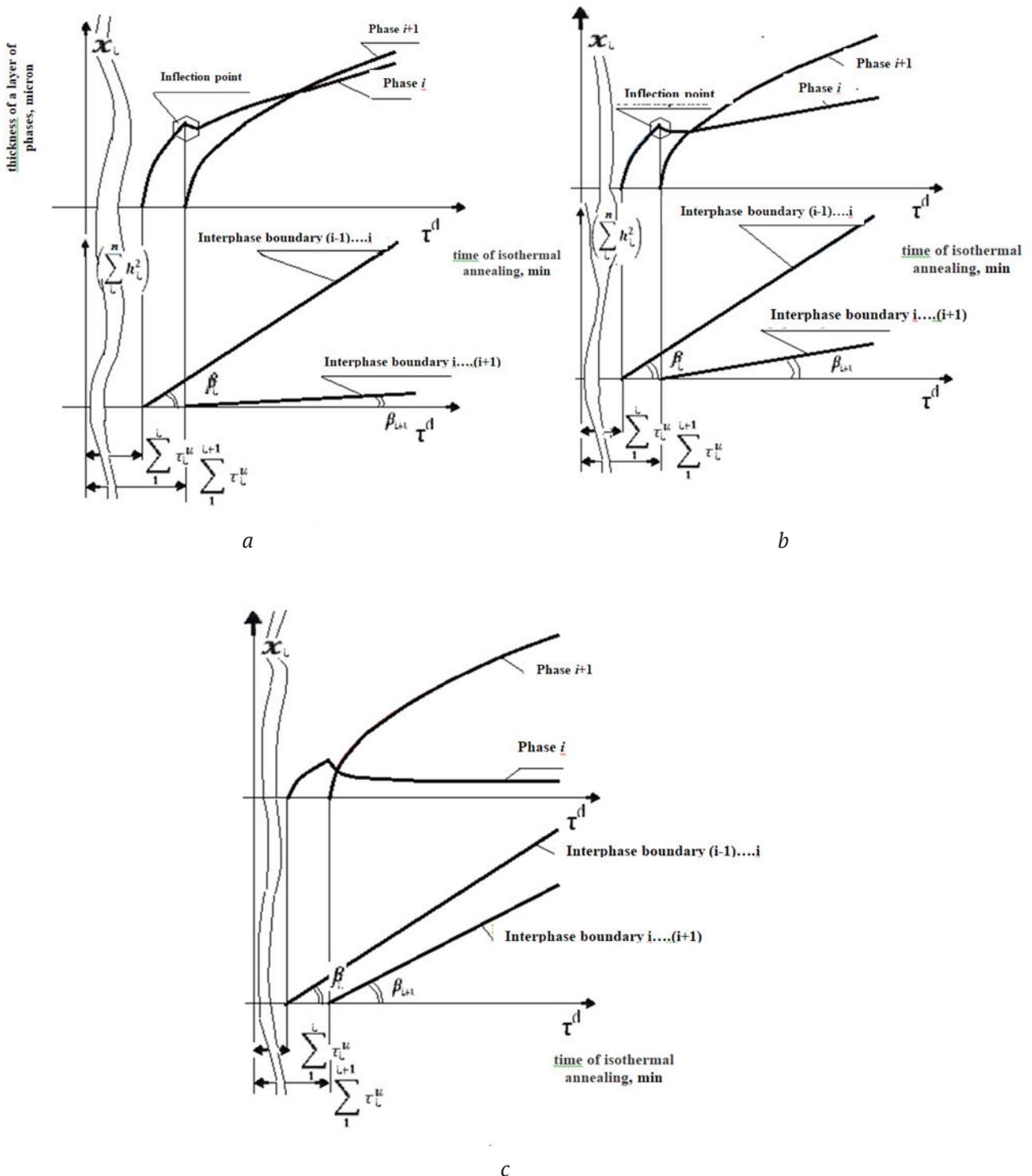
$$K = \sqrt{\tau} \frac{dc}{dx}(x, \tau, D_i, \dots, D_n). \quad (21)$$

Однако данное явление легко объяснимо и без привлечения «отрицательной» энергии активации роста фазы. Кроме этого, решение уравнений (17–18) позволяет рассчитать температуру перехода, после которой характер роста фаз кардинально изменяется.



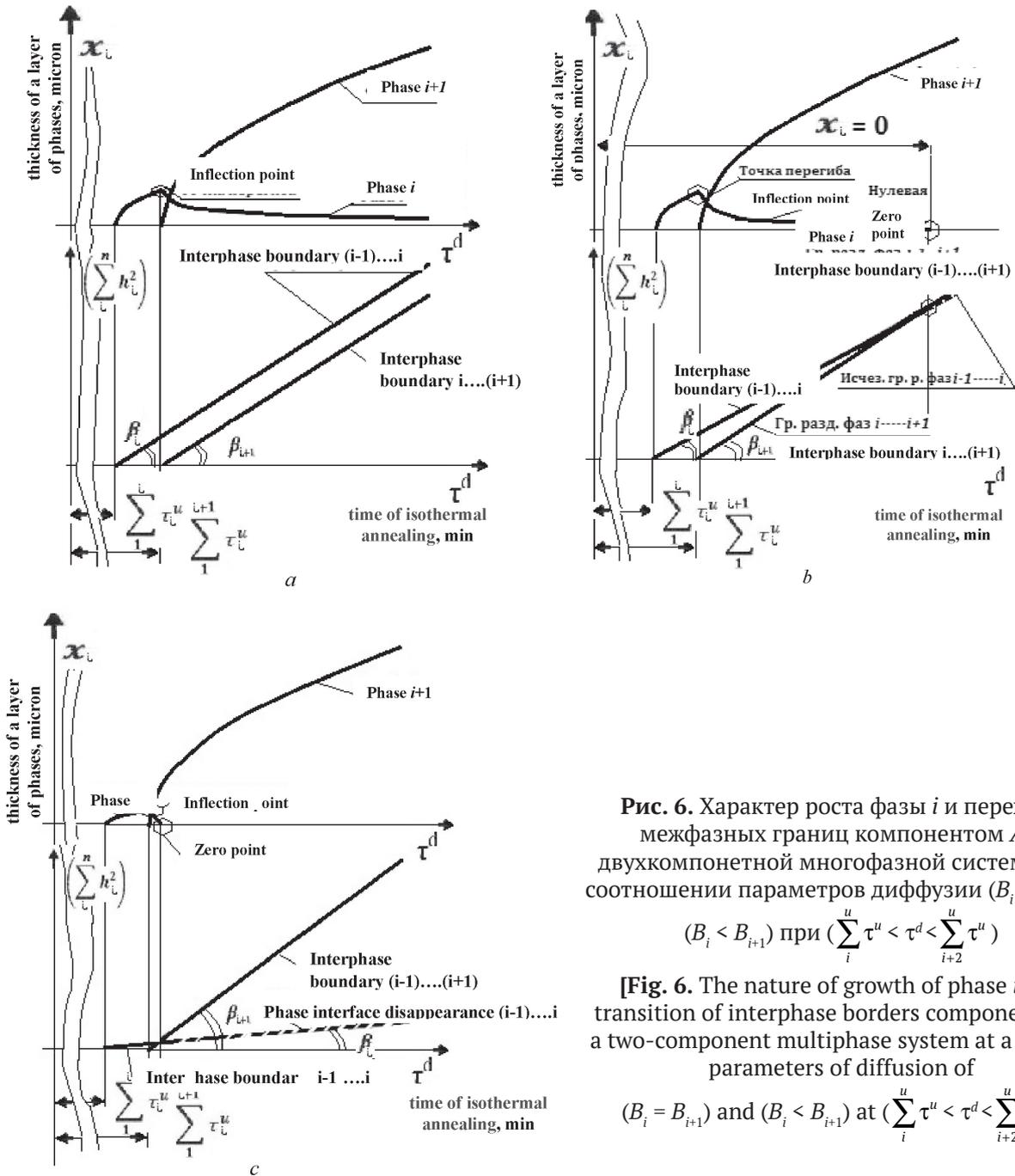
**Рис. 4.** Зависимость от обратной температуры коэффициента перехода компонентом A межфазных границ при росте фаз в двухфазной системе, где (a) – энергия активации фазы (i + 1) ниже энергии активации фазы i; (b) – энергия активации фазы (i + 1) выше энергии активации фазы i; p1, p2 – точки 1, 2 соответственно; phi, ph(i + 1) – фазы i, (i + 1) соответственно;  $T_{\text{critical}}$  – критическая температура

[Fig. 4. Dependence on inverse temperature of coefficient of transition by component A of inter-phase borders with a growth of phases in a two-phase system where (a) – energy of activation of a phase (i + 1) is lower than energy of activation of phase i; (b) – energy of activation of a phase (i + 1) is higher than energy of activation of phase i; p1, p2 are points 1, 2, respectively; phi, ph(i + 1) are phases i, (i + 1), respectively;  $T_{\text{critical}}$  – critical temperature]



**Рис. 5.** Характер роста фазы  $i$  и перехода межфазных границ компонентом  $A$  в двухкомпонентной многофазной системе при соотношении параметров диффузии ( $B_i > B_{i+1}$ ) при ( $\sum_i^u \tau^u < \tau^d < \sum_{i+2}^u \tau^u$ )

**[Fig. 5.** The nature of growth of phase  $i$  and transition of interphase borders component  $A$  in a two-component multiphase system at a ratio of parameters of diffusion of ( $B_i > B_{i+1}$ ) at ( $\sum_i^u \tau^u < \tau^d < \sum_{i+2}^u \tau^u$ )]



**Рис. 6.** Характер роста фазы *i* и перехода межфазных границ компонентом А в двухкомпонентной многофазной системе при соотношении параметров диффузии ( $B_i = B_{i+1}$ ) и ( $B_i < B_{i+1}$ ) при ( $\sum_i \tau^u < \tau^d < \sum_{i+2} \tau^u$ )

**[Fig. 6.** The nature of growth of phase *i* and transition of interphase borders component A in a two-component multiphase system at a ratio of parameters of diffusion of

( $B_i = B_{i+1}$ ) and ( $B_i < B_{i+1}$ ) at ( $\sum_i \tau^u < \tau^d < \sum_{i+2} \tau^u$ )]

Исследование процессов диффузии крайне важно при разработке технологических процессов сварки, пайки, нанесении покрытий и других, при которых в диффузионной зоне образуются интерметаллические слои. Структура, состав и толщина особенно многофазных слоёв определяют эксплуатационные характеристики материалов, соединений, покрытий и пр. При этом важна не только структура, состав и толщины слоёв, образующихся в период их роста, но и изменения, происходящие в диффузионной зоне в период эксплуатации изделий.

Однако описанные в литературе [23–27] различные характеристики роста слоев в диффузионных зонах показывают, что при исследовании процессов диффузии постоянно выявляются новые явления, требующие новых подходов к их научному объяснению, пониманию корреляции между диффузионными и термодинамическими параметрами, методам расчёта и прогнозирования и исследованию понятия «диффузия» в целом. В данных исследованиях обращает внимание противоречивость оценки эффективности того или иного воздействия в процессе диффу-

зии на развитие физического контакта, активации контактных поверхностей и объёмного взаимодействия.

Для успешного получения новых материалов, их соединений или покрытий с наличием интерметаллидов, карбидов, нитридов, субоксидов, фосфидов и других соединений в технологиях используют разные методы такого воздействия для активизации диффузионных процессов: нагрев, давление, воздействие лазерными или электронными лучами, радиацией, магнитными полями и пр. При этом воздействие может быть осуществлено одновременно несколькими видами внешней энергетической активации в разном сочетании, а также стационарным или циклическим, с медленным нагружением или взрывом. Уровень внешней энергетической активации может затрагивать не только поверхностные слои, но и воздействовать, например, деформировать, на диффузионную зону или всё изделие, приводить к изменению энергии активации диффузионных процессов как внутри самих фазовых слоев, так и на разделяющих их границах. При этом если энергетическое воздействие превышает уровни, вызывающие скачкообразное изменение структуры и свойств как самих материалов, так слоев диффузионной зоны (плавление, дробление зерен, трансформация пластической деформации в другие виды деформации и пр.), скачкообразно будут изменяться и все диффузионные параметры. Но основополагающими будут параметры, наблюдаемые в многофазной системе при уровне внешней энергетической активации, не приводящей к структурным изменениям, как в самих материалах, так и диффузионных слоях.

Поэтому важно при изучении диффузионных процессов в исследуемой системе анализировать отдельно характер роста слоёв для каждого вида внешней энергетической активации. Это позволит более правильно оценить, какое воздействие оказывает на рост слоев каждый вид энергии (температура, давление, радиация, вибрация и пр.), цикличность воздействия и энергетический уровень (ниже или выше уровня структурных изменений как в самих материалах, так в диффузионной зоне и на границах раздела фаз). В результате появляется возможность не только экспериментального определения параметров технологического процесса диффузии, но и их объективная оценка, подтвержденная расчётными данными этих параметров, с целью их оптимизации, а также прогнозирование

свойств усовершенствованных или новых изделий в процессе эксплуатации в условиях механического, теплового, радиационного и других видов воздействий (статического, циклического, сложного и т. д.).

В работе [1] предложена математическая модель роста фаз в двухкомпонентных многофазных системах при изотермическом отжиге. Но эта модель может быть использована и для оценки процессов диффузии изобарных процессов, в условиях радиационного воздействия и пр. При этом, исследование процессов диффузии при одновременном воздействии, например, температуры и давления, позволит оценить вклад каждого вида энергии в соответствии с уравнением (8) и соотношение графиков зависимости ( $\ln B_1 = f(1/T)$  и  $\ln B_2 = f(1/T)$ ) для двух соседних фаз по изменению энергии активации при каком-либо одном из указанных видов внешнего воздействия, и при их суммарном воздействии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящего исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. При расчетах параметров диффузии необходимо учитывать, что 2-му закону Фика (параболической зависимости от времени диффузии) подчиняется количество компонента, переходящего каждую межфазную границу через единицу площади, а не толщина слоя растущей фазы. Это приводит к более корректному расчету зависимости параметров диффузии с учётом взаимного влияния на них процессов диффузии в двух соседних фазах.

2. Совместный анализ графиков температурной зависимости  $\ln B_1 = f(1/T)$  и  $\ln B_2 = f(1/T)$  от температуры отжига для двух соседних фаз: предыдущей  $i$  и последующей  $(i + 1)$  показывает, как изменяется характер роста фазы  $i$  после появления на ее границе с компонентом  $B$  новой фазы  $(i + 1)$ .

3. Результаты теоретического решения задачи позволяют по известным параметрам температурного режима процесса диффузии, полученным при исследовании двухкомпонентной многофазной системы, целенаправленно контролировать динамику роста, состав образующихся в процессе диффузии слоев, и их выходные параметры в данной системе для получения новых материалов с заданными свойствами.

4. Анализ литературных данных показывает, что множество примеров роста многофазных слоев при изменении температуры про-

цесса изотермического отжига совпадает с теоретическими построениями, показанными в данной статье.

5. С учётом того, что на процессы диффузии влияют не только температура, но и много других технологических параметров (давление, вибрация и другие виды циклических нагрузок, а также величина и скорость нагружения и пр.) необходимы дальнейшие исследования в данном направлении.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molokhina L. A., Rogalin V. E., Kaplunov I. A., Filin S. A. Mathematical model for the growth of phases in binary multiphase systems upon isothermic annealing // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, v. 91(9), pp. 1635–1641. DOI: 10.7868/S0044453717090242
2. Molokhina L. A., Rogalin V. E., Kaplunov I. A., Filin S. A. Dependence of growth of the phases of multiphase binary systems on the diffusion parameters // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, v. 91(12), pp. 2302–2309. DOI: 10.7868/S0044453717120214
3. Лариков Л. Н., Рябов В. Р., Фальченко В. М. *Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке*. М.: Машиностроение, 1975, 192 с.
4. Рослякова Л. И., Росляков И. Н. Диффузионные и кинетические процессы на поверхности стали при цементации // *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2014(4), с. 32.
5. Robinson W. M., Bever M. V. *Metallurgical Transactions*, 1967, 239, p. 1015.
6. Петрунин И. Е., Маркова И. Ю., Екатова А. С. *Металловедение пайки*. М.: Металлургия, 1976, 264 с.
7. Иванов С. Г., Гурьев М. А., Гурьев А. М. Расчет коэффициента диффузии процесса одновременного комплексного борирования стали // *Актуальные проблемы в машиностроении*, 2015(2), с. 416–420.
8. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах*. М.: Наука, 1981. 350 с.
9. van Loo F. J. J., Rieck G. Diffusion in the Ti–Al system. Interdiffusion between solid Al and Fe or Ti–Al alloys // *Acta Metallurg.*, 1973, v. 21, pp. 61–71. DOI: 10.1016/0001-6160(73)90220-4
10. Борисов В. И., Борисов Т. В. Влияние скорости межфазных реакций на кинетику роста диффузионных слоев // *Физика металлов и металловедения*, 1976, т. 42, с. 496.
11. Ganseen M., Rieck G. Reaction diffusion and Kirkendall effect in the Ni – Al system // *Trans. Met. Soc. of AIME*, 1967, v. 239, p. 1372.
12. Bastin G. D., Rieck G. Diffusion in the Ti – Ni system. Occurrence and growth of the various intermetallic compounds // *Met. Trans. Soc.* 1974, v. 5, p. 1817. DOI: 10.1007/bf02644146
13. Clark E. J. Vacuum diffusion joining of titanium // *Welding Journal.*, 1959, v. 38, p. 251.
14. Лашко Н. Ф., Лашко С. В. *Вопросы теории и технологии пайки*. Саратов, Из-во Саратовского университета, 1976, 248 с.
15. Неверов В. И. *Исследование кинетики диффузионного роста фаз в бинарных системах со сложной диаграммой состояния, применяемых в новой технике*. Дисс. ... канд. ф.-мат. наук. Свердловск, 1981, 192 с.
16. Бугаков В. З. *Диффузия в металлах и сплавах*. Ленинград, Гостехиздат, 1949, 206 с.
17. Грызунов В. И., Соколовская Е. М., Айтбаев Б. К. О концентрационной и температурной зависимости коэффициентов диффузии // *Изв. АН КазССР. Серия химическая*, 1983(6), с. 19–26.
18. Айтбаев Б. К., Грызунов В. И., Соколовская Е. М. Исследование взаимной диффузии в системе титан – цирконий // *Вестник Московского университета. Сер. 2, Химия*, 1993, т. 34(2), с. 179–180.
19. Гуревич Л. М., Трыков Ю. П., Арисова В. Н., Киселёв О. С., Кондратьев А. Ю., Метелкин В. В. Структура и свойства слоистых титано-алюминиевых композитов, упрочненных частицами интерметаллидов // *Известия ВолГТУ. Серия «Проблемы материаловедения сварки и прочности в машиностроении»*, 2009(59), с. 5–10.
20. Шморгун В. Г., Трыков Ю. П., Слаутин О. В., Богданов А. И., Битюцких А. Е. Влияние термического и силового воздействия на кинетику роста диффузионной прослойки в никель-алюминиевом композите // *Известия ВолГТУ. Серия «Проблемы материаловедения сварки и прочности в машиностроении»*, 2009(59), с. 35–39.
21. Чернышев А. П., Овчинников В. В. Определение инкубационного периода структурных и фазовых превращений в стали // *Металловедение и термическая обработка металлов. Известия ВУЗов. Черная металлургия*. 1998(2), с. 48–49.
22. Treheus G., Guiraldeng P. Influence des paliers de reaction isotherme sur la croissance par diffusion des composés d'un diagramme d'équilibre binaire. *Compt. Rend. Acad. Sci. B*, 1972, v. 275, p. 105.
23. Шмогун В. Г., Трыков Ю. П., Слаутин О. В., Метелкин В. В., Богданов А. И. Кинетика диффузионных процессов в никель-алюминиевой композиции // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2008(4), с. 24–28.
24. Мазанко В. Ф., Прокопенко Г. И., Штеренберг А. М., Герцрикен Д. С., Миронова Т. В. Особен-

ности фазообразования в железе и стали в условиях ультразвуковой ударной обработки // *Физика и химия обработки материалов*, 2006(2), с. 73–82.

25. Кулемин А. В., Мицкевич А. М. Диффузия в системе Cu – Zn при действии знакопеременных напряжений // *Металлофизика новейшие технологии*, 2007(3), с. 305–315.

26. Крутилин А. Н., Кухарчук М. Н., Сычева О. А. Обзор методов интенсификации диффузионных

процессов восстановления оксидов // *Литье и металлургия*, 2011(60), с. 45–49.

27. Glensk A., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J. Breakdown of the arrhenius law in describing vacancy formation energies: the importance of local anharmonicity revealed by ab initio thermodynamics // *Physical Review X*, 2014, v. 4(1), p. 011018. DOI: 10.1103/physrevx.4.011018

UDC 544.344.015

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1159

Received 19.07.2019

Accepted 15.08.2019

## THE ANALYSIS OF INFLUENCE OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF PARAMETERS OF DIFFUSION ON THE NATURE OF GROWTH OF LAYERS IN A TWO-COMPONENT MULTIPHASE SYSTEM

© 2019 L. A. Molokhina<sup>1</sup>, S. A. Filin<sup>2</sup>✉

<sup>1</sup>*Kibalchich str., 2, corpus 4, apartment 86, 129164 Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Plekhanov Russian University of Economics,  
36, Stremynny Lane, 117997 Moscow, Russian Federation*

### Abstract

**Purpose.** Subject of research – development of phenomenological mathematical model of formation and growth of phases regarding influence of temperature dependence of parameters of diffusion on the nature of growth of layers in a two-component multiphase system, topic– analysis of influence of temperature dependence of parameters of diffusion on change of nature of growth of layers in two-component multiphase systems.

**Methods and methodology.** Chemical and thermal methods of processing. Novelty of article is the offer of new approach to a scientific explanation of different observed examples of deviations of growth of phases from Fick and Arrhenius’s laws and the proof that most of them is connected with lack of accounting of mutual influence on growth of multiphase layers of all phases of a diffusive zone.

**Results.** It is proposed the solution of a problem of use of temperature condition of process of diffusion when developing technological processes of welding, soldering, application of coverings and others at which in a diffusive zone intermetallic layers, carbides, nitrides, suboxides, phosphides, etc. with the set and controlled operational characteristics of the received new materials, their connections, coverings and so forth are formed.

**Conclusions.** Results of the solution of a task allow to control purposefully in the known parameters of temperature condition of process of diffusion received at a research of a two-component multiphase system dynamics of growth, structure of the layers which are formed in the course of diffusion, and their output parameters in this system for receiving new materials with the set properties.

**Keywords:** temperature dependence of diffusion, phase, interphase border, multiphase system, mathematical model, component.

✉ Filin Sergey A., e-mail: Filin.SA@rea.ru

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

- Molokhina L. A., Rogalin V. E., Kaplunov I. A., Filin S. A. Mathematical model for the growth of phases in binary multiphase systems upon isothermic annealing. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, v. 91(9), pp. 1635-1641. DOI: 10.7868/S0044453717090242
- Molokhina L. A., Rogalin V. E., Kaplunov I. A., Filin S. A. Dependence of growth of the phases of multiphase binary systems on the diffusion parameters. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, v. 91(12), pp. 2302–2309. DOI: 10.7868/S00444537171202143.
- Larikov L. N., Ryabov V. R., Fal'chenko V. M. *Diffuzionnye processy v tverdoj faze pri svarke* [Diffusive processes in a firm phase when welding]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1975, 192 p. (in Russ.)
- Roslyakova L. I., Roslyakov I. N. Diffuzionnye i kineticheskie protsessy na poverkhnosti stali pri tsementatsii [Diffusion and kinetic processes on the surface of steel during carburizing]. *Uprochnyayuschie tehnologii i pokrytiya*, 2014(112), p. 32. (in Russ.)
- Robinson W. M., Bever M. B. *Metallurgical Transactions*, 1967, 239, p. 1015.
- Petrinin I. E., Markova I. Yu., Ekatova A. S. *Metallovedenie pajki* [Metallurgy Soldering]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 264 p. (in Russ.)
- Ivanov S. G., Gur'ev M. A., Gur'ev A. M. Calculation of diffusion coefficient of simultaneous complex steel borating process. *Aktual'nye problemy v mashinostroenii*, 2015(2), pp. 416-420. (in Russ.)
- Gurov K. P., Kartashkin B. A., Ugaste Yu. E. *Vzaimnaya diffuziya v mnogofaznykh metallicheskih sistemah* [Mutual diffusion in multiphase metal systems]. Moscow, Nauka Publ., 1981, 350 p. (in Russ.)
- van Loo F. J. J., Rieck G. Diffusion in the Ti–Al system. Interdiffusion between solid Al and Fe or Ti–Al alloys. *Acta Metallurg.*, 1973, v. 21, pp. 61–71. DOI: 10.1016/0001-6160(73)90220-4
- Borisov V. I., Borisov T. V. Effect of interfacial reaction rate on diffusion layer growth kinetics. *Fizika metallov i metallovedeniya*, 1976, v. 42, p. 496. (in Russ.)
- Ganseen M., Rieck G. Effect of interfacial reaction rate on diffusion layer growth kinetics. *Trans. Met. Soc. of AJME*. 1967, v. 239, p. 1372.
- Bastin G.D., Rieck G. Diffusion in the Ti–Ni system. Occurrence and growth of the various intermetallic compounds. *Met. Trans. Soc.* 1974, v. 5, p. 1817. DOI: 10.1007/bf02644146
- Clark E. J. Vacuum diffusion joining of titanium. *Welding Journal.*, 1959, v. 38, p. 251.
- Lashko N. F., Lashko S. V. *Pajka metallov* [Soldering of metals]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1988, 376 p. (in Russ.)
- Neverov V. I. *Issledovanie kinetiki diffuzionnogo rosta faz v binarnykh sistemah so slozhnoj diagrammoj sostoyaniya, primenyaemykh v novej tehnike* [The study of the kinetics of diffusion phase growth in binary systems with a complex state diagram used in the new technique]. Cand. phys. and math. sci. diss. Sverdlovsk, 1981, 192 p. (in Russ.)
- Bugakov V. Z. *Diffuziya v metallah i splavah* [Diffusion in metals and alloys]. Leningrad, Gostehizdat Publ., 1949, 206 p. (in Russ.)
- Gryzunov V. I., Sokolovskaya E. M., Ajtbaev B. K. O kontsentratsionnoy i temperaturnoy zavisimosti koefitsientov diffuzii [On the concentration and temperature dependence of diffusion coefficients]. *Izv. AN KazSSR. Seriya himicheskaya*, 1983(6), pp. 19–26. (in Russ.)
- Ajtbaev B. K., Gryzunov V. I., Sokolovskaya E. M. Issledovanie vzaimnoy diffuzii v sisteme titan – tsirkoniy [Study of mutual diffusion in titanium-zirconium system]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2, Himiya* [Moscow University Chemistry Bulletin], 1993, v. 34(2), pp. 179–180. (in Russ.)
- Gurevich L. M., Trykov Yu. P., Arisova V. N., Kiselev O. S., Kondrat'ev A. Yu., Metelkin V. V. Struktura i svoystva sloistykh titano-alyuminiyevykh kompozitov, uprochnennykh chastitsami intermetallidov [Structure and properties of layered titanium-aluminum composites reinforced with intermetallic particles]. *Izvestiya VolGTU, Seriya «Problemy materialovedeniya svarki i prochnosti v mashinostroenii»*, 2009(59), pp. 5–10. (in Russ.)
- Shmorgun V. G., Trykov Yu. P., Slautin O. V., Bogdanov A. I., Bityuckih A. E. Struktura i svoystva sloistykh titano-alyuminiyevykh kompozitov, uprochnennykh chastitsami intermetallidov [Effect of thermal and force effects on diffusion layer growth kinetics in nickel-aluminum composite]. *Izvestiya VolGTU, Seriya «Problemy materialovedeniya svarki i prochnosti v mashinostroenii»*, 2009(59), pp. 35–39. (in Russ.)
- Chernyshev A. P., Ovchinnikov V. V. Opredelenie inkubatsionnogo perioda strukturnykh i fazovykh prevrashcheniy v stali [Determination of incubation period of structural and phase transformations in steel] *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 1998(2), pp. 48–49. (in Russ.)
- Treheus G., Guiraldeng P. Influence des paliers de reaction isotherme sur la croissance par diffusion des composes d'un diagramme d'equilibre benaie. *Compt. Rend. Acad. Sci. B*, 1972, v. 275, p. 105.
- Shmogun V. G., Trykov Yu. P., Slautin O. V., Metelkin V. V., Bogdanov A. I. Kinetika diffuzionnykh protsessov v nikel'-alyuminiyevoy kompozitsii [Kinetics of diffusion processes in nickel-aluminum composites]

tion]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funkcional'nye pokrytiya*, 2008(4), pp. 24–28. (in Russ.)

24. Mazanko V. F., Prokopenko G. I., Shterenberg A. M., Gercriken D. S., Mironova T. V. Osobnosti fazoobrazovaniya v zheleze i stali v usloviyakh ul'trazvukovoy udarnoy obrabotki [Features of phase formation in iron and steel under conditions of ultrasonic impact treatment]. *Fizika i himiya obrabotki materialov*, 2006(2), pp. 73–82. (in Russ.)

25. Kulemin A. V., Micevich A. M. Diffuziya v sisteme Cu–Zn pri deystvii znakoperemennykh napryazheniy [Diffusion in Cu - Zn system under al-

ternating voltages]. *Metallofizika novejshe tehnologii*, 2007(3), pp. 305–315. (in Russ.)

26. Krutilin A. N., Kuharchuk M. N., Sycheva O. A. Review of the methods of intensification of diffused processes of oxides deoxidation // *Lit'e i metallurgiya*, 2011(60), pp. 45–49. (in Russ.)

27. Glensk A., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J. Breakdown of the arrhenius law in describing vacancy formation energies: the importance of local anharmonicity revealed by ab initio thermodynamics. *Physical Review X*, 2014, v. 4(1), p. 011018. DOI: 10.1103/physrevx.4.011018

*Молохина Лариса Аркадьевна* – к. т. н., ул. Кибальчича, д. 2, корп. 4, кв. 86, Москва, Российская Федерация; e-mail: lara.molokhina@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0473-7857.

*Филин Сергей Александрович* – д. э. н., к. т. н., доцент, профессор, Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва, Российская Федерация; e-mail: Filin.SA@rea.ru. ORCID iD 0000-0002-6054-6510

*Molokhina Larisa A.* – Cand. Sci. (Eng.), Kibalchich str., 2, corpus 4, apartment 86, Moscow, Russian Federation; e-mail: lara.molokhina@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-0473-7857.

*Sergey A. Filin* – Dr. Sci. (Econ.), Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Professor, Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russian Federation; e-mail: Filin.SA@rea.ru. ORCID iD 0000-0002-6054-6510

## КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МОНОСИЛИЦИДЕ МАРГАНЦА В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2019 В. В. Пантелеева, И. С. Вотинов, И. С. Полковников, А. Б. Шеин✉

Пермский государственный национальный исследовательский университет  
ул. Букирева, 15, 614990 Пермь, Российская Федерация

**Аннотация.** Методами поляризационных и импедансных измерений изучена кинетика реакции выделения водорода на MnSi-электроде в сернокислых растворах с различной концентрацией ионов водорода. Сделано предположение о механизме выделения водорода на силициде. Отмечено влияние тонкой оксидной пленки на кинетику выделения водорода на MnSi при невысоких катодных поляризациях.

**Ключевые слова:** силицид марганца MnSi, реакция выделения водорода, сернокислый электролит, импеданс.

### ВВЕДЕНИЕ

Реакция электрохимического образования водорода относится к электрокаталитическим процессам, скорость которых в значительной степени зависит от природы и структуры материала электрода [1, 2]. В качестве катализаторов реакции выделения водорода (р.в.в.) исследовались металлы, сплавы, интерметаллические и металлоподобные соединения, композиционные материалы [3–12] и др. Изучению кинетических закономерностей р.в.в. на силицидах переходных металлов посвящен ряд работ [3–6, 9, 12]; для некоторых силицидов отмечены более низкие пере-напряжения выделения водорода по сравнению с соответствующими чистыми металлами.\*

Предметом настоящей работы является установление кинетики и механизма реакции выделения водорода на моносилициде марганца (MnSi) в сернокислом электролите, определение электрохимической активности MnSi в р.в.в.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил моносилицид марганца MnSi, который был получен методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естествен-

ной аэрации в неперемешиваемых растворах 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.35 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.20 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18.2 МОhm·cm, содержание органического углерода – 4 mcg/l), полученную с помощью системы очистки воды *Milli-Q* фирмы *Millipore* (Франция), и реактивы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 ус-

✉ Шеин Анатолий Борисович, E-mail: ashein@psu.ru



тановления стационарного значения, далее регистрировали спектры импеданса. 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 низких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений  $i$  для данного значения  $E$  строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот  $f$  ( $\omega/2\pi$ ) – от 20 kHz до 0.02 Hz, амплитуда переменного сигнала (5–10) mV. В качестве критерия оценки схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр  $\chi^2$ ; эквивалентная схема считалась удовлетворительной при  $\chi^2 < 10^{-3}$  (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворах серной кислоты имеют однотипный вид и характеризуются наличием двух тафельских участков с наклонами 0.17–0.18 V при  $\lg i \approx -5.3 \dots -4.4$  и 0.13–0.14 V при  $\lg i \approx -4.4 \dots -3.8$ ; при более высоких значениях  $\lg i$  отмечается повышение наклона до ~0.20–0.21 V (рис. 1). Постоянная  $a$  в уравнении Тафеля для MnSi на первом участке равна 1.36–1.47 V, на втором участке – 1.12–1.30 V, то есть по классификации [1, 2] моносилицид марганца в сернокислом электролите относится к материалам с высоким перенапряжением выделения водорода.

Кинетические параметры реакции выделения водорода на MnSi-электроде при  $\lg i \approx -5.3 \dots -3.8$  близки к теоретическим для замедленной стадии переноса заряда (рис. 1, табл. 1) [1, 2].

Для уточнения механизма и кинетических закономерностей р.в.в. на MnSi-электроде в сернокислом электролите был использован метод спектроскопии электрохимического импеданса.

**Таблица 1.** Кинетические параметры реакции выделения водорода на MnSi-электроде в растворах серной кислоты

[Table.1. Kinetic parameters of hydrogen evolution reaction for a MnSi electrode in sulfuric acid solutions]

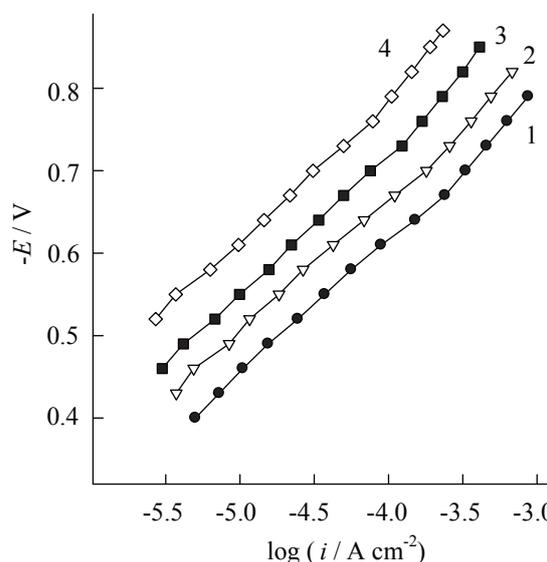
$\lg i$ [ $i$ , A/cm <sup>2</sup> ]	$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{\text{H}^+}}\right)_{\eta}$	$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{\text{H}^+}}\right)_E$	$-\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg c_{\text{H}^+}}\right)_i$ , V	$-\left(\frac{\partial E}{\partial \lg c_{\text{H}^+}}\right)_i$ , V
-5.3 ... -4.4	0.49	0.81	0.07	0.13
-4.4 ... -3.8	0.55	0.96	0.08	0.14

Дифференциальная емкость MnSi-электрода, измеренная при частоте переменного тока  $f = 10$  kHz, в исследованной области составляет ~4–7  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , слабо зависит от потенциала и уменьшается при снижении кислотности среды (рис. 2). Дифференциальную емкость определяли из значений мнимой составляющей импеданса  $Z''$ :

$$C = -\frac{1}{\omega Z''},$$

где  $\omega$  – круговая частота переменного тока ( $\omega = 2\pi f$ ).

Пониженные значения дифференциальной емкости MnSi-электрода по сравнению со значениями емкости, характерными для твердых металлических электродов (20–30  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), могут быть связаны с низкой концентрацией носителей заряда в силициде. Однако в соответствии с



**Рис. 1.** Катодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворах: 1 – 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – 0.35 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – 0.20 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4 – 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

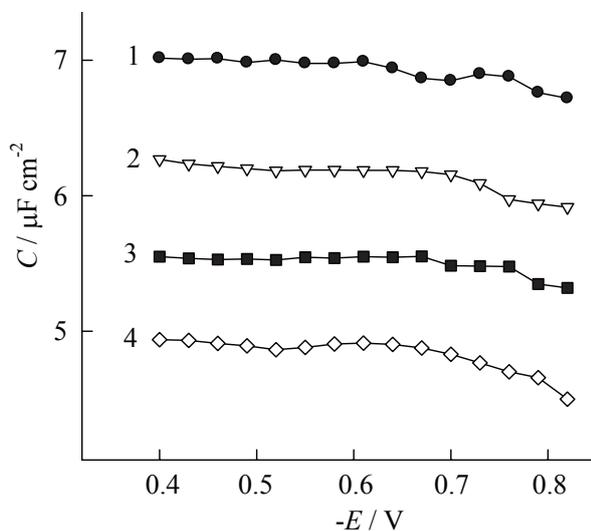
[Fig. 1. Cathodic polarization curves for a MnSi electrode in solutions: 1 – 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – 0.35 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – 0.20 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4 – 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]

[13] MnSi при комнатной температуре относится к металлическим проводникам и характеризуется удельным сопротивлением, не превышающим значений  $35 \mu\text{Ohm} \cdot \text{m}$  [13–15]. По литературным данным, значения коэффициента Холла и его слабая зависимость от температуры для MnSi [16, 17] также указывают на высокую проводимость силицида.

Низкие значения емкости силицида марганца могут быть обусловлены присутствием на его поверхности тонкой диэлектрической пленки диоксида кремния ( $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ,  $E^0 = -0.86 \text{ V}$  [18]). Согласно [3]  $\text{SiO}_2$  является устойчивым в кислых средах при невысоких катодных поляризациях.

Заключение о присутствии тонкого оксидного слоя на поверхности силицида объясняет снижение дифференциальной емкости с повышением pH электролита (рис. 2). Последнее может быть обусловлено меньшей скоростью химического растворения  $\text{SiO}_2$  в растворах с меньшей кислотностью. Согласно [19] скорость химического растворения различных форм диоксида кремния (кварц, аморфный оксид) минимальна при pH  $\sim (2-3)$  и возрастает при отклонении в обе стороны от этого значения.

Слабое изменение емкости с потенциалом (при  $c_{\text{H}^+} = \text{const}$ ) позволяет рассматривать



**Рис. 2.** Зависимость дифференциальной емкости MnSi-электрода от потенциала при частоте 10 кГц в растворах: 1 – 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 0.35 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 3 – 0.20 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.30 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 4 – 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.45 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**[Fig. 2.** The dependence of differential capacitance of MnSi electrode on the potential at frequency of 10 kHz in solutions: 1 – 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 0.35 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 3 – 0.20 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.30 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 4 – 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.45 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ]

$\lg i, E$ -кривые (рис. 1) в предположении о постоянстве толщины оксидной пленки на электроде. В то же время снижение емкости (повышение толщины оксидного слоя) с уменьшением кислотности электролита может оказывать влияние на кинетику р.в.в. и исказить рассчитанные величины кинетических параметров (табл. 1). Авторами [20], исследовавшими влияние тонких пленок  $\text{SiO}_2$  (1.5–10 nm), нанесенных на Pt-электрод, на кинетику р.в.в. в растворе серной кислоты, показано, что с увеличением толщины оксидной пленки плотность катодного тока (при  $E = \text{const}$ ) уменьшается.

Спектры импеданса MnSi-электрода во всех исследованных растворах при  $\lg i \approx -5.3 \dots -3.8$  представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром; при  $\lg i > -3.8$  в области низких частот на спектрах импеданса регистрируются отклонения от полуокружности, эти отклонения имеют вид почти прямолинейных участков и усиливаются с ростом pH электролита (рис. 3).

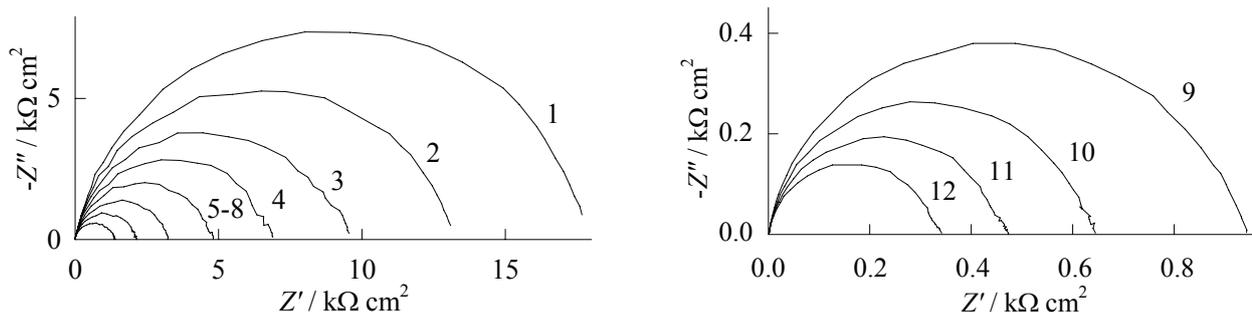
Для моделирования р.в.в. на MnSi-электроде при  $\lg i \approx -5.3 \dots -3.8$  в исследованных растворах использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 4a. В этой схеме:  $R_s$  – сопротивление электролита,  $R_1$  – сопротивление переноса заряда, сопротивление  $R_2$  и емкость  $C_2$  описывают адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода,  $C_1$  – емкость двойного электрического слоя. Сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  зависят от кинетических параметров обеих стадий р.в.в. [21]. В схеме на рис. 4b вместо двойнослойной емкости используется элемент постоянной фазы CPE, который точнее описывает процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода [22].

Импеданс элемента постоянной фазы равен:

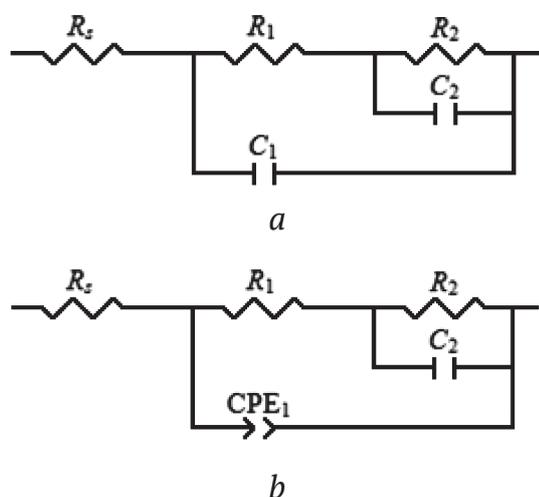
$$Z_{\text{CPE}} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}.$$

В этом соотношении при  $p = 1 - \gamma$  элемент постоянной фазы представляет неидеальную емкость;  $\gamma$  – величина, значительно меньше 1 (типично  $\gamma < 0.2$ ) [23].

Отсутствие в схемах на рис. 4 параллельной  $R_f C_f$ -цепочки ( $R_f$  и  $C_f$  – сопротивление и емкость оксидной пленки), подключенной последовательно к межфазному импедансу и отражающей присутствие на поверхности силицида оксидной пленки, связано с небольшой толщиной пленки при катодных потенциалах; в результате вклад импеданса пленки в общий импеданс системы мал, и область релаксации в  $R_f C_f$ -цепочке с малыми  $R_f$  и  $C_f$  приходится на частоты выше 20 kHz.



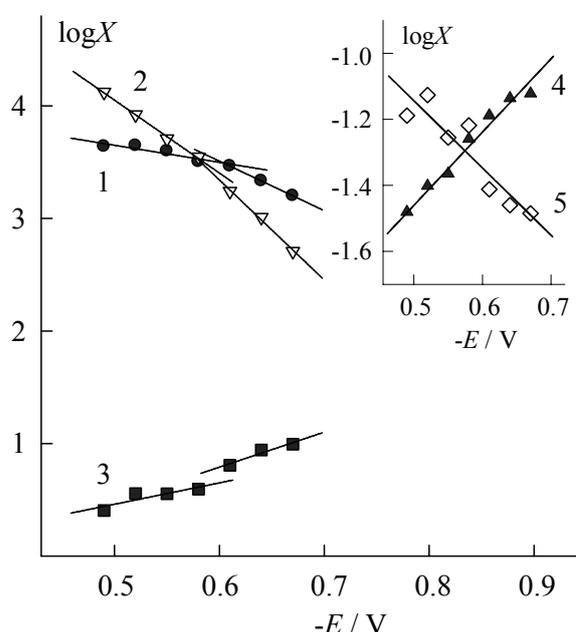
**Рис. 3.** Спектры импеданса MnSi-электрода в 0.20 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E, V: 1 -- -0.49; 2 -- -0.52; 3 -- -0.55; 4 -- -0.58; 5 -- -0.61; 6 -- -0.64; 7 -- -0.67; 8 -- -0.70; 9 -- -0.73; 10 -- -0.76; 11 -- -0.79; 12 -- -0.82  
**[Fig. 3.** Impedance spectra of MnSi electrode in 0.20 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at E, V: 1 -- -0.49; 2 -- -0.52; 3 -- -0.55; 4 -- -0.58; 5 -- -0.61; 6 -- -0.64; 7 -- -0.67; 8 -- -0.70; 9 -- -0.73; 10 -- -0.76; 11 -- -0.79; 12 -- -0.82]



**Рис. 4.** Эквивалентные электрические схемы для MnSi-электрода в сернокислом растворе в области потенциалов выделения водорода  
**[Fig. 4.** Equivalent electrical circuits for a MnSi electrode in a sulfuric acid solution in the range of hydrogen evolution potentials]

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентная схема на рис. 4b удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса MnSi-электрода, полученные при lg i < -3.8. Критерий χ<sup>2</sup>, вычисленный в ZView2, для схемы на рис. 4b составляет (0.9–2.4)·10<sup>-4</sup>; ошибка определения значений параметров схемы не превышает 5%. Значения параметров эквивалентной схемы для раствора 0.20 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приведены в табл. 2.

Результаты определения численных значений параметров R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> эквивалентной схемы на рис. 4b и произведений iR<sub>1</sub>, iR<sub>2</sub> проанализированы в зависимости от потенциала в полулогарифмических координатах (рис. 5, табл. 3). В области lgi ≈ -5.3... -3.8 экспериментальные зна-



**Рис. 5.** Зависимости lg X (X: 1 – R<sub>1</sub>, 2 – R<sub>2</sub>, 3 – C<sub>2</sub>, 4 – iR<sub>1</sub>, 5 – iR<sub>2</sub>) от потенциала MnSi-электрода в растворе 0.20 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Единицы измерения: R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> – в Ohm·cm<sup>2</sup>, C<sub>2</sub> – в μF/cm<sup>2</sup>, произведения iR<sub>1</sub> и iR<sub>2</sub> – в V

**[Fig. 5.** Dependences of log X (X: 1 – R<sub>1</sub>, 2 – R<sub>2</sub>, 3 – C<sub>2</sub>, 4 – iR<sub>1</sub>, 5 – iR<sub>2</sub>) on E for a MnSi electrode in 0.20 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Resistances R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are in Ω cm<sup>2</sup>, capacitance C<sub>2</sub> in μF cm<sup>-2</sup>, iR<sub>1</sub> and iR<sub>2</sub> – in V]

чения наклонов (∂lg X / ∂E)<sub>г</sub>, где X = R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, iR<sub>1</sub>, iR<sub>2</sub>, близки к теоретическим значениям наклонов для механизма разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и коэффициенты переноса стадий не равны [24, 25]. Линейность lg(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>), E-зависимостей свидетельствует о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода [24].

**Таблица 2.** Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 4b для MnSi-электрода в растворе 0.20 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[Table 2. The values of the equivalent circuit parameters in Fig. 4b for a MnSi electrode in solution 0.20 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]

-E, V	R <sub>1</sub> , Ohm·cm <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> , Ohm·cm <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> ·10 <sup>6</sup> , F·cm <sup>-2</sup>	Q <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup> , F·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>(p<sub>1</sub>-1)</sup>	p <sub>1</sub>
0.49	4364	13230	2.54	2.08	0.895
0.52	4434	8359	3.60	2.02	0.898
0.55	3959	5095	3.58	2.00	0.900
0.58	3197	3514	3.94	1.95	0.902
0.61	2919	1744	6.42	1.89	0.905
0.64	2155	1023	8.78	1.87	0.906
0.67	1587	510.4	9.87	1.83	0.909

**Таблица 3.** Величины наклонов  $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$  ( $X = R_1, R_2, C_2, iR_1, iR_2$ )

для MnSi-электрода в растворах серной кислоты

[Table 3. Slope values  $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$  ( $X = R_1, R_2, C_2, iR_1, iR_2$ )

for a MnSi electrode in sulfuric acid solutions]

Раствор	lg <i>i</i> [A/cm <sup>2</sup> ]	$\left(\frac{\partial \lg R_1}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, V^{-1}$	$\left(\frac{\partial \lg R_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, V^{-1}$	$\left(\frac{\partial \lg C_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, V^{-1}$	$\left(\frac{\partial \lg iR_1}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, V^{-1}$	$\left(\frac{\partial \lg iR_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, V^{-1}$
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5.3...-4.4	3.5	5.8	-4.1	-1.2	1.6
	-4.4...-3.8	7.4	8.2	-6.4	-0.2	1.4
0.35 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.15 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5.3...-4.4	3.4	5.7	-2.5	-1.2	0.7
	-4.4...-3.8	4.8	9.5	-4.9	-0.9	1.3
0.20 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.30 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5.3...-4.4	3.2	6.5	-2.3	-1.4	0.7
	-4.4...-3.8	4.4	9.0	-4.4	-1.1	1.2
0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.45 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5.3...-4.4	3.1	5.5	-2.6	-1.4	1.3
	-4.4...-3.8	4.2	7.8	-4.3	-2.1	1.9

Пониженные значения производных  $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$  согласно [26] могут быть связаны с тем, что одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции водорода материалом электрода. Отсутствие дополнительной временной константы, характеризующей абсорбцию водорода, на спектрах импеданса MnSi-электрода (рис. 3) при  $\lg i \approx -5.3 \dots -3.8$  свидетельствует о том, что скорость-определяющим процессом при абсорбции водорода, по-видимому, является переход водорода из адсорбированного состояния в абсорбированное. В этом случае сопротивление  $R_2$  в эквивалентных схемах на рис. 4 выражается через адсорбционное сопротивление  $R_{ads}$  и сопротивление абсорбции  $R_{abs}$ :  $R_2 = \frac{R_{ads}R_{abs}}{R_{ads} + R_{abs}}$ . При  $\lg i > -3.8$  наводороживание материала электрода, по-видимому, протекает более интенсивно, о чем говорит появление

на спектрах импеданса в области низких частот отклонений от полуокружности (рис. 3).

## ВЫВОДЫ

1. Реакция выделения водорода на силициде марганца в сернокислом электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция, обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий не равны; одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции водорода с кинетическим контролем. Для адсорбированного атомарного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра.

2. Отмечается влияние тонкой оксидной пленки на кинетику выделения водорода на MnSi при невысоких катодных поляризациях.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. *Теоретическая электрохимия*. Ленинград, Химия, 1981, 424 с.
2. Антропов Л. И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Высшая школа, 1984, 519 с.
3. Shamsul Huq A. K. M., Rosenberg A. J. J. Electrochemical behavior of nickel compounds // *Electrochem. Soc.*, 1964, v. 111(3), p. 270. DOI: 10.1149/1.2426107
4. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical reactions on iron silicide surfaces in sulphuric acid // *Materials Chemistry and Physics*, 1988, v. 20(6), pp. 529–538. DOI: 10.1016/0254-0584(88)90086-7
5. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // *Int. J. Hydrogen Energy*, 1990, v. 15(11), pp. 789–794. DOI: 10.1016/0360-3199(90)90014-P
6. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
7. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Gladysheva I. E., Kichigin V. I. Kinetics of hydrogen evolution from acidic solutions on pressed micro graphite electrodes modified with carbon nanotubes. II. Impedance studies // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, v. 48(4), pp. 438–443. DOI: 10.1134/S2070205112040181
8. Meyer S., Nikiforov A. V., Petrushina I. M., Kohler K., Christensen E., Jensen J.O., Bjerrum N. J. Transition metal carbides (WC, Mo<sub>2</sub>C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, v. 40(7), pp. 2905–2911. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.076
9. Кичигин В. И., Шеин А. Б., Шамсутдинов А. Ш. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде железа в кислых и щелочных средах // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 3, с. 326–337. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/140/98>
10. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, v. 42(16), pp. 11053–11077. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.12511.
11. Schalenbach M., Speck F. D., Ledendecker M., Kasian O., Goehl D., Mingers A. M., Breitbach B., Springer H., Cherevko S., Mayrhofer K. J. J. Nickel-molybdenum alloy catalysts for the hydrogen evolution reaction: Activity and stability revised // *Electrochimica Acta*, 2018, v. 259, pp. 1154–1161. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.069
12. Кузьминых М. М., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. II Кислая среда // *Известия вузов. Химия и хим. технология*, 2019, т. 62(2), с. 59–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5750
13. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. *Силициды*. М.: Metallurgia, 1979, 272 с.
14. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. *Тугоплавкие соединения*. М.: Metallurgia, 1976, 560 с.
15. Yamasaki T., Okada S., Kamamoto K., Kudou K. Crystal Growth and properties of manganese-silicon system compounds by high-temperature tin solution method // *Pacific Science Review*, 2012, v. 14(3), pp. 275.
16. Lee M., Onose Y., Tokura Y., Ong N.P. Hidden constant in the anomalous Hall effect of high-purity magnet MnSi // *Phys. Rev. B*, 2007, v. 75(17), p. 172403. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.172403
17. Neubauer A., Pfleiderer C., Binz B., Rosch A., Ritz R., Niklowitz P. G., Boni P. Topological Hall effect in the a phase of MnSi // *Phys. Rev. Lett.*, 2009, v. 102(18), pp. 186602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.186602
18. Сухотин А. М. *Справочник по электрохимии*. Ленинград, Химия, 1981, 488 с.
19. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001. 510 p.
20. Xu X., Bojkov H., Goodman D. W. Electrochemical study of ultrathin silica films supported on a platinum substrate // *J. Vac. Sci. Technol.*, 1994, v. A12(4), pp. 1882–1885. DOI: 10.1116/1.579022
21. Harrington D. A., Conway B. E. ac Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates—I. Kinetic theory // *Electrochim. Acta*, v. 32(12), pp. 1703–1712. DOI: 10.1016/0013-4686(87)80005-1
22. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. J. Wiley and Sons, Hoboken, New York, 2008, 533 p.
23. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Шеин А. Б. *Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009, 239 с.
24. Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*, 2014, v. 138, pp. 325–333. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.114
25. Кичигин В. И., Шеин А. Б. Дополнительные критерии механизма реакции выделения водорода в методе импедансной спектроскопии // *Вестник Пермского университета. Сер. Химия*, 2018, т. 8, вып. 3, с. 316–324. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-316-324
26. Kichigin V. I., Shein A. B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction // *Electrochimica Acta*, 2016, v. 201, pp. 233–239. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.194

UDC 541.138.2

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1153

Received 26.06.2019

Accepted 15.08.2019

## KINETICS OF CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON MANGANESE MONOSILICIDE IN SULFURIC ACID ELECTROLYTE

© 2019 V. V. Panteleeva, I. S. Votinov, I. S. Polkovnikov, A. B. Shein

*Perm State University  
15 Bukirev str., 614990 Perm, Russian Federation*

### Abstract

**Purpose.** The purpose of the work is to investigate the kinetics of the hydrogen evolution reaction (h.e.r.) on the MnSi electrode in solutions  $x$  M  $H_2SO_4$  +  $(0.5 - x)$  M  $Na_2SO_4$  ( $x = 0.5; 0.35; 0.20; 0.05$ ).

**Methods and methodology.** Methods used in the work are polarization and impedance measurements. The research material is manganese silicide MnSi, which was obtained by the Czochralski method. The range of frequencies  $f$  ( $\omega / 2\pi$ ) used in impedance measurements is from 20 kHz to 0.02 Hz, the amplitude of the alternating signal is (5–10) mV.

**Results.** The following results have been obtained. Cathodic polarization curves of the MnSi electrode have two Tafel plots with slopes of 0.17–0.18 V at  $\lg i \approx -5.3 \dots -4.4$  and 0.13–0.14 V at  $\lg i \approx -4.4 \dots -3.8$ . The constant  $a$  in the Tafel equation for MnSi is equal to 1.36–1.47 V for the first plot, and 1.12–1.30 V for the second plot. Silicide in sulfuric acid electrolyte refers to materials with high overpotential of hydrogen evolution. Kinetic parameters of h.e.r. ( $\partial E / \partial \lg i$ ) $_{c_{H^+}}$ , ( $\partial E / \partial \lg c_{H^+}$ ) $_i$ , ( $\partial \eta / \partial \lg c_{H^+}$ ) $_i$ , ( $\partial \lg i / \partial \lg c_{H^+}$ ) $_E$ , ( $\partial \lg i / \partial \lg c_{H^+}$ ) $_{\eta}$  on MnSi are close to theoretical for the slow stage of charge transfer.

The impedance spectra of the MnSi electrode in the studied solutions at  $\lg i \approx -5.3 \dots -3.8$  are capacitive semi-circles with an offset center. The impedance spectra are satisfactory (the  $\chi^2$  criterion is  $\sim 10^{-4}$ ; the error in determining the values of the circuit parameters does not exceed 5 %) described by an equivalent electrical circuit whose Faraday impedance consists of in series-connected resistances of charge transfer  $R_1$  and a parallel  $R_2C_2$  chain corresponding to the adsorption of atomic hydrogen on the electrode surface; the impedance of the double-layer capacitance is modeled by the constant phase element CPE $_1$ .

The results of determining the values of the parameters  $R_1, R_2, C_2$  of the equivalent circuit and also  $iR_1, iR_2$  have been analyzed depending on the potential in semi-logarithmic coordinates.

**Conclusions.** Conclusions have been made that in the region  $\lg i \approx -5.3 \dots -3.8$ , the experimental values of the slopes ( $\partial \lg X / \partial E$ ) $_{c_{H^+}}$ , where  $X = R_1, R_2, C_2, iR_1, iR_2$ , are close to the theoretical values of the slopes for the discharge – electrochemical desorption mechanism, in which both stages are irreversible and the transfer coefficients of the stages are not equal. Simultaneously with the hydrogen evolution reaction, the hydrogen absorption reaction proceeds with kinetic control; for adsorbed atomic hydrogen the Langmuir adsorption isotherm is performed.

**Keywords:** manganese silicide MnSi, hydrogen evolution reaction, sulfuric acid electrolyte, impedance.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Rotinyan A. L., Tikhonov K. I., Shoshina I. A. *Teoreticheskaya elektrokimiya* [Theoretical Electrochemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981, 424 p. (in Russ.)
2. Antropov L. I. *Teoreticheskaya elektrokimiya* [Theoretical Electrochemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984, 519 p. (in Russ.)

Shein Anatoliy B., e-mail: ashein@psu.ru

3. Shamsul Huq A. K. M., Rosenberg A. J. J. Electrochemical behavior of nickel compounds. *Electrochem. Soc.*, 1964, v. 111(3), p. 270. DOI: 10.1149/1.2426107
4. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical reactions on iron silicide surfaces in sulphuric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 1988, v. 20(6), pp. 529–538. DOI: 10.1016/0254-0584(88)90086-7
5. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1990, v. 15(11), pp. 789–794. DOI: 10.1016/0360-3199(90)90014-P
6. Shein A. B. *Elektrokimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of silicides and germanides of transition metals]. Perm', Perm. gos. un-t Publ., 2009, 269 p. (in Russ.)
7. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Gladysheva I. E., Kichigin V. I. Kinetics of hydrogen evolution from acidic solutions on pressed micro graphite electrodes modified with carbon nanotubes. II. Impedance studies. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, v. 48(4), pp. 438–443. DOI: 10.1134/S2070205112040181
8. Meyer S., Nikiforov A. V., Petrushina I. M., Kohler K., Christensen E., Jensen J. O., Bjerrum N. J. Transition metal carbides (WC, Mo<sub>2</sub>C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, v. 40(7), pp. 2905–2911. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.076
9. Kichigin V. I., Shein A. B., Shamsutdinov A. Sh. The kinetics of cathodic hydrogen evolution on iron monosilicide in acid and alkaline solutions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2016, v. 18(3), pp. 326–337. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/140/98> (in Russ.)
10. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, v. 42(16), pp. 11053–11077. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.125
11. Schalenbach M., Speck F. D., Ledendecker M., Kasian O., Goehl D., Mingers A. M., Breitbach B., Springer H., Cherevko S., Mayrhofer K. J. J. Nickel-molybdenum alloy catalysts for the hydrogen evolution reaction: Activity and stability revised. *Electrochimica Acta*, 2018, v. 259, pp. 1154–1161. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.069
12. Kuz'minykh M. M., Panteleeva V. V., Shein A. B. Cathodic hydrogen evolution on iron disilicide. II. Acidic solution. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 2019, v. 62(2), pp. 59–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5750 (in Russ.)
13. Samsonov G. V., Dvorina L. A., Rud' B. M. *Silitsidy* [Silicides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 272 p. (in Russ.)
14. Samsonov G. V., Vinit'skii I. M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 560 p. (in Russ.)
15. Yamasaki T., Okada S., Kamamoto K., Kudou K. Crystal Growth and properties of manganese-silicon system compounds by high-temperature tin solution method. *Pacific Science Review*, 2012, v. 14(3), pp. 275.
16. Lee M., Onose Y., Tokura Y., Ong N. P. Hidden constant in the anomalous Hall effect of high-purity magnet MnSi. *Phys. Rev. B*, 2007, v. 75(17), p. 172403. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.172403
17. Neubauer A., Pfeleiderer C., Binz B., Rosch A., Ritz R., Niklowitz P. G., Boni P. Topological Hall effect in the  $\alpha$  phase of MnSi. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, v. 102(18), pp. 186602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.186602
18. Sukhotin A. M. *Spravochnik po elektrokhemii* [Handbook of electrochemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981, 488 p. (in Russ.)
19. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001. 510 p.
20. Xu X., Bojkov H., Goodman D. W. Electrochemical study of ultrathin silica films supported on a platinum substrate. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1994, v. A12(4), pp. 1882–1885. DOI: 10.1116/1.579022
21. Harrington D. A., Conway B. E. ac Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates — I. Kinetic theory. *Electrochim. Acta*, v. 32(12), pp. 1703–1712. DOI: 10.1016/0013-4686(87)80005-1
22. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. J. Wiley and Sons, Hoboken, New York, 2008, 533 p.
23. Kichigin V. I., Sherstobitova I. N., Shein A. B. *Impedans elektrokhimicheskikh i korrozionnykh sistem: ucheb. posobie po spetskursu* [The impedance of electrochemical and corrosion systems: textbook. special course allowance]. Perm', Perm. gos. un-t Publ., 2009, 239 p. (in Russ.)
24. Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2014, v. 138, pp. 325–333. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.114
25. Kichigin V. I., Shein A. B. Additional criteria for the mechanism of hydrogen evolution reaction in the impedance spectroscopy method. *Vestnik Permskogo Universiteta. Ser. Khimiya*, 2018, v. 8, iss. 3, pp. 316–324. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-316-324 (in Russ.)
26. Kichigin V. I., Shein A. B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 2016, v. 201, pp. 233–239. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.194

*Пантелеева Виктория Вячеславовна* – к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: vikpant@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1506-6665.

*Вотинов Илья Сергеевич* – магистрант кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: Anatoly173@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-9027-8924.

*Полковников Игорь Сергеевич* – магистрант кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: Anatoly173@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-4381-6467.

*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.

*Panteleeva Viktoria V.* – Dr. Sci. (Chem), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm, Russian Federation; e-mail: vikpant@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1506-6665.

*Votinov Ilya S.* – Master student, Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm, Russian Federation; e-mail: Anatoly173@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-9027-8924.

*Polkovnikov Igor S.* – Master student, Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm, Russian Federation; e-mail: Anatoly173@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-4381-6467.

*Shein Anatoliy B.* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm, Russian Federation; e-mail: ashein@psu.ru. ORCID iD 0000-0002-2102-0436.

## ТМ ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОЛНЫ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИЕСЯ ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОРЕФРАКТИВНОГО КРИСТАЛЛА С НЕЛИНЕЙНЫМ САМОФОКУСИРУЮЩИМ ПОКРЫТИЕМ

© 2019 С. Е. Савотченко✉

*Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова  
ул. Костюкова, 46, 308012, Белгород, Российская Федерация*

**Аннотация.** Рассмотрена модель композитной волноводной структуры, основанная на фоторефрактивном кристалле с диффузионным механизмом с нелинейным самофокусирующим покрытием. Показано, что вдоль такой структуры могут распространяться поверхностные волны необыкновенной поляризации. Определены характеристики таких волн. Установлена возможность и условия увеличения или подавления поля на границе фоторефрактивного кристалла.

**Ключевые слова:** поверхностная волна, фоторефрактивный кристалл, константа распространения, композитный волновод, керровская нелинейность.

### ВВЕДЕНИЕ

Особое значение в оптоэлектронике играют различные элементы управления распределением потоками энергии электромагнитных полей оптического диапазона, использующие свойства поверхностных волн (ПВ) и волноводные структуры [1–3]. Физической основой таких элементов, как правило, являются кристаллы, характеризующиеся нелинейно-оптическими эффектами, среди которых широкое распространение получили фоторефрактивные кристаллы (ФК) [4]. Теоретическое изучение поверхностных волн в таких кристаллах проводится достаточно давно [5–8]. Тем не менее, возник интерес к изучению локализации поля вдоль контактов кристаллов с различными нелинейно-оптическими эффектами [9–11]. Такого рода контакты могут составлять основу для композитных волноводов, обладающих уникальными свойствами.

В связи с этим в данной работе рассматривается трехслойная структура, представляющая собой ФК, на поверхность которого нанесено покрытие конечной толщины из среды, характеризующейся самофокусирующей нелинейностью. Фоторефрактивная нелинейность в массивном кристалле считается формируемой в результате диффузионного механизма, а в покрытии

реализуется эффект Керра, когда коэффициент преломления зависит от квадрата амплитуды напряженности поля (электрического или магнитного). Другая сторона покрытия контактирует со средой, не обладающей никакими нелинейно-оптическими эффектами (диэлектриком, воздухом).

Целью данной работы является изучение особенностей локализации поля вдоль такой композитной структуры, на примере формирования поверхностной волны с ТМ (необыкновенной) поляризацией.

### ТЕОРИЯ

Рассмотрим композитную оптическую структуру, представляющую собой ФК с нанесенным на его поверхность слоем толщины  $h$  (покрытия) из нелинейной фокусирующей среды с эффектом Керра, которая контактирует с линейной оптической средой. Границы раздела слоев считаются плоскими и намного тоньше покрытия. Систему координат выберем так, что чтобы граница между нелинейной подложкой и ФК лежала в плоскости  $x = 0$ , а граница раздела между нелинейной подложкой и воздухом (свободная поверхность) лежала в плоскости  $x = -h$  перпендикулярно оси  $x$ . Ось  $z$  направлена вдоль слоев. Полярная ось ФК направлена вдоль оси  $x$  и ориентирована в плоскости  $xy$ .

✉ Савотченко Сергей Евгеньевич,  
e-mail: savotchenkose@mail.ru



Для стационарного распределения поля ТМ-поляризованной ПВ (для которой  $E_y = 0$ ,  $H_x = H_z = 0$ ), распространяющейся вдоль границ раздела слоев по оси  $z$ , из системы уравнений Максвелла в рассматриваемом случае получается уравнение для  $y$ -вой компоненты  $H$  вектора напряженности магнитного поля ТМ-волны [8]:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} + k_0^2 n^2(x)H = 0, \quad (1)$$

где  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ ,  $\lambda_0$  – длина волны света в вакууме,  $n(x)$  – пространственная модуляция показателя преломления света в направлении, перпендикулярном границам раздела слоев. Для рассматриваемой слоистой структуры данную зависимость можно представить в виде:  $n(x) = n_L$  при  $x < -h$ ,  $n(x) = n_K + \Delta n_K$  при  $-h < x < 0$ ,  $n(x) = n_P + \Delta n_P$  при  $x > 0$ ,  $n_j$  – невозмущенные показатели преломления (постоянные),  $\Delta n_j$  – малые нелинейные добавки к ним. Здесь и далее значение индекса  $j = P$  соответствует величинам, описывающим свойства ФК,  $j = K$  – величинам, описывающим свойства покрытия,  $j = L$  – к характеристикам воздуха.

Поскольку рассматривается только скользящее распространение светового пучка, то анизотропией показателя преломления можно пренебречь и использовать одноосное приближение, вследствие чего учитывается изменение показателя преломления только в направлении, перпендикулярном границам раздела слоев.

При диффузионном механизме формирования нелинейности в ФК и пренебрежительно малой темновой интенсивности  $I_d$  для нелинейной добавки к показателю преломления ФК используют хорошо известное выражение:  $\Delta n_P(x) = n_P^3 r_{eff} k_B T I' / 2eI$  [6–8], где  $I \propto |H|^2$ , штрихи здесь и далее означают производные по координате  $x$ ,  $r_{eff}$  – эффективный электрооптический коэффициент,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $e$  – модуль заряда электрона. Нелинейная добавка к показателю преломления покрытия с самофокусирующей Керровской нелинейностью пропорциональна интенсивности света:  $\Delta n_K(x) = \alpha |H|^2$ ,  $\alpha > 0$  – коэффициент керровской нелинейности.

Установившееся распределение поля распространяющейся вдоль оси  $z$  волны представим в виде:  $H(x, z) = H(x)e^{i\beta k_0 z}$ , где  $\beta$  – константа распространения. Тогда с учетом  $I_d \ll I$  и  $\Delta n_{PK} \ll n_{PK}$  из (1) можно получить уравнения:

$$H'' + (n_L^2 - \beta^2)k_0^2 H = 0, \quad x < -h, \quad (2)$$

$$H'' + (n_K^2 - \beta^2)k_0^2 H + g|H|^2 H = 0, \quad -h < x < 0, \quad (3)$$

$$H'' + \mu H' + (n_P^2 - \beta^2)k_0^2 H = 0, \quad x > 0. \quad (4)$$

где  $\mu = 2k_0^2 n_P^4 r_{eff} k_B T / e$  – коэффициент затухания волны в ФК,  $g = 2\alpha k_0^2 n_{K0}$  – эффективный коэффициент нелинейности в покрытии.

Из условий непрерывности компонент полей на границах раздела слоев вытекают граничные условия:

$$H(-h-0) = H(-h+0), \quad H(-0) = H(+0), \quad (5)$$

$$\frac{1}{n_L^2} H'(-h-0) = \frac{1}{n_K^2} H'(-h+0), \quad (6)$$

$$\frac{1}{n_K^2} H'(-0) = \frac{1}{n_P^2} H'(0).$$

Постановка задачи (2)–(6) отличается от рассмотренной в [8] тем, что здесь подложка на поверхности ФК характеризуется нелинейным эффектом Керра с фокусировкой, а в [8] подложка комбинированного волновода представляла собой диэлектрик, не обладающий нелинейно-оптическими эффектами, но с отличающимся от воздуха показателем преломления.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При  $\max\{n_L, n_K, \sqrt{n_P^2 - \mu^2 / 4k_0^2}\} < \beta < n_P$  и  $g > 0$  существует ПВ, амплитуда поля в которой убывает без осцилляций в ФК и периодически распределена внутри диэлектрической прослойки, определяемая решениями уравнений (2)–(4), удовлетворяющих граничным условиям (5), (6):

$$H(x) = \begin{cases} H_h e^{q_L(x+h)}, & x < -h, \\ kq_c \sqrt{\frac{2}{g}} \operatorname{cn}(q_c(x-x_c), k), & -h < x < 0, \\ Ae^{-\mu x/2} \operatorname{ch}(vx + \delta), & x > 0, \end{cases} \quad (7)$$

где:  $q_L^2 = k_0^2(\beta^2 - n_L^2)$ ,  $v^2 = \mu^2 / 4 - k_0^2(n_P^2 - \beta^2)$ ,  $q_c^2 = k_0^2(\beta^2 - n_K^2) / (2k^2 - 1)$ ,  $k$  – модуль эллиптической функции Якоби,  $S < k^2 < 1$ , амплитуды:

$$H_h = kq_c \sqrt{\frac{2}{g}} \operatorname{cn}(q_c(h+x_c), k), \quad (8)$$

$$A = kq_c \sqrt{\frac{2}{g}} \left\{ v^2 - \left( \frac{\mu}{2} + \gamma_c \right)^2 \right\} \operatorname{cn}(q_c x_c, k), \quad (9)$$

$$\text{где: } \gamma_c = q_c \frac{n_P^2 \operatorname{sn}(q_c x_c, k) \operatorname{dn}(q_c x_c, k)}{n_K^2 \operatorname{cn}(q_c x_c, k)},$$

$$\delta = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{v + \mu / 2 + \gamma_c}{v - \mu / 2 - \gamma_c} \right).$$

Параметр  $x_c$  определяется из уравнения:

$$\frac{q_c n_k^2}{q_L n_L^2} = \frac{\text{sn}(q_c(h+x_c), k) \text{dn}(q_c(h+x_c), k)}{\text{cn}(q_c(h+x_c), k)}. \quad (10)$$

Период пространственных осцилляций в покрытии  $\Lambda_K = 4K(k)/q_c$ , где  $K(k)$  – полный эллиптический интеграл первого рода. При удалении от поверхности покрытия поле затухает на расстоянии  $l_L = 1/q_L$ . ПВ (7) проникает в ФК на глубину  $l_p = 2/\mu$  и затухает без осцилляций, но не монотонно в общем случае. Максимум поля в ФК находится на расстоянии

$$x_m = \frac{1}{v} \left\{ \text{Arth} \left( \frac{\mu}{2v} \right) - \delta \right\} \quad (11)$$

от его границы с покрытием.

ПВ (7) существует при всех допустимых значениях константы распространения из указанного диапазона. Однако при определенных значениях константы распространения возможны специальные режимы распространения ПВ с особенностями распределения профиля поля вдоль слоев.

В частности, если  $x_c = 0$  (или в более общем случае:  $q_c x_c = 2mK(k)$ ,  $m = 0, 1, 2, \dots$ ), когда максимум амплитуды поля расположен на границе ФК и покрытия, то выражение (10) можно трактовать как дисперсионное уравнение, определяющее зависимость константы распространения от оптических характеристик структуры. Тогда при  $x_c = 0$  в случае тонкого покрытия в приближении  $q_c h \ll 1$  из дисперсионного уравнения (10) можно получить такую зависимость в явном виде:

$$\beta^2 = n_k^2 + \beta_{c0}^2 \{1 \pm [1 + (n_k^2 - n_L^2) / 2\beta_{c0}^2]^{1/2}\}, \quad (12)$$

где  $\beta_{c0} = (2k^2 - 1)n_k^2 / \sqrt{2}hk_0n_L^2$ . Если  $n_L < n_k$ , то ПВ с константой распространения, определяемой зависимостью (12), существует при любых допустимых значениях оптических характеристик слоев и эллиптического модуля. Если  $n_L > n_k$ , то ПВ существует при условии  $k^2 > 1/2 + hk_0(n_L^2 - n_k^2)^{1/2}n_L^2/n_k^2$ .

Если дополнительно предположить, что коэффициент преломления диэлектрика и невозмущенный коэффициент преломления покрытия практически совпадают ( $n_L \sim n_k$ ), то получается более простая форма зависимости константы распространения:

$$\beta^2 = n_k^2 + \{(2k^2 - 1) / hk_0\}^{1/2}. \quad (13)$$

Если  $q_c x_c = (2m + 1)K(k)$ , то поле на границе между ФК и покрытием обращается в ноль. Из дисперсионного уравнения (10) в этом случае следует, что такая ситуация реализуема только в покрытии конечной толщины, поскольку при данном условии уравнение (10) имеет решение

при  $2K(k) < q_c h < 3K(k)$ , что не возможно для тонкопленочного покрытия.

Отличительной особенностью распространения ПВ вдоль ФК является то, что могут существовать и затухающие с осцилляциями волны. При  $\max\{n_L, n_k\} < \beta < \sqrt{n_p^2 - \mu^2 / 4k_0^2}$  и  $g > 0$  существует ПВ второго типа:

$$H(x) = \begin{cases} H_h e^{q_L(x+h)}, & x < -h, \\ kq_c \sqrt{\frac{2}{g}} \text{cn}(q_c(x-x_c), k), & -h < x < 0, \\ H_0 e^{-\mu x/2} \cos(px + \varphi) / \cos \varphi, & x > 0, \end{cases} \quad (14)$$

где  $p^2 = -v^2$ , амплитуда поля на границе ФК и покрытия:

$$H_0 = \sqrt{\frac{2}{g}} kq_c \text{cn}(q_c x_c, k), \quad (15)$$

фаза волны:

$$\varphi = -\frac{1}{p} \text{arctg} \left( \frac{\mu}{2} + \gamma_c \right), \quad (16)$$

а остальные параметры такой ПВ определяются прежними формулами (такими же, как и для ПВ первого типа). Также как и ПВ первого типа, волна (14) проникает вглубь ФК на расстояние  $l_p$ , но ее амплитуда спадает осциллирующим образом с периодом осцилляций  $\Lambda_p = 2\pi / p$ . Данный период зависит от коэффициента затухания  $\mu$ , который, в свою очередь, зависит от оптических характеристик ФК и его температуры. Следовательно, регулируя температуру ФК, можно управлять глубиной локализации поля в нем и периодом пространственных осцилляций.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что вдоль поверхности ФК с покрытием из нелинейной керровской самофокусирующей среды могут распространяться ПВ с различными формами затухания, определяющими локализацию электромагнитного поля. Определены характеристики таких ПВ. Указаны режимы, при которых поле на границе ФК с покрытием может достигать максимального значения, либо нулевого. Показана возможность управления профилем локализации электромагнитного поля путем изменения температуры композитной структуры.

Результаты данной работы могут быть полезными при разработке различных элементов оптоэлектронных устройств на основе композитных волноводов, работающих при варьируемых температурных режимах.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strudley T., Bruck R., Mills B., Muskens O. L. An ultrafast reconfigurable nanophotonic switch using wavefront shaping of light in a nonlinear nanomaterial // *Light: Science & Applications*, 2014, v. 3, p. e207. DOI: 10.1038/lsa.2014.88
2. Naim Ben Ali. Narrow stop band microwave filters by using hybrid generalized quasi-periodic photonic crystals // *Chinese J. of Phys.*, 2017, v. 55, pp. 2384-2392. DOI: 10.1016/j.cjph.2017.10.008
3. Bettella G., Zamboni R., Pozza G., Zaltron A., Montevecchi C., Pierno M., Mistura G., Sada C., Gauthier-Manuel L., Chauvet M. LiNbO<sub>3</sub> integrated system for opto-microfluidic sensing // *Sensors and Actuators B: Chem.*, 2019, v. 282, pp. 391–398. DOI: 10.1016/j.snb.2018.10.082.
4. Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В. *Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике*. СПб.: Наука, С.-Петербург. отд-ние, 1992, 317 с.
5. Белый В. Н., Хило Н. А. Поверхностные световые волны на границе фоторефрактивного кристалла с диффузионно-дрейфовым механизмом нелинейности // *Письма в ЖТФ*, 1997, т. 23(12), с. 31–36.
6. Шандаров С. М., Шандаров Е. С. Фоторефрактивные щелевые волны // *Письма в ЖТФ*, 1997, т. 23(15), с. 30–35.
7. Четкин С. А., Ахмеджанов И. М. Оптическая поверхностная волна в кристалле с диффузионной фоторефрактивной нелинейностью // *Кв. электр.*, 2011, т. 41(11), с. 980–985.
8. Усиевич Д. Х., Нурлигареев Б. А., Сычугов В. А., Ивлева Л. И. Комбинированный волновод на фоторефрактивном кристалле // *Кв. электр.*, т. 41(11), с. 924–928.
9. Savotchenko S. E. Nonlinear surface TM waves in a Kerr defocusing nonlinear slab sandwiched between photorefractive crystals // *Solid State Communications*, 2019. v. 296(7), pp. 32–36. DOI: 10.1016/j.ssc.2019.04.008
10. Савотченко С. Е. Влияние температуры на перераспределение потока энергии, уносимого поверхностными волнами вдоль границы раздела кристаллов с различными механизмами формирования нелинейного отклика // *Письма в ЖЭТФ*, 2019, т. 109(11), с. 778–782. DOI: 10.1134/S0370274X19110109
11. Савотченко С. Е. Нелинейные поверхностные волны на границе раздела оптических сред с различными механизмами индуцирования нелинейности // *ЖЭТФ*, 2019, т. 156(8), с. 195–204. DOI: 10.1134/S0044451019080017

UDC 538.958; 535.016

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1154

Received 18.07.2019

Accepted 15.08.2019

## TM POLARIZED SURFACE WAVES PROPAGATING ALONG THE SURFACE OF A PHOTOREFRACTIVE CRYSTAL WITH NONLINEAR SELF-FOCUSING COATING

© 2019 S.E. Savotchenko<sup>✉</sup>

*Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov  
46, Kostyukovastr., 308012 Belgorod, Russian Federation*

### Abstract

**Objective.** A model of a composite waveguide structure based on a photorefractive crystal with a diffusion mechanism with a nonlinear self-focusing coating is considered. The Kerr effect is realized in the coating when the refractive index depends on the square of the amplitude of the field strength (electric or magnetic). The other side of the coating is in contact with a medium that does not have any non-linear optical effects (dielectric or air).

**Purpose.** The aim of this work is to study the localization features of the field along such a composite structure using, for example, the formation of a surface wave with TM polarization.

**Methods and methodology.** The system of Maxwell equations is used for describing the stationary distribution of the TM-polarized surface wave field propagating along the interfaces

✉ Savotchenko Sergey E., e-mail: savotchenkose@mail.ru

of the layers. A special form of dependence of the refractive indices of the layers of the composite waveguide is chosen.

**Results.** A system of nonlinear equations is formulated for a component of the magnetic field strength of a TM-polarized surface wave. The two types of solution of such system are found. The solutions satisfy the conditions at the interfaces between the layers and the disappearance of the field at infinity in the truncated layers direction. Solutions of two types exist in different ranges of propagation constant values. They describe the surface waves with different localization profiles across the layers. The first type of waves attenuates without oscillation and the second one attenuates with oscillations. It is shown that by adjusting the temperature of a photorefractive crystal, one can control the depth of localization of the field in it and the period of spatial oscillations. The possibility of increasing or suppressing the field at the boundary of a photorefractive crystal has been established.

**Conclusions.** It is shown that the TM-polarized waves can propagate along considered waveguide structure surface. The properties of such waves are determined in dependence of optical characteristics of the waveguide.

**Keywords:** surface wave, photorefractive crystal, propagation constant, composite waveguide, Kerr nonlinearity.

### CONFLICT OF INTEREST

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

### REFERENCES

1. Strudley T., Bruck R., Mills B., Muskens O. L. An ultrafast reconfigurable nanophotonic switch using wavefront shaping of light in a nonlinear nanomaterial. *Light: Science & Applications*, 2014, v. 3, p. e207. DOI: 10.1038/lsa.2014.88.
2. Naim Ben Ali. Narrow stop band microwave filters by using hybrid generalized quasi-periodic photonic crystals. *Chinese J. of Phys.*, 2017, v. 55, pp. 2384–2392. DOI: 10.1016/j.cjph.2017.10.008
3. Bettella G., Zamboni R., Pozza G., Zaltron A., Montevecchi C., Pierno M., Mistura G., Sada C., Gauthier-Manuel L., Chauvet M. LiNbO<sub>3</sub> integrated system for opto-microfluidic sensing. *Sensors and Actuators B: Chem.*, 2019, v. 282, pp. 391–398. DOI: 10.1016/j.snb.2018.10.082.
4. Petrov M. P., Stepanov S. I., Homenko A. V. *Fotorefraktivnyye kristally v kogerentnoy optike* [Photorefractive crystals in coherent optics]. Saint Petersburg, Nauka Publ., 1992, 317 p. (in Russ.)
5. Belyi V. N., Khilo N. A. Surface light waves at the border of a photorefractive crystal with a diffusion-

drift nonlinearity mechanism. *Tech. Phys. Lett.*, 1997, v. 23(12), pp. 31–36. (in Russ.)

6. Shandarov S. M., Shandarov E. S. Photorefractive slit waves. *Tech. Phys. Lett.*, 1997, v. 23(15), pp. 30–35. (in Russ.)

7. Chetkin S. A., Akhmedzhanov I. M. Optical surface wave in a crystal with diffusion photorefractive nonlinearity. *Quant. Electr.*, 2011, v. 41(11), pp. 980–985. (in Russ.)

8. Usievich D. Kh., Nurligareev B. A., Sychugov V. A., Ivleva L. I. Combined waveguide on a photorefractive crystal. *Quant. Electr.*, v. 41(11), pp. 924–928. (in Russ.)

9. Savotchenko S. E. Nonlinear surface TM waves in a Kerr defocusing nonlinear slab sandwiched between photorefractive crystals. *Solid State Communications*, 2019, v. 296(7), pp. 32–36. DOI: 10.1016/j.ssc.2019.04.008.

10. Savotchenko S. E. Effect of the Temperature on the Redistribution of an Energy Flux Carried by Surface Waves along the Interface between Crystals with Different Mechanisms of Formation of a Nonlinear Response. *JETP Lett.*, 2019, v. 109(11), pp. 744–748. DOI: 10.1134/S0021364019110146

11. Savotchenko S. E. Nonlinear surface waves at the interface of optical media with various mechanisms for inducing nonlinearity. *JETP*, 2019, v. 129(2), pp. 159–167. DOI: 10.1134/S1063776119070100.

---

Савотченко Сергей Евгеньевич – д. ф. - м. н., доцент, профессор кафедры высшей математики, Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова, Белгород, Российская Федерация; e-mail: savotchenkose@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-7158-9145.

---

Savotchenko Sergey E. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Professor of High Mathematics Department, Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Belgorod, Russian Federation; e-mail: savotchenkose@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-7158-9145.

УДК 535.34:666.32:537.531

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1155

Поступила в редакцию 05.06.2019

Подписана в печать 15.08.2019

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОТКЛИКОВ ПРИРОДНЫХ ГЛИН НА СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЕ

© 2019 А. Г. Четверикова✉, О. Н. Каныгина, Г. Ж. Алпысбаева, А. А. Юдин, С. С. Сокабаева

*Оренбургский государственный университет  
просп. Победы, 13, 460018 Оренбург, Российская Федерация*

**Аннотация.** Методом ИК-спектроскопии изучены структурные отклики частиц монтмориллонитовой и каолинитовой глин месторождений Оренбургской области на СВЧ-воздействии. Обработку проб в течение 10 минут проводили в поле магнетрона мощностью 750 Вт в воздушной и влажной средах. Спектры получены с помощью ИК-Фурье спектрометра в диапазоне длин волн 4000–400 см<sup>-1</sup>. Установлено, что в монтмориллонитовой глине количество доминирующих связей в тетраэдре SiO<sub>4</sub> снижается в 1.5 раза при обработке в сухом воздухе и в 1.8 раза – во влажном. В глине, содержащей каолинит, все типы связей активно разрушаются под воздействием СВЧ-поля.

**Ключевые слова:** инфракрасная спектроскопия, полоса поглощения, монтмориллонит, каолинит, филлосиликаты, СВЧ-воздействие, химические связи.

### ВВЕДЕНИЕ

В основе контроля структурно-морфологических изменений при обработке природных алюмосиликатов микроволновым излучением лежит метод ИК-спектроскопии. Он позволяет с удовлетворительной степенью надежности оценивать разнообразие в типе и характере связей в структурных элементах, составляющих дисперсные частицы природных глинистых минералов. ИК-спектры отражают значения энергии молекулярных группировок, различия в которых дают характерные для каждой группы полосы поглощения [1, 2].

Ранее в работе [3] с помощью оптической микроскопии и фрактального формализма нами исследованы отклики фазовой морфологии природных оренбургских глин на СВЧ-воздействие. Установлена корреляция между временем воздействия СВЧ-излучения на дисперсную глинистую систему, состоящую из частиц природной глины, и двухэтапным характером агломерации частиц, описываемой моделями DCA и CCA [4]. Показано, что степень морфологической эволюции частиц пропорциональна времени воздействия СВЧ излучения.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено наличие фазовых и полиморфных пре-

вращений, происходящих во время воздействия микроволнового поля. Оксиды алюминия и кремния претерпевают полиморфные превращения: часть глинозема превращается в корунд  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На характер полиморфных превращений в диоксиде кремния влияет внешняя среда: в воздушной среде формируются  $\beta$ -кварц и  $\beta$ -кristобалит, а во влажной среде – только  $\beta$ -кварц. В обеих средах наблюдается активный процесс превращения гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в магнетит FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5].

Авторами [6] приводится достаточное количество данных, указывающих на то, что свойства слоистых алюмосиликатов различных месторождений существенно отличаются от свойств эталонных представителей этих минералов. Это свидетельствует о важности оценки влияния внешних воздействий на кристаллографические особенности и ИК-спектры глин конкретных месторождений.

Поэтому мы перешли к изучению межатомных связей в глинах Оренбургской области, содержащих каолинит и монтмориллонит, подвергнутых СВЧ-воздействию. Результаты исследований свидетельствуют о возможности инициирования процессов структурных изменений в дисперсных глинистых системах путем воздействия электромагнитного поля микроволнового диапазона [7].

✉ Четверикова Анна Геннадьевна, e-mail: KR-727@mail.ru



Целью настоящей работы является исследование эволюции межатомных связей под воздействием СВЧ-поля методом ИК-спектроскопии, идентификация мод спектров в глинах, содержащих монтмориллонит и каолинит с близкими химическими и различающимися фазовыми составами.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Каолинит представляет собой диоктаэдрический филлосиликат типа 1:1 с формулой  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Известно, что этот тип глины является неорганическим полимером с двухмерной слоистой структурой. В каждом слое лист тетраэдров  $SiO_4$  связан на вершинах тетраэдра с листом октаэдров алюминия (III) четырьмя из шести октаэдрических точек, занятых гидроксильными группами. Два из каждых трех алюминиевых октаэдрических узлов заняты, что приводит к искажению решетки, понижению симметрии кристалла. Непосредственным результатом низкой симметрии является богатый ИК-спектр каолинита [8]. Монтмориллониты представляют собой тип диоктаэдрических филлосиликатов (2:1) с общей формулой  $Al_{(2-y)}M_y \cdot Si_{(4-x)}Al_x \cdot O_{10}(OH)_2M_{(x+y)} \cdot nH_2O$ , где  $y > x$ , а М представляет межслойные обменные катионы. Эти глины являются в некоторой степени турбостратическими [8], набухают и обладают значительной способностью обмениваться межслойными катионами.

В спектрах глин обычно наблюдаются широкие полосы в области  $3700-3600\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие валентным асимметричным и симметричным колебаниям ОН-связей [9]. Для силикатов, содержащих ОН-группы, в спектре обычно обнаруживаются полосы в области  $1200-800\text{ cm}^{-1}$ , которые относятся к валентным Si-O и Si-O-Si связям в различных кремнекислородных радикалах [10]. Наиболее существенным признаком замещения Al-Si в соединениях, где имеет место увеличение доли замещения кремния алюминием в тетраэдрической позиции, является изменение основной Si-O полосы в области  $1100-900\text{ cm}^{-1}$ , появление относительно слабых полос в области  $800-750\text{ cm}^{-1}$  и увеличение диффузности полос в области  $500-$

$400\text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, изоморфное упорядоченное взаимозамещение катионов сложного аниона приводит к смещению и изменению интенсивностей полос спектра поглощения исследуемых минералов [10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования представляли собой порошки природных глин месторождений Оренбургской области, содержащих каолинит (К) и монтмориллонит (М). В табл. 1 представлены химические составы исследуемых глин, определенные по методикам силикатного анализа [11].

Анализ значений в табл. 1 показывает, что  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  являются основными компонентами глин. Массовое содержание  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  составляло, %: примерно 56 и 19 для глины М, и 57.5 и 11 – для глины К соответственно. Согласно результатам рентгеноструктурного исследования изученные глины содержат достаточное количество глинистых минералов, в основном каолинита и монтмориллонита (более 50 %). Обе глины М и К отличаются высоким содержанием оксида железа, %: 9.5 и 4.9 соответственно. Что касается содержания компонентов  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$  и  $TiO_2$ , глины имеют близкие показатели. Потеря веса на 7.1 (М) и 9.6 (К) %, вероятно, связана с уходом координированной воды, гидроксидов и органических веществ при прокаливании выше  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Исходные порошковые пробы (М0 и К0), состоящие из частиц глинистых минералов размерами  $d \leq 630\text{ }\mu\text{m}$ , в течение 10 минут подвергали воздействию микроволнового излучения мощностью 750 W в двух режимах. Пробы М1 и К1 получали СВЧ-обработкой в сухом воздухе с относительной влажностью менее 30 %, при этом температура в объеме порошков достигла  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . В среде водяного пара (влажность более 80%), температура образцов М2 и К2 достигла  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Изменения химических связей в глинах оценивали, используя ИК-спектры перечисленных проб, запрессованных в таблетки KBr, записанные с помощью ИК-Фурье спектрометра *Bruker Alpha*. Он предназначен для измерения оптических спектров пропускания и отражения в средней области ИК-диапазона  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Ре-

**Таблица 1.** Химические составы глин, содержащих монтмориллонит (М) и каолинит (К)

[Table 1. Chemical compositions of clays containing montmorillonite (M) and kaolinite (K)]

Clay	п.п.п. [LOI]	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO	$Na_2O$	$K_2O$	$\Sigma, \%$
М	7,08	55,90	9,51	0.86	18,63	0.72	2,05	1,90	3,24	99,89
К	9,61	57,46	4,90	0.53	11,00	8,21	2,93	2,04	3,04	99,72

гистрация ИК-спектров на отражение производилась методикой НПВО – нарушенного полного внутреннего отражения. Достоинствами фурье-спектрометрии являются высокое отношение сигнал/шум, возможность работы в широком диапазоне длин волн без смены диспергирующего элемента, быстрая регистрация спектра и высокая разрешающая способность (до  $0.001\text{ cm}^{-1}$ ). Для исключения систематических погрешностей при эксперименте использовали запись всех спектров во всем диапазоне длин волн.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общие виды ИК-спектров образцов глин, содержащих монтмориллонит и каолинит, представлены на рис. 1а и 1b соответственно. Сплошной линией изображены спектры глин в исходном состоянии, пунктирными – после СВЧ-обработки на воздухе.

Основные полосы поглощения с соответствующими отнесениями приведены в табл. 2 и 3.

Полоса  $3700\text{ cm}^{-1}$  (в М-глине, рис. 1а) свидетельствует о наличии внутриповерхностных ОН–

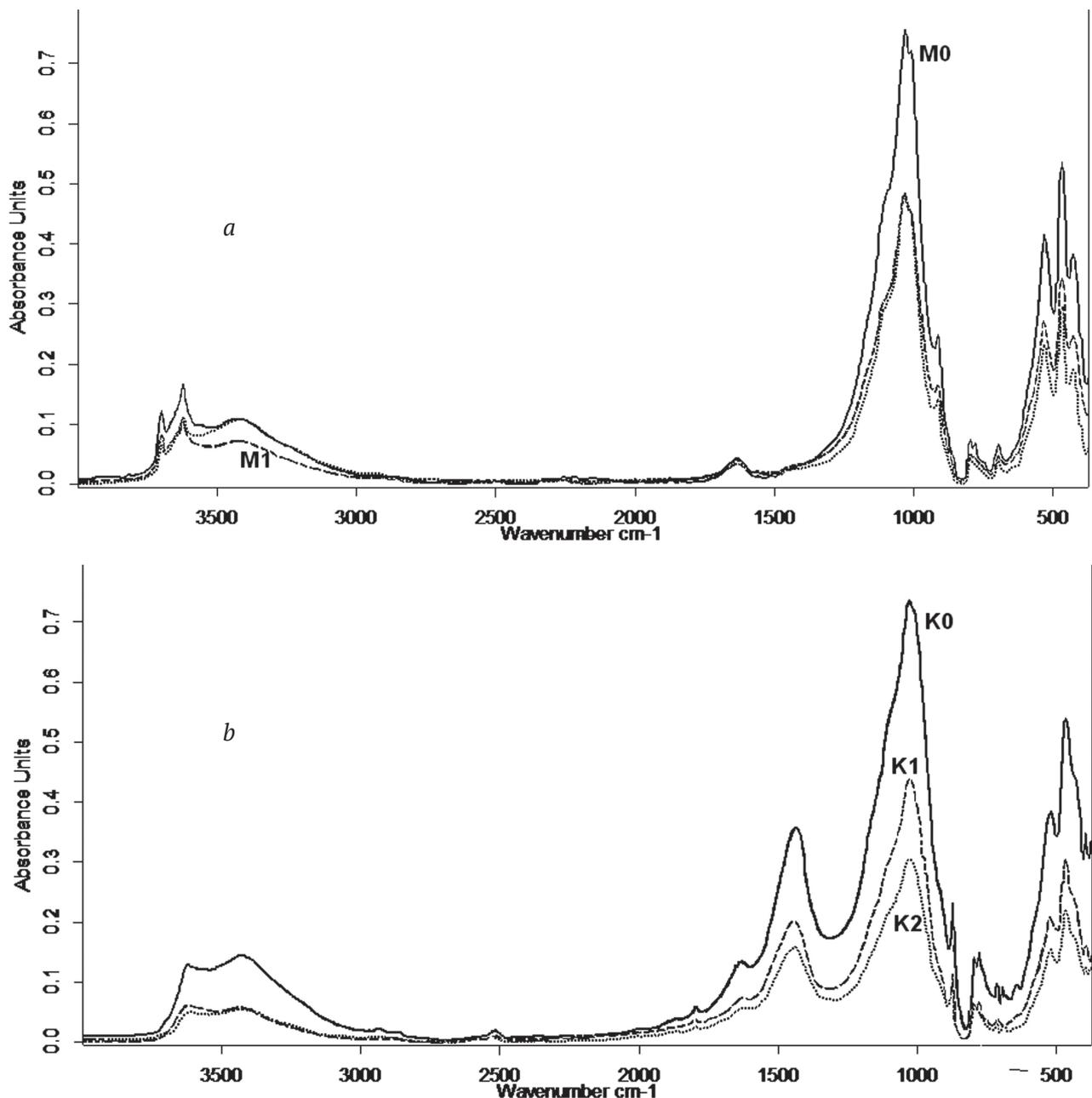


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых образцов глин, содержащих: монтмориллонит (а) и каолинит (b)  
[Fig. 1. General view of the FTIR spectra of the studied clays containing: montmorillonite (a) and kaolinite (b)]

**Таблица 2.** Характеристические моды межатомных связей в образцах серии М в исходном состоянии и после СВЧ-воздействия

[Table 2. Characteristic modes of interatomic bonds in M-samples in the initial state and after MW-exposure]

cm <sup>-1</sup>	Отнесение полос поглощения [Assignment of absorption bands]	I, отн.ед. [I, abs. unit]		
		M0	M1	M2
3700	$\nu_{as}(O-H)$	0.16	0.10	0.09
3621	$\nu_s(O-H)$	0.21	0.14	0.14
3424	$\nu(O-H)$	0.14	0.09	0.14
1635	$\nu(H-O-H)$	0.02	0.02	0.02
1032	$\nu_{as}(Si-O-Si)_{bend}$ or $\nu(Si-O-Al)$	1.00	0.63	0.63
1009	$\nu_s(Si-O-Si)_{bend}$ or $\nu(Si-O-Al)$	0.80	0.60	0.60
912	$(Al-O-H)$	0.33	–	0.19
873	$\nu(Si-O)$ , $\nu(Si-O-Si)$ , $\nu(Al-O)$ , $\nu(Al-O-H)$	0.05	0.05	0.05
797	$\nu_s(Si-O-Si)$ in the $SiO_4$ tetrahedron	0.08	0.06	0.05
713	$\nu_s(Si-O-Al)$	0.02	0.02	0.01
694	$\nu(Al-O)$ in $\alpha-Al_2O_3$ , $\delta(Si-O-Al)$	0.09	0.06	0.03
533	Fe–O in $\alpha-Fe_2O_3$ , $\delta(Si-O)$ in the $SiO_4$ tetrahedron	0.49	0.33	0.28
467	$\delta(Si-O)$ in the $SiO_4$ tetrahedron, $\nu(C-C)$	0.64	0.41	0.35
428	Fe–O in $\alpha-Fe_2O_3$ , $\delta(Si-O)$ , $\delta(Si-O-Fe^{2+})$	0.46	0.29	0.23

**Таблица 3.** Характеристические моды межатомных связей в образцах серии К в исходном состоянии и после СВЧ-воздействия

[Table 3. Characteristic modes of interatomic bonds in K-samples in the initial state and after MW-exposure ]

cm <sup>-1</sup>	Отнесение полос поглощения [Assignment of absorption bands]	I, отн.ед. [I, abs. unit]		
		K0	K1	K2
3621	$\nu_{as}(O-H)$	0.16	0.08	0.06
3424	$\nu_s(O-H)$	0.19	0.07	0.07
1638	$\delta(H-O-H)$	0.2	0.10	0.09
1435	$\nu(O-H)$	0.49	0.30	0.21
1032	$\nu_{as}(Si-O-Si)_{bend}$ or $\nu(Si-O-Al)$	1.00	0.60	0.41
1008	$\nu_s(Si-O-Si)_{bend}$ or $\nu(Si-O-Al)$	0.85	0.41	0.32
912	$\delta(Al-O-H)$	0.33	–	–
873	$\nu(Si-O)$ , $\nu(Si-O-Si)$ , $\nu(Al-O)$ , $\nu(Al-O-H)$	0.31	0.15	0.13
797	$\nu_s(Si-O-Si)$ in the $SiO_4$ tetrahedron	0.17	0.07	0.06
778	$\nu_s(Si-O)$ , $H-O-Fe^{3+}$	0.18	0.08	0.06
713	$\nu_s(Si-O-Al)$	0.12	0.05	0.04
694	$\nu(Al-O)$ in $\alpha-Al_2O_3$ , $\delta(Si-O-Al)$	0.11	0.04	0.04
520	Fe–O in $\alpha-Fe_2O_3$ , $\delta(Si-O)$ in the $SiO_4$ tetrahedron	0.47	0.26	0.18
467	$\delta(Si-O)$ in the $SiO_4$ tetrahedron, $\nu(C-C)$	0.66	0.37	0.27
428	Fe–O in $\alpha-Fe_2O_3$ , $\delta(Si-O)$ , $\delta(Si-O-Fe^{2+})$	0.54	0.28	0.21

групп, расположенных на поверхностях октаэдрических слоев напротив тетраэдрических кислородов. Полосу  $3621\text{ см}^{-1}$  (в обеих глинах) можно отнести к внутренним ОН-группам, расположенным в плоскости, общей для октаэдрических и тетраэдрических слоев. ОН-валентная полоса с максимумом  $3424\text{ см}^{-1}$  и более слабая полоса для деформационных колебаний  $1640\text{ см}^{-1}$  отнесены к молекулам воды во внешних координационных сферах обменных катионов. Наличие моды  $1640\text{ см}^{-1}$  объясняется колебаниями ОН-групп молекул межслойной воды, присутствующих в глине [12]. Наличие обеих полос зачастую объясняется поглощением глиной воды из атмосферы [13].

Анализ приведенных ИК-спектров показывает, что основные полосы на них относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Полоса поглощения  $\sim 1435\text{ см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям групп ОН- в вершинах кремнекислородных тетраэдров, является отличительной особенностью каолинитов. Атомы кислорода могут быть связаны с двумя атомами кремния мостиковыми связями Si–O–Si, или с одним – немостиковыми связями Si–O. В частности, полосы  $1032\text{ см}^{-1}$  и  $1009\text{ см}^{-1}$  приписываются валентным колебаниям мостиковых связей Si–O–Si(Al) в кристаллической решетке [2].

При частичном замещении кремния в решетке большинство валентных полос слоистых минералов ( $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ) перемещается по направлению к низким частотам [14]. Появление полос поглощения в области  $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$  может быть связано с валентными колебаниями немостиковых связей Si–O в различных силикатных и алюмосиликатных группировках, а также в простых орто- и диортосиликатных анионах в аморфной фазе.

Алюминий находится в алюмосиликатах либо в тетраэдрической координации, либо в октаэдрической. Для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  закономерно обнаруживаются валентные колебания Al–O в области  $1160$  и  $800\text{ см}^{-1}$ . Для диоктаэдрических структур, содержащих трехвалентные ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических позициях монтмориллонита обнаруживается другая ОН-полоса в области  $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$ . Ее положение зависит от длины и силы металл-гидроксильной связи. Эту полосу относят к связи Al–O–H. В подобных филлосиликатах наличие очень слабой полосы  $912\text{ см}^{-1}$  объясняется проявлением деформационных колебаний немостиковой связи Al–O–H, которая гораздо длиннее и слабее связи Si–O.

Очень слабые полосы на  $797\text{ см}^{-1}$  и  $694\text{ см}^{-1}$  в пробах можно объяснить связями Si–O–Si (Al) в искаженных тетраэдрических и октаэдрических слоях. В частности, полоса в области  $694\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям Si–O–Si, включающим мостиковый кислород, а полоса  $797\text{ см}^{-1}$  – к валентным симметричным колебаниям Si–O–Si, характерным для кремния в тетраэдре  $\text{SiO}_4$ .

Для монтмориллонитов по мере увеличения содержания ионов Al в тетраэдрической позиции происходит рост интенсивности полос поглощения около  $873\text{ см}^{-1}$ , появляются слабые полосы между  $800$  и  $850\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения в К-глине  $520$ ,  $467$ ,  $428\text{ см}^{-1}$  становятся более диффузными с небольшим изменением положения в спектре [10]. Полоса  $428\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие колебаний Fe–O, отсутствие полосы при  $621\text{ см}^{-1}$  (характерной для фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и, одновременно, появление полосы при  $520\text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о фазовом превращении  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [12].

Во всех образцах в спектрах присутствовала полоса C–C (при  $467\text{ см}^{-1}$ ). Мода колебания не изменяется при обработке, но их интенсивность снижается, что может быть ответом как на ограничение угловых деформаций связи C–C путем удержания углерода между пластинками глинистых минералов, так и удаления его (выгорания) из объема глины [15].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обеих природных глинах доминируют связи типа  $\nu_{\text{as}}(\text{Si–O–Si})$  мост или  $\nu(\text{Si–O–Al})$  и связи  $\delta(\text{Si–O})$  в тетраэдре  $\text{SiO}_4$ . Полосы имеют практически одинаковые интенсивности, как и в случае связей типа (O–H). Остальные связи в каолиновой глине выражены сильнее (интенсивности полос больше в 3–5 раз). Полоса поглощения с волновым числом  $1009\text{ см}^{-1}$ , отнесенная в работах [16, 9] к каолиниту, наблюдается в обеих глинах.

Воздействие СВЧ-излучения приводит к различным структурным изменениям в разных глинах. ИК-спектры образцов глины, содержащей монтмориллонит, в исходном состоянии (М0) и после воздействия СВЧ-поля, различаются, демонстрируя наличие структурных откликов. Мода, отнесенная к валентным симметричным колебаниям мостиковых связей, исчезла. Деформационная немостиковая связь Al–O–H (полоса  $912\text{ см}^{-1}$ ) разрушается после обработки СВЧ-излучением в сухом воздухе и появляется вновь во влажной среде, как и связь Si–O–Si (полоса  $1009\text{ см}^{-1}$ ).

Интенсивность полос поглощения, отнесенных к валентным колебаниям связей Si–O–Si в тетраэдре SiO<sub>4</sub> (797 см<sup>-1</sup>) и деформационным колебаниям связей Si–O в тетраэдре SiO<sub>4</sub> (533, 467, 428) уменьшается в 1.5 и 1.8 раз после СВЧ-обработки на воздухе и во влажной среде соответственно.

Инфракрасные спектры К-глины как и в работе [9] содержат характерные полосы поглощения, см<sup>-1</sup>: 3620, 3424, 1032, 1008 и 912. В ИК-спектре пробы К0 интенсивность полос поглощения выше, чем в спектре пробы М0, однако в результате воздействия СВЧ-поля большинство связей быстро разрушается: в воздухе их доля уменьшается примерно в 1.8–2 раза, а во влажной – в 2.5 раза. Значительная часть доминирующих связей в тетраэдре SiO<sub>4</sub>, как и связь δ(Al–O–H), разрушается. Можно сделать вывод, что частицы каолиновой глины более чувствительны к условиям СВЧ-обработки.

Влажная среда при СВЧ-воздействии на монтмориллонитовую глину способствует восстановлению в ней связей типа Si–O–Si, Si–O–Al и Al–O–H. В результате обработки СВЧ излучением структурные связи в каолиновой глине разрушаются, а в монтмориллонитовой – могут перегруппировываться. Поэтому после СВЧ-воздействия авторы [7] в монтмориллонитовой глине наблюдали агрегацию частиц, в а каолинитовой – нет. Варьируя режимы внешнего воздействия, можно вызывать структурные изменения в природных глинах.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области в рамках научного проекта № 19-43-560001 р\_а «Физико-химические принципы процессов СВЧ-консолидации каолинитов».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домашевская Э. П., Буйлов Н. С., Лукин А. Н., Ситников А. В. Исследование межatomного взаимодействия в многослойных наноструктурах [(CoFeB)60C40/SiO<sub>2</sub>]200 и [(CoFeB)34(SiO<sub>2</sub>)66/C]46 с композитными металлсодержащими слоями методом ИК-спектроскопии // *Неорганические материалы*, 2018, т. 54(2), с. 153–159. DOI: 10.7868/S0002337X18020069

2. Четверикова, А. Г., Маряхина В. С. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами // *Вестник Оренбургского государственного университета*, 2015(1), с. 250–255.

3. Chetverikova A. G., Filyak M. M., Kanygina O. N. Evolution of phase morphology in dispersed clay systems under the microwave irradiation. *Ceramica*, 2018, v. 64(371), pp. 367–372. DOI: 10.1590/0366-69132018643712354

4. Филяк М. М., Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Багдасарян Л. С. Фрактальный формализм в применении к анализу СВЧ-модификации нативной глины // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18(4), с. 578–585. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/168/94>

5. Каныгина О. Н., Филяк М. М., Четверикова А. Г. Фазовые превращения в природной глине, обусловленные воздействием микроволнового излучения в воздушной и влажной средах // *Неорганические материалы*, 2018, т. 54(9), с. 955–960. DOI: 10.1134/S0002337X1809004X

6. Явна В. А., Каспржицкий А. С., Лазоренко Г. И., Кочур А. Г. Изучение ИК спектров полиминеральной природной ассоциации минералов класса филлосиликатов // *Оптика и спектроскопия*, 2015, т. 118(4), с. 558–565. DOI: 10.7868/S0030403415040224

7. Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Филяк М. М., Савинкова Е. С. Оптико-физические методы регистрации слабых структурных откликов дисперсных глинистых систем на воздействие микроволнового излучения // *Измерительная техника*, 2017(11), с. 27–31.

8. Stevenson C. M., Gurnick M. Structural collapse in kaolinite, montmorillonite and illite clay and its role in the ceramic rehydroxylation dating of low-fired earthenware // *Journal of Archaeological Science*, 2016, v. 69, pp. 54–63. DOI: 10.1016/j.jas.2016.03.004

9. De Oliveira C. I. R., Rocha M. C. G., Da Silva A. L. N., Bertolino L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil) // *Ceramica*, 2016, v. 62(363), pp. 272–277. DOI: 10.1590/0366-69132016623631970

10. Плюснина И. И. *Инфракрасные спектры минералов*. М.: Изд.-во Моск. ун-та, 1976, 190 с.

11. ГОСТ Р 56157-2014 Почва. Методики (методы) анализа состава и свойств проб почв. Общие требования к разработке. Введ. 01-07-2016. М.: Стандартинформ, 2015, с. 12.

12. Šaponjić A., Šaponjić Đ., Nikolić V., Milošević M., Marinović-Cincović M., Gyoshev S., Vuković M., Kokunešoski M. Iron (III) oxide fabrication from natural clay with reference to phase transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Science of Sintering*, 2017, v. 49(2), pp. 197–205. DOI: 10.2298/SOS1702197S

13. Kool A., Thakur P., Bagchi B., Hoque N. A., Das S. Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina-mullite composite derived from natural Ganges clay // *Applied Clay Science*, 2015, v. 114, pp. 349–358. DOI: 10.1016/j.clay.2015.06.021

14. Stack K. M., Milliken R. E. Modeling near-infrared reflectance spectra of clay and sulfate mixtures and implications for Mars // *Icarus*, 2015, v. 250, pp. 332–356. DOI: 10.1016/j.icarus.2014.12.009

15. Anadro P., Pajolli I. L. R., Hildebrando E. A., Wiebeck H. Preparation and characterization of car-

bon/montmorillonite composites and nanocomposites from waste bleaching sodium montmorillonite clay // *Advanced Powder Technology*, 2014, v. 25(3), pp. 926–932. DOI: 10.1016/j.appt.2014.01.010

16. Лазоренко Г. И., Каспржицкий А. С., Явна В. А. Применение методов ИК-спектроскопии для определения механических свойств поликристаллических материалов на основе слоистых алюмосиликатов // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16(4), с. 479–485. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_16\\_4\\_2014\\_011.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_011.pdf)

UDC 535.34:666.32:537.531

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1155

Received 05.06.2019

Accepted 15.08.2019

## INFRARED SPECTROSCOPY AS THE METHOD FOR DETERMINING STRUCTURAL RESPONSES OF NATURAL CLAYS TO MICROWAVE EXPOSURE

© 2019 A. G. Chetverikova<sup>✉</sup>, O. N. Kanygina, G. Zh. Alpysbaeva, A. A. Yudin, S. S. Sokabaeva

*Orenburg State University*

*13, Pobedy ave., 460018 Orenburg, Russian Federation*

### Abstract

**Purpose.** Universal applicability of naturally occurring materials such as clays attracts attention for scientific studies of their properties. In this paper microwave induced response of clay particles sourced in Orenburg region is studied. Infrared spectrometry method was used to control structural-morphological transformation induced by microwave field treatment in naturally occurring phyllosilicates. Properties of layered aluminosilicates sourced from different deposits differ significantly from the standard samples. The goal of this paper is to study interatomic bounds evolution induced by microwave field treatment and to identify spectral modes in naturally occurring clays that contain montmorillonite and kaolinite with similar chemical composition, but different phase structures.

**Methods and methodology.** Clays containing more than 50 % of montmorillonite and kaolinite were treated by 750 W microwave field for 10 minutes in two regimes. Chemical bound evolution was evaluated via infrared spectrometry of KBr samples pressed into pill form, measurements were performed with infrared Fourier spectrometer.

**Results and conclusions.** Infrared spectra of montmorillonite containing clay samples indicate existence of microwave induced structure changes. The spectral peak related with valence symmetric vibrations vanishes. Deformation unbridged bound Al–O–H (line 912 cm<sup>-1</sup>) vanishes after microwave treatment in dry air environment and reappears in a humid environment as Si–O–Si bound (line 1009 cm<sup>-1</sup>). Intensity of absorption lines related to valence vibration of Si–O–Si bound in SiO<sub>4</sub> tetrahedron (797 cm<sup>-1</sup>) and deformation vibrations of Si–O bounds in SiO<sub>4</sub> tetrahedron (533, 467, 428) are reduced by factors 1.5 and 1.8 correspondingly after microwave treatment in air and humid environments.

Infrared spectra of kaolinite clays contain absorption lines, cm<sup>-1</sup>: 3620, 3424, 1032, 1008, and 912. Microwave treatment destroy the most part of bounds: in air environment their content is reduced by factor 1.8–2; in a humid environment by factor 2.5. Mainly dominate bounds in SiO<sub>4</sub> tetrahedra and bounds δ(Al–O–H) are destroyed. Kaolinite clay is more susceptible to microwave treatment.

**Keywords:** infrared spectroscopy, absorption band, montmorillonite, kaolinite, phyllosilicates, microwave exposure, chemical bonds.

<sup>✉</sup> Chetverikova Anna G, e-mail: kr-727@mail.ru

## SOURCE OF FINANCING

This work was supported by the RFBR grant No. 19-43-560001 r a “Physico-chemical principles of microwave consolidation processes of kaolin clays from the Orenburg region as the electroporcelain basis”.

## CONFLICT OF INTEREST

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

## REFERENCES

1. Domashevskaya, E. P., Builov, N. S., Lukin, A. N. Sitnikov A. V. IR spectroscopic study of interatomic interaction in [(CoFeB)<sub>60</sub>C<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>]<sub>200</sub> and [(CoFeB)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/C]<sub>46</sub> multilayer nanostructures with metal-containing composite layers. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2018, v. 54(9), pp. 140–146. DOI: 10.1134/S002016851802005X
2. Chetverikova, A. G., Maryakhina V. S. Studies of polymineral clay containing three-layer aluminosilicates by physical methods. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 1, pp. 250–255. (in Russ.)
3. Chetverikova A. G., Filyak M. M., Kanygina O. N. Evolution of phase morphology in dispersed clay systems under the microwave irradiation. *Ceramica*, 2018, v. 64(371), pp. 367–372. DOI: 10.1590/0366-69132018643712354
4. Filyak M. M., Chetverikova A. G., Kanygina O. N., Bagdasaryan L. S. Fractal formalism as applied to the analysis of the microwave modification of disperse systems. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2016, v. 18(4), pp. 578–585. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/168/94> (in Russ.)
5. Kanygina O. N., Filyak M. M., Chetverikova A. G. Microwave-Induced Phase Transformations of Natural Clay in Air and Humid Media. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2018, v. 54(9), pp. 904–909. DOI: 10.1134/S0020168518090042
6. Yavna V. A., Kasprzhitskii A. S., Lazorenko G. I., Kochur A. G. Study of IR spectra of a polymineral natural association of phyllosilicate minerals. *Optics and Spectroscopy*, 2015, v. 118(4), pp. 526–536. DOI: 10.7868/S0030403415040224
7. Chetverikova A. G., Kanygina O. N., Filyak M. M., Savinkova E. S. Physical optics methods of recording weak structural responses of dispersed clay systems to the effect of microwave radiation. *Measurement Techniques*, 2018, v. 60(1)1, pp. 1109–1115. DOI: 10.1007/s11018-018-1326-4
8. Stevenson C. M., Gurnick M. Structural collapse in kaolinite, montmorillonite and illite clay and its role in the ceramic rehydroxylation dating of low-fired earthenware. *Journal of Archaeological Science*, 2016, v. 69, pp. 54–63. DOI: 10.1016/j.jas.2016.03.004
9. De Oliveira C. I. R., Rocha M. C. G., Da Silva A. L. N., Bertolino L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). *Ceramica*, 2016, v. 62, Iss. 363, pp. 272–277. DOI: 10.1590/0366-69132016623631970
10. Plyusnina, I. I. *Infrakrasnye spektry mineralov* [Infrared spectra of minerals]. Moscow, Moscow University Publ., 1976, 190 p. (in Russ.)
11. ISO 11464:2006 Soil quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis, ISO STANDARD, 2006, 11 p.
12. Šaponjić A., Šaponjić Đ., Nikolić V, Milošević M., Marinović-Cincović M., Gyoshev S., Vuković M., Kokunešoski M. Iron (III) oxide fabrication from natural clay with reference to phase transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>// *Science of Sintering*, 2017, v. 49(2), pp. 197–205. DOI: 10.2298/SOS1702197S
13. Kool A., Thakur P., Bagchi B., Hoque N.A., Das S. Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina-mullite composite derived from natural Ganges clay. *Applied Clay Science*, 2015, v. 114, pp. 349–358. DOI: 10.1016/j.clay.2015.06.021
14. Stack K. M., Milliken R. E. Modeling near-infrared reflectance spectra of clay and sulfate mixtures and implications for Mars. *Icarus*, 2015, v. 250, pp. 332–356. DOI: 10.1016/j.icarus.2014.12.009
15. Anadro P., Pajolli I. L. R., Hildebrando E. A., Wiebeck H. Preparation and characterization of carbon/montmorillonite composites and nanocomposites from waste bleaching sodium montmorillonite clay. *Advanced Powder Technology*, 2014, v. 25(3), pp. 926–932. DOI: 10.1016/j.appt.2014.01.010
16. Lazorenko G. I., Kasprzhitskii A. S., Yavna V. A. Application of IR spectroscope to determine mechanical properties of polycrystalline materials based on layered aluminosilicate. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2014, vol. 16, no. 4, pp. 479–485. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_16\\_4\\_2014\\_011.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_011.pdf) (in Russ.)

---

Четверикова Анна Геннадьевна – к. ф.-м. н., доцент, декан физического факультета, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Российская Федерация; e-mail: kr-727@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-7045-3588.

---

Chetverikova Anna G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Dean of the Physics Department, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation; e-mail: kr-727@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-7045-3588.

*Каныгина Ольга Николаевна* – д. ф.-м. н, профессор, профессор кафедры физики и методики преподавания физики, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Российская Федерация; e-mail: onkan@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6501-900X.

*Алпысбаева Гульжазира Жанибековна* – студент 4 курса кафедры химии, химико-биологический факультет, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Российская Федерация; e-mail: qwertysimpleplan@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6066-9679.

*Юдин Александр Андреевич* – студент 4 курса кафедры химии, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Российская Федерация; e-mail: yudin-s97@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-2424-0781.

*Сокабаева Саня Серекбаевна* – ведущий инженер кафедры биофизики и физики конденсированного состояния, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Российская Федерация; e-mail: sania.sokabaeva@gmail.com. ORCID iD 0000-0003-0619-4363.

*Kanygina Olga N.* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Professor of the Department of Physics and Physics Teaching Methodology, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation; e-mail: onkan@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6501-900X.

*Alpysbaeva Gulzhazira Zh.* - 4th year student of the Department of Chemistry, Faculty of Chemistry and Biology, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation; e-mail: qwertysimpleplan@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6066-9679.

*Yudin Alexander A.* - 4th year student of the Department of Chemistry, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation; e-mail: yudin-s97@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-2424-0781.

*Sokabayeva Saniya Serekbayevna* - Leading Engineer of the Department of Biophysics and Condensed Matter Physics, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation; e-mail: sania.sokabaeva@gmail.com. ORCID iD 0000-0003-0619-4363.