

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 27, № 1, 2025

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

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

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

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

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

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

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-78771 от 20.07. 2020 г.

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

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

Адрес Редакции и Издателя:
394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (432) 2208445

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

E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 25.03.2025

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 20,2

Тираж 50 экз. Заказ 96

Отпечатано с готового

оригинал-макета в типографии

Издательского дома ВГУ

394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

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

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

Всемирная



© Воронежский государственный
университет, 2025

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

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

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

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Павел Владимирович Середин, д-р физ.-мат. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

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

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

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

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

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

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

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

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

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

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

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

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

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

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

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

СОДЕРЖАНИЕ

Специальный выпуск журнала
«Конденсированные среды и межфазные
границы»: «Физико-химический анализ
в материаловедении» (продолжение)

ОБЗОРЫ

- Буланов А. Д., Гавва В. А., Трошин О. Ю.
Особенности синтеза и свойства новых
материалов на основе моноизотопных
кремния и германия. Обзор
- Вельмузов А. П., Суханов М. В., Тюрина Е. А.,
Ширяев В. С.
Современные способы получения особо
чистых стекол на основе халькогенидов
германия и галлия. Часть 1. Синтез через
летучие и легкоплавкие соединения. Обзор
- Завражных А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н.,
Косяков А. В.
Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными»
(A_2B_3) структурами в системах $A^{III}-B^{VI}$. Часть 2.
Фазовые диаграммы и подходы к некоторым
задачам воспроизводимого синтеза
в системах $A^{III}-B^{VI}$. Обзор

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- Агаева А. Р., Мамедова С. Х., Бабанлы Д. М.,
Джафаров Я. И., Тагиев Д. Б.
Термодинамическое исследование
антимонидов цинка методом
электродвижущих сил
- Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З.,
Исмаилов Э. Н., Амирасланов И. Р.,
Ахмедов Э. И., Бабанлы М. Б.
Уточнение фазовой диаграммы системы
 $MnSe-In_2Se_3$ и кристаллических структур
соединений $MnIn_2Se_4$ и $Mn_2In_2Se_5$
- Чарыков Н. А., Румянцев А. В., Кескинов В. А.,
Семенов К. Н., Герман В. П., Куленова Н. А.,
Чарыкова М. В., Кескинова М. В., Аршинов М. Ю.
Универсальный алгоритм расчета фазовых
равновесий жидкость – пар в квазипростых
многокомпонентных системах

Статьи 1 номера

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Неведомский В. Н.,
Баранцев О. В., Воробаев К. О., Васильев А. А.,
Карачинский Л. Я., Новиков И. И., Соболев М. С.
Анализ кристаллического качества объемных
слоев $In_{0.83}Ga(Al)_{0.17}As$, сформированных
на метаморфных буферных слоях $InAlAs/InP$
с линейным и нелинейным градиентом состава

Вахтель В. М., Величков А. И., Караиванов Д. В.,
Миланова М. М., Сегал Ю. Г., Темербулатова Н. Т.,
Философов Д. В., Цветков М. П.

Исследования сверхтонких взаимодействий
в ферритах кобальта со структурой шпинели
 $CoFe_2O_4$, легированных Hf, Lu и Yb,
с использованием методов Мессбауэровской
спектроскопии и возмущенных угловых
 $\gamma\gamma$ -корреляций

96

- 3 Маркелова М. Н., Хафизов А. А., Ши Сяюй,
Грабой И. Э., Шанин М. С., Конникова М. Р.,
Шкуринов А. П., Кауль А. Р.

Химическое газофазное осаждение
эпитаксиальных пленок $Tm_3Fe_5O_{12}$,
исследование их структуры и свойств
в терагерцовом диапазоне

104

- 16 Петухов И. В., Медведева Н. А.
Топография и микрорельеф химически
осажденных Ni-P покрытий при различных
плотностях загрузки

115

- 29 Петухова Э. А., Ершова В. С., Терентьев А. В.,
Рубан Е. А., Пичугов Р. Д., Конев Д. В., Усенко А. А.
Кулонометрический метод анализа
для определения концентрации и степени
окисления ванадия в электролите ванадиевой
проточной батареи с использованием
водородно-ванадиевой ячейки

128

- 48 Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И.,
Костюченко А. В., Жукалин Д. А.
Роль нанонаполнителей различной природы
в морфологических изменениях полимерного
связующего для производства фанеры

139

- 57 Манякин М. Д., Курганский С. И., Какулия Ю. С.,
Титова С. С., Чувенкова О. А., Турицев С. Ю.
Теоретическое и экспериментальное
исследование электронной структуры
диоксида ниобия

146

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

- 67 Ермолов Я. М., Васильченко А. А.,
Мишиненко В. Б.
Моделирование межфазной адгезии между
геополимерным вяжущим и минеральными
заполнителями методом Монте-Карло

154

Правила для авторов – редакция 2025 года

160

Аннотации на английском языке

168

86



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Специальный выпуск журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»:
«Физико-химический анализ в материаловедении»
(продолжение)

Обзор

Обзорная статья

УДК [546.28-121+546.289]:546.027:661.11

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12483>

Особенности синтеза и свойства новых материалов на основе моноизотопных кремния и германия. Обзор

А. Д. Буланов¹, В. А. Гавва¹, О. Ю. Трошин^{1✉}

¹ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук,
Тропинина ул., 49, БОКС-75, Нижний Новгород 603951, Российская Федерация

Аннотация

Приведен обзор работ по получению и свойствам изотопно обогащенных кремния и германия, соединений моноизотопных кремния и германия. Описаны технологические аспекты и особенности методик синтеза и глубокой очистки соединений изотопно обогащенных кремния и германия, получения поликристаллических и монокристаллических образцов изотопно обогащенного кремния и германия с различным уровнем изотопной и химической чистоты. Представлены результаты исследований по изучению физико-химических свойств простых и сложных изотопно обогащенных веществ на основе кремния и германия, которые указывают на существенное влияние изотопного состава кремния, германия на теплоемкость, теплопроводность, процессы поглощения света. Рассмотрены актуальные направления применения изотопно обогащенных веществ и материалов на основе изотопно обогащенных кремния, германия.

Ключевые слова: кремний, германий, изотопы, гидриды, материалы

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках государственного задания, тема FFSR-2022-0003.

Для цитирования: Буланов А. Д., Гавва В. А., Трошин О. Ю. Особенности синтеза и свойства новых материалов на основе моноизотопных кремния и германия. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12483>

For citation: Bulanov A. D., Gavva V. A., Troshin O. Yu. Features of synthesis and properties of new materials based on monoisotopic silicon and germanium. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12483>

✉ Трошин Олег Юрьевич, e-mail: troshin@ihps-nnov.ru

© Буланов А. Д., Гавва В. А., Трошин О. Ю., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Традиционными характеристиками, определяющими совокупность физико – химических свойств веществ и материалов, являются морфология, уровень химической чистоты и структурное совершенство. При этом из рассмотрения, как правило, исключается наличие в естественном составе большинства химических элементов нескольких изотопов, которые можно рассматривать как совокупность основного и примесного изотопов химического элемента [1, 2].

Различия в свойствах изотопно модифицированных веществ (т. н. изотопный эффект) обусловлены различием молярных масс изотопов, и заметнее они проявляются у химических элементов I–II периодов Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева [3]. Детальное изучение и расширение базы данных свойств индивидуальных изотопов химических элементов в форме простых веществ и соединений имеет важное значение для фундаментальной и прикладной науки. Эта информация актуальна для прогнозирования свойств и изготовления изотопных композиций – смесей с заданными свойствами в рамках изотопной инженерии [4].

В случае химических элементов с небольшой относительной разницей массовых чисел изотопов для однозначного выявления изотопных эффектов необходимо получение таких веществ с высокой степенью химической чистоты и структурного совершенства. Наиболее привлекательными объектами для исследования изотопных эффектов являются высокотехнологичные полупроводниковые материалы – монокристаллические кремний и германий. В настоящее время они являются наиболее совершенными с точки зрения структурного совершенства и химической чистоты.

Кремний в природе представлен тремя стабильными изотопами ^{28}Si (92.230 %), ^{29}Si (4.683 %), ^{30}Si (3.087 %), среди радиоактивных изотопов кремния наиболее долгоживущим является ^{32}Si ($T_{1/2} \sim 150$ лет) [3]. Германий состоит из четырех стабильных изотопов ^{70}Ge (20.84 %), ^{72}Ge (27.54 %), ^{73}Ge (7.73 %), ^{74}Ge (36.28 %) и изотопа ^{76}Ge (7.61 %) с периодом полураспада около $2 \cdot 10^{21}$ лет [3]. Для разделения изотопов этих химических элементов используется в основном метод газового ультрацентрифугирования летучих фторидов [5–7]; при разделении изотопов германия также используют моногерман [8, 9].

Первые работы по получению и свойствам моноизотопных кремния и германия опубли-

кованы в 1990-х годах. В работе [10] методом Чохральского с использованием затравки природного кремния получен монокристалл кремния – 28 массой около 300 г с содержанием изотопа ^{28}Si на уровне 99 мол. % для измерения параметра решетки кремния-28 и возможности уточнения числа Авогадро. Исходный кремний-28 получен путем восстановления алюминием диоксида кремния-28 с обогащением по кремнию-28 99.88 %, содержание примесей кислорода, углерода, бора в кремнии-28 составляло 10^{16} – 10^{18} атом/см³. Авторами [11] получен монокристалл кремния-28 диаметром 4 мм и длиной 50 мм с содержанием изотопа ^{28}Si на уровне 99.924 ат. %. Порошок кремния, полученный восстановлением оксида кремния-28 алюминием, прессовали, спекали и проводили зонную плавку. Полученный образец имел *p*-тип проводимости и содержал примесь алюминия на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ % ат. В работе отмечаются перспективы применения изотопно обогащенного кремния для создания квантового компьютера.

В [12] методом жидкофазной эпитаксии из расплава индия получена пленка кремния-28 с обогащением 99.7 % толщиной 11.7 микрон на подложке из природного кремния, на которую напыляли слой алюминия толщиной около 1000 Å, и измерена теплопроводность этого образца. Установлено, что теплопроводность изотопно-обогащенного ^{28}Si при 298 К примерно на 60 % выше, чем у кремния естественного изотопного состава. Однако в результате межлабораторных измерений с использованием метода стационарного теплового потока было установлено, что различие в теплопроводности изотопно-обогащенного ^{28}Si и природного кремния не превышает 10 ± 2 % [13]. Вероятной причиной существенного расхождения полученного в [12] значения теплопроводности кремния-28 является загрязнение образца.

Были получены изотопно обогащенные образцы ^{29}Si и ^{30}Si в виде монокристаллов [5, 14] и эпитаксиальных пленок [15], при этом степень обогащения по основному изотопу кремния не превышала 99.9 %. В [5] получение поликристаллического кремния-29 и кремния-30 проводили путем термического разложения моносилана, полученного по реакции тетрафторида кремния ($^{29}\text{SiF}_4$, $^{30}\text{SiF}_4$) с гидридом кальция. Моноизотопный кремний осаждали на молибденовую проволоку, в результате получали гранулы размером 0.3–0.5 мм. Для минимизации изотопного разбавления на стадии выращивания монокри-

сталлов методом Чохральского применяли тигли малого объема с покрытием из $^{29}\text{SiO}_2$ или $^{30}\text{SiO}_2$ толщиной 100–150 микрон. Содержание основного изотопа кремния в полученных монокристаллах ^{29}Si и ^{30}Si составило 99.225 ± 0.023 ат. % и 99.742 ± 0.015 ат. %; в исходных $^{29}\text{SiF}_4$ и $^{30}\text{SiF}_4$ содержание ^{29}Si , ^{30}Si в составе кремния было 99.576 ± 0.105 ат. % и 99.829 ± 0.060 ат. %. В [14] осаждение кремния-29 проводили на графитовую подложку, после удаления которой полученный кремний-29 сплавляли в стержень. При выращивании монокристалла кремния-29 использовали затравку из природного кремния.

Авторами [16] проведены измерения температурной зависимости теплопроводности монокристалла изотопно обогащенного кремния-29 (99.919 %) в интервале 2.4–410 К. Установлено, что при низких температурах ($T < 6$ К) в режиме граничного рассеяния фононов теплопроводность кристалла ^{29}Si выше, чем кристалла ^{28}Si (99.983 %). В области высоких температур, где теплопроводность определяется ангармоническими процессами рассеяния фононов, величина теплопроводности ^{29}Si ниже, чем в случае ^{28}Si .

Для получения значительных количеств кремния-28, а также образцов кремния-29 и кремния-30, в ИХВВ РАН была разработана лабораторная технология синтеза, глубокой очистки и термического разложения моносилана для получения поликристаллического кремния-28 [1, 2]. Стимулом для развития работ по получению и повышению уровня изотопной и химической чистоты стало применение моноизотопного кремния-28 для уточнения числа Авогадро и созданию физически обоснованного эталона килограмма в рамках проектов «Авогадро» и «Килограмм» [6, 7, 10, 17, 18]. В качестве стартового материала использовался тетрафторид кремния SiF_4 , который обогащался методом газового ультрацентрифугирования (ЗАО «Центротех-СПб», АО «Производственное объединение «Электрохимический завод») до уровня содержания кремния-28 более 99.99 % [7]. Содержание молекулярных примесей в образцах изотопно обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ по данным ИК-Фурье-спектроскопии высокого разрешения [19] и газовой хроматографии [20] составляло: $\text{Si}_2\text{F}_6\text{O}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ мол. %; CO_2 – $1 \cdot 10^{-2}$ мол. %; H_2O – $6 \cdot 10^{-3}$ мол. %; HF – $3 \cdot 10^{-4}$ мол. %; углеводородов C_1 – C_4 (метан, этан, этилен, пропан, бутан) – $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-5}$ мол. % [21]. Содержание примесей металлов в изотопно обогащенном тетрафториде кремния, определенное атомно-эмиссион-

ным методом с отгонкой матрицы для концентрирования нелетучих примесей, находилось на уровне $n \cdot 10^{-7}$ мас. % [22,23]. Содержание изотопов кремния в составе тетрафторида кремния, а также моносилана и кристаллического кремния определяли методом масс-спектрометрии [24].

$^{28}\text{SiH}_4$ синтезировали по реакции $^{28}\text{SiF}_4$ с измельченным гидридом кальция в проточном реакторе в токе водорода. Синтез гидрида кальция из дистиллированного кальция и водорода [25] и его измельчение проводится перед синтезом (*in situ*); измельчение гидрида кальция до размера частиц менее 1 мм и загрузка его в реактор синтеза моносилана осуществляется в боксах с инертной азотной атмосферой. Это обеспечивает низкое содержание кислородсодержащих примесей в гидриде кальция, образующихся при контакте с влагой атмосферы и высокий практический выход моносилана. Производительность лабораторного комплекса синтеза составляет 3 кг $^{28}\text{SiH}_4$ в месяц. Недостатком данной методики синтеза моносилана является низкая степень превращения твердофазного реагента – CaH_2 , которая не превышает 15 % [26]. Повышение значения степени превращения гидрида кальция представляется актуальной задачей. Вариантами решения этой задачи является проведение процесса конверсии при повышенном давлении [27] или применение механической активации – измельчении твердофазного реагента в процессе получения моносилана во вращающемся проточном реакторе [28].

Практический выход $^{28}\text{SiH}_4$ по $^{28}\text{SiF}_4$ составлял 92–96 %. По данным [26] полученный моносилан содержит примеси углеводородов, силоксанов, полисиланов на уровне $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-5}$ мол. %. Одним из источников поступления примесей углеводородов в моносилан является гидрирование примесного углерода в кальции при контакте гидрида кальция с водородом при повышенной температуре [21]. Применение предварительной продувки реактора с гидридом кальция высокочистым водородом при 200 °С позволяет снизить в получаемом силане содержание непредельных углеводородов, а также примеси дисилоксана, примерно, на порядок [29].

Для глубокой очистки изотопно обогащенного моносилана применяли сочетание криофилтрации и низкотемпературной ректификации [30]. Криофилтрация на фильтре Петрянова при температуре около 165 К позволяет отделять вышекипящие примеси силоксанов и высших силанов (дисилан, трисилан). Ректификацию про-

водили в металлических ректификационных колоннах со средним питающим резервуаром в режиме дискретного отбора примесей из нижней и верхней разделительных секций, заполненных спирально-призматической насадкой из никромовой проволоки [29]. Выход высокочистого продукта на стадиях очистки составил 80–90 %. Содержание химических примесей в образцах высокочистого моносилана составляет: алкилсиланов на уровне $n \cdot 10^{-6}$ мол. %, углеводородов C_1-C_9 – $n \cdot 10^{-5}$, дисилоксана – 10^{-3} мол. %, высших силанов – $n \cdot 10^{-2}$ мол. %.

Моноизотопный поликристаллический кремний (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) получали пиролизом высокочистого изотопно обогащенного моносилана на установках разложения моносилана SAA-20 и SAA-800 (Steremat Electrowarme), отличающихся по максимальному количеству получаемого материала (150 г и 6 кг соответственно). Ввиду отсутствия стержней из изотопно обогащенного материала и ограничения применения стержней из кремния естественного изотопного состава во избежание изотопного разбавления моноизотопный кремний осаждали на подложки из молибдена. При этом получали поликристаллы кремния, которые соединяли в ленту при помощи бесконтактной высокочастотной сварки и использовали полученную ленту в качестве подложки для осаждения кремния [31]. Также в качестве подложки для осаждения можно использовать тонкостенные трубки из нержавеющей стали (12X18H10T). После осаждения материал подложки растворялся в соляной кислоте, а полученная кремниевая трубка перетягивалась в стержень необходимого диаметра методом бестигельной зонной плавки. Эта методика является более простой и сокращает затраты на получение затравочных стержней, что особенно актуально при получении образцов моноизотопного кремния различной природы и переменного изотопного состава.

Для изготовления образцов монокристаллического кремния использовались метод бестигельной зонной плавки и метод Чохральского. При использовании метода Чохральского с применением кварцевых тиглей во избежание изотопного разбавления разработаны методики нанесения защитных покрытий из изотопно-обогащенного диоксида кремния путем окисления моносилана $^{28}\text{SiH}_4$ [32].

В результате работ по международному проекту «Авогадро» были получены две сферы из монокристаллического кремния-28 ди-

аметром 96.3 мм и массой 1 кг. В результате измерения объема, плотности, постоянной атомной решетки и молярной массы было получено значение постоянной Авогадро $N_A = 6.022\,14082(18) \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ с относительной погрешностью $2 \cdot 10^{-8}$ [7].

Свойства образцов изотопно обогащенного кремния представлены в работах [13, 16, 33–41] и обобщены в [2]. Различие свойств образцов моноизотопного кремния и кремния естественного изотопного состава связаны с различным значением средней атомной массы и с неравномерным распределением изотопов в образце. На ряд свойств, зависящих от спиновых взаимодействий (спектры ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, параметры спин-спиновых и спин-решеточных взаимодействий) влияет концентрация кремния-29 с ненулевым ядерным спином. В табл. 1 представлены свойства монокристаллических образцов ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si и чистого кремния естественного изотопного состава $^{\text{nat}}\text{Si}$ [2].

Получение образцов изотопно обогащенного германия проводили по гидридной технологии [42]. По сравнению с методами получения изотопов кремния в случае германия отсутствует необходимость конверсии рабочего газа для ультрацентрифугирования в летучий гидрид, так для разделения изотопов германия применяется моногерман [8]. Методика получения высокочистых изотопов германия включает стадии низкотемпературной ректификации и термического разложения моногермана, дополнительной очистки германия методом зонной плавки [9]. Ректификационная очистка моногерманов проводится на металлической колонне со средним кубом, оборудованной системой автоматизированной подачи хладагента и газовым хроматографом для оперативного контроля примесного состава фракций. Масса загрузки моногермана в колонну составляет около 250 г, продолжительность очистки около 40 часов, практический выход ректификата 75–80 %. Содержание молекулярных примесей (углеводороды C_1-C_9 и их галогенпроизводные, алкил- и галогенгерманы и др.) в образцах очищенного моногермана по данным хромато-масс-спектрометрии [43] находится на уровне $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-6}$ мол. %.

Термическое разложение моногермана проводится при температуре 500 °С в кварцевой трубе с пироуглеродным покрытием. В результате разложения моногермана в реакторе образуется поликристаллический и порошкообразный

Таблица 1. Свойства образцов ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si и высокочистого кремния естественного изотопного состава $^{\text{nat}}\text{Si}$ [2]

| Свойство | Образец | | | | Содержание основного изотопа, % |
|---|------------------|------------------|------------------|--------------------------|---|
| | ^{28}Si | ^{29}Si | ^{30}Si | $^{\text{nat}}\text{Si}$ | |
| Плотность при 20 °C, г·см ⁻³ | 2.320071 | – | – | 2.329045 | ^{28}Si – 99.99 |
| Температура Дебая, К | 641 | 627 | 616 | 638 | ^{28}Si – 99.98 ^{29}Si – 99.0 ^{30}Si – 99.0 |
| Теплоемкость при 100 К, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | 7.24 | 7.40 | 7.61 | 7.24 | ^{28}Si – 99.98 ^{29}Si – 99.0 ^{30}Si – 99.0 |
| Теплопроводность при 25 К, Вт·см ⁻¹ ·К ⁻¹ | 288 | 214 | – | 45.6 | ^{28}Si – 99.98 ^{29}Si – 99.92 |
| Рамановский сдвиг при 20 °C, см ⁻¹ | 521.4 | 512.3 | 503.9 | 520.8 | ^{28}Si – 99.993 ^{29}Si – 99.92 ^{30}Si – 99.97 |
| Показатель преломления при 293 К, $\lambda = 1.5$ мкм | 3.48207 | 3.48171 | 3.48112 | 3.48191 | ^{28}Si – 99.993 ^{29}Si – 99.92 ^{30}Si – 99.97 |

германий, который затем сплавляется в слиток; практический выход германия составляет около 95 %. Дополнительная очистка моноизотопного германия проводится методом зонной плавки в кварцевых лодочках с покрытием из аморфного диоксида кремния в атмосфере чистого водорода. Выращивание монокристаллов германия проводится методом Бриджмена и методом Чохральского [2, 5–7].

При выращивании кристаллов изотопно обогащенного германия методом Чохральского возникает проблема, связанная с отсутствием ориентированных изотопно обогащенных монокристаллических затравок. Выращивание монокристаллов изотопно обогащенного германия с использованием затравки германия природного изотопного состава приводит к изотопному разбавлению, которое может достигать $n \cdot 10^{-1}$ %. Для уменьшения изотопного разбавления германия выращивание проводили поэтапно: на первом этапе на затравке из германия природного изотопного состава с использованием небольшого количества расплава изотопно обогащенного германия в кварцевом тигле выращивали монокристалл диаметром 5 мм и длиной 50 мм, который далее использовался в качестве затравки для выращивания монокристалла изотопно обогащенного германия. Также возможно применение затравки из ранее полученного изотопно обогащенного германия для минимизации поступления определенного изотопа гер-

мания. Например, при получении монокристалла германия-70 в качестве затравки применялся германий-74 [42].

Определение изотопного состава германия в образцах изотопно обогащенного моногермания и германия проводится методом масс-спектрометрии [44]. К настоящему времени в ИХВВ РАН получены и охарактеризованы все стабильные изотопы германия с содержанием основного вещества более 99 % [42, 45]. В табл. 2 приведен изотопный состав германия в высокочистых моногерманиях и изотопно обогащенном германии [2, 42].

Некоторые свойства образцов изотопно обогащенных германия и его гидридов изучены в работах [46–53].

В [46] методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура плавления образцов изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge с содержанием основного изотопа 99.98439, 99.8995, 99.9365, 88.21 % соответственно. Установлено, что температура плавления образцов изотопно обогащенного германия уменьшается при увеличении атомной массы изотопа. Изменение составляет 0.15 К на единицу атомной массы, что качественно согласуется со значением, рассчитанным по формуле Линдемана, с учетом эффекта «изотопного сжатия» элементарной ячейки. Зависимость температуры плавления T_m (°C) от средней атомной массы M описывается уравнением $T_m = 949.3 - 0.153 \cdot M$.

Таблица 2. Содержание изотопов германия в составе полученных образцов высокочистых моногерманов и изотопно обогащенного германия

| Веще- ство | Содержание изотопа германия, ат. % | | | | |
|---------------------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | ^{70}Ge | ^{72}Ge | ^{73}Ge | ^{74}Ge | ^{76}Ge |
| $^{70}\text{GeH}_4$ | 99.99303±0.00012 | 0.00678±0.00009 | 0.00005±0.00003 | 0.00012±0.00005 | <0.00001 |
| ^{70}Ge | 99.99329±0.00006 | 0.00669±0.00005 | 0.00002±0.00001 | 0.00001 | 0.00001 |
| $^{72}\text{GeH}_4$ | 0.005±0.001 | 99.953±0.008 | 0.018±0.003 | 0.023±0.006 | 0.002±0.001 |
| ^{72}Ge | 0.00009±0.00002 | 99.98439±0.00091 | 0.01191±0.00073 | 0.00356±0.00030 | 0.00005±0.00001 |
| $^{73}\text{GeH}_4$ | 0.0012±0.0005 | 0.0415±0.0080 | 99.8942±0.0100 | 0.0626±0.0100 | 0.0005±0.0003 |
| ^{73}Ge | 0.0001±0.0001 | 0.0391±0.0027 | 99.8995±0.0155 | 0.0611±0.0102 | 0.0002±0.0001 |
| $^{74}\text{GeH}_4$ | 0.0007±0.0003 | 0.0017±0.0004 | 0.059±0.003 | 99.9377±0.0031 | 0.0033±0.0006 |
| ^{74}Ge | 0.0001±0.0001 | 0.0009±0.0004 | 0.0595±0.0010 | 99.9365±0.0011 | 0.0030±0.0003 |
| $^{76}\text{GeH}_4$ | 0.12±0.01 | 0.17±0.01 | 0.07±0.01 | 11.50±0.50 | 88.14±0.55 |
| ^{76}Ge | 0.060±0.009 | 0.090±0.009 | 0.051±0.009 | 11.592±0.192 | 88.207±0.188 |

В [47] методом дифференциальной сканирующей калориметрии повторно измерена температура плавления исследованных в [46] образцов ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge , а также образец германия-70 с содержанием основного изотопа 99.99329 %. Температура плавления образцов ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge составила 1212.0, 1211.6, 1211.3, 1211.1, 1210.8 К соответственно.

Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов изотопно-обогащенного германия ^{70}Ge (степень обогащения 99.926 %), ^{72}Ge (99.980 %), ^{74}Ge (99.921 %) в интервале температур 80–310 К измерена в [48]. В исследованной области температур теплопроводность германия определяется ангармоническими процессами рассеяния фононов, экспериментально наблюдается уменьшение величины теплопроводности с увеличением массы изотопа германия.

Методом оптической спектроскопии для изотопов германия ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge в [49] исследовано оптическое пропускание в терагерцовом спектральном диапазоне до 3000 мкм. Показано, что минимальное поглощение в интервале длин волн 30–3000 мкм имеет место в диапазоне 200–800 мкм, и соответствующий коэффициент поглощения для этого диапазона составляет менее 1 см^{-1} для большинства исследованных монокристаллических образцов. В диапазоне 1000–3000 мкм обнаружена тенденция зависимости роста коэффициента поглощения при увеличении массового числа изотопа германия.

В работе [50] представлены результаты прецизионного измерения показателя преломления стабильных монокристаллов изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge с высоким обогаще-

нием методом интерференционной рефрактометрии с Фурье-преобразованием в диапазоне 1.94–20 мкм с разрешением 0.1 см^{-1} . Приведены коэффициенты обобщенной дисперсионной функции Коши, аппроксимирующие экспериментальные значения показателя преломления во всем диапазоне измерений, а также спектры пропускания и комбинационного рассеяния света.

Авторами [51] в едином эксперименте, исследована зависимость положения пиков фононного поглощения в диапазоне 11–40 мкм для пяти монокристаллических образцов германия ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge . Полученная зависимость может быть использована для идентификации природы монокристаллов изотопно обогащенного германия [52].

В работе [53] в приближениях «гармонический генератор – жесткий вращатель», «ангармонический генератор – колеблющийся нежесткий вращатель», а также путем прямого суммирования экспериментальных значений энергии, рассчитаны стандартные термодинамические функции изотопно обогащенных моногерманов $^{70}\text{GeH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ в диапазоне температур 200–700 К. Установлено влияние изотопного эффекта на значения стандартной изобарной теплоемкости, энтропии, энтальпии нагрева и приведенного изобарно-изотермического потенциала германия. Сформулированы предельные требования к точности определения спектральных параметров для выявления влияния изотопного эффекта на термодинамические функции и межатомные расстояния в молекуле германа.

Кроме фундаментальных и метрологических исследований изотопно обогащенные кремний и германий, моносилан и моногерман оказались востребованы в работах по созданию прототипов квантовых устройств. Государственные и частные программы развития и применения квантовых устройств действуют во многих зарубежных странах мира [54]. В России системное освоение квантовых технологий проводится согласно Дорожной карте развития высокотехнологичной области «Квантовые вычисления» [55], в которой предусмотрены различные подходы к реализации квантовых устройств. Одним из наиболее перспективных направлений является модель твердотельного квантового компьютера, использующего состояние ядерного спина атома в качестве носителя квантовой информации – кубита [56]. Ансамбль кубитов создают путем имплантации атомов элементов с ненулевым ядерным спином в кристаллическую матрицу. В случае кремния это атомы кремния-29 (ядерный спин 1/2+) распределенные в кристаллической матрице из атомов кремния-28, а в случае германия – атомы германия-73 (ядерный спин 9/2+) в матрице из атомов распространенного изотопа (^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{74}Ge). Интерес представляют гетероструктуры на основе изотопов кремния и германия [57], для создания которых применяются методы молекулярно-лучевой эпитаксии и осаждения из паровой фазы. Прекурсорами для получения эпитаксиальных структур методом молекулярно-лучевой эпитаксии являются элементарные кремний и германий, а для осаждения из газовой фазы – их летучие гидриды (моносилан и моногерман).

Для установления влияния степени изотопного обогащения на рабочие характеристики кубитов на основе кремния с целью определения

предельных, физически обоснованных значений обогащения кремния и германия для создания кубитов, необходимы изотопно обогащенные вещества (кремний, германий, моносилан, моногерман) с различным содержанием изотопа ^{29}Si , ^{73}Ge . Получение образцов указанных изотопно обогащенных веществ проводили по описанным выше методикам. В качестве исходных веществ использовали изотопно обогащенные тетрафторид кремния с содержанием основного изотопа ^{28}Si на уровне 99.9 %, 99.99 %, 99.999 % и моногерман с содержанием основного изотопа ^{72}Ge на уровне 99.9 % [58].

В табл. 3 приведено содержание изотопов кремния в составе образцов $^{28}\text{SiF}_4$, $^{28}\text{SiH}_4$, ^{28}Si с различным уровнем обогащения.

Из табл. 3 можно сделать вывод о наличии статистически значимого разбавления образца №3 с изотопным обогащением 99.999 % на стадии конверсии тетрафторида кремния-28 в моносилан, которое может быть обусловлено поступлением ^{29}Si , ^{30}Si из материала аппаратуры для синтеза или баллонов для хранения.

В табл. 4 приведена информация о содержании примесей ряда веществ (углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, силоксаны, гомологи моносилана, гидриды ряда химических элементов) в изотопно обогащенном моносилане – ректификате $^{28}\text{SiH}_4$ по данным хромато-масс-спектрометрии.

На рис. 1 приведено изображение монокристаллического образца кремния – 28 (содержание основного изотопа 99.9988 мас. %) массой 90 г.

В табл. 5 приведено содержание изотопов германия в составе образцов изотопно обогащенного моногермана $^{72}\text{GeH}_4$ и полученного из него германия-72 по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Таблица 3. Содержание изотопов кремния в составе образцов изотопно обогащенного тетрафторида кремния-28 с различным уровнем обогащения

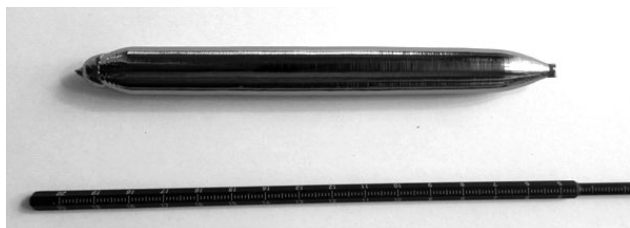
| Образец | | Содержание изотопа кремния, мас. % | | |
|---------|---------------------|------------------------------------|------------------|------------------|
| | | ^{28}Si | ^{29}Si | ^{30}Si |
| №1 (3N) | $^{28}\text{SiF}_4$ | 99.96034±0.00160 | 0.03957±0.00160 | 0.00009±0.00006 |
| | $^{28}\text{SiH}_4$ | 99.9668±0.0015 | 0.0329±0.0015 | 0.0003±0.0001 |
| | ^{28}Si | 99.9657±0.0015 | 0.0340±0.0008 | 0.0003±0.0001 |
| №2 (4N) | $^{28}\text{SiF}_4$ | 99.99623±0.00022 | 0.00369±0.00022 | 0.00008±0.00002 |
| | $^{28}\text{SiH}_4$ | 99.99577±0.00028 | 0.00418±0.00028 | 0.00005±0.00001 |
| | ^{28}Si | 99.99581±0.00045 | 0.00411±0.00043 | 0.00008±0.00002 |
| №3 (5N) | $^{28}\text{SiF}_4$ | 99.99917±0.00011 | 0.00080±0.00011 | 0.00003±0.00001 |
| | $^{28}\text{SiH}_4$ | 99.99882±0.00010 | 0.00112±0.00010 | 0.00006±0.00001 |
| | ^{28}Si | 99.99881±0.00010 | 0.00114±0.00010 | 0.00005±0.00001 |

Таблица 4. Содержание молекулярных примесей в высокочистом $^{28}\text{SiH}_4$

| Примесь | Содержание, % мол. | Примесь | Содержание, % мол. |
|---|-------------------------------|---|-------------------------------|
| Ar | $(4.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$ | транс-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ | $< 5 \cdot 10^{-7}$ |
| CO_2 | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | цис-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ | $< 4 \cdot 10^{-7}$ |
| CH_4 | $< 5 \cdot 10^{-6}$ | 1,1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ | $< 5 \cdot 10^{-7}$ |
| C_2H_2 | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ | $< 5 \cdot 10^{-7}$ |
| C_2H_4 | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | CH_3Cl | $< 5 \cdot 10^{-7}$ |
| C_2H_6 | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | CF_3Cl | $< 5 \cdot 10^{-7}$ |
| C_3H_6 | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | $\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ |
| C_3H_8 | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | $\text{Si}_3\text{H}_8\text{O}_2$ | $(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$ |
| <i>i</i> - C_4H_{10} | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | <i>i</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$ | $< 2 \cdot 10^{-7}$ |
| <i>n</i> - C_4H_{10} | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | <i>n</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$ | $< 2 \cdot 10^{-7}$ |
| C_4H_8 1-бутен | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | $\text{Si}_2\text{OH}_4\text{F}_2$ | $< 7 \cdot 10^{-7}$ |
| C_4H_8 2-бутен | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | $\text{Si}_2\text{OH}_5\text{F}$ | $(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$ |
| <i>n</i> - C_5H_{12} | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{F}_2$ | $< 3 \cdot 10^{-7}$ |
| <i>n</i> - C_6H_{14} | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_7\text{F}$ | $< 4 \cdot 10^{-7}$ |
| <i>n</i> - C_7H_{16} | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | Si_2H_6 | $< 3 \cdot 10^{-6}$ |
| <i>n</i> - C_8H_{18} | $< 5 \cdot 10^{-6}$ | Si_3H_8 | $< 6 \cdot 10^{-7}$ |
| C_6H_6 | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | <i>i</i> - Si_4H_{10} | $< 6 \cdot 10^{-7}$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ | $< 4 \cdot 10^{-7}$ | <i>n</i> - Si_4H_{10} | $< 3 \cdot 10^{-7}$ |
| GeH_4 | $< 3 \cdot 10^{-6}$ | <i>i</i> - Si_5H_{12} | $< 3 \cdot 10^{-6}$ |
| PH_3 | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | <i>n</i> - Si_5H_{12} | $< 3 \cdot 10^{-6}$ |
| AsH_3 | $< 3 \cdot 10^{-6}$ | CH_3SiH_3 | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| H_2S | $< 5 \cdot 10^{-6}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| CF_4 | $< 4 \cdot 10^{-7}$ | $(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$ | $< 3 \cdot 10^{-7}$ |
| CHF_3 | $< 5 \cdot 10^{-6}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ | $< 5 \cdot 10^{-7}$ |
| C_2F_4 | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ | $< 6 \cdot 10^{-7}$ |
| 1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ | $< 7 \cdot 10^{-7}$ | $\text{Si}_2\text{H}_5\text{CH}_3$ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |

Таблица 5. Содержание изотопов германия в составе образцов изотопно обогащенного моногермана $^{72}\text{GeH}_4$ и германия-72

| Вещество | Содержание изотопа германия, масс. % | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | ^{70}Ge | ^{72}Ge | ^{73}Ge | ^{74}Ge | ^{76}Ge |
| $^{72}\text{GeH}_4$ | 0.00035 ± 0.00007 | 99.98460 ± 0.00020 | 0.01140 ± 0.00015 | 0.00357 ± 0.00012 | 0.00008 ± 0.00004 |
| ^{72}Ge | 0.00011 ± 0.00002 | 99.98576 ± 0.00105 | 0.01099 ± 0.00096 | 0.00310 ± 0.00030 | 0.00004 ± 0.00001 |

**Рис. 1.** Изображение монокристаллического образца кремния – 28

Из табл. 5 можно сделать вывод об отсутствии статистически значимого изотопного разбавления на стадии получения кристаллического германия-72.

В табл. 6 приведена информация о содержании ряда примесей (углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, силоксаны, гомологи моносилана, гидриды ряда химических элементов) в изотопно обогащенном моногермане – ректификате $^{72}\text{GeH}_4$ по данным хромато-масс-спектрометрии.

Таблица 6. Содержание молекулярных примесей в высокочистом моногермане $^{72}\text{GeH}_4$

| Примесь | Содержание, мол. % | Примесь | Содержание, мол. % |
|--|-------------------------------|--|---------------------|
| Ar | $(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ | i-C ₄ H ₁₀ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ |
| CO ₂ | $(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ | n-C ₅ H ₁₂ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| N ₂ O | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | n-C ₆ H ₁₄ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| Kr | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | i-C ₇ H ₁₆ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| Xe | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | C ₇ H ₁₆ 3-метилгексан | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| SiH ₄ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | n-C ₇ H ₁₆ | $< 9 \cdot 10^{-7}$ |
| PH ₃ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | n-C ₈ H ₁₈ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ |
| AsH ₃ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | C ₆ H ₆ | $< 2 \cdot 10^{-7}$ |
| H ₂ S | $< 3 \cdot 10^{-6}$ | C ₆ H ₅ CH ₃ | $< 2 \cdot 10^{-7}$ |
| CH ₄ | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | C ₂ H ₅ Cl | $< 5 \cdot 10^{-7}$ |
| C ₂ H ₂ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | CH ₂ Cl ₂ | $< 5 \cdot 10^{-7}$ |
| C ₂ H ₄ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | 2-C ₃ H ₇ Cl | $< 9 \cdot 10^{-7}$ |
| C ₂ H ₆ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | C ₄ H ₉ F | $< 4 \cdot 10^{-6}$ |
| C ₃ H ₆ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | C ₂ H ₅ GeH ₃ | $< 1 \cdot 10^{-5}$ |
| C ₃ H ₈ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | C ₂ H ₅ Ge ₂ H ₅ | $< 1 \cdot 10^{-5}$ |
| C ₄ H ₈ 2-метил-1-пропен | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | 1,1,2-C ₂ F ₃ Cl ₃ | $< 4 \cdot 10^{-7}$ |
| C ₄ H ₈ 1-бутен | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | 1,1,2-C ₂ H ₃ Cl ₃ | $< 6 \cdot 10^{-7}$ |
| C ₄ H ₈ 2-бутен | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | CH ₃ GeH ₃ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| n-C ₄ H ₁₀ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | CS ₂ | $< 4 \cdot 10^{-7}$ |

В настоящее время высокочистый изотопно обогащенный моносилан и моногерман, а также образцы моноизотопного кремния и германия с контролируемым содержанием изотопов с ненулевым ядерным спином, производимые в ИХВВ РАН, востребованы в научных исследованиях по созданию квантовых вычислительных устройств в нашей стране и за рубежом.

Фундаментальный научный интерес представляют исследования свойств изотопно обогащенных бинарных и сложных веществ. Особый интерес вызывает получение и изучение влияния изотопного состава на свойства оптических материалов, таких как кварцевое стекло. В ряде работ [59, 60] на основании теоретической оценки отмечается возможность снижения оптических потерь и расширения окна прозрачности оптического волокна за счет светопроводящей сердцевинки на основе $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$ и оболочки на основе $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$. Также отмечается возможность обеспечения эффекта полного внутреннего отражения в такой кварцевой световодной структуре за счет различия в изотопном составе кремния и кислорода без использования легирующих добавок [4]. Для получения высокочистого кварцевого стекла различными способами (осаждение

из паровой фазы, золь-гель метод) используется тетрахлорид кремния, а для разделения изотопов кремния методом газового центрифугирования используется его тетрафторид. Для синтеза $^{28}\text{SiCl}_4$ разработана методика конверсии изотопно обогащенного тетрафторида кремния в статических условиях с использованием хлорида алюминия(III) [61]; практический выход составляет около 95 %, производительность 3–4 г $^{28}\text{SiCl}_4$ /час. Реакция тетрафторида кремния с хлоридом алюминия (III) протекает последовательно с образованием фторид-хлоридов кремния [62]; изучено равновесие жидкость – пар в системе SiCl_4 - примеси $\text{SiCl}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 1 \div 4$) [63]. Разработана методика синтеза тетрахлорида кремния-28 из простых веществ-28 в кварцевом реакторе (производительность 20 г/час), которая в сочетании с изотермической дистилляцией позволяет получать образцы $^{28}\text{SiCl}_4$ с обогащением на уровне 99.99 % и содержанием примесей распространенных химических элементов (натрий, алюминий, кальций, железо) на уровне $n \cdot 10^{-5}$ мас. %.

Высокочистый тетрахлорид кремния-28 нашел применение для изготовления преформы и волоконного световода на основе изотопно обо-

гащенного кварцевого стекла методом MCVD [64]. Осаждение изотопно обогащенного диоксида кремния проводили на опорную трубку с естественным содержанием изотопов; в качестве вещества для легирования фтором и снижения показателя преломления светотражающей оболочки использовали изотопно обогащенный $^{28}\text{SiF}_4$ со степенью обогащения по кремнию-28 $99.99782 \pm 0.00012\%$. В результате получена заготовка со световодной структурой на основе изотопно обогащенного кварцевого стекла, из которой вытянут световод. Измерен профиль показателя преломления полученной заготовки, измерена спектральная зависимость уровня оптических потерь световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28 в диапазоне 900–1750 нм [64]. На рис. 2 приведен профиль распределения изотопов кремния в преформе на основе изотопно обогащенного $^{28}\text{SiO}_2$ по данным вторичной ионной масс-спектрометрии.

Содержание изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si в центральной части преформы составило 99.89 ± 0.10 , 0.087 ± 0.080 , $0.023 \pm 0.020\%$ соответственно. Эти результаты указывают на заметное снижение содержания изотопа кремния-28 в преформе относительно его содержания в исходных веществах ($^{28}\text{SiCl}_4$ и $^{28}\text{SiF}_4$) до уровня 99.9 %. Наиболее вероятной причиной этого является диффузия изотопов кремния ^{29}Si , ^{30}Si из опорной кварцевой трубы с естественным изотопным составом кремния на стадии сплавления пористого слоя.

Актуальной задачей дальнейших исследований в области получения изотопно обогащен-

ных веществ и материалов на их основе является повышение уровня изотопно чистоты и получение образцов бинарных веществ, обогащенных по основным химическим элементам в их составе.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Девятых Г. Г., Буланов А. Д., Гусев А. В., ... Поль Х.-Й. Получение высокочистого моноизотопного кремния-28. Доклады Академии наук. 2001;376(4): 492–493. Режим доступа: <https://elibrary.ru/ovlgpu>
2. *Высокочистые вещества* / Под ред. М. Ф. Чурбанова, Ю. А. Карпова, П. В. Зломанова, В. А. Федорова. М.: Научный мир, 2018. 996 с.
3. *Изотопы: свойства, получение, применение*. В 2 т. Т. 1 / Под ред. В. Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. 600 с.
4. Плеханов В. Г. Изотопическая инженерия. *Успехи физических наук*. 2000;170(11): 1245–1252. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200011i.1245>
5. Itoh K. M., Kato J., Uemura M., ... Rieman H. High purity isotopically enriched ^{29}Si and ^{30}Si single crystals: isotope separation, purification, and growth. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003;42: 6248–6251. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.6248>
6. Девятых Г. Г., Буланов А. Д., Гусев А. В., ... Абросимов Н. В. Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний для уточнения числа Авогадро.

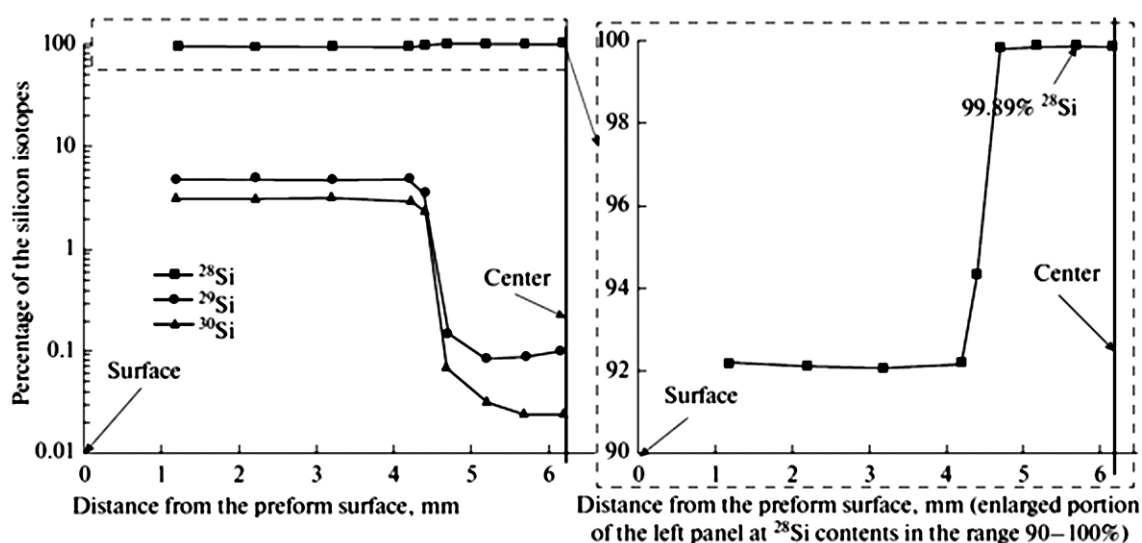


Рис. 2. Профиль распределения изотопов кремния в преформе на основе изотопно обогащенного $^{28}\text{SiO}_2$ [64]

Доклады академии наук. 2008;421(1): 61–64. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11032895>

7. Abrosimov N. V., Aref'ev D. G., Becker P., ... Zakel S. A new generation of 99.999 % enriched ^{28}Si single crystals for the determination of Avogadro constant. *Metrologia*. 2017;54: 599–609. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa7a62>

8. Арефьев Д. Г., Буланов А. Д., Васин С. А., ... Чурбанов М. Ф. Способ разделения изотопов германия: Патент РФ: № 2412747. Оpubл. 27.02.2011, бюл. № 6.

9. Churbanov M. F., Gavva V. A., Bulanov A. D., ... Gusev A. V. Production of germanium stable isotopes single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2017;52(4): 1700026. <https://doi.org/10.1002/crat.201700026>

10. Seyfried P., Spieweck F., Bettin H., ..., Holm C. The silicon-28 path to the Avogadro constant – first experiments and outlook. *Proceedings of Conference on Precision Electromagnetic Measurements Digest*. 1995;44(2): 522–525. <https://doi.org/10.1109/CPEM.1994.333372>

11. Takyu K., Itoh K. M., Oka K., Saito N., Ozhogin V. I. Growth and characterization of the isotopically enriched ^{28}Si bulk single crystal. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1999;38: L1493–L1495. <https://doi.org/10.1143/jjap.38.L1493>

12. Capinski W. S., Maris H. J., Bauser E., Silier ... Gmelin E. Thermal conductivity of isotopically enriched Si. *Applied Physics Letters*. 1997;71(15): 2109–2111. <https://doi.org/10.1063/1.119384>

13. Kremer R. K., Graf K., Cardona M., Gusev A. V., Inyushkin A. V., Taldenkov A. Thermal conductivity of isotopically enriched ^{28}Si : revisited. *Solid State Communications*. 2004;131: 499–503. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.06.022>

14. Гусев А. В., Гавва В. А., Козырев Е. А., Потапов А. М., Плотниченко В. Г. Получение монокристаллического ^{29}Si . *Неорганические материалы*. 2011;47(7): 773–776. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16552726>

15. Nakabayashi Y., Segawa T., Osman H. I., ... Abe T. Epitaxial growth of pure ^{30}Si layers on a natural Si(100) substrate using enriched $^{30}\text{SiH}_4$. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000;39(11B): L1133–L1134. <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.L1133>

16. Инюшкин А. В., Талденков А. Н., Гусев А. В., Гибин А. М., Гавва В. А., Козырев Е. А. Теплопроводность моноизотопного монокристаллического ^{29}Si в интервале температур 2.4–410 К. *Физика твердого тела*. 2013;55(1): 202–206. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20322730>

17. Becker P., Schiel D., Pohl H.-J., ... Dianov E. M. Large-scale production of highly enriched ^{28}Si for the precise determination of the Avogadro constant. *Measurement Science and Technology*. 2006;17: 1854–1860. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/7/025>

18. Andreas B., Azuma Y., Bartl G., ... Zakel S. Counting the atoms in a ^{28}Si crystal for a new kilogram definition. *Metrologia*. 2011;48: S1–S13. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/48/2/S01>

19. Чупров Л. А., Сенников П. Г., Тохадзе К. Г., Игнатов С. К., Шремс О. Примеси в тетрафториде кремния и получаемом из него силане по данным ИК-Фурье-спектроскопии высокого разрешения. *Неорганические материалы*. 2006;42(8): 1017–1024. Режим доступа: <https://elibrary.ru/huyooqd>

20. Крылов В. А., Сорочкина Т. Г. Газохроматографическое определение микропримесей углеводородов C_1 – C_4 в тетрафториде кремния высокой чистоты. *Журнал аналитической химии*. 2005;60(12): 1262–1267. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9199385>

21. Буланов А. Д., Крылов В. А., Сенников П. Г., Сорочкина Т. Г., Трошин О. Ю., Чернова О. Ю., Чупров Л. А. Примеси углеводородов в SiF_4 и получаемом из него SiH_4 . *Неорганические материалы*. 2007;43(4): 427–431. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?edn=iaqrwv>

22. Пименов В. Г., Буланов А. Д. Анализ высокочистого тетрафторида кремния атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей возгонкой матрицы. *Аналитика и контроль*. 2004;8(4): 315–321. Режим доступа: <https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/57605/1/aik-2004-04-02.pdf>

23. Буланов А. Д., Пименов В. Г. Определение содержания примесей в моноизотопном тетрафториде кремния. *Неорганические материалы*. 2004;40(7): 863–868. Режим доступа: <https://elibrary.ru/owkbmz>

24. Ковалев И. Д., Потапов А. М., Буланов А. Д. Измерение изотопного состава изотопно обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии. *Масс-спектрометрия*. 2004;1(1): 37–44. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9290214>

25. Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Балабанов В. В. Синтез высокочистого гидрида кальция. *Журнал прикладной химии*. 2004;77(6): 887–889. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17791219>

26. Bulanov A. D., Balabanov V. V., Pryakhin D. A., Troshin O. Yu. Preparation and fine purification of SiF_4 and $^{28}\text{SiH}_4$. *Inorganic Materials*. 2002;38(3): 283–287. <https://doi.org/10.1023/A:1014735203351>

27. Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Лашков А. Ю. Способ получения силана. Патент РФ: № 2492141. Оpubл. 10.09.2013, бюл. № 25.

28. Трошин О. Ю., Буланов А. Д., Михеев В. С., Лашков А. Ю. Механически активируемый синтез моносилана по реакции гидрида кальция с тетрафторидом кремния. *Журнал прикладной химии*. 2010;83(6): 933–937. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43804231>

29. Буланов А. Д., Сенников П. Г., Созин А. Ю., Лашков А. Ю., Трошин О. Ю. Образование примеси Si_2O_n в силане, полученном из тетрафторида кремния. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(4): 550–552. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16311458>

30. Буланов А. Д., Моисеев А. Н., Трошин О. Ю., Балабанов В. В., Исаев Д. В. Глубокая очистка моноизотопных силанов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$ методом ректификации. *Неорганические материалы*. 2004;40(6): 647–649. Режим доступа: <https://elibrary.ru/owlkij>

31. Gusev A. V., Bulanov A. D. High-purity silicon isotopes ^{28}Si , ^{29}Si and $^{30}\text{SiH}_4$. *Inorganic Materials*. 2008;44(13): 1395–1408. <https://doi.org/10.1134/S0020168508130013>

32. Гусев А. В., Гавва В. А., Козырев Е. А., Римап Х., Абросимов Н. В. Тигли для выращивания методом Чохральского монокристаллов изотопнообогатщенного кремния. *Неорганические материалы*. 2013;49(12): 1262–1265. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13120075>

33. Andreas B., Azuma Y., Bartl G., ... Waseda A. An accurate determination of the Avogadro constant by counting the atoms in a ^{28}Si crystal. *Physical Review Letters*. 2011;106(3): 030801(1-4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.030801>
34. Gibin A. M., Devyatykh G. G., Gusev A. V., Kremer R. K., Cardona M., Pohl H.-J. Heat capacity of isotopically enriched ^{28}Si , ^{29}Si and ^{30}Si in the temperature range 4 K < T < 100 K. *Solid State Communications*. 2005;133(9): 569–572. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.12.047>
35. Plotnichenko V. G., Nazaryants V. O., Kryukova E. V., ... Dianov E. M. Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , and Sinat single crystals. *Applied Optics*. 2011;50(23): 4633–4641. <https://doi.org/10.1364/AO.50.004633>
36. Ramdas A. K., Rodriguez S., Tsoi S., Haller E. E. Electronic band gaps of semiconductors as influenced by their isotopic composition. *Solid State Communications*. 2005;133(11): 709–714. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.12.038>
37. Sanati M., Estreicher S. K., Cordona M. Isotopic dependence of the heat capacity of c-C, Si, and Ge: An ab initio calculation. *Solid State Communications*. 2004;131: 229–233. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.04.043>
38. Cardona M., Ruf T. Phonon self-energies in semiconductors: Anharmonic and isotopic contributions. *Solid State Communications*. 2001;117: 201–212. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00443-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00443-9)
39. Wille H.-C., Shvyd'ko Yu. V., Gerdau E., ... Zegenhagen J. Anomalous isotopic effect on the lattice parameter of silicon. *Physical Review Letters*. 2002;89: 285901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.285901>
40. Cardona M., Thewalt M. L. W. Isotope effects on the optical spectra of semiconductors. *Reviews of Modern Physics*. 2005;77: 1173–1223. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.1173>
41. Haller E. E. Isotopically controlled semiconductors. *Solid State Communications*. 2005;133(11): 693–707. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.12.021>
42. Гавва В. А., Трошин О. Ю., Адамчик С. А., ... Буланов А. Д. Получение монокристаллического изотопно-обогащенного германия-70 гидридным методом. *Неорганические материалы*. 2022;58(3): 258–263. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030058>
43. Созин А. Ю., Крылов В. А., Чернова О. Ю., ... Лашков А. Ю. Исследование примесного состава изотопно обогащенного германа $^{70}\text{GeH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии. *Перспективные материалы*. 2022;2: 70–81. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-2-70-82>
44. Потапов А. М., Курганова А. Е., Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Зырянов С. М. Изотопный анализ моногерманов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). *Журнал аналитической химии*. 2016;71(7): 698–706. <https://doi.org/10.7868/S004445021605008X>
45. Churbanov M. F., Gavva V. A., Bulanov A. D., ... Abrosimov N. V. Production of germanium stable isotopes single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2017;52(4): 1700026. <https://doi.org/10.1002/crat.201700026>
46. Gavva V. A., Bulanov A. D., Kut'in A. M., Plekhovich A. D., Churbanov M. F. Melting point of high-purity germanium stable isotopes. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;537: 12–14. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.056>
47. Кут'ин А. М., Плехович А. Д., Гавва В. А., Буланов А. Д. Развитие прикладного варианта теории кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла для обработки данных термического анализа температуры и энтальпии плавления изотопов германия. *Доклады академии наук. Химия, науки о материалах*. 2024;516(1):30–38. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=73535454>
48. Гибин А. М., Абросимов Н. В., Буланов А. Д., Гавва В. А. Теплопроводность монокристаллов изотопно-обогащенного германия ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{74}Ge в интервале 80–310 К. *Физика твердого тела*. 2023;65(8): 1448–1452. <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.08.56167.65>
49. Кропотов Г. И., Каплунов И. А., Рогалин В. Е., Шахмин А. А., Буланов А. Д. Особенности пропускания излучения моноизотопными монокристаллами германия в терагерцовом спектральном диапазоне. *Прикладная физика*. 2024(1): 80–83. <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2024-1-80-84>
50. Lipskiy V. A., Kotereva T. V., Bulanov A. D., Gavva V. A., Churbanov M. F., Nazaryants V. O., Koltashev V. V., Plotnichenko V. G. Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge , and ^{nat}Ge single crystals. *Applied Optics*. 2019;58(27): C. 7489–7496. <https://doi.org/10.1364/AO.58.007489>
51. Кропотов Г. И., Буланов А. Д., Рогалин В. Е., Каплунов И. А., Шахмин А. А. Зависимость положения фоновых полос ИК-поглощения изотопов германия от их массового числа. *Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки*. 2023;511(1): 10–15. <https://doi.org/10.31857/S2686740023040077>
52. Каплунов И. А., Рогалин В. Е., Филин С. А., Кропотов Г. И., Шахмин А. А., Буланов А. Д. Способ экспресс-анализа объективной идентификации изотопически чистого монокристалла германия. Патент РФ: № 2813061 Оpubл. 06.02.2024.
53. Velmuzhova I. A., Koshelev M. A., Velmuzhov A. P., Ulenikov O. N., Gromova O. V. Thermodynamic functions of germane isotopologues $^A\text{GeH}_4$ ($A = 70, 72, 73, 74, 76$) calculated from high-resolution IR spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 2024;402: 111914. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2024.111914>
54. Федоров А. К. Квантовые технологии: от научных открытий к новым приложениям. *Фотоника*. 2019;13(6): 574–583. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2019.13.6.574.583>
55. Fedorov A. K., Akimov A. V., Biamonte J. D., ... Zheltikov A. M. Quantum technologies in Russia. *Quantum Science and Technology*. 2019;4: 40501. <https://doi.org/10.1088/2058-9565/ab4472>
56. Валиев К. А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления. *Успехи физических наук*. 2005;175(1): 3–39. <https://doi.org/10.3367/UfNr.0175.200501a.0003>
57. Vrijen R., Di Vincenzo D. Electron spin resonance transistor for quantum computation in silicon-germanium heterostructure. *Physical Review A*. 2000;62: 012306(1–10). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.62.012306>

58. Трошин О. Ю., Гавва В. А., Лашков А. Ю., ... Буланов А. Д. Изотопно модифицированные кремний, германий и их гидриды для разработки квантовых вычислительных устройств. *Неорганические материалы*. 2023;59(11): 1201–1210. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23110143>

59. Heitmann W., Klein K. F. *Glass for optical waveguides or the like*. Патент США: № 6490399. Оpubл. 03.12.2002.

60. Kelsey V., Alexander J.E., Burden S.J. *Isotopically engeneered optical materials*. Патент США: № 20030039865. Оpubл. 27.02.2003.

61. Чурбанов М. Ф., Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Гребеньков К. С. *Способ получения изотопнообогащенного тетрахлорида кремния*. Патент РФ: № 2618265. Оpubл. 03.05.2017, бюл. № 13.

62. Трошин О. Ю., Буланов А. Д., Кириллов Ю. П., ... Ермаков А. А. Получение высокочистого тетрахлорида кремния-28 из тетрафторида кремния-28. *Неорганические материалы*. 2022;58(8): 884–890. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080127>

63. Трошин О. Ю., Буланов А. Д., Чернова О. Ю. Равновесие жидкость – пар в системе SiCl_4 - примеси $\text{SiCl}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 1 \div 4$). *Неорганические материалы*. 2018;54(8): 888–891. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1808016X>

64. Troshin O. Yu., Bulanov A. D., Salgansky M. Yu., ... Drozdov M. N. $^{28}\text{SiO}_2$ -based isotopically enriched silica fiber. *Inorganic Materials*. 2023;59(6): 591–596. <https://doi.org/10.1134/s0020168523060158>

Информация об авторах

Буланов Андрей Дмитриевич, член-корреспондент Российской академии наук, д. х. н., гл. н. с., Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5717-0527>
bulanov@ihps-nnov.ru

Гавва Владимир Александрович, к. х. н., в. н. с., Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3071-8884>
gavva@ihps-nnov.ru

Трошин Олег Юрьевич, к. х. н., с. н. с., Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6996-1561>
troshin@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 05.07.2024; одобрена после рецензирования 24.09.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Обзор

Обзорная статья

УДК 54-161:546.22/.24: 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12482>

Современные способы получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия.

Часть 1. Синтез через летучие и легкоплавкие соединения. Обзор

А. П. Вельмузов[✉], М. В. Суханов, Е. А. Тюрина, В. С. Ширяев

ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых Российской академии наук»,
ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород 603951, Российская Федерация

Аннотация

Стекла из халькогенидов германия и галлия относятся к перспективным оптическим материалам для ближнего и среднего инфракрасного (ИК) диапазонов. На их основе разрабатываются волоконно-оптические сенсоры, источники суперконтинуума, люминесцентного и лазерного излучения, стеклокерамические материалы с улучшенными механическими свойствами, элементы памяти и другие оптические и оптоэлектронные устройства. Важнейшей характеристикой халькогенидных стекол является содержание лимитируемых примесей, оказывающих наиболее негативное действие на их оптические свойства. Традиционные способы получения этих материалов включают плавление простых веществ с геттерами в вакуумированных кварцевых ампулах и последующую дистилляцию расплава. Эти способы не позволяют достичь в стеклах предельно низких концентраций примесей, не оказывающих влияние на их оптическую прозрачность, что потребовало разработки новых подходов.

Целью обзора было систематизировать научные основы способов получения особо чистых халькогенидных стекол, разработанных за последние 15 лет в ИХВВ РАН. К освещенным в первой части работы способам относятся: 1) синтез халькогенидов *p*-элементов через летучие йодиды; 2) получение шихты термическим разложением сульфид- и селенид-йодидов германия; 3) синтез и глубокая очистка монохалькогенидов германия. Разработанные способы позволили снизить содержание примеси водорода, кислорода, углерода и гетерогенных включений в халькогенидных стеклах на 1–2 порядка по сравнению с традиционными методами. В заключении предложены возможные пути дальнейшего снижения содержания примесей в стеклах на основе халькогенидов германия и галлия для достижения предельно низких оптических потерь.

Ключевые слова: халькогенидные стекла; особо чистые вещества; оптические материалы; синтез; ИК спектроскопия, химические транспортные реакции

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты» в рамках созданной лаборатории «Высокочистые халькогенидные стекла для фотоники среднего ИК-диапазона», государственное задание FFSR-2024-0001 и НОЦ Нижегородской области в рамках проекта «Техноплатформа 2035».

Для цитирования: Вельмузов А. П., Суханов М. В., Тюрина Е. А., Ширяев В. С. Современные способы получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия. Часть 1. Синтез через летучие и легкоплавкие соединения. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 16–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12482>

For citation: Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Tyurina E. A., Shiryayev V. S. Advanced methods for preparing especially pure glasses based on germanium and gallium chalcogenides. Part 1. Synthesis via volatile and low-melting compounds. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 16–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12482>

✉ Вельмузов Александр Павлович, e-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru

© Вельмузов А. П., Суханов М. В., Тюрина Е. А., Ширяев В. С., 2025



1. Введение

Перспективными материалами для оптики среднего инфракрасного (ИК) диапазона являются халькогенидные стекла – широкий класс стеклообразных неорганических материалов на основе сульфидов, селенидов и теллуридов элементов 13–15 групп Периодической системы. Эти стекла обладают широкой областью прозрачности в ИК диапазоне (рис. 1), высокой оптической нелинейностью, выраженными полупроводниковыми и акустооптическими свойствами [1–3]. К типичным халькогенидным стеклообразующим системам относятся: As – S, As – Se, As – S – Se, As – Se – Te, Ge – S, Ge – Se, Ge – As – S, Ge – As – Se, Ga – Ge – S, Ga – La – S, Ge – Sb – S, Ga – Ge – Se, Ga – Ge – Te и др. [4, 5]. Возрастает интерес к стеклам на основе халькогенидов галлия и сурьмы, не содержащих в составе мышьяк и германий [6, 7]. Это обусловлено большей прозрачностью таких стекол в длинноволновом ИК диапазоне.

Халькогенидные стекла находят широкое применение в качестве материалов ИК линз для приборов ночного видения и тепловизоров, изготовления волоконных световодов для систем защиты летательных аппаратов [8, 9]. На основе халькогенидных стекол разрабатываются волоконно-оптические сенсоры, источники суперконтинуума, элементы памяти и другие оптические и оптоэлектронные устройства [10–12].

Перспективным направлением практического использования этих материалов является изготовление оптической стеклокерамики, обладающей улучшенными, по сравнению со стеклом, механическими и теплофизическими свойствами [13]. Важнейшей областью применения халькогенидных стекол, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), является разработка люминесцентных и лазерных источников излучения среднего ИК диапазона [14, 15].

Ключевой характеристикой халькогенидных стекол, во многом определяющей их практическое применение, является содержание лимитируемых примесей, оказывающих наиболее негативное действие на оптические свойства. К таким примесям относятся: 1) водород в форме SH-, SeH-, TeH-, OH-групп и воды; 2) кислород в форме оксидов компонентов стекла и примесных элементов; 3) углеродсодержащие соединения: CS₂, CO₂, COS, органические вещества; 4) переходные металлы; 5) гетерогенные примесные включения, к которым, прежде всего, относится оксид кремния(IV), как материал аппаратуры для синтеза стекол. Указанные примеси имеют интенсивные полосы поглощения в области оптической прозрачности халькогенидных стекол (табл. 1) [16–19]. Гетерогенные включения снижают общий уровень прозрачности в широком спектральном диапазоне за счет рассеяния ИК излучения [20]. Интенсивность влияния гете-

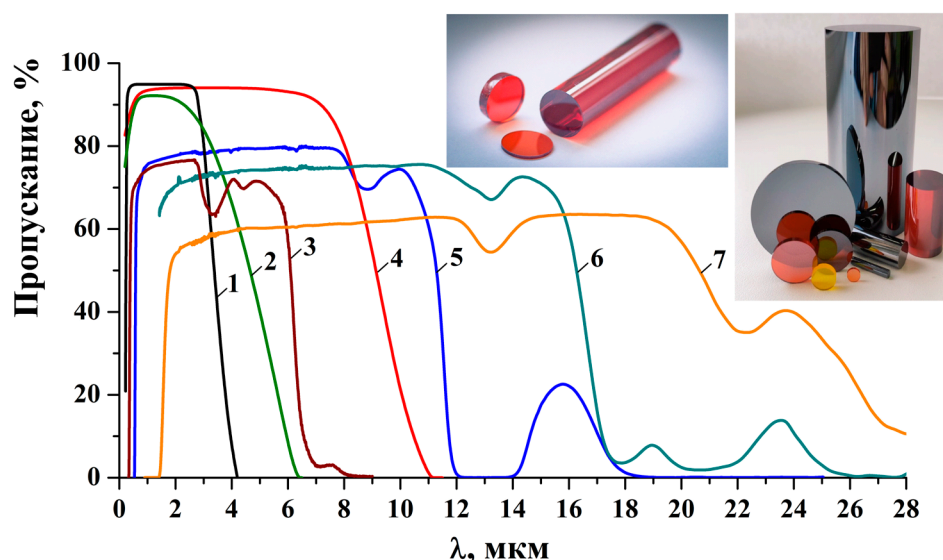


Рис. 1. Окна прозрачности некоторых оптических материалов в ближнем и среднем ИК диапазонах. 1 – кварцевое стекло; 2 – Al₂O₃; 3 – теллуридное стекло системы ZnO–TeO₂; 4 – CaF₂; 5 – сульфидное стекло Ga₅Ge₃₅S₆₀; 6 – селенидное стекло Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀; 7 – теллуридное стекло (GeTe)₄₀(AgI)₅₀. Длина оптического пути образцов может различаться, поэтому сравнение спектров пропускания является оценочным. На врезках изображены фотографии халькогенидных стекол, полученных в ИХВВ РАН

Таблица 1. Положение полос поглощения примесей $\lambda_{\text{макс.}}$, их коэффициенты поглощения ε и предельные содержания в стекле As_2S_3 , соответствующие собственным оптическим потерям $C_{\text{пред.}}$ [16–19, 24]

| Примесь | $\lambda_{\text{макс.}}$, мкм | ε , дБ/км/ppm(масс.) | $C_{\text{пред.}}$, ppb | Примесь | $\lambda_{\text{макс.}}$, мкм | ε , дБ/км/ppm(масс.) | $C_{\text{пред.}}$, ppb |
|--|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| SH | 4.0 | 2500 ppm(ат.) | 0.4 | SO ₂ | 8.63 | 43 | 2300 |
| SeH в стекле As ₂ Se ₃ | 4.5 | 1000 ppm(ат.) | 0.1 | Se–O в стекле As ₂ Se ₃ | 10.6 | 380 | 2.6 |
| GeH | 4.85 | – | – | Te–O | 13.1 | – | – |
| ОН (в SiO ₂) | 2.92 | 10 ⁴ | 0.3 | Ga – O | 15–20 | – | – |
| Ge–O в стекле Ge ₂₅ Se ₁₅ Te ₆₀ | 7.8 | 2610 | 0.4 | Si–O | 9.1 | 28000 | – |
| | 12.5 | 99000 | 0.01 | CO ₂ | 4.33 | 1.5·10 ⁴ | 0.04 |
| As ₂ O ₃ в стекле As ₂ Se ₃ | 12.65 | 4.3·10 ⁴ | 100 | COS | 4.95 | 10 ⁵ | 0.004 |
| | 9.5 | 1030 | 400 | CS ₂ | 6.68 | 4.8·10 ⁵ | 0.2 |

рогенных включений на оптическую прозрачность стекол преимущественно определяется их размерами. Для стекла Ge₂₅Sb₁₀S₆₅ показано, что при размере частиц SiO₂ на уровне 0.1 мкм и концентрации 10⁹ см^{–3} оптические потери в волокне будут составлять не менее 1 дБ/м в спектральном диапазоне 1.1–7.4 мкм. Частицы размером 1 мкм приводят к таким же потерям уже при концентрациях 10⁵ см^{–3} [21].

Собственные (без учета влияния примесей) оптические потери в стекле As₂S₃, рассчитанные из спектров поглощения особо чистого массивного образца, составляют <20 дБ/км в спектральном диапазоне 2–6 мкм с минимумом около 0.3 дБ/км на 5.2 мкм [22]. Согласно теоретической оценке, для стекла As₂Se₃ в области 2.5–6.6 мкм минимальные оптические потери не превышают 1 дБ/км [23]. Исходя из известных коэффициентов поглощения примесей [24], их содержание в стекле As₂S₃, соответствующее собственным оптическим потерям, не должно превышать 0.4 ppb(масс.) для водорода в форме SH-групп, 0.2, 0.004 и 0.04 ppb (масс.) для углерода в форме CS₂, COS и CO₂ соответственно. Для достижения минимальных оптических потерь в стекле As₂Se₃ содержание примеси водорода в форме SeH-групп не должно превышать 0.1 ppb(масс.), кислорода в форме оксидов – 0.1 ppm(масс.), углерода – 0.1–0.01 ppm(масс.) [25]. Содержание примесей в образцах халькогенидных стекол, получаемых традиционным способом с дистилляционной очисткой расплава, на 3–4 порядка выше допустимых значений [16]. Это существенно ограничивает практическое применение таких материалов в виде волоконных световодов и делает невозможным из-

готовление из них источников лазерного излучения. Оценка собственных оптических потерь в стеклах на основе халькогенидов германия и галлия к настоящему времени проведена только для состава Ge₃PS_{7.5} [26], что затрудняет определение предельно допустимой концентрации примесей в этих материалах.

Целью данного обзора было систематизировать научные основы способов получения особо чистых халькогенидных стекол, разработанных за последние 15 лет в ИХВВ РАН. Основная идея новых способов заключалась в применении соединений германия и галлия, более летучих, легкоплавких и реакционно-способных по сравнению с традиционно используемыми простыми веществами. Такими соединениями были: йодид германия(IV), йодид галлия(III), сульфид- и селенид-йодиды германия, халькогениды германия(II).

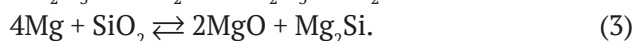
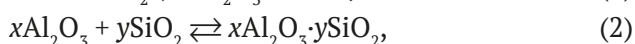
2. Традиционный способ получения халькогенидных стекол

Традиционно халькогенидные стекла получают взаимодействием простых особо чистых веществ марок 4–7 N в вакуумированных кварцевых ампулах [27]. Температура синтеза определяется составом стекла и обычно находится в интервале 750–950 °С. Для обеспечения однородности стекол процесс ведут в качающихся печах. Закалку расплава проводят на воздухе или в воду, в зависимости от кристаллизационной устойчивости стекол. Для снятия механических напряжений после закалки, образцы отжигают при температуре стеклования.

Основным приемом снижения содержания примесей в халькогенидных стеклах является до-

бавление в шихту геттеров, селективно связывающих примеси и переводящих их в легкоудаляемую форму, и последующая дистилляционная очистка расплава [27]. Для связывания примеси кислорода используют добавки алюминия и магния; снижению содержания водорода способствует хлорид теллура(IV) и хлорид алюминия(III). Указанный прием позволяет понизить концентрацию примесей в стеклах на 1–2 порядка. Содержание примеси водорода в форме SH-групп в лучших образцах германийсодержащих стекол, полученных традиционным способом, составляет 7.5 ppm (масс.) в $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ [17]; SeH-групп 2.7 ppm(масс.); кислорода в форме оксидов германия 0.2 ppm (масс.) в $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ [28].

Недостатком используемых геттеров является их взаимодействие со стенками кварцевого реактора, что приводит к поступлению примесей в халькогенидный расплав



При последующей дистилляционной очистке стеклообразующего расплава возможно неполное удаление продуктов реакций (1)–(3), имеющих низкую растворимость в халькогенидном расплаве. Это приводит к появлению в стеклах гетерогенных примесных включений и полос поглощения в области 9.1 мкм (Si–O) и 13.2 мкм (Al–O) [19]. Взаимодействие алюминия со стенками кварцевого реактора может приводить к его разрыву при охлаждении расплава. Это существенно затрудняет получение халькогенидных стекол и повышает опасность синтеза.

Основным недостатком дистилляционной очистки шихты является высокая температура и продолжительность процесса. Это обусловлено относительно низкой летучестью дихалькогенидов германия и необходимостью медленного испарения расплава для эффективной очистки от гетерогенных примесей. Высокие температуры способствуют поступлению примеси водорода, металлов и оксидов кремния из стенок кварцевого реактора в халькогенидный расплав [22, 29]. При получении теллуридно-германиевых стекол дополнительным ограничением дистилляционной очистки является диссоциативное испарение GeTe, затрудняющее получение шихты заданного химического состава [30].

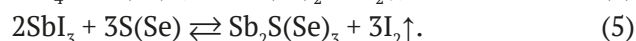
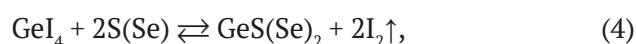
Принципиальной проблемой получения особо чистых стекол, содержащих галлий, является низкая летучесть этого металла и его халь-

когенидов [31, 32]. Это не позволяет проводить дистилляционную очистку стеклообразующего расплава. Поэтому галлий добавляют в шихту обычной загрузкой навески на воздухе или в перчаточном боксе с инертной атмосферой. При таком способе примеси оксидов и гидроксидов галлия, присутствующие на его поверхности и дополнительно образующиеся при пайке реактора, поступают в стеклообразующий расплав. Эти примеси существенно снижают прозрачность халькогенидных стекол в среднем ИК диапазоне.

Указанные проблемы в области получения оптических материалов на основе особо чистых халькогенидных стекол потребовали разработки новых подходов к их синтезу. Снижение содержания поглощающих и рассеивающих примесей на 2–3 порядка позволит значительно улучшить оптические характеристики халькогенидных стекол. Это расширит область и повысит качественный уровень их практического использования. Фундаментальная научная значимость повышения чистоты халькогенидных стекол заключается в возможности установить характер и границы влияния примесей на свойства этих материалов.

3. Получение халькогенидных стекол через летучие йодиды

Сущность разработанного способа заключается в синтезе компонентов шихты взаимодействием йодидов с халькогеном [33–35]. На примере систем Ge – Sb – S – I и Ge – Sb – Se – I халькогениды германия и сурьмы синтезируют по реакциям типа



Термодинамическое моделирование реакций (4) и (5) предсказывает невысокую степень превращения йодидов в соответствующие халькогениды в равновесных условиях – до 26 % для сульфидов и до 11 % для селенидов при температуре 500 °C [36]. Существенное увеличение выхода халькогенидов возможно за счет селективного выведения йода из реакционного расплава. На практике это осуществляют в вертикальной установке, выполненной из кварцевого стекла и состоящей из трех последовательно спаянных частей: 1) реактора; 2) массообменной секции; 3) приемника йода. Синтез компонентов шихты ведут при температуре 500–650 °C. Нагревание реакционной смеси приводит к выделению паров йода по реакциям (4) и (5), которые посту-

пают в приемник. Часть йода конденсируется в виде кристаллов, другая часть в жидкой форме стекает обратно в реактор. Наличие массообменной секции позволяет селективно выделять йод из реакционного расплава, не допуская существенного удаления из него летучих йодидов. По мере протекания синтеза шихта обедняется йодом, ее вязкость возрастает, что требует постепенного повышения температуры реактора для обеспечения расплавленного состояния шихты.

Содержание примесей металлов в полученных образцах стекол не превышало 0.5 ppm(масс.); кремния, являющегося основным источником гетерогенных включений, 0.02–0.1 ppm(масс.); наиболее трудно удаляемой примеси водорода в форме SH- и SeH-групп – 0.1–0.3 ppm(ат.) [33, 34]. Это на 1–2 порядка ниже, чем в стеклах, получаемых взаимодействием простых веществ с дистилляционной очисткой расплава. Достигнутый уровень чистоты обеспечивается следующими основными преимуществами способа:

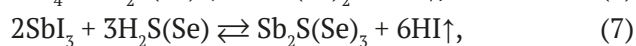
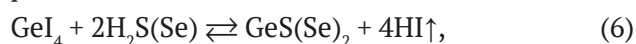
- йодиды *p*-элементов перед синтезом шихты подвергают глубокой очистке от примеси водорода, кислорода, углерода и гетерогенных включений методом вакуумной дистилляции при температурах не выше 200 °С. Содержание этих примесей в соответствующих простых веществах особо чистых марок не контролируется и может быть значительным;

- загрузку йодидов в реактор проводят вакуумным испарением, исключая контакт реагентов с атмосферными примесями (кислород, вода, органические вещества, пыль и т.д.);

- температура синтеза стеклообразующих

компонентов шихты не превышает 650 °С, что существенно снижает загрязняющее действие кварцевого реактора;

- йодиды *p*-элементов переводят примесь водорода в форме SH- и SeH-групп в легко удаляемую форму за счет протекания химических реакций



Образующийся йодоводород выводится из реакционного расплава и концентрируется в приемнике йода.

Основным недостатком способа является сложность обеспечения заданного химического состава стекла контролируемым выведением йода из реакционной смеси. Отклонения в содержании компонентов могут достигать 3–5 ат. %.

Разработанный способ был применен для синтеза кристаллических бинарных и сложных сульфидов и селенидов *p*-элементов с практическим выходом 70–98 % и остаточным содержанием йода от <0.1 до 2 ат. % [37–40] (табл. 2). Такое количество йода не оказывает заметного негативного влияния на оптические свойства халькогенидов, но позволяет выращивать их монокристаллы методом химического транспорта непосредственно в реакторе синтеза [42]. Это исключает необходимость дополнительной стадии добавления транспортирующего агента, приводящей к загрязнению материала. Теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что выход халькогенидов *p*-элементов повыша-

Таблица 2. Химический состав и практический выход некоторых халькогенидов, полученных через летучие йодиды

| Образец | Концентрация элемента, ат. % | | | | Выход, % |
|-----------------------------------|------------------------------|------|-------|------|----------|
| | <i>p</i> -элемент | Zn | S(Se) | I | |
| Ga ₂ S ₃ | 40.2 | – | 59.7 | 0.04 | 95 |
| In ₂ S ₃ | 39.1 | – | 59.4 | 1.5 | 72 |
| Sb ₂ S ₃ | 38.2 | – | 61.2 | 0.6 | 88 |
| GeS ₂ | 33.9 | – | 65.9 | 0.2 | 92 |
| ZnS | – | 50.5 | 48.7 | 0.8 | 91 |
| Ga ₂ Se ₃ | 41.3 | – | 57.3 | 1.4 | 82 |
| In ₂ Se ₃ | 42.3 | – | 56.1 | 1.6 | 70 |
| GeSe ₂ | 36.4 | – | 63.4 | 0.2 | 90 |
| ZnSe | – | 50.9 | 48.3 | 0.8 | 90 |
| ZnGa ₂ S ₄ | 29.2 | 14.8 | 55.6 | 0.4 | 94 |
| ZnGa ₂ Se ₄ | 26.9 | 16.2 | 56.5 | 0.4 | 88 |

ется при уменьшении атомной массы элемента в группе и при переходе от селенидов к сульфидам. Наиболее эффективно синтез протекает при взаимодействии йодида алюминия(III) и йодида галлия(III) с серой. Для получения Ga_2S_3 и сложных сульфидов на его основе используют реактор с двумя температурными зонами без массообменной секции. При температурах синтеза до 550°C образуется $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ с кубической сингонией элементарной ячейки (рис. 2а). Отжиг полученного сульфида при более высоких температурах приводит к образованию моноклинного $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Синтез халькогенидов индия, германия, сурьмы и висмута осложняется образованием в качестве промежуточных продуктов относительно устойчивых сульфид- и селенид-йодидов (рис. 2б, 2в). Разложение этих соединений приводит к образованию халькогенидов, например, по реакциям:

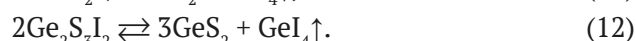
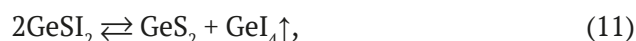


Получение теллуридов *p*-элементов 13–15 групп по предложенному способу затрудни-

тельно из-за термодинамических ограничений, относительно высокой температуры плавления теллура ($T_m = 451^\circ\text{C}$ [43]) и образования относительно устойчивого TeI_4 .

4. Получение стекол системы Ge – S(Se) – I термическим разложением сульфид- и селенид-йодидов германия

В системе Ge – S – I известно о существовании легкоплавких соединений состава GeSI_2 ($T_m = 150^\circ\text{C}$) [44] и $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{I}_2$ ($T_m = 310^\circ\text{C}$) [45], которые образуют устойчивые стекла. Термическое разложение этих сульфид-йодидов в температурном градиенте сопровождается выделением йодида германия(IV) и образованием сульфида германия(IV) [46] (рис. 3), что упрощенно описывается следующими химическими реакциями:



Контролируя степень разложения сульфид-йодидов можно задавать состав нелетучего продукта реакции. Это положение было заложено в основу способа получения стекол системы Ge –

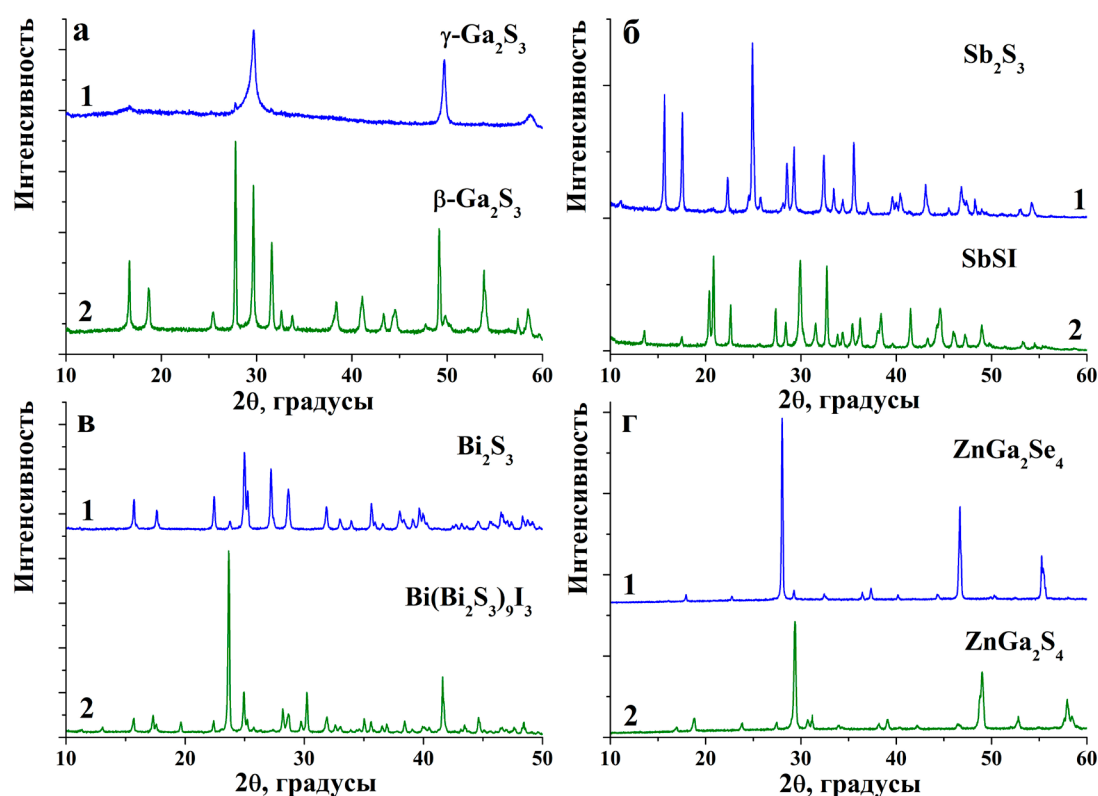


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов взаимодействия некоторых йодидов с халькогенами; а1 – $\text{GaI}_3 + \text{S} < 550^\circ\text{C}$ (PDF 49-1361 [41]); а2 – $\text{GaI}_3 + \text{S} > 550^\circ\text{C}$ (PDF 76-0752); б1 – $\text{SbI}_3 + \text{S}$ (PDF 75-1310); б2 – $\text{SbI}_3 + \text{S}$ промежуточный продукт (PDF 74-2244); в1 – $\text{BiI}_3 + \text{S}$ (PDF 84-0279); в2 – $\text{BiI}_3 + \text{S}$ промежуточный продукт (PDF 73-1157); г1 – $\text{ZnI}_2 + \text{GaI}_3 + \text{Se}$ (PDF 47-1590); г2 – $\text{ZnI}_2 + \text{GaI}_3 + \text{S}$ (PDF 84-2007)

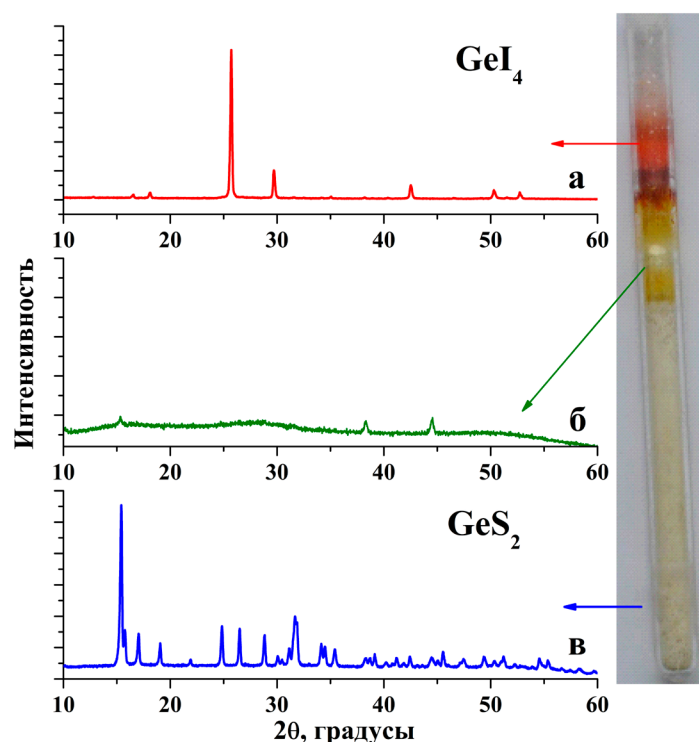
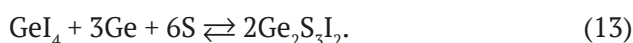


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов термического разложения стекла $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{I}_2$. а – холодный участок реактора, соответствует GeI_4 (PDF 75-0982); б – промежуточный участок, аморфный продукт со слабыми рефлексами от GeS_2 ; в – высокотемпературный участок, соответствует GeS_2 (PDF 71-0003). На врезке справа фото реактора

S – I при пониженных температурах [47, 48].

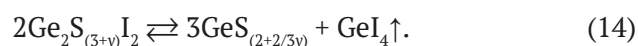
Синтез стеклообразного $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{I}_2$, его последующее термическое разложение и плавление полученной шихты проводили в одном вакуумированном реакторе из кварцевого стекла, что исключало загрязнение расплава примесями из атмосферы [47]. $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{I}_2$ получали взаимодействием йодида германия(IV), германия и серы при температуре 550 °C



При создании в реакторе градиента температуры от 550 °C до комнатной происходит термическое разложение полученного сульфид-йодида. Степень разложения контролировали его продолжительностью (от 1 до 5 часов) по предварительно установленной экспериментальной зависимости состава стекла от времени процесса. Это позволяло задавать содержание компонентов с отклонениями не более ± 2 ат. %. Далее испаритель с полученной шихтой отпаивали от установки и проводили гомогенизацию стеклообразующего расплава при 750 °C в режиме перемешивающего качания печи. По аналогии были получены стекла системы Ge – Se – I термическим разложением $\text{Ge}_2\text{Se}_3\text{I}_2$ [49].

Согласно результатам ИК-Фурье анализа, в лучших образцах полученных стекол содержание примеси водорода в форме SH- и SeH-групп находилось на уровне 0.1–0.5 ppm(ат.); OH-групп <0.05 ppm(масс.); кислорода, химически связанного с германием, не более 0.5 ppm(масс.), углерода в форме CO_2 , CS_2 и COS <0.01 ppm(масс.). Достигнутое содержание поглощающих примесей обусловлено существенным снижением температуры синтеза и эффективным удалением легколетучих примесных соединений на стадии термического разложения $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{I}_2$ и $\text{Ge}_2\text{Se}_3\text{I}_2$.

Основным ограничением разработанного метода является применимость только к двум стеклообразующим системам: Ge – S – I и Ge – Se – I. Для получения стекол состава, лежащего вне квазибинарного разреза $\text{GeS}(\text{Se})_2 - \text{GeI}_4$, необходимо использовать исходные сплавы с соответствующим избытком (у) или недостатком (-у) халькогена:



Наряду с использованием сульфид- и селенид-йодидов, стекла систем Ge – S и Ge – Se могут быть получены термическим разложением GeSBr_2 и $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ [50]. Недостатком такого спо-

соба является необходимость работы с жидким бромом для синтеза исходных соединений.

5. Получение стекол через монохалькогениды германия

5.1. Системы Ge – S, Ge – Se

В связи с указанными в п.2 недостатками традиционной вакуумной дистилляции халькогенидного расплава был предложен новый подход, заключающийся в синтезе и очистке монохалькогенидов германия. Синтез проводят пропусканием паров халькогена над смесью гранул германия с геттером [51, 52]. Побочными продуктами при синтезе монохалькогенидов германия по предложенному способу являются дихалькогениды. Согласно результатам термодинамического моделирования систем Ge – S и Ge – Se методом констант равновесия образованию GeS и GeSe способствует увеличение температуры реактора и снижение температуры испарителя халькогена [51, 53]. Результаты термодинамического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными значениями оптимальных условий синтеза монохалькогенидов германия: температура реактора 550–600 °С; температура испарителя халькогена 240–260 °С для серы и 330–350 °С для селена.

С применением разработанного способа были получены особо чистые стекла состава $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ [54]. Содержание примесей в волоконном световоде, вытянутом из такого стекла, составило: водорода в форме SeH-групп на уровне 1.8 ± 0.1 ppm(ат.); кислорода, химически связанного с германием, 0.013 ± 0.002 ppm(масс.). По этим показателям полученный световод является лучшим среди изготовленных из стекол на основе селенидов германия. Минимальные оптические потери в световоде составили 0.77 дБ/м на длине волны 5.6 мкм (рис. 4). Относительно высокий уровень потерь может быть обусловлен частичной кристаллизацией стекла из-за неоптимизированных условий вытяжки волокна. Рекордно низкие потери в селенидно-германиевых волоконных световодах, полученных к настоящему времени, составляют 0.1 дБ/м на длине волны 6.5 мкм [28]. Содержание примеси водорода в форме SeH-групп и кислорода, химически связанного с германием, в этом световоде составляет 2.7 ppm(ат.) и 0.2 ppm(масс.) соответственно.

Для сульфидных систем разработанный способ в комплексе с синтезом сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой был использован при получении особо чистых стекол

$\text{Ga}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$ и $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$ [53]. Спектры поглощения образцов и фотографии дифракционных пятен от субмикронных включений, зарегистрированных методом 3D лазерной ультрамикроскопии, приведены на рис. 5. Содержание примеси водорода в образцах в форме SH-групп составило 0.2–0.6 ppm(масс.), что на 2 порядка ниже, чем при синтезе из простых веществ. В стеклах, полученных традиционным методом, содержание гетерогенных включений микронного размера, установленное оптической микроскопией, находилось на уровне $n \times 10^3$ шт./см³. Содержание субмикронных включений (0.1–0.9 мкм), найденное методом 3D лазерной ультрамикроскопии, достигало $n \cdot 10^8$ шт./см³. В образцах, полученных по разработанному способу, регистрировались единичные включения микронных размеров ($< 10^2$ шт./см³). В субмикронной области наблюдалось только фоновое рассеяние, т.е. собственное рассеяние на замороженных флуктуациях или на мелких (< 100 нм) включениях, которые не вносят существенный вклад в оптические потери в среднем ИК диапазоне.

Разработанный способ имеет следующие основные преимущества по сравнению с традиционной дистилляцией расплава:

- более высокая летучесть монохалькогенидов германия по сравнению с дихалькогенидами позволяет снизить температуру вакуумной очистки шихты на 50–100 °С;

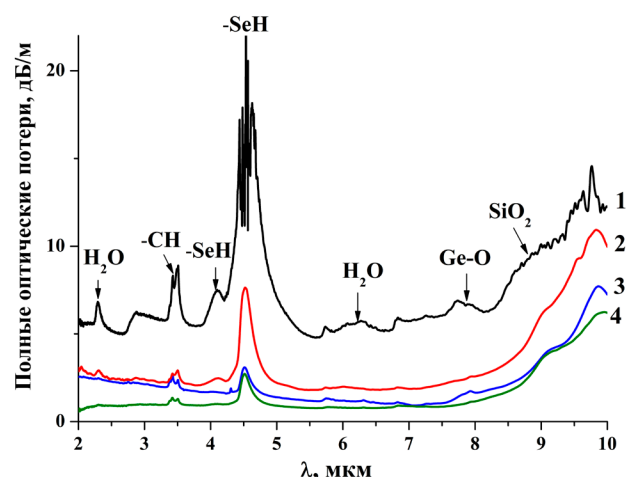


Рис. 4. Спектры полных оптических потерь волоконных световодов без отражающей оболочки, изготовленных из стекол $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$, полученных: из простых веществ без дополнительной очистки (1); с добавлением алюминия в шихту и двукратной дистилляцией расплава (2); пропусканием паров селена над германием (3); пропусканием паров селена над смесью германия с алюминием (4) [54]

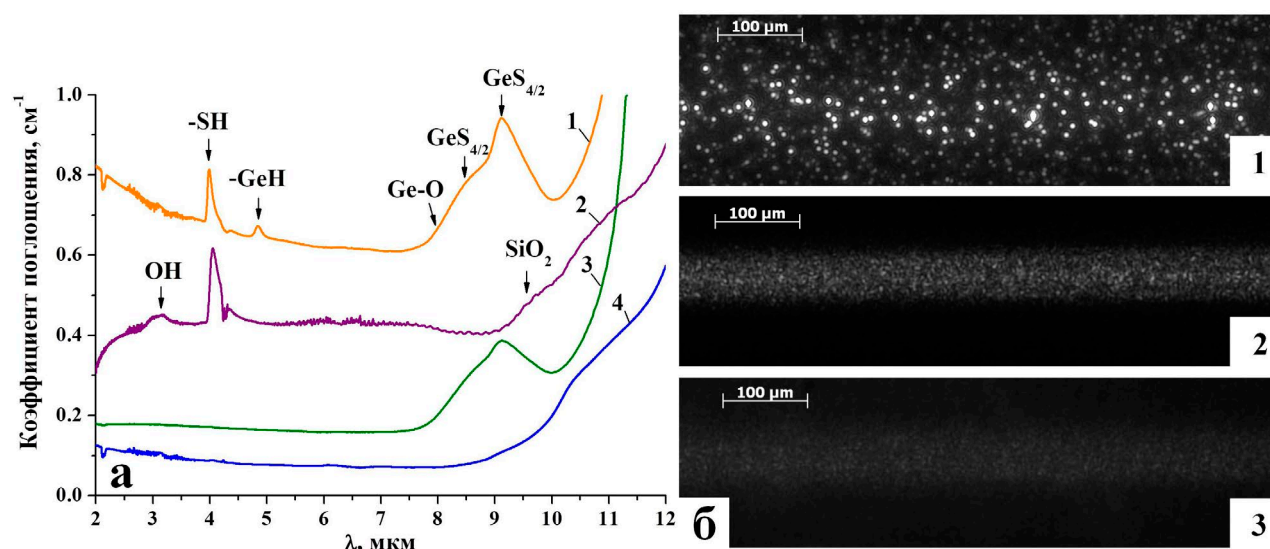
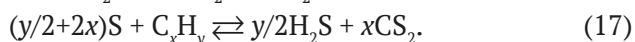
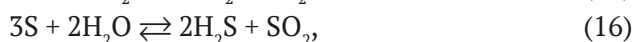
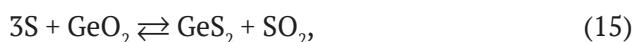


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и фотографии дифракционных пятен от субмикронных включений (б) стекол $\text{Ga}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$ и $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$; образцы $\text{Ga}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$, полученные традиционным методом (а1, б1) и по разработанному способу (а3, б2); образцы $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$, полученные традиционным методом (а2) и по разработанному способу (а4, б3) [53]

– добавление геттера в промежуточную ампулу с германием минимизирует поступление продуктов его взаимодействия с примесями и кварцевым реактором в стеклообразующий расплав;

– пропускание паров халькогена позволяет проводить предварительное химическое травление гранул германия перед загрузкой компонентов шихты в реактор. Это способствует удалению поверхностных загрязнений с гранул (адсорбированных газов, воды и OH-групп, оксидов, гетерогенных включений) за счет захвата парами монокхалькогида германия или химических реакций типа (15)–(17):



Для этого первые порции монокхалькогида германия (50–100 мг), в которых могут быть сконцентрированы поверхностные примеси, выводятся из системы.

5.2. Система Ge – Te

Дополнительным ограничением традиционной вакуумной дистилляции шихты при получении стекол на основе системы Ge – Te (например, $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$) является диссоциативное испарение монотеллурида германия [30]



Выделяющийся германий остается в испарителе, что приводит к заметному отклонению состава стекла от заданного значения. Согласно экспериментальным результатам, после одно-, двух- и трехкратной дистилляции расплава отклонения в содержании германия в стеклах $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ достигают 0.5, 0.9 и 2.1 ат. % [55]. Это соответствует степени разложения GeTe 2.5, 4.5 и 10.5 % соответственно. В разработанном способе проблема сохранения химического состава шихты решается за счет постоянного присутствия паров теллура над GeTe , смещающего равновесие реакции (18) влево. Однако при повторной дистилляции шихты $(\text{GeTe})_x\text{Te}_{100-x}$ для дополнительного снижения содержания примесей наблюдается заметное разложение GeTe . Это обусловлено тем, что на начальном низкотемпературном этапе дистилляции происходит полное испарение теллура. Подавление диссоциации теллурида германия(II) за счет избытка халькогена в паровой фазе на заключительных стадиях очистки становится невозможным.

Для решения указанной проблемы был разработан новый способ дистилляционной очистки шихты $(\text{GeTe})_x\text{Te}_{100-x}$ [55]. Сущность предлагаемого способа заключается в пространственно разделенной конденсации теллура и теллурида германия(II) при дистилляционной очистке стеклообразующего расплава. Пространственное разделение компонентов шихты позволяет проводить последующую ее очистку, исключая диссоциацию GeTe . Это достигается за счет воз-

возможности последовательной дистилляции GeTe и теллура из отдельных ампул. На завершающих стадиях испарения теллурида германия(II) над ним пропускают пары теллура, что подавляет протекание реакции (18) в прямом направлении. В случае частичного разложения GeTe при дистилляции пары теллура взаимодействуют с выделившимся германием и переводят его в паровую фазу. Это исключает неполный переход германия из испарителя в приемник при очистке шихты $(\text{GeTe})_x\text{Te}_{100-x}$.

Отклонения составов стекол $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$, полученных с использованием разработанного способа очистки, не превышали 0.2 ат. % даже после трех дистилляций расплава. Соответствующая степень разложения GeTe составляет 1.0 %. Такие отклонения не оказывают заметного влияния на ключевые свойства халькогенидных стеклообразных материалов. Способ является составной частью комплексных подходов к получению особо чистых стекол на основе системы Ge – Te.

6. Заключение

Разработанные способы получения позволяют существенно, на 1–2 порядка, снизить содержание примесей в стеклах на основе халькогенидов германия и галлия. Во многом это обусловлено тем, что в способах реализованы химические принципы глубокой очистки веществ. Как правило, эффективность однократной стадии очистки от примесей с использованием химических реакций превышает таковую для физико-химических методов (дистилляция, кристаллизация и др.) [56]. В химических методах коэффициент разделения определяется разностью термодинамических потенциалов реакций с участием основного вещества и примеси. Эта разность может существенно превышать различия термодинамических функций фазовых переходов примеси и очищаемого вещества (плавление, испарение), на которых основаны физико-химические методы разделения. В свою очередь, эти различия определяются тем, что в химических методах эффект очистки обусловлен перераспределением внутримолекулярных связей, энергия которых, в общем случае, выше, чем межмолекулярных. Эффективность разделения в химических методах зависит от вида реакции. Подбором соответствующего реагента можно обеспечить высокие значения коэффициентов разделения. Безусловным преимуществом химических методов является их применимость в тех случаях, когда основное вещество являет-

ся нелетучим, тугоплавким или термически неустойчивым соединением. Тем не менее, необходимым условием получения халькогенидных стекол с низким содержанием всех типов примесей является применение комплекса методов очистки и загрузки компонентов шихты в реактор, включающего вакуумную дистилляцию.

Важным приемом, реализованным в разработанных способах, является трансформация химической формы компонентов шихты с целью увеличения их летучести, легкоплавкости и изменения (повышения или понижения) реакционной способности. Это позволяет: 1) существенно снизить температуру и продолжительность синтеза; 2) уменьшить взаимодействие с кварцевым реактором; 3) повысить эффективность удаления примесей.

Основной недостаток химических методов очистки – загрязнение основного вещества элементами, присутствующими в реагентах. В разработанных способах получения ключевыми реагентами являются йодиды. Однако йод не оказывает заметного негативного влияния на целевые свойства халькогенидных стекол при умеренных концентрациях. Более того, известно, что добавление йода повышает кристаллизационную устойчивость стекол, увеличивает общий уровень прозрачности и расширяет ее диапазон, способствует растворению РЗЭ [57–60]. Это делает йодиды *p*-элементов одними из наиболее подходящих транспортных агентов для получения особо чистых халькогенидных стекол.

Несмотря на существенное увеличение уровня чистоты, достигнутое содержание примесей еще на 2 порядка превосходит верхние значения, не оказывающие влияние на оптические свойства халькогенидных стекол. Это требует дальнейшего совершенствования разработанных способов, оптимизации их температурно-временных режимов и аппаратного оформления. Для снижения загрязняющего действия кварцевого реактора при химическом транспорте с участием йодидов возможно изготовление отдельных элементов или покрытий наиболее высокотемпературных зон из таких материалов, как корунд, пиролитический нитрид бора и др. Высокие требования должны предъявляться к качеству исходных трубок из кварцевого стекла по содержанию примеси ОН-групп и металлов. Необходим строгий контроль поверхностных дефектов, являющихся наиболее химически активными центрами при контакте стенок реактора с халькогенидным расплавом. Требуется развитие

методов снижения содержания этих примесей и дефектов в реакторах термической, химической, плазмохимической и другими видами обработки [61, 62]. Важным направлением исследований является оценка минимально достижимых оптических потерь в стеклах на основе халькогенидов германия и галлия для определения границ примесного влияния на это ключевое свойство.

Заявленный вклад авторов

Вельмузов А. П. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, написание текста, итоговые выводы. Суханов М. В. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Тюрина Е. А. – развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Ширяев В. С. – концепция исследования, проведение исследования, редактирование.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Sanghera J. S. Optical properties of chalcogenide glasses and fibers. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 113–138. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.113>
2. Zakery A., Elliott S. R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003;330: 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064>
3. Cao Z., Dai S., Liu Z., Liu C., Ding S., Lin C. Investigation of the acousto-optical properties of Ge–As–Te–(Se) chalcogenide glasses at 10.6 μm wavelength. *Journal of American Ceramic Society*. 2021;104: 3224–3234. <https://doi.org/10.1111/jace.17767>
4. Виноградова Г. З. *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах: двойные и тройные системы*. М.: Наука. 1984. 174 с.
5. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
6. Yang A., Zhang M., Li L., ... Tang D. Ga – Sb – S chalcogenide glasses for mid-infrared applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015;99(1): 12–15. <https://doi.org/10.1111/jace.14025>
7. Lecomte A., Nazabal V., Le Coq D., Calvez L. Ge-free chalcogenide glasses based on Ga-Sb-Se and their stabilization by iodine incorporation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018;481: 543–547. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.046>
8. Zhou T., Zhu Z., Liu X., Liang Z., Wang X. A Review of the precision glass molding of chalcogenide glass (ChG) for infrared optics. *Micromachines*. 2018;9: 337. <https://doi.org/10.3390/mi9070337>
9. Kumar M. B., Kumar P. R. A missile jamming design for aircraft defence using infrared automated counter measures. *Journal of Scientific Research*. 2022;66(02): 163–171. <https://doi.org/10.37398/jsr.2022.660222>
10. Boussard-Plédel C. Chalcogenide waveguides for infrared sensing. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 381–410. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.381>
11. Hyot B. Chalcogenide for phase change optical and electrical memories. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 597–631. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.597>
12. Saini T. S., Sinha R. K. Mid-infrared supercontinuum generation in soft-glass specialty optical fibers: a review. *Progress in Quantum Electronics*. 2021;78: 1000342. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2021.100342>
13. Lin C., Rüsel C., Dai S. Chalcogenide glass-ceramics: functional design and crystallization mechanism. *Progress in Materials Science*. 2017;93: 1–44. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.11.001>
14. Heo J., Chung W. J. Rare-earth-doped chalcogenide glass for lasers and amplifiers. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 347–380. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.347>
15. Jackson S. D., Jain R. K. Fiber-based sources of coherent MIR radiation: key advances and future prospects. *Optics Express*. 2020;28(21): 30964–31017. <https://doi.org/10.1364/OE.400003>
16. Snopatin G. E., Shiryayev V. S., Plotnichenko V. G., Dianov E. M., Churbanov M. F. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics. *Inorganic Materials*. 2009;45(13): 1439–1460. <https://doi.org/10.1134/S0020168509130019>
17. Shiryayev V. S., Ketkova L. A., Churbanov M. F., ... Sibirkin A. A. Heterophase inclusions and dissolved impurities in $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009;355(52–54): 2640–2646. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.022>
18. Nishii J., Yamashita T., Yamagishi T. Oxide impurity absorptions in Ge – Se – Te glass fibres. *Journal of Materials Science*. 1989;24: 4293–4297. <https://doi.org/10.1007/BF00544501>
19. He Y., Wang X., Nie Q., ... Dai S. Optical properties of Ge–Te–Ga doping Al and AlCl_3 far infrared transmitting chalcogenide glasses. *Infrared Physics & Technology*. 2013;58: 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.12.038>
20. Ketkova L. A., Churbanov M. F. Heterophase inclusions as a source of non-selective optical losses in highpurity chalcogenide and tellurite glasses for fiber optics.

Journal of Non-Crystalline Solids. 2017;480: 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.018>

21. Shiryaev V. S., Ketkova L. A., Churbanov M. F., ... Sibirkin A. A. Preparation of optical fibers based on Ge – Sb – S glass system. *Optical Materials*. 2009;32: 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.09.003>

22. Churbanov M. F., Skripachev I. V., Snopatin G. E., Ketkova L. A., Plotnichenko V. G. The problems of optical loss reduction in arsenic sulfide glass IR fibers. *Optical Materials*. 2020;122: 109812. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109812>

23. Dianov E. M., Petrov M. Yu., Plotnichenko V. G., Sysoev V. K. Estimate of the minimum optical losses in chalcogenide glasses. *Soviet Journal of Quantum Electronics*. 1982;12(4): 498–499. <https://doi.org/10.1070/QE1982v012n04ABEH012237>

24. Churbanov M. F., Snopatin G. E., Shiryaev V. S., Plotnichenko V. G., Dianov E. M. Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011;357: 2352–2357. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.057>

25. Ширяев В. С., Сметанин С. В., Овчинников Д. К., Чурбанов М. Ф., Крюкова Е. Б., Плотниченко В. Г. Влияние примесей кислорода и углерода на оптическую прозрачность стекла As_2Se_3 . *Неорганические материалы*. 2005;41(3): 369–376. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9157359>

26. Shibata S., Terunuma Y., Manabe T. Ge – P – S chalcogenide glass fibers. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1980;19(10): 603–605. <https://doi.org/10.1143/JJAP.19.L603>

27. Churbanov M. F., Shiryaev V. S. Preparation of high-purity chalcogenide glasses. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2014;44: 3–35. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.3>

28. Troles J., Shiryaev V., Churbanov M., ... Adam J. L. GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the MID-IR. *Optical Materials*. 2009;32: 212–215. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.07.024>

29. Churbanov M. F., Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Snopatin G. E., Skripachev I. V., Plotnichenko V. G. Arsenic-sulfide glasses with low content of hydrogen impurity for fiber optics. *Optical Materials*. 2018;77: 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.023>

30. Novoselova A. V., Zlomanov V. P., Karbanov S. G., Matveyev O. V., Gas'kov A. M. Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1972;7: 85–115. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(72\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(72)90005-2)

31. Speiser R., Johnston H. L. Vapor pressures of inorganic substances. IX. Gallium. *Journal of the American Chemical Society*. 1953;75(6): 1469–1470. <https://doi.org/10.1021/ja01102a057>

32. Greenberg H. Thermodynamic basis of crystal growth. *Phase P-T-X equilibrium and non-stoichiometry*. Springer Berlin Heidelberg: Springer series in materials science; 2002. 250 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04876-4>

33. Velmuzhov A. P., Sibirkin A. A., Shiryaev V. S., ... Koltashev V. V. Preparation of Ge – Sb – S – I glass system

via volatile iodides. *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*. 2011;13(8): 936–939.

34. Velmuzhov A. P., Sibirkin A. A., Shiryaev V. S., ... Plekhovich A. D. Preparation of Ge – Sb – Se – I glass system via volatile iodides. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014;405: 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.015>

35. Чурбанов М. Ф., Сибиркин А. А., Вельмузов А. П., Ширяев В. С., Дианов Е. М., Плотниченко В. Г. Способ получения особо чистых тугоплавких халькогенидных стекол. Патент РФ: № 2467962. Опул. 27.11.2012, бюл. №. 33. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37502753>

36. Velmuzhov A. P., Sibirkin A. A., Shiryaev V. S., Churbanov M. F. Equilibrium in GeI₃ – S(Se) systems. *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*. 2011;13(11–12): 1437–1441.

37. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Потапов А. М., Сучков А. И., Чурбанов М. Ф. Получение особо чистого Ga₂S₃ взаимодействием GaI₃ с серой. *Неорганические материалы*. 2014;50(7): 708–712. <https://doi.org/10.7868/s0002337x1407015x>

38. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Сучков А. И., Чурбанов М. Ф., Тюрина Е. А. Получение ZnGa₂S₄ взаимодействием GaI₃ и ZnI₂ с серой. *Неорганические материалы*. 2016;52(7): 706–711. <https://doi.org/10.7868/s0002337x16070149>

39. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., Suchkov A. I. Preparation of ZnGa₂Se₄ by reacting GaI₃ and ZnI₂ with selenium. *Inorganic Materials*. 2024. (in press).

40. Чурбанов М. Ф., Вельмузов А. П., Суханов М. В. Способ получения особо чистых сульфидов р-элементов III группы Периодической системы. Патент РФ: № 2513930. Опул. 20.04.2014, бюл. 11. Режим доступа: https://patents.s3.yandex.net/RU2513930C1_20140420.pdf

41. PCPDFWIN – a Windows retrieval/display program for accessing the ICDD PDF-2 database, JSPDS – International Center for Diffraction Data, 1998.

42. Binnewies M., Glaum R., Schmidt M., Schmidt P. Chemical vapor transport reactions. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG; 2012. 628 p. <https://doi.org/10.1515/9783110254655>

43. Schlieper A., Feutelais Y., Fries S. G., Legendre B., Blachnik R. Thermodynamic evaluation of the Germanium – Tellurium system. *Calphad*. 1999;23(1): 1–18. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(99\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00012-7)

44. Дембовский С. А., Кириленко В. В. Стеклообразование и химические соединения в системах A^{IV} – B^{VI} – C^{VII} (A^{IV} = Si, Ge; B^{VI} = S, Se; C^{VII} = Br, I). *Физика и химия стекла*. 1975;3: 225–230.

45. Pohl S., Seyer U., Krebs B. Sulfidhalogenide des Germaniums: Darstellung und Strukturen von Ge₄S₆Br₄ und Ge₄S₆I₄. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1981;36(11): 1432–1436. <https://doi.org/10.1515/znb-1981-1116>

46. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Shiryaev V. S., Suchkov A. I., Plekhovich A. D. Thermal decomposition study of GeSI₂ and Ge₂S₃I₂ glassy alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015;411: 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.018>

47. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Plekhovich A. D., ... Churbanov M. F. New method for preparation of specially pure glasses in the Ge – S – I system by melting the products

of thermal decomposition of $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{I}_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015;429: 178–182. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.006>

48. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Чурбанов М. Ф. Способ получения особо чистых стекол системы германий-селен – йод. Патент РФ: 2618257. Оpubл. 03.05.2017, бюл. 13. Режим доступа: <https://patenton.ru/patent/RU2618257C1.pdf>

49. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Shiryayev V. S., Kotereva T. V., Snopatin G. E., Churbanov M. F. Preparation of special purity Ge-S-I and Ge-Se-I glasses. *Optical Materials*. 2017;67: 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.041>

50. Блинов Л. Н. Моделирование, синтез и исследование новых стеклообразных халькогенидных материалов (обзор). *Физика и химия стекла*. 2015;41(1): 43–48. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23033278> Blinov L. N. Modelling, synthesis, and study of new glassy chalcogenide materials. *Glass Physics and Chemistry*. 2015;41(1), 26–30. <https://doi.org/10.1134/s108765961501006x>

51. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Shiryayev V. S., ... Fadeeva D. A. Preparation of especially pure Ge-Se glasses via germanium monoselenide for Mid-IR fiber optics. *Optical Materials*. 2018;84: 888–892. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.029>

52. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Чурбанов М. Ф. Способ получения особо чистых стекол системы германий-селен. Патент РФ: № 2648389. Оpubл. 26.03.2018, бюл. 9. Режим доступа: https://patents.s3.yandex.net/RU2648389C1_20180326.pdf

53. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryayev V. S. Preparation of high-purity chalcogenide glasses containing gallium(III) sulfide. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022;593: 121786. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121786>

54. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Zernova N. S., ... Kurganova A. E. Preparation of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ glasses with low hydrogen and oxygen impurities content for middle IR fiber optics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019;521: 119505. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119505>

55. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryayev V. S. Distillation with separate condensation of components as a new way to prepare especially pure $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ glasses with precisely desired composition. *Separation and Purification Technology*. 2023;324: 124532. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124532>

56. Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е. *Введение в теорию глубокой очистки веществ*. М.: Наука, 1981, 320 с. [Devatykh G. G., Elliev Yu. E. Introduction to the theory of deep purification of substances*. Moscow: Nauka Publ., 1981, 320 p. (In Russ.)]

57. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Plekhovich A. D., ... Shiryayev V. S. Preparation and investigation of Ge-S-I glasses for infrared fiber optics. *Optical Materials*. 2016;52: 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.019>

58. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., Plekhovich A. D., Shiryayev V. S. Effect of iodine on physicochemical and optical properties of $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{77-x}\text{Se}_{5-x}\text{I}_x$

= 0–10) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023;622: 122676. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122676>

59. Wilhelm A. A., Boussard-Pledel C., Coulombier Q., Lucas J., Bureau B., Lucas P. Development of far-infrared-transmitting Te based glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics. *Advanced Materials*. 2007;19: 3796–3800. <https://doi.org/10.1002/adma.200700823>

60. Galstyan A., Messaddeq S. H., Skripachev I., Galstian T., Messaddeq Y. Role of iodine in the solubility of Tm^{3+} ions in As_2S_3 glasses. *Optical Materials Express*. 2016;6(1): 230–243. <https://doi.org/10.1364/OME.6.000230>

61. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Чурбанов М. Ф., Котерева Т. В., Шабарова Л. В., Кириллов Ю. П. Поведение гидроксильных групп в кварцевом стекле при термообработке в интервале 750–950 °С. *Неорганические материалы*. 2018;54(9): 977–983. <https://doi.org/10.1134/s0002337x18090166>

62. Lallement L., Gosse C., Cardinaud C., Peignon-Fernandez M.-C., Rhallabi A. Etching studies of silica glasses in inductively coupled plasmas: Implications for microfluidic devices fabrication. *Journal of Vacuum. Science & Technology A*. 2010;28: 277–286. <https://doi.org/10.1116/1.3298875>

Информация об авторах

Вельмузов Александр Павлович, к. х. н., с. н. с. лаборатории Высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8739-3868>

velmuzhov.ichps@mail.ru

Суханов Максим Викторович, к. х. н., с. н. с. лаборатории Высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0525-6286>

sukhanov@ihps-nnov.ru

Тюрина Елизавета Александровна, м. н. с. лаборатории Высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6107-9862>

tyurina.ichps@mail.ru

Ширяев Владимир Семенович, д. х. н., заместитель директора по научной работе, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1726-7313>

shiryayev@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 15.08.2024; одобрена после рецензирования 26.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 15.01.2025.



Обзор

Обзорная статья

УДК 546.681:546.221:536.422/542.655:54.057

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12484>

Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными» (A_2B_3) структурами в системах $A^{III}-B^{VI}$. Часть 2. Фазовые диаграммы и подходы к некоторым задачам воспроизводимого синтеза в системах $A^{III}-B^{VI}$. Обзор

А. Ю. Завражнов¹✉, Н. Ю. Брежнев², И. Н. Некрылов¹, А. В. Косяков¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»,
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

Аннотация

В работе проводится анализ фазовых диаграмм систем $A^{III}-B^{VI}$ и фазовых равновесий с участием кристаллических соединений, образующихся в этих системах. Детально обсуждается место на T - x -диаграмме каждой твердой бинарной фазы – прежде всего, относящихся к семействам моно- и сескви- сульфидов и селенидов алюминия, галлия и индия. При наличии необходимых данных проанализированы и области гомогенности этих фаз. Для полиморфных (или близких к ним) превращений описан характер происходящих структурных превращений и проанализирована температурная устойчивость различных модификаций близкого состава. На примерах нескольких систем показано, как изменяя условия эксперимента, можно воспроизводимо получать соединения с требуемой структурой (даже для разных политипов структур с очень близким строением отдельных слоев) и требуемым составом (в т. ч., и в пределах областей гомогенности фаз). Рассматриваются различные способы воспроизводимого неорганического синтеза с учетом особенностей фазовой диаграммы и фазовых равновесий. В заключении анализируются актуальные и частично до сих пор нерешенные вопросы, касающиеся особенностей соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ и $A_1^{III}B_1^{VI}$.

Ключевые слова: халькогениды, $A(III)B(VI)$, стехиометрические вакансии, фазовые диаграммы, фазовые равновесия

Для цитирования: Завражнов А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н., Косяков А. В. Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными» (A_2B_3) структурами в системах $A^{III}-B^{VI}$. Часть 2. Фазовые диаграммы и подходы к некоторым задачам воспроизводимого синтеза в системах $A^{III}-B^{VI}$. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 29–47. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12484>

For citation: Zavrazhnov A. Y., Brezhnev N. Y., Nekrylov I. N., Kosyakov A. V. Phases with layered (AB) and “defective” (A_2B_3) structures in $A^{III}-B^{VI}$ systems. Part 2. Phase diagrams and approaches to some problems of reproducible synthesis in $A^{III}-B^{VI}$ systems. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 29–47. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12484>

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

© Завражнов А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н., Косяков А. В., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Настоящий обзорный цикл статей посвящен описанию двух больших групп очень необычных в плане структуры и свойств неорганических веществ – моно- и сесквихалькогенидов Al, Ga, In – соединений. В первой части работы рассмотрены структурные особенности фаз, относящихся к семействам $A_1^{III}B_1^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$, и вытекающие из этих структурных особенностей возможные сферы практического использования этих соединений. Целью этой второй части работы является суммирование и согласование данных по фазовым диаграммам и равновесиям в системах $A^{III}-B^{VI}$. При этом основное внимание уделяется взаимосвязи между конкретной фазовой диаграммой и условиями образования тех или иных модификаций кристаллических фаз из семейств моно- и сесквисульфидов и селенидов алюминия, галлия и индия. В этой части работы мы также рассмотрим основы новых способов прецизионного варьирования как фазового, так и нестехиометрического состава уже синтезированных кристаллических халькогенидов. Поиск таких способов вызван тем, что традиционные способы регулирования состава твердой фазы через пар (например, в ходе направленной кристаллизации с контролируемым давлением пара) почти непригодны для халькогенидов $A^{III}B^{VI}$ по причине весьма низких величин давлений насыщенных паров над конденсированными фазами даже в условиях контакта с расплавами (равновесия $S-L-V$) [1]. И предыдущая, и настоящая (вторая) части обзора основаны на анализе как сторонних литературных данных, так и результатов работ коллектива авторов этой статьи и других сотрудников ВГУ.

2. Системы Al – S и Al – Se

2.1. Т-х-диаграмма и фазовые равновесия в системе Al – S

При упоминании системы алюминий – сера любой химик сразу вспомнит о существовании

* Различные модификации $A^{III}B^{VI}$, связанные друг с другом твердофазными превращениями, часто характеризуются близкими, но различающимися составами (например, $\gamma\text{Ga}_2+\delta\text{S}_3$ и $\alpha'\text{Ga}_2\text{S}_3$). Это противоречит классическому определению полиморфизма, согласно которому разные структуры должны иметь один и тот же состав. С учетом близости структурных мотивов $A_2^{III}B_3^{VI}$ мы говорим о фазах семейств сесквихалькогенидов (Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 и т. д.), стараясь избегать употребления термина «полиморфизм». Также мы говорим и о фазах семейств монохалькогенидов.

только одного соединения Al_2S_3 , которое легко получается прямым синтезом (например, при поджигании смеси порошковых Al + S). Этот сульфид алюминия до последнего времени считался бесперспективным для наукоемкого материаловедения. Действительно, Al_2S_3 легко разрушается на воздухе и в жидкой воде (последнее взаимодействие служит общеизвестным удобным способом получения газообразного сероводорода). Несмотря на вышеизложенное, пример системы Al – S наглядно показывает, как фазовая диаграмма может стать основой для создания новой и возможно очень перспективной химической технологии даже в том случае, когда твердые промежуточные фазы вообще невозможно получить при комнатной температуре (как AlS), или же они быстро деградируют в атмосфере (как Al_2S_3).

При детальном анализе выясняется, что система Al – S не является слишком простой. Так, еще в 1940 г Мураками и Шибата [2] показали, что наряду с Al_2S_3 , существует и **монос**ульфид алюминия AlS, который можно получить только при температурах около 1000 °С. Однако область существования AlS (~50 °С) можно легко «проскочить», поскольку при превышении верхнего предела существования моносульфид алюминия разлагается по перитектической реакции (см. рис. 1):



При снижении температуры фаза AlS также разлагается. Более того, до сих пор не удавалось сохранить моносульфид алюминия даже при быстром закаливании. Распад AlS при охлаждении приводит к практически чистому расплавленному алюминию (жидкость L_1) и сесквисульфиду алюминия [3]:



Авторы более поздних работ [4–8] провели ряд экспериментальных исследований с помощью термического и рентгеноструктурного анализа (PCA), а также оптической металлографии. Благодаря этим работам удалось выяснить, что моносульфид алюминия AlS плавится перитектически при ~1058 °С (реакция 1), а сесквисульфид Al_2S_3 – конгруэнтно при ~1073 °С. Общий вид диаграммы представлен на рис. 1, а наиболее важные данные о фазовых равновесиях сведены в табл. 1.

Из особенностей представленной диаграммы, помимо уже упоминавшегося AlS, наблю-

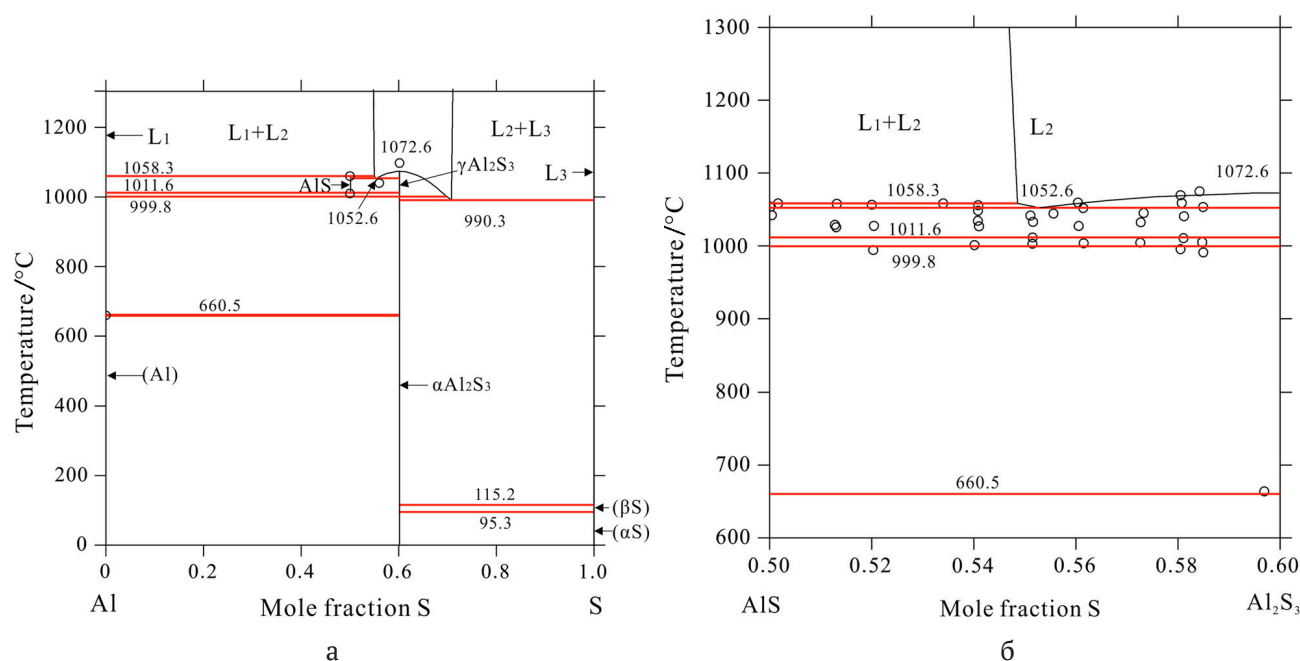


Рис. 1. T - x -диаграмма системы Al – S [3] (a) и увеличенный фрагмент этой диаграммы в области составов с содержанием серы от 50 до 60 мол. % (b) [3]. Результаты расчета CALPHAD по модели растворов замещения по модели растворов замещения приводятся вместе с экспериментальными данными

даемого на T - x -диаграмме в узком диапазоне температур, следует отметить две модификации Al_2S_3 (α и γ ; последняя плавится конгруэнтно), а также три жидкие фазы, разделенные широкими областями расслоения: L_1 – почти чистый расплавленный алюминий, L_3 – почти чистая жидкая сера и L_2 – расплав, близкий по составу формуле Al_2S_3 . Кроме того, авторы нового подробного анализа системы Al – S [3] пришли к мнению, что верхний предел существования моносulfид алюминия связан не с перитектическим (1), а с весьма редким среди фазовых равновесий синтетическим превращением, в котором твердая фаза может быть получена при охлаждении двух несмешивающихся расплавов (смещение вправо равновесия 3):



В структурном отношении моносulfид AlS до сих пор не исследован. Причиной тому является высокая агрессивность соединений «низковалентного» алюминия по отношению к почти любым твердым материалам и невозможность закалки AlS без разложения. Для Al_2S_3 выявлено несколько полиморфных модификаций, но, судя по данным [8] и [3], которые недавно подтвердились результатами экспериментальных [9] и расчетных [10, 11] работ, устойчивыми могут быть только две модификации: гексагональная форма α - Al_2S_3 (ПГ $P6_1$, существует

от комнатных температур до ~ 1000 °C) и фаза γ - Al_2S_3 с тригональной структурой корунда (ПГ $R\bar{3}c$). γ -фаза существует при высоких температурах: от ~ 1000 °C до точки конгруэнтного плавления (~ 1070 °C). Наибольший интерес представляет собой α -модификация, поскольку именно она имеет структуру со стехиометрическими вакансиями. Эта структура производится от кристаллической решетки «дефектного» вюртцита и подробно рассматривалась выше при анализе «дефектных» сесквисulfидов галлия модификация α - Ga_2S_3 .

2.2. Физико-химические основы использования равновесий с участием sulfидов алюминия. Получение металлического алюминия по карбосulfидному способу

Несмотря на кажущуюся полную «академичность» вопроса о существовании на фазовой диаграмме моносulfид алюминия, который образуется только в узкой температурной области и не сохраняется при закаливании, управление процессами синтеза и разложения этого вещества представляется очень важным для разработки новой схемы промышленного получения металлического алюминия (см. ниже). Поиск новых путей получения металлического алюминия связан с тем, что традиционная технология выплавки алюминия при помощи электролиза (процесс Холла–Эру) сопровождается выброса-

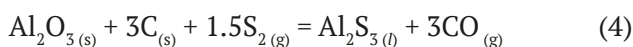
Таблица 1. Трехфазные равновесия конденсированных фаз в системе Al – S по литературным данным. В колонках «Составы» численные значения приводятся для фаз, перечисляемых в соответствии с соответствующими уравнениями фазовых реакций. Все расчетные (по различным моделям) данные таблицы относятся к работе [3], экспериментальные величины – к источникам [6–8]

| Уравнение | Тип фазовой реакции | T, °C | Составы, мол. % S* | | | Источник информации |
|---------------------------------------|-----------------------------|--------|--------------------|------|-------|--|
| $L_1 = Al_s + \alpha-Al_2S_3$ | Эвтектическая (вырожденная) | ~ 660 | – | 0 | 60 | Эксперимент, [6] |
| | | 660.5 | 0 | 0 | 60 | Модель растворов замещения (Substitutional solution model), (Далее – модель SSM) |
| | | 660.5 | 0 | 0 | 60 | Модель ассоциированных растворов, (Associate model) (Далее – модель AM) |
| $L_1 + L_2 = AlS$ | Синтектическая | 1060.0 | – | –51 | 50 | Эксперимент, [6] |
| | | 1058.3 | 0 | 54.3 | 50 | Модель SSM |
| | | 1059.9 | 4.1 | 54.8 | 50 | Модель AM |
| $L_1 = AlS + \gamma-Al_2S_3$ | Эвтектическая | 1040.0 | 56.0 | 50.0 | ~ 59 | Эксперимент, [6] |
| | | 1052.6 | 55.3 | 50.0 | 60 | Модель SSM |
| | | 1052.6 | 55.7 | 50.0 | 60 | Модель AM |
| $AlS = L_1 + \gamma-Al_2S_3$ | Кататектическая | 1010.0 | 50.0 | ... | < 60 | Эксперимент, [6] |
| | | 1011.6 | 50.0 | 0 | 60 | Модель SSM |
| | | 1011.5 | 50 | 2.6 | 60 | Модель AM |
| $L_2 = \gamma-Al_2S_3 + L_3$ | Моноэвтектическая | 973.0 | – | ... | ... | Эксперимент, [7] |
| | | 990.3 | 70.7 | 60 | 100 | Модель SSM |
| | | 970.6 | 63.6 | 60 | 100 | Модель AM |
| $L_3 = \alpha-Al_2S_3 + \beta-S$ | Эвтектическая (вырожденная) | ~ 115 | ~ 100 | 60 | ~ 100 | Эксперимент, [8] |
| | | 115.2 | 100 | 60 | 100 | Модель SSM |
| | | 115.2 | 100 | 60 | 100 | Модель AM |
| $\beta-S = \alpha-Al_2S_3 + \alpha-S$ | Эвтектоидная (вырожденная) | ~ 95.5 | ~ 100 | 60 | ~ 100 | – |
| | | 95.3 | 100 | 60 | 100 | Модель SSM |
| | | 95.3 | 100 | 60 | 100 | Модель AM |

ми экологически вредных фторидов углерода. Эти фториды (CF₄ с примесью C₂F₆) выделяется как побочные продукты на жертвенном графитовом аноде, который погружен в расплав Al₂O₃ – Na_{3x}K_x[AlF₆].

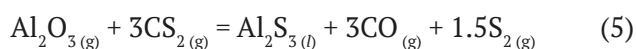
Шаг 1. Карбосульфидизация алюминиевой руды, содержащей, в основном, Al₂O₃ [12]

Один из наиболее перспективных альтернативных путей получения Al основан на т. н. карбосульфидном способе, который состоит из трех следующих стадий. Способ Loutfy основан на том, что алюминиевая руда (Al₂O₃) реагирует с углем (графит) и парами серы при температуре 1027 – 1227 °C с образованием расплава Al₂S₃ (4):

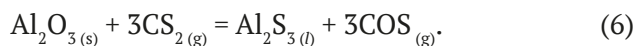


Немного другой путь получения сесквисульфида алюминия предложили Sportel и Verstraten. По этой схеме γ -Al₂O₃ реагирует с парами сероу-

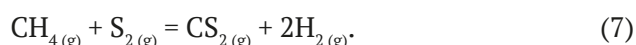
глерода при несколько меньшей температуре (≥ 750 °C), но под давлением от 5 до 35 атм:



Поскольку СО и пары серы реагируют с образованием сероокиси углерода, последнее уравнение иногда представляют как:



Используемый в этой схеме сероуглерод может быть получен непосредственно в том же реакторе при взаимодействии природного газа с парами серы:



Шаг 2. Инконгруэнтная сублимация расплава Al₂S₃. Полученный расплав нагревают при пониженном давлении до температур от ~1330 до ~1630 °C. Это приводит к удалению из распла-

ва части серы, в результате чего состав жидкости (L_2) смещается к составу с содержанием серы 53 – 54 мол. %:



Шаг 3. Выделение Al при кататектическом распаде AlS . Снижение температуры расплава L_2 , полученного на предыдущем шаге, вызывает кристаллизацию фазы AlS (рис. 1). Дальнейшее охлаждение до $t < 1010$ °C вызывает диспропорционирование моносulfида алюминия по реакции (2). В результате наряду с твердым Al_2S_3 получается почти чистый жидкий алюминий. Расплавленный металл стекает в нижнюю часть реактора, а сесквисulfид алюминия направляется на повторное нагревание для удаления части серы.

В последнее время были найдены и другие сферы применения сесквихалькогенидов алюминия. В частности, $\alpha-Al_2S_3$ нашел применение в перспективных химических источниках тока (ХИТ) [13, 14]. Al-S-аккумуляторы работают при относительно невысоких температурах (~85 °C) за счет переноса электронов от анода (металлического Al или Al-сплава) к катоду – сере (S^0). Свободная сера интеркалирована в графитоподобный нитрид бора ($\alpha-BN$) или распределена в массиве углеродных нанотрубок. При разряде аккумулятора сера превращается в микрокристаллический $\alpha-Al_2S_3$. При заряде ионы Al^{3+} удаляются из sulfида, а сера переходит в исходное окисленное состояние S^0 . Подчеркнем, что возможность быстрого заряда Al-S-аккумуляторов, по видимому, связана со особенностями структуры $\alpha-Al_2S_3$, которая содержит *стехиометрические вакансии* V_{Al} , что облегчает диффузию ионов Al^{3+} в твердой фазе. Для переноса ионов Al^{3+} в жидком электролите используется ионная жидкость, в которой катионы представлены азот-органическими ионами (например, катионом 1-этил-3-метилимидазолия), а анионы – ионами $[AlCl_4]^-$ и $[Al_2Cl_7]^-$. Имеются также сообщения и о высокой перспективности таких ХИТ, в которых в материале катода сера частично или полностью замещена селеном [15], [16], причем такие ХИТ могут эксплуатироваться уже при комнатной температуре.

2.3. Система Al – Se и селенид алюминия Al_2Se_3

В этой же части обзора вместе с системой Al – S рассмотрим и соответствующую селеновую систему. Это связано с тем, что селениды алюминия изучены гораздо хуже sulfидов, а практическое применение единственной промежуточной фазы этой системы – сесквиселе-

нида алюминия (Al_2Se_3) – находится на зачаточном уровне.

Согласно [3], в этой системе при давлениях вблизи атмосферного существует конгруэнтно плавящееся узкогетогенное соединение (рис. 2), моноклинная (Cc) структура которого характеризуется упорядоченным расположением вакансий и более подробно рассматривается в главе 2.1 (при рассмотрении изоструктурной фазы α' - Ga_2S_3). Вместе с тем отметим, что представленная на рис. 2 диаграмма представляет собой результат расчетов по определенным моделям растворов и нуждается в проверке. Тот факт, что этому селениду ранее приписывали формулу Al_3Se_4 , может указывать на заметное смещение состава в сторону избытка алюминия относительно идеальной стехиометрии с содержанием селена 60 мол. % (ср. с составом фазы $\gamma-Ga_{2+\delta}S_3$ в следующей описываемой системе).

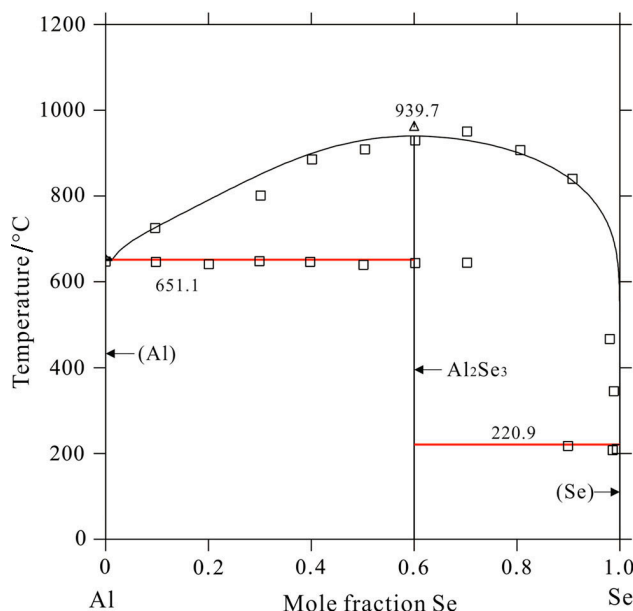


Рис. 2. T-x-диаграмма системы Al – Se [3]. Результаты расчета CALPHAD по модели растворов замещения по модели растворов замещения приводят-ся вместе с экспериментальными данными

3. Система Ga – S

При поиске путей воспроизводимого синтеза кристаллических фаз, особенно в случае существования многих полиморфных модификаций, очень желательно найти условия, при которых эти фазы оказываются устойчивыми относительно других соединений этой системы*. Ины-

* Конечно, синтез можно вести так, чтобы сразу получать метастабильное или даже неустойчивое (в условиях реакции) вещество. Но на таком пути возникает риск невозпроизводимости методики.

ми словами, при выборе такой стратегии получаемая модификация должна присутствовать на равновесной фазовой диаграмме данной системы. Тогда можно получить данную фазу в близких к равновесным условиях и, далее, закалить ее. Именно с противоречивыми данными о фазовых равновесиях и о фазовой диаграмме связаны, на наш взгляд, неудачные и взаимоисключающие описания путей формирования тех или иных объемных структур. Ярким примером необходимости детального изучения P - T - x - (или, хотя бы, T - x -) диаграмм служит система Ga – S.

До настоящего времени в этой системе не вызывал разногласий лишь тот факт, что в ней присутствуют твердые конгруэнтно плавящиеся фазы со стехиометриями GaS и Ga_2S_3 , а также то, что последней стехиометрии отвечают сразу несколько модификаций с «дефектными» кристаллическими решетками, которые базируются на структурных типах сфалерита или вюрцита [17], [18]. Кроме того, не вызывал вопросов и тот факт, что насыщенный пар над сульфидами галлия представлен молекулами Ga_2S и S_2 . При этом GaS сублимирует инконгруэнтно с образованием почти только Ga_2S , а для Ga_2S_3 в области гомогенности находятся конгруэнтно испаряющиеся составы [19, 20]. Заметим, что и другие халькогениды алюминия, галлия и индия при сублимации ведут себя аналогичным образом [1, 21].

Однако до сих пор не было ясности относительно того, какие другие фазы могут реализо-

вываться в этой системе и какова структура соответствующей диаграммы. В частности, в работах известных авторов [20] (с. 106) и [19] (с. 138) сульфиды GaS и Ga_2S_3 рассматриваются как единственные кристаллические промежуточные вещества в данной системе (рис. 3). Однако в исследовании [22] дается совершенно иная картина, где помимо моно- и сесквисульфида галлия указаны также субсульфид (Ga_2S), а также Ga_4S_5 – оба с инконгруэнтным типом плавления. В относительно современных справочных работах [23] и [24] система Ga – S представлена также в соответствии с [22] (рис. 4). Кроме того, существование фаз Ga_2S и Ga_4S_5 нашло подтверждение в независимом исследовании [25].

Однако в наших последних подробных исследованиях [26–31] получена T - x -диаграмма системы Ga – S (рис. 5), которая заметно отличается от любого из двух приведенных выше изображений. При этом диаграмма рис. 5 оказалась близкой к изображениям, опубликованным в малоизвестных франкоязычных работах [18, 32]. Подчеркнем, что соответствующие рис. 5 представления о системе и равновесиях получены с использованием различных подтверждающих друг друга методов: рентгеновского анализа (XRD, HTXRD – до 600 °C), *in-situ* рентгеновским анализом с использованием синхротронного рентгеновского излучения для высокотемпературного (до ~ 1030 °C) исследования фазовых равновесий, дифференциальный термиче-

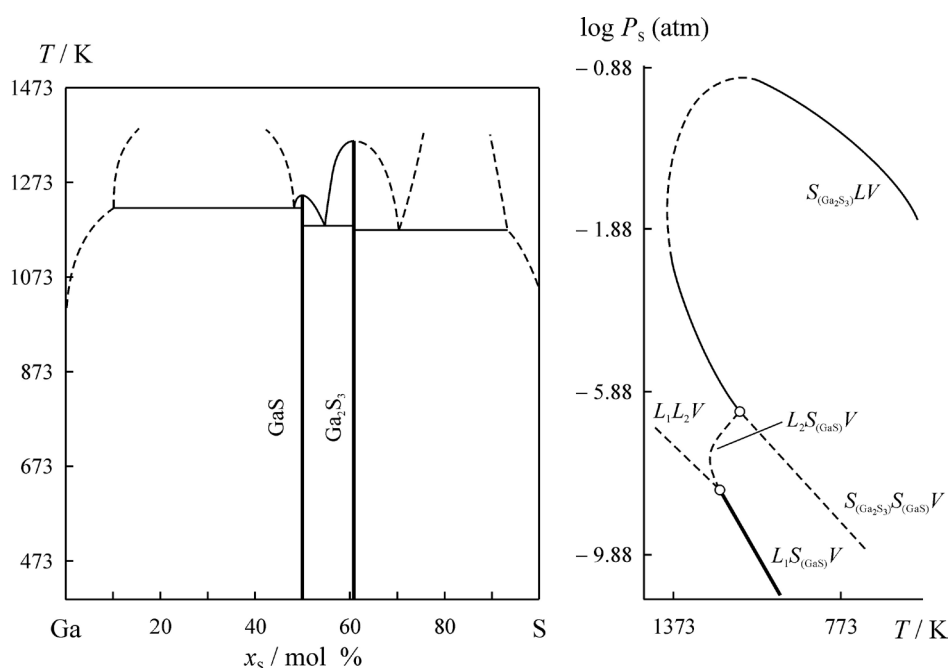


Рис. 3. T - x диаграмма системы Ga-S по данным [19, 20]

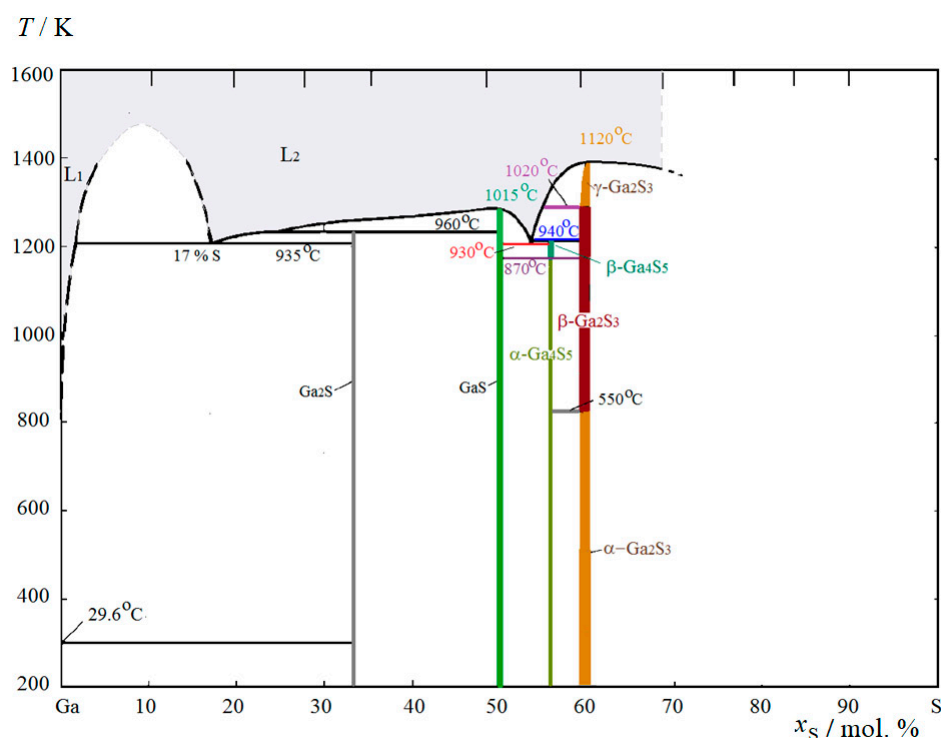


Рис. 4. T - x диаграмма системы Ga-S по данным [22]

ский анализ (DTA) совместно с новым статическим методом термического анализа [33], методы просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM, SAED). Эта диаграмма и присутствующие на ней фазы подробно проанализированы в совсем недавно опубликованной статье [31]. Не пересказывая подробно эту работу, остановимся лишь на основных особенностях системы Ga-S.

1. Никакие эксперименты не подтверждают существование твердой фазы Ga_2S . Более того, в литературе отсутствуют структурные данные по этому веществу. Наиболее вероятно, что ошибочные представления о твердом субсульфиде галлия возникли, исходя из анализа валового состава продукта пересублимации моносulfида галлия из горячей зоны в холодную. Действительно, сублимация GaS происходит инконгруэнтно с преимущественным образованием паров Ga_2S . Однако при конденсации пары субсульфида диспропорционируют, давая гетерогенный порошкообразный образец Ga + GaS.

2. Для фазы Ga_4S_5 , обнаруженной в [22], скорее всего, была допущена ошибка в определении состава. Скорее в этой работе авторы получили одну из фаз семейства Ga_2S_3 , а именно, γ - $Ga_{2+\delta}S_3$ с содержанием серы около 59.3 мол. %.

3. Если моносulfид галлия является практически строго стехиометрическим соедине-

нием, то для сесквисulfида галлия существует целое семейство фаз с «дефектными» структурами сфалерита или вюрцита. При этом фаза с наибольшим упорядочением стехиометрических вакансий при генезисе от структуры вюрцита – α' - Ga_2S_3 – является, согласно представлениям [18], единственной устойчивой при комнатной температуре. Кроме того, как и GaS, она является узкогомогенной и практически строго стехиометричной. Другие фазы этого семейства могут быть устойчивы (относительно других фаз) только при высоких температурах. При этом наиболее смещена в сторону галлия относительно идеального состава – до 0.7 мол. % – «дефектно-сфалеритная» модификация γ - $Ga_{2+\delta}S_3$, которая реализуется на фазовой диаграмме в узкотемпературной области около 900 °C. Еще более высокотемпературные формы – α - и β - Ga_2S_3 – группируются ближе к составу 60 мол. % S. Все они могут быть выделены индивидуально и сохраняться при комнатной температуре после отжига в равновесных условиях, завершаемого закаливанием.

4. Получение той или иной модификации семейства Ga_2S_3 , по всей видимости, очень сильно зависит от наличия даже малых концентраций примеси, о чем свидетельствуют следующие факты.

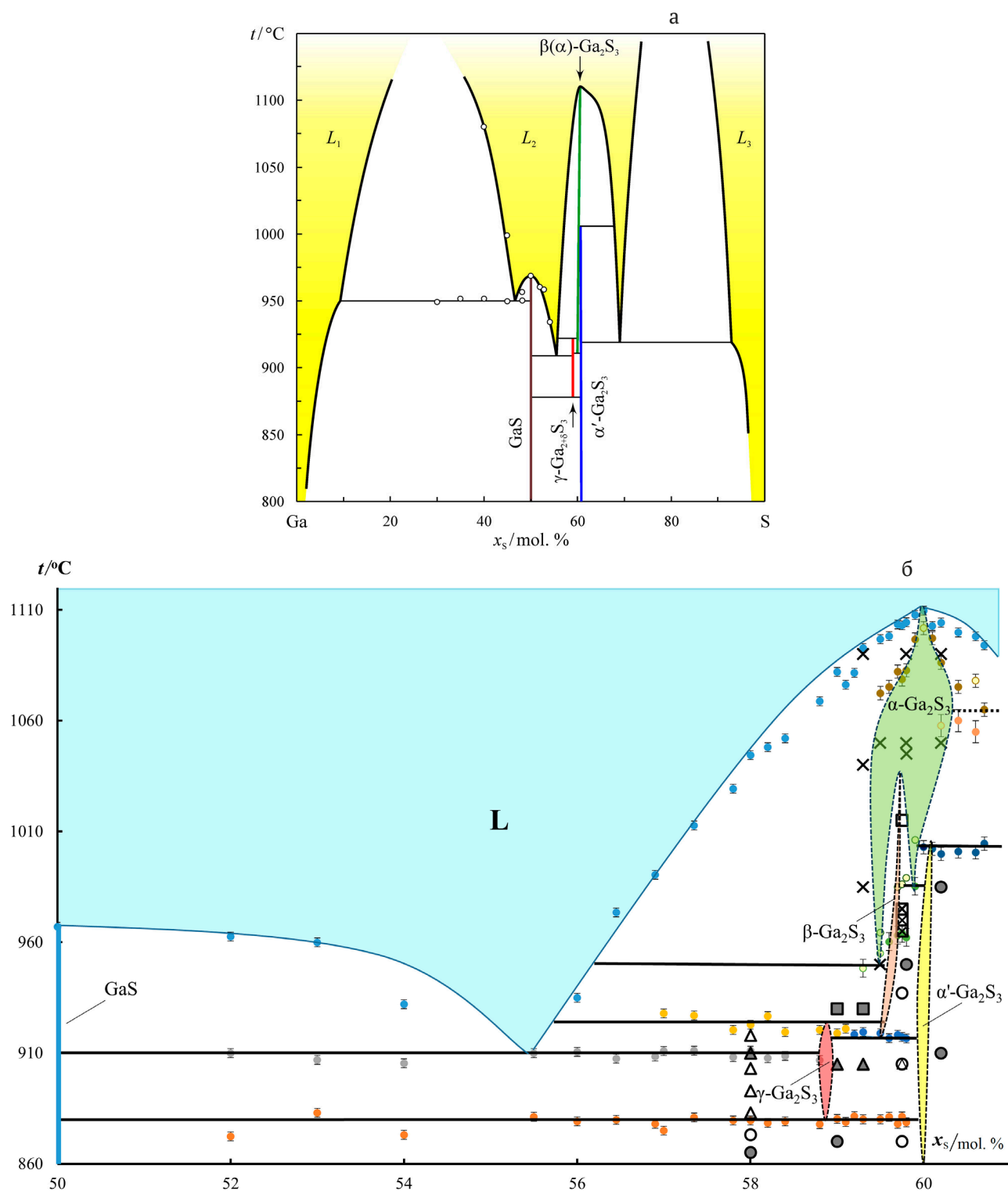


Рис. 5. Новые данные по T - x диаграммы Ga – S: общий вид [29] (а) и подробно исследованный фрагмент, в котором реализуется 4 «дефектные» модификации семейства Ga_2S_3 [31] (б)

а). В частности, мы наблюдали стабилизацию кубической фазы $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ при введении уже 0.5 мол. % железа [34]. Гексагональные модификации – α - и $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ – стабилизировались примесью марганца [35]. Эти модифика-

ции наблюдались при температурах, намного меньших тех, которые допускает для данной системы фазовая диаграмма системы Ga – S даже при учете небольшого возможного переохлаждения.

б). О выделении кубической формы при кристаллизации из расплавов йодида калия или хлорида свинца сообщали авторы [36]. Более того, в последней работе сам порядок выделения равновесных фаз семейства Ga_2S_3 при разных температурах оказывался совершенно иным, чем это следует из T - x -диаграммы системы $Ga-S$ (ср. рис. 5 и рис. 6).

в). Кубическая γ -фаза выделялась и при кристаллизации стекол системы $Ga-Ge-S$ (разрез $Ga_2S_3-GeS_2$) при 750 °C. Напомним, что для чистого сесквисульфида галлия фаза $\gamma-Ga_{2+8}S_3$ становится метастабильной при температурах меньше 878 °C и быстро превращается в $\alpha'-Ga_2S_3$ при $t < 840$ °C (при медленном охлаждении или отжиге) [37].

г). При получении сесквисульфида галлия путем окисления расплава трийодида галлия элементарной серой при 500 °C также выделялась кубическая высокотемпературная модификация $\gamma-Ga_{2+8}S_3$; при небольшом повышении температуры (до 650 °C) выделялась другая фаза с гексагональной структурой ($P6_1$) [38]. Заметим, что для чистого сесквисульфида галлия обе модификации должны при указанных температурах однозначно превращаться в моноклинный $\alpha'-Ga_2S_3^*$.

* Авторы [38] для гексагональной модификации с ПГ $P6_1$ используют название $\beta-Ga_2S_3$. В большей части литературных источников и в наших работах эта фаза фигурирует как $\alpha-Ga_2S_3$, а обозначение $\beta-Ga_2S_3$ закрепилось за вюрцитоподобной «дефектной» формой с ПГ $P6_3mc$.

Соединения из семейства сесквисульфидов галлия должны быть очень перспективными для материаловедения (люминесцентные свойства [39], [40], нелинейная оптика [40] и т. д.). Однако неполная воспроизводимость выделения каждой индивидуальной модификации заметно ограничивает их использование. Можно надеяться, что уточненная фазовая диаграмма системы $Ga-S$, а также подробные исследования тройных диаграмм $Ga-S-X$ (X – примесь) – особенно с учетом чрезвычайно высокой чувствительности устойчивости различных модификаций к очень малым концентрациям примесей – внесут свой вклад в решение вопроса о применении фаз семейства Ga_2S_3 в современном материаловедении.

4. Система $Ga-S$

На сегодняшний день система $Ga-S$ видится самой бедной среди $A^{III}-B^{VI}$ по числу промежуточных твердых фаз [3, 21]. На T - x -диаграмме обсуждаемой системы присутствует две полиморфные модификации слоистого моноселенида галлия [40] и две модификации сесквиселенида галлия [41], [42] (рис. 7).

«Дефектные» соединения семейства Ga_2Se_3 представлены высокотемпературной модификацией $\beta-Ga_2Se_3$ со структурой сфалерита (с неупорядоченными вакансиями) и низкотемпературной моноклинной формой $\alpha-Ga_2Se_3$, которая изоструктурна $\alpha'-Ga_2S_3$ (с упорядоченными

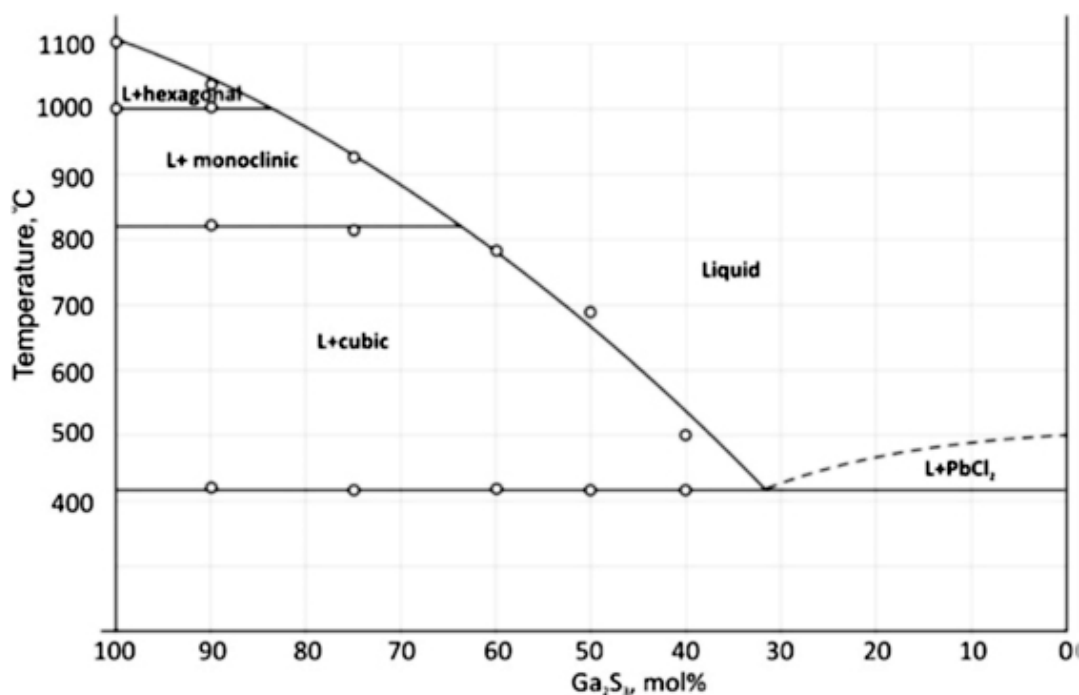


Рис. 6. T - x -диаграмма системы $Ga_2S_3-PbCl_2$ по данным [36]

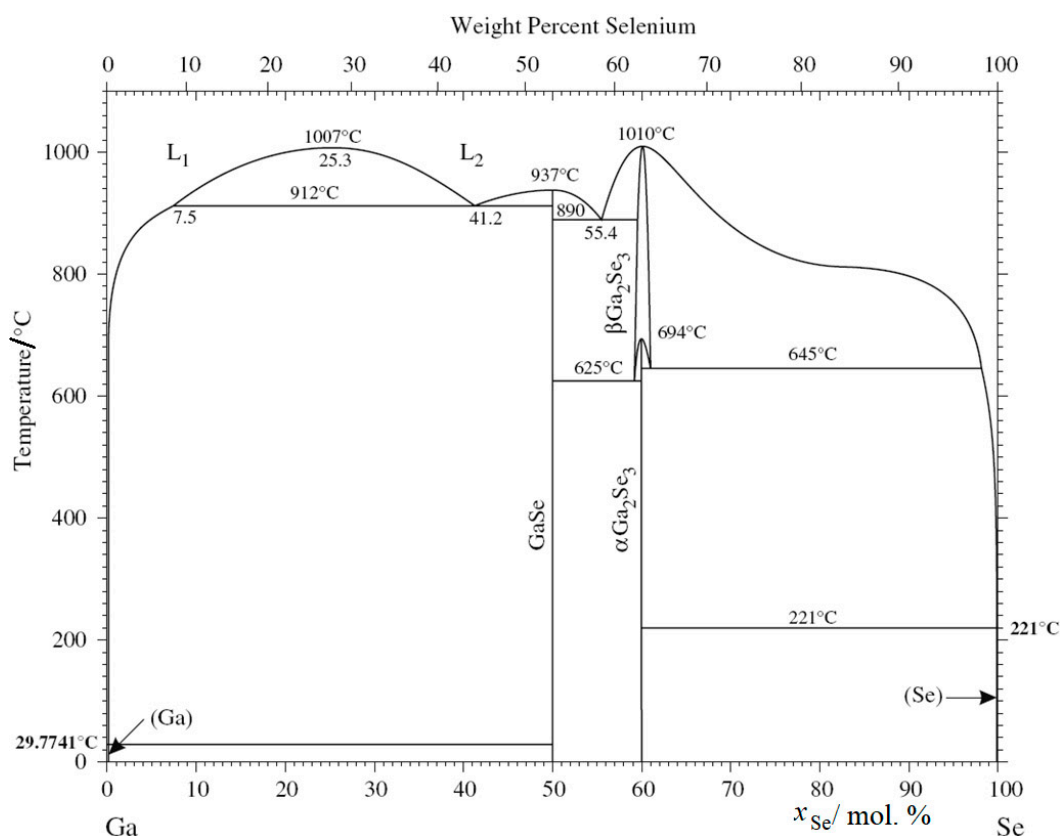


Рис. 7. T - x -диаграмма системы Ga – Se согласно [41, 42]

вакансиями) [41, 42]. Вместе с тем отметим, что в наших предварительных исследованиях нам пока не удалось подтвердить равновесное существование высокотемпературной α -фазы, несмотря на достаточно подробное исследование. В последнем, помимо ДТА, применяли *in-situ* рентгеновский порошковый анализ с использованием рентгеновского синхротронного излучения. Это позволяло отжигать образец системы Ga – Se в конкретных высокотемпературных условиях в течение нескольких часов для установления равновесия.

4.1. Регулирование политипической структуры и состава GaSe по методу СХТР

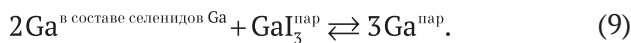
В наших работах воспроизводимо удалось получать отдельные поли типы слоистого моноселенида галлия [43–45]. Для этого использовался неизотермический вариант управления составом фазы (как фазовым, так и в пределах области гомогенности) по методу селективных химических транспортных реакций (СХТР).

Суть СХТР состоит во введении или удалении одного из компонентов твердой фазы (в нашем случае – Ga) в ходе селективной газотранспортной реакции. В эксперименте по регулиро-

ванию фазового состава по методу СХТР исходный образец помещается в один конец ампулы, а шихта, являющаяся источником транспортируемого компонента – в другой конец. Также в ампулу вводится некоторое количество транспортного агента, который в условиях опыта дает ненасыщенный пар. Далее после удаления воздуха запаянная ампула размещается в печи так, чтобы большая температура (T_2) соответствовала образцу, а меньшая (T_1) – шихте. В системе происходит селективный перенос только одного компонента между шихтой и образцом. Подчеркнем, что этот перенос постепенно прекращается по мере того, как регулируемый образец достигает определенного фазового состава (т. е. определенной структуры) и определенной нестехиометрии (т. е. конкретного состава в пределах области гомогенности). В результате в системе реализуется стационарное состояние без массопереноса, в котором образец может существовать сколь угодно долго при фиксированных температурах горячей и холодных зон (T_2 , T_1) [46].

В наших работах [43], [46] для регулирования составом и структурой селенидов галлия в качестве шихты использовался чистый галлий, а в

качестве транспортного агента – трийодид галлия. Химизм селективного переноса сводился к обратимой реакции (9):



Заметим, что при температурах ~ до 900 °C селениды галлия имеют лишь небольшие значения насыщенных паров (давление Ga_2Se , Se_2 не превышает нескольких мм рт. ст. [1, 21]). Этот факт, а также отсутствие устойчивых форм бинарных и тройных йодидов селена в паре приводят к тому, что роль селена или его соединений в массопереносе оказывается минимальной. Последнее дает возможность говорить о селективном характере йодидного химического массопереноса селенидов галлия.

По результатам исследования установлено, что γ -модификация GaSe (чередование пакетов типа ...A-B-C-A-B-C..., рис. 8) существует на фазовой диаграмме только при избытке селена и только высоких температурах, близких к температуре плавления. Политип ε -GaSe (чередование пакетов типа ...A-B-A-B-..., рис. 8) всегда оказывается стабильным относительно других фаз при невысоких температурах (до ~700 °C), а также при температурах вплоть до плавления в случае высокого содержания галлия в пределах области гомогенности [43, 44]. На T - x -диаграмме

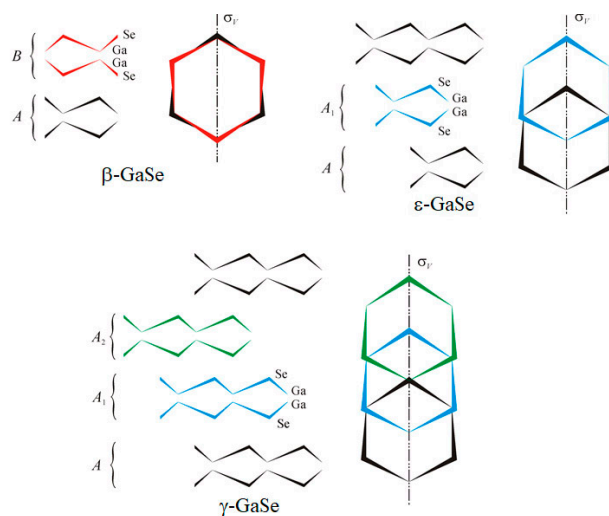


Рис. 8. Структуры различных политипов GaSe (по работе [44])

эти политипы по данным наших исследований отражаются на рис. 9.

Таким образом, удается решать достаточно сложную задачу о воспроизводимом получении определенного политипа. Деформационный характер превращения одного политипа в другой позволяет в данном случае сохранять монокристаллы веществ без их разрушения. Отметим также, что в [43], [44] показана возможность регулирования не только политипической струк-

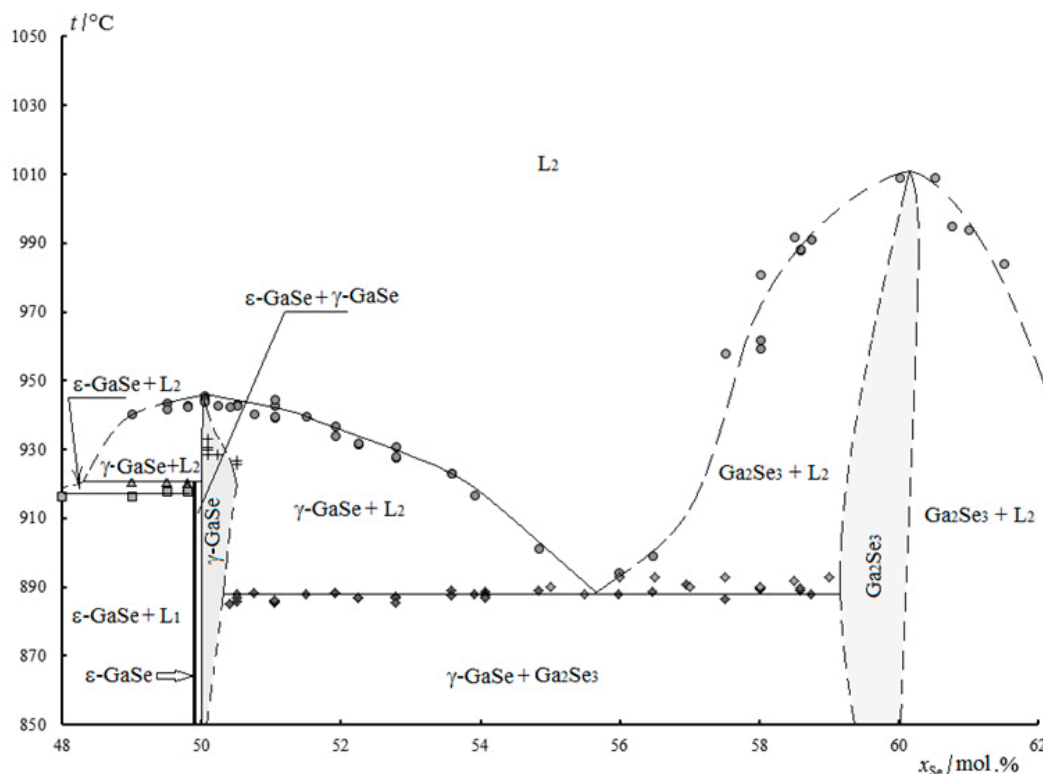


Рис. 9. Высокотемпературный фрагмент T - x -диаграммы системы Ga – Se по данным [45]

турой, но и составом в пределах областей гомогенности этих фаз.

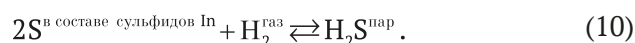
5. Система In – S

При переходе к халькогенидам индия наблюдается гораздо большее разнообразие промежуточных фаз. Обычно это связывают с большей склонностью индия к образованию соединений с большей долей ионной составляющей химической связи (особенно по сравнению с галлием) при разнообразии зарядовых состояний (In^{+1} , In^{+3} , в меньшей степени In^{+2}). Так на фазовой диаграмме In – S ([47–49], рис. 10) присутствуют фазы InS (две модификации: низкотемпературная форма InS, превращающаяся в по дистектоидному пути в высокотемпературную форму), In_6S_7 , $In_{3-x}S_4$ (она же по ряду источников – $\alpha-In_2S_3$), а также полиморфные модификации сесквисульфида индия – низкотемпературная $\beta-In_2S_3$ и высокотемпературная $\gamma-In_2S_3$. Высокотемпературная форма InS, а также In_6S_7 и $In_{3-x}S_4$ плавятся инконгруэнтно. $\gamma-In_2S_3$ является наиболее устойчивой к высоким температурам и плавится конгруэнтно при 1097 °C [49] (1090 °C по [50]).

С учетом относительно низких величин парциальных давлений над сульфидом индия их

инконгруэнтной сублимацией и затрудненной кинетикой установления равновесий между конденсированными фазами и собственным паром, для системы In – S оказывается затруднено использование классических тензиметрических методов исследования, а также классических способов регулирования состава данных сульфидов через паровую фазу. По этой причине метод вспомогательного компонента (ВК) представляется перспективным как при детальном анализе рассматриваемой системы, так и в задачах по синтезу сульфидов индия.

Система In – S изучалась по методу ВК, прежде всего, с использованием водорода при помощи спектрофотометрической методики [47], [48], [51]. Исследуемое равновесие в этом случае может быть записано как (10):



Для достижения равновесия исследуемый образец системы In – S выдерживали в контакте с водородом при температуре от 400 до 725 °C. После такого многочасового отжига реактор с веществами (герметичную кювету из кварцевого стекла) закачивали и исследовали абсорбционный спектр в области поглощения сероводорода ($\lambda_{H_2S}^{\text{max}} \approx 197$).

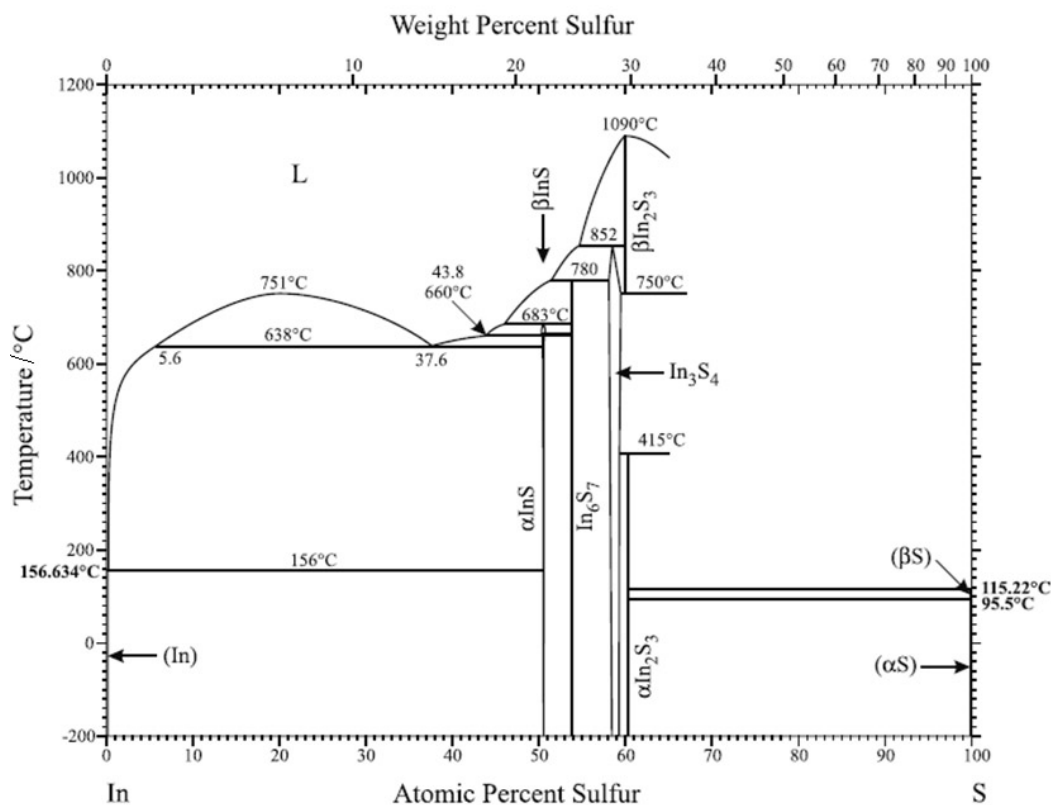
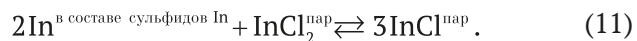


Рис. 10. T-x-диаграмма системы In – S [50] с учетом данных [49]

Помимо установленного ранее набора промежуточных фаз системы In – S (модификации InS, In₆S₇, In_{3-x}S₄, In₂S₃) установлено, что фаза In_{3-x}S₄^{*} имеет широкую область гомогенности: от ~ 58.0 до 59.8 мол. % S. При этом поведение концентрационных зависимостей химического потенциала серы** на этой области гомогенности оказалось очень необычным. Эти зависимости состояли из чередующихся почти горизонтальных и наклонных участков, что, по мнению авторов [51], может свидетельствовать о тенденции этой кубической фазы к распаду на отдельные самостоятельные модификации с близкими, но различающимися составами.

Метод вспомогательного компонента также использовался и для решения задач, связанных с синтезом веществ с заданным составом – как фазовым, так и в пределах областей гомогенности. В этих экспериментах цель состояла в том, чтобы направленно варьировать состав предварительно синтезированных сульфидов индия – как мелкокристаллических пленок, так и объемных образцов [52–54]. Для этого в качестве вспомогательного компонента (он же – транспортный агент) использовали хлор в форме хлоридов индия. При этом использовался перенос по обратной реакции (11), аналогичной (9):



При этом атомы серы, химически связанные в сульфиде индия, практически не переходят в пар, что позволяет говорить о селективности (11). Однако использование металлического индия в качестве управляющей шихты оказалось в таких экспериментах невозможным по причине того, что индий дает гораздо более устойчивые галогениды In⁺¹ по сравнению с аналогичными соединениями галлия. В результате равновесие (11) оказывается предельно смещенным вправо в равновесиях пара InCl₃ с In_{мет.} Для того, чтобы обойти указанную сложность, нами использовался прием разбавления индия в шихте химически инертным разбавителем. Это позволя-

* Напомним, что моно- и сесквисульфиды индия отличаются от структур других соединений моно- и сесквигалогенидов A^{III}B^{VI} (за исключением γ-In₂S₃). В частности, фаза In_{3-x}S₄ (часто не вполне корректно именуемая β-In₂S₃) имеет структуру «дефектной» обращенной шпинели (см. 1-ю часть работы настоящего цикла).

** Точнее, речь о величине (обозначим ее $\ln(K_p^{\#})$, см. [51]), которая при постоянной температуре T линейно связана с химическим потенциалом μ_s в твердой фазе [51]: $\ln(K_p^{\#}) = \frac{\mu_s}{RT} + Y$, где Y – постоянная величина (при $T = \text{const}$).

ло снижать активность индия по отношению к высшим галогенидам. Действительно, при использовании растворов-расплавов In – Au удавалось менять направление массопереноса индия между образом и шихтой и воспроизводимо получать сульфид требуемого состава и структуры в зависимости от содержания золота в шихте [44, 53]. В [54] также была показана возможность регулирования состава сульфидов индия при помощи шихты из гетерогенных смесей самих сульфидов индия (например, In₆S₇ + In_{3-x}S₄) вместо дорогого золота.

6. Система In – Se

Согласно нашим последним исследованиям [30, 55] и данным других авторов [56, 57], T - x -диаграмма системы In – Se отличается огромным разнообразием фаз даже в сравнении с системой In – S. Твердые селениды реализуются на небольшом концентрационном отрезке (40–60 мол. % S) и демонстрируют выраженный полиморфизм (рис. 11). Это селениды In₄Se₃ (при этом аналогичного сульфида не существует, равно как и халькогенидов галлия с такой стехиометрией), InSe (слоистая структура, аналогичная ε-GaSe), In₆Se₇ и In₂Se₃ (несколько модификаций). В наших последних исследованиях, которые проводились в том числе и с использованием новой спектрофотометрической методики с использованием вспомогательного компонента ([58–60]), обнаружено следующее [30], [56].

1. Показано что высокотемпературная (650 – 890 °C) модификация δ-In₂Se₃, является вюрцитоподобной (ПГ $P6_3mc$; может содержать стехиометрические вакансии), в то время как в литературе ее относят к ПГ $P3m1$.

2. Вблизи состава, отвечающего стехиометрии In₆Se₇, существуют две фазы с близкими, но различными структурами и составами. При выявлении этого с помощью рентгеновского фазового анализа исследованы сплавы системы In – Se с содержанием селена 54.0 и 57.5 мол. % Se. Перед исследованием сплавы гомогенизировались в повторяющихся процедурах длительного отжига (500 °C, 72 ч) и перетирания порошка (всего 2 цикла). Выявлено, что первый образец представлен моноклинной (ПГ $P2_1$) структурой, а второй оказался смесью двух фаз и содержал в качестве примеси α-3R-In₂Se₃. Основная же фаза образца с повышенным содержанием селена (57.5 мол. %) по сравнению со стехиометрией In₆Se₇ идентифицировалась как моноклинная и походила на описанную выше структуру In₆Se₇.

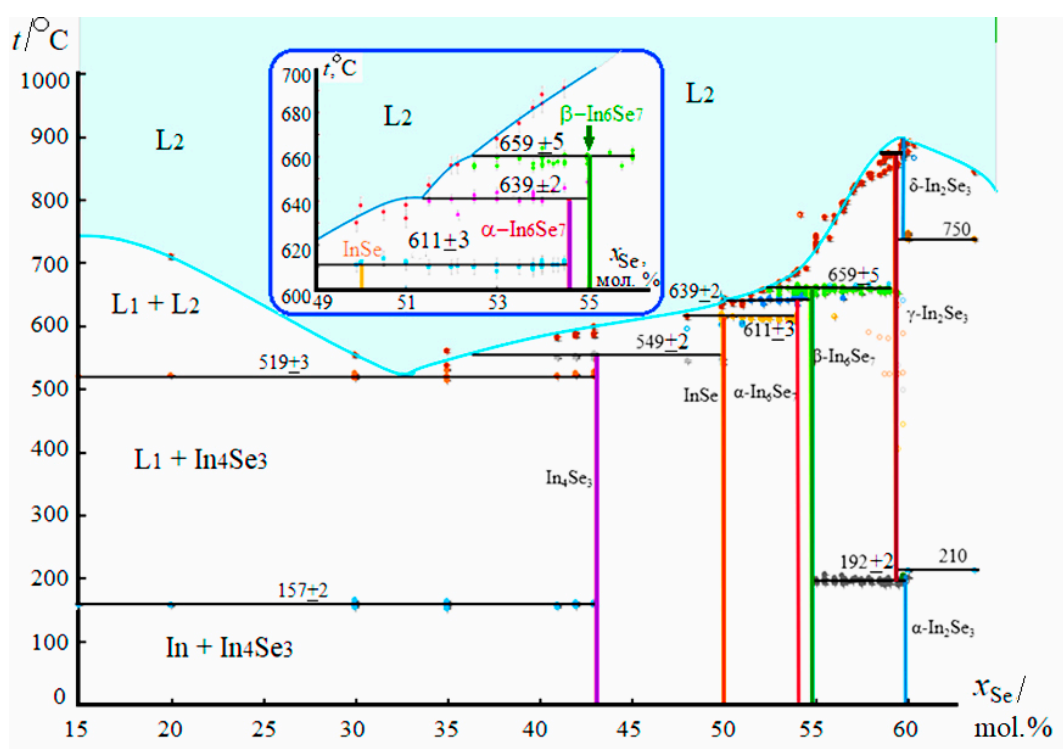


Рис. 11. T - x -диаграмма системы In – Se в области составов 15.0 – 63.4 мол. % Se [30]

Однако она хорошо описывалась другой пространственной группой ($P2_1/m$) и, следовательно, являлась отдельной фазой. Обе структуры ($P2_1$ и $P2_1/m$) упоминаются в научных работах, однако для описания структуры In_6Se_7 [61–64] чаще используется вторая ПГ [61]. Предполагается, что кристаллическая решетка соединения с ПГ $P2_1/m$ соответствует описываемой в ряде работ [62, 63], но до сих пор не охарактеризованной структурно фазе со стехиометрией In_9Se_{11} . Состав этой фазы, которую мы обозначаем как β - In_6Se_7 [30], близок 55.0 мол. % Se. Состав же более богатой индием модификации с ПГ $P2_1$ (обозначаем ее как β - In_6Se_7 [30]) лучше соответствует стехиометрии In_6Se_7 (~54 мол. % Se).

3. При исследовании данной диаграммы нами не обнаружены структуры, которые могли бы отвечать стехиометриям In_5Se_7 и In_3Se_4 . Фазы с такими составами не нашли подтверждения ни в рентгеновских порошковых исследованиях, ни и в термографических или тензиметрических экспериментах.

Таким образом, основными соединениями индия и селена являются In_4Se_3 (P_{nm}), $InSe$ ($P6_3/mmc$), In_6Se_7 (две близкие, но различающиеся между собой по составу модификации: $P2_1$ и $P2_1/m$) и In_2Se_3 (представленная как минимум тремя модификациями, $3R$ - α - In_2Se_3 , γ - In_2Se_3 , а также δ - In_2Se_3). Большинство из этих фаз распа-

даются при нагревании по перитектическим реакциям (за исключением конгруэнтно плавящегося δ - In_2Se_3). В ходе термического анализа (ДТА, ХТА [33]) нами следующие количественные данные по температурной устойчивости конденсированных фаз системы In – Se и равновесиям с участием этих фаз (табл. 2).

Из вопросов, по которым пока нет полной ясности, отметим, что для данной системы необходимы дополнительные исследования образцов с составами, близкими к 60 мол. % содержанию селена. В этих работах еще предстоит более детально определить положения модификаций семейства In_2Se_3 на соответствующей фазовой диаграмме. На сегодняшний день не вызывает вопросов лишь точное положение низкотемпературной фазы $3R$ - α - In_2Se_3 .

7. Заключение

В завершение нашего обзора суммируем наиболее важные результаты исследования. В первую очередь проанализируем, что нам известно о системах $A^{III}-B^{VI}$, а также фазах семейств $A_1^{III}B_1^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$, которым, в первую очередь, посвящена настоящая работа.

1. Во всех рассматриваемых системах реализуются немолькулярные кристаллические соединения со стехиометриями $A_1^{III}B_1^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$. Частичное исключение представляет собой моноселе-

Таблица 2. Наблюдаемые эффекты и фазовые равновесия в системе In – Se

| № | К-во эксп. точек | Температура, при которой наблюдался эффект, t , °C | Состав или область состава, для которой наблюдался эффект x_{Se} , мол. % | Соответствующее эффекту фазовое равновесие |
|----|------------------------|---|--|---|
| 1 | 9 | 156.5±2 | 30.0–43.01 | $In_4Se_3 + In \rightleftharpoons L$, эвтектическое |
| 2 | 9 | 519±2 | 30.0–43.01 | $L_1 + In_4Se_3 \rightleftharpoons L_2$, монотектическое |
| 3 | 7 | 549±3.7 | 41.0–49.9 | $In_4Se_3 \rightleftharpoons InSe + L$, перитектическое |
| 4 | 25 | 611±3.3 | 49.9–55.0(54.5) | $InSe \rightleftharpoons \alpha-In_6Se_7 + L$, перитектическое |
| 5 | 15 | 639±2.0 | 51.5–55.0 | $\alpha-In_6Se_7 \rightleftharpoons \beta-In_6Se_7 + L$, перитектическое |
| 6 | 30 | 659±4.5 | 53.5–59.5 | $\beta-In_6Se_7 \rightleftharpoons \gamma-In_2Se_3 + L$, перитектическое |
| 8 | 18 | 191±2.0 | 55.0–60.0 | $\beta-In_6Se_7 + \alpha-In_2Se_3 \rightleftharpoons \gamma-In_2Se_3$, эвтектоидное |
| 9 | 2 | 890±5.0 | 60.0 | $\sigma-In_2Se_3 \rightleftharpoons L$, конгр. плавление |
| 10 | 52 | от ~520 до ~891 | 15.0–63.35 | $S \rightleftharpoons L$ (ликвидус) |
| 11 | 3 | 211±2.0 | 60.0–63.5 | $\alpha-In_2Se_3 \rightleftharpoons \gamma-In_2Se_3 + L$, перитектическое |

нид алюминия, но, как уже отмечалось, в виде пленок реализуется и такое соединение.

2. **Монохалькогениды** $A_1^{III}B_1^{VI}$ образуют типичные слоистые структуры, которые имеют значительное сходство с графитом (аналоги графенов, нанотрубки и прочие нанообразования, реакции интеркалирования, в том числе, и такие, в ходе которых имеет частичное повреждение структуры самого интеркалируемого кристалла). Среди моносulfидов и моноселенидов индия и галлия частичное исключение представляет собой лишь моносulfид индия, в котором, несмотря на четырехслойную структуру, связи между отдельными слоями уже нельзя отнести к исключительно ван-дер-Ваальсовым.

3. **Сескви**халькогениды алюминия, галлия и индия дают целые семейства «дефектных» полупроводников, в которых реализуются кристаллические соединения с упорядоченными и неупорядоченными стехиометрическими вакансиями на базе структур вюрцита и сфалерита, в которых в качестве структурных единиц присутствуют стехиометрические вакансии. Частичное исключение в очередной раз представляет со-

бой система In – S: из трех модификаций, близких по стехиометрии к сесквисulfиду индия, только самую высокотемпературную можно отнести к «алмазоподобным дефектным» структурам на основе сфалерита или вюрцита. Две другие формы – хотя тоже содержат стехиометрические вакансии – являются производными дефектной шпинели.

4. Для всех промежуточных твердых соединений в системах $A^{III}-B^{VI}$ характерны кинетические затруднения и «залипания» в метастабильных состояниях. Особенно это важно при работе с термическими методами анализа. В частности, в ДТА-экспериментах мы наблюдали эффект «переключения» с одного типа фазовой диаграммы на другой при превышении порога скорости нагревания свыше 13 К/мин [49]. Достаточно воспроизводимые и ясно интерпретируемые результаты появляются только при самых низких скоростях нагревания (0.5–2 К/мин). Именно для устранения этой проблемы и был разработан статический метод термического анализа [33]. Кроме того, для того чтобы обойти затруднения с кинетическими затруднениями

ми, может быть рекомендован метод вспомогательного компонента [54], который может применяться как в решении исследовательских задач, так и для синтеза веществ с прецизионно заданными составом [46].

5. Фазовые равновесия в системах $A^{III}-B^{VI}$ – особенно, с участием «дефектных» фаз семейств $A_2^{III}B_3^{VI}$ – очень чувствительны даже к малым концентрациям примесей. Легирование даже малыми концентрациями примесей может принципиально менять картину фазовых равновесий и вид фазовых диаграмм систем, которые уже не могут считаться бинарными, а должны быть рассмотрены как много- (как минимум, трех-) компонентные.

Перейдем теперь к проблемам, остающимся открытыми в отношении обсуждаемых систем и фаз семейств $A_1^{III}B_1^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$

1. На сегодняшний день в качестве открытой проблемы можно считать соотношение различных дефектов в фазах $A_2^{III}B_3^{VI}$. В частности, *a priori* предполагается, что в кубической модификации γ - $Ga_{2+8}S_3$ заметное отклонение фазы от идеальной стехиометрии (59.3 вместо 60.0 мол. % S) происходит за счет «залечивания» части стехиометрических вакансий атомами галлия. Однако это предположение до сих пор никем не проверялось.

2. Другой вопрос связан с поиском более адекватного определения того, что же собой представляют стехиометрические вакансии. Дело в том, что в некоторых случаях упорядочения (например, для α' - Ga_2S_3), строго говоря, уже нельзя говорить о таких вакансиях, поскольку формируется новый тип кристаллической решетки, в котором стехиометрия соответствует новому структурному типу. Вместе с тем, многие свойства (возможность создания слоёв-прослоек при эпитаксии, высокие коэффициенты диффузии, сохраняющаяся радиационная стойкость и т. д.) указывают на наличие таких вакансий как самостоятельных структурных единиц в кристаллических решетках $A_2^{III}B_3^{VI}$.

3. В отношении монокалькогенидов $A_1^{III}B_1^{VI}$ до сих пор нет понимания, когда, в каких условиях и действием каких реагентов можно проводить интеркалационные взаимодействия, а когда такие реакции невозможны. Сюда же следует отнести вопрос о том, какие области затрагиваются интеркаляцией – в случае, если она происходит – а какие – нет (и по какой причине). Нет на сегодняшний день и понимания вопроса о том, как можно проводить интеркалирование, дости-

гая равновесия – так, чтобы этим равновесием можно было бы управлять, меняя концентрацию гостевого вещества в слоистом кристалле и его упорядоченное или неупорядоченное расположение в щелях Ван-дер-Ваальса.

Эти вопросы ждут своего ответа в следующих работах.

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли примерно равный вклад в создание статьи.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Piacente V., Bardi G., Di Paolo V., Ferro D. The vapour pressure over Ga_2S_2 and Ga_2Se_2 . *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1976;8(4): 391–401. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90080-x](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90080-x)
2. Murakami T., Shibata N. The action of sulfur against metals at high temperatures. 3-rd report. The action of sulfur against aluminum alloys. *Nippon Kinzoku Gakk.* 1940;4: 221–228. https://doi.org/10.2320/jinstmet1937.4.8_221
3. Shi C., Yang B., Hu B., Du Y., Yao S. Thermodynamic description of the Al–X (X = S, Se, Te) systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019;40: 392–402. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00733-z>
4. Kohlmeyer E. J., Retzlaff H. W. Aluminum sulfide, silicon sulfide and the Al – Si – S system. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1950;261: 248–260. <https://doi.org/10.1002/zaac.19502610314>
5. Forland T., Gomez J., Ratkje S. K., Ostvold T. Measurements of phase equilibria in the aluminum–aluminum sulfide system. *Acta Chemica Scandinavica*. 1974;28a(2): 226–228. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.28a-0226>
6. Sharma R. C., Chang Y. A., The Al – S (aluminum–sulfur) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1987;8(2): 128–131. <https://doi.org/10.1007/BF02873197>
7. Flahaut J. A variety of aluminum sulfide stable at high temperature. *Comp. Rend.* 1951;232: 2100–2102.
8. Flahaut. J. Contribution a l'étude du sulfure d'aluminium. *Annales de Chimie*. 1952;12: 632–696.
9. Huda N., Rhamdhani M. A., Brooks G. A., Monaghan B. J., Prentice L. Aluminium production route through carbosulfidation of alumina utilizing H_2S . In: *Light Metals*. B. A. Sadler (ed.). 2013: 1299–1304. https://doi.org/10.1007/978-3-319-65136-1_219
10. Ramadhan M. R., Khansa S. A., Zulindra Q., Handayania D. P., Wardania N. A., Astuti F. Electronic structure calculation of α - Al_2X_3 system (X = O, S) based on r++scan functional. *East European Journal of Physics*. 2023;4: 210–215. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-4-26>
11. Shimomura Y., Ohno S., Hayashi K., Akamatsu H. Quadruple-well ferroelectricity and moderate switching

barrier in defective wurtzite α - Al_2S_3 : a first-principles study. *arXiv: Condensed Matter – Materials Science*. 2024;2406.04084: 1–35. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2406.04084>

12. Rhamdhani M. A., Huda N., Khaliq A., ... Prentice L. Novel multi-stage aluminium production: part 1 – thermodynamic assessment of car-bosulphidation of Al_2O_3 /bauxite using H_2S and sodiothermic reduction of Al_2S_3 . *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2017;127: 1–12. <https://doi.org/10.1080/03719553.2017.1293352>

13. Klimpel M., Kovalenko M. V., Kravchuk K. V. Advances and challenges of aluminum–sulfur batteries. *Communications Chemistry*. 2022;77(5): 1–12. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00693-5>

14. Meng J., Hong X., Xiao Z. Rapid-charging aluminium–sulfur batteries operated at 85 °C with a quaternary molten salt electrolyte. *Nature Communications*. 2024;15(596): 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44691-8>

15. Gordon L. W., Jay R., Jadhav A. L., Bhalekar S. S., Messinger R. J. Elucidating consequences of selenium crystallinity on its electrochemical reduction in aluminum–selenium batteries. *ACS Materials Letters*. 2024;6(7): 2577–2581. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c00531>

16. Wu S. C., Ai Y., Chen Y.-Z. High-performance rechargeable aluminum–selenium battery with a new deep eutectic solvent electrolyte: thiourea – $AlCl_3$. *ACS Materials Letters*. 2020;12: 27064–27073. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c00531>

17. Hahn H., Klingler W. Über die Kristallstrukturen von Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 . *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1949;259(1–4): 110–119. <https://doi.org/10.1002/zaac.19492590111>

18. Pardo M. P., Tomas A., Guittard M. Polymorphisme de Ga_2S_3 et diagramme de phase Ga–S. *Materials Research Bulletin*. 1987;22: 1677–1684. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90011-0)

19. Greenberg J. *Thermodynamic basis of crystal growth: P-T-X phase equilibrium and nonstoichiometry*. Springer-Vcrlag Berlin Heidelberg, Berlin; 2002. 247 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04876-4>

20. Зломанов В. П., Новоселова А. В. *P-T-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген* / под ред. В. Б. Лазарева. М.: Наука; 1987. 187 с. Режим доступа: <https://f.eruditor.link/file/1843241/>

21. Ider M., Pankajavalli R., Zhuang W., Shen J. Y., Anderson T. J. Thermochemistry of the Ga–Se system. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2015;4(5): Q51–Q60. <https://doi.org/10.1149/2.0011507jss>

22. Рустамов П. Г., Мардахаев Б. И. Сафаров М. Г. Исследование диаграммы состояния системы галлий–сера. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1967;3(3): 479–484.

23. Massalski T. *Binary alloy phase diagrams*. *Materials Information Soc.* 2-nd Ed., Volume. 2. Materials Park, Ohio; 1990. 1269 p.

24. Predel B., Ed.: O. Madelung. Ga–S (Gallium–Sulfur) System. In: *Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys*. Berlin: Springer; 1996;2(1–2): 2. https://doi.org/10.1007/10501684_1396

25. Spandau H., Klanberg F. Thermische Untersuchungen an Sulfiden. II. Das thermische Verhalten der Sulfide des Galliums. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*.

1958;295(5–6): 300–308. <https://doi.org/10.1002/zaac.19582950504>

26. Завражнов А. Ю., Березин С. С., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю. Фазовая диаграмма системы Ga – S в области составов 48.0 – 60.7 мол.% S. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(3): 321–335. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/208>

27. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosykov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol% S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;134: 483–492. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7124-z>

28. Волков В. В., Сидей В. И., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Малыгина Е. Н., Завражнов А. Ю. Высокотемпературная кубическая модификация сульфида галлия ($x_s = 59$ мол. %) и T , x -диаграмма системы Ga–S. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 37–50. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/715>

29. Volkov V. V., Sidey V. I., Naumov A. V., ... Zavrazhnov A. Yu. Structural identification and stabilization of the new high-temperature phases in A(III) – B(VI) systems (A = Ga, In, B = S, Se). Part 1: high-temperature phases in the Ga – S system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;899: 163264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163264>

30. Брежнев Н. Ю. *Системы Ga-S и In-Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и T-х-диаграммы*. Диссертация кандидата хим. наук. Воронеж; 2023. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_012131968/

31. Брежнев Н. Ю., Дорохин М. В., Завражнов А. Ю., Колышкин Н. А., Некрылов И. Н., Трушин В. Н. Высокотемпературные сесквисульфиды галлия и фрагмент T - x -диаграммы системы Ga – S с участием этих фаз. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 225–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>

32. Pardo M., Guittard M., Chilouet A., Tomas A. Diagramme de phases gallium-soufre et études structurales des phases solides. *Journal of Solid State Chemistry*. 1993;102: 423–433. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1054>

33. Березин С. С., Березина М. В., Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия по данным новой статической методики термического анализа. *Неорганические материалы*. 2013;49(6): 590–598. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13060018>

34. Завражнов А. Ю., Некрылов И. И., Березин С. С., Журавлев И. А. Фазы семейства сесквисульфида галлия, стабилизированные примесями железа и марганца. *Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием, 3–7 июля 2023*. Новосибирск: ИНХ СО РАН; 2023. с. 35. https://doi.org/10.26902/THERM_2023_015

35. Zavrazhnov A. Yu., Nekrylov I. N., Berezin S. S., Brezhnev, N. Y., Zavaluev V. Y., Kosyakov A. V. Phase diagrams for the Ga – S and Mn – Ga – S systems. *XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024), July 1–5, Ivanovo*. Ivanovo State University of Chemistry and Technology; 2024: 125. ISBN 978-5-6051371-2-2. Режим доступа: <https://rcct.isc-ras.ru/sites/default/files/collectionabstracts/56/rcct-2024.pdf>

36. Kokh K. A., Huang Z. M., Huang J. G., Gao Y. Q., ... Andreev Yu. M. Study of Ga_2S_3 crystals grown from melt and $PbCl_2$ flux. *Materials Research Bulletin*. 2016;84: 462–467. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.08.046>
37. Tyurina E. A., Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., ... Shiryaev V. S. Phase formation during crystallization of melts and glasses of the $Ga_2Ge_{40-x}S_{60}$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023;622: 122686 <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122686>
38. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Потапов А. М., Сучков А. И., Чурбанов М. Ф. Получение особо чистого Ga_2S_3 взаимодействием GaI_3 с серой. *Неорганические материалы*. 2014;50(7): 708–712 <https://doi.org/10.7868/S0002337X1407015X>
39. Lee J., Won Y. H., Kim H. N. Photoluminescence of Ga_2S_3 and $Ga_2S_3:Mn$ single crystals. *Solid State Communications*. 1996;97(12): 1101–1104. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00728-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00728-8)
40. Kokh K., Lapin I. N., Svetlichnyi V., Galiyeva P., Bakhadur A., Andreev Y. Synthesis and bridgman growth of Ga_2S_3 crystals. *Key Engineering Materials*. 2016;683: 71–76. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.71>
41. Косяков А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Малыгина Е. В., Завражнов А. Ю. Т-х-диаграмма системы Ga – Se в диапазоне составов 48.0 – 61.5 мол. % Se по данным термического анализа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 519–527. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2363>
42. Okamoto H. Ga-Se (Gallium-Selenium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2009;30: 659. <https://doi.org/10.1007/s11669-009-9601-3>
43. Zavrazhnov A. Yu., Naumov A. V., Kosyakov A. V., Ryazhskikh M. V. Ancillary component method: using in the research and synthesis of pure inorganic compounds. *Materials Science and Engineering B*. 2011;1(12): 906–912.
44. Zavrazhnov A.Yu., Naumov A. V., Pervov V. S., Riazhskikh M. V. Chemical vapor transport for the control of composition of low-volatile solids: II. The composition control of indium sulfides: Technique of the charge dilution. *Thermochimica Acta*. 2012;532: 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.10.004>
45. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Турчен Д. Н., Зарцын И. Д., Зломанов В. П. Химический транспорт для управления составом конденсированных тел II. Управление составом моноселенида галлия в пределах области гомогенности и диагностика нестехиометрии GaSe. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004;6(4): 322–335. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29833369>
46. Zavrazhnov A. Yu., Zartsyn I. D., Naumov A. V., Zlomanov V. P., Davydov A. V. Composition control of low-volatility solids through chemical vapor transport reactions. I. Theory of selective chemical vapor transport. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2007;28: 510–516. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9200-0>
47. Косяков А. В., Наумов А. В., Завражнов А. Ю. Уточнение фазовой диаграммы системы In–S с помощью спектрофотометрического исследования равновесия водорода с сульфидами индия. *Неорганические материалы*. 2010;46(4): 398–401. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13724715>. *Inorganic Materials*. 2010; 46(4): 343–345. <https://doi.org/10.1134/s0020168510040035>
48. Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. С. Уточнение фазовой диаграммы системы In – S по данным спектрофотометрических исследований равновесия между сульфидами индия и водородом. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;2: 28–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12992199>
49. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Аноров П. В., Гончаров Е. Г., Сидей В. И., Первов В. С. Т-х-фазовая диаграмма системы In – S. *Неорганические материалы*. 2006;42(12): 1420–1424. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9428740>
50. Okamoto H. In-S (Indium-Sulfur). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2012;34(2): 149–150. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0152-7>
51. Zavrazhnov A., Kosyakov A., Naumov A., Sergeeva A., Riazhskikh M., Berezin S. Study of the In–S phase diagram using spectrophotometric characterization of equilibria between hydrogen and indium sulfides. *Thermochimica Acta*. 2013;566: 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.031>
52. Наумов А. В., Сергеева А. В., Семенов В. Н. Ориентированные пленки $In_{3-x}S_4$ на поверхности (100) монокристаллов Si, GaAs, InP. *Неорганические материалы*. 2017;53(6): 570–577. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17060124>
53. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Селективный химический транспорт как метод изменения состава нестехиометрических сульфидов индия. *Неорганические материалы*. 2007;43(11): 1303–1315. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9553787>
54. Zavrazhnov A., Naumov A., Kosyakov A., Riazhskikh M. Ancillary component method: using in the research and synthesis of pure inorganic compounds. *Materials Science and Engineering B*. 2011;1: 906–912. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/247931076_Ancillary_Component_Method_Using_in_the_Research_and_Synthesis_of_Pure_Inorganic_Compounds
55. Брежнев Н. Ю., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Косяков А. В., Завалюев В. Ю. Уточнение Т-х-диаграммы состояния системы In-Se, а также структура промежуточных фаз данной системы. *Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием, 3–7 июля 2023. Новосибирск: ИХХ СО РАН; 2023. с. 74.* https://doi.org/10.26902/THERM_2023_054
56. Okamoto H. In-Se (Indium-Selenium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2004;25: 201. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0031-y>
57. Liu L., Dong J., Huang J., ... Liu Z. Atomically resolving polymorphs and crystal structures of In_2Se_3 . *Chemistry of Materials*. 2019;31: 10143–10149. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03499>
58. Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Бerezin С. С., Черненко К. К. Высокотемпературная *in situ* спектрофотометрия пара как статический вариант тензиметрического метода исследования равновесий на примере системы Ga – I. *Конденсированные среды и*

межфазные границы. 2015;17(4): 417–436. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/87>

59. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Малыгина Е. Н., Косяков А. В. Давление насыщенного пара монохлорида индия по данным спектрофотометрии и нульманометрии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 60–71. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/717>

60. Брежнев Н. Ю., Косяков А. В., Стейч А. В., Завражнов А. Ю. Высокотемпературная спектрофотометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In – Se. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 482–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3667>

61. Walther R., Deiseroth J. Redetermination of the crystal structure of hexaindium heptaselenide, In_6Se_7 . *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1995;210: 359–365. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.5.359>

62. Gödecke T., Haalboom T., Sommer F. Stable and metastable phase equilibria of the In-Se system. *Journal of Phase Equilibria*. 1998;19(6): 572–576. <https://doi.org/10.1007/BF02701021>

63. Vassilev G. P. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction data of In-Se compounds. *Int. International Journal of Materials Research*. 2007;98(1): 60–63 <https://doi.org/10.3139/146.101428>

64. Peng Y.-H., Muhimmah L. C., Ho C.-H. Phosphorus-doped multilayer In_6Se_7 : the study of structural, electrical, and optical properties for junction device. *IACS Au*. 2023;4(1): 58–71. <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00653>

Информация об авторах

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>

alzavr08@rambler.ru

Брежнев Николай Юрьевич, старший преподаватель кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3287-8614>

brezhnevnick@gmail.com

Некрылов Иван Николаевич, ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4491-4739>

Icq492164858@gmail.com

Косяков Андрей Викторович, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9662-7091>

lavchukb@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2024; одобрена после рецензирования 18.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.47+546.833:536.7

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12485>

Термодинамическое исследование антимоноидов цинка методом электродвижущих сил

А. Р. Агаева^{1✉}, С. Х. Мамедова², Д. М. Бабанлы^{1,3}, Я. И. Джафаров⁴, Д. Б. Тагиев³

¹Французско-Азербайджанский университет, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Низами 183, Баку AZ1000, Азербайджан

²Институт Шарля Садрона CNRS,
Страсбург 67200, Франция

³Институт катализа и неорганической химии,
пр. Г. Джавида 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

⁴Бакинский государственный университет
ул. З. Халилова, 23, Баку AZ-1048, Азербайджан

Аннотация

Антимониды цинка и фазы на их основе представляют большой интерес как широко распространенные, недорогие и экологически безопасные термоэлектрические материалы. В настоящей работе представлены результаты термодинамического исследования соединений ZnSb и Zn_4Sb_3 низкотемпературными (300–430 K) измерениями электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных цепей с глицериновым электролитом.

Измерения ЭДС проводились с использованием равновесных образцов из двухфазных областей $\text{ZnSb} + \text{Sb}$ и $\text{ZnSb} + \text{Zn}_4\text{Sb}_3$ на фазовой диаграмме бинарной системы $\text{Zn}-\text{Sb}$. Фазовые составы полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Из данных измерений методом наименьших квадратов получены линейные уравнения температурных зависимостей ЭДС, на основании которых и использованием соответствующих термодинамических выражений рассчитаны парциальная молярная свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия цинка в сплавах.

На основе фазовой диаграммы системы $\text{Zn}-\text{Sb}$ определены потенциалобразующие реакции для обоих бинарных соединений, на основании которых были рассчитаны их стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Результаты настоящей работы обладают высокой точностью и являются новым вкладом в термодинамику антимоноидов цинка.

Ключевые слова: ZnSb , Zn_4Sb_3 , метод ЭДС, электрохимические цепи, глицериновый электролит, термодинамические функции

Для цитирования: Агаева А. Р., Мамедова С. Х., Бабанлы Д. М., Джафаров Я. И., Тагиев Д. Б. Термодинамическое исследование антимоноидов цинка методом электродвижущих сил. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 48–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12485>

For citation: Aghayeva A. R., Mammadova S. H., Babanly D. M., Jafarov Ya. I., Tagiyev D. B. Thermodynamic study of zinc antimonides by the electromotive force measurements. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 48–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12485>

✉ Айтакин Р. Агаева, e-mail: aytekin_agayeva@mail.ru

© Агаева А. Р., Мамедова С. Х., Бабанлы Д. М., Джафаров Я. И., Тагиев Д. Б., 2025



1. Введение

Пниктиды металлов представляют собой класс соединений, обладающих многообещающими электронными, оптическими, магнитными и т. д. свойствами, благодаря которым они нашли широкий спектр применения в различных областях современной технологии и промышленности. Так, бинарные и более сложные пниктиды и фазы на их основе считаются перспективными материалами для использования в высокоэффективных светодиодах, солнечных элементах, квантовом транспорте, маломощной высокоскоростной электронике, оптоэлектронике в диапазоне средних и длинных инфракрасных волн, генерации термоэлектрических (ТЕ) сигналов и т. д. [1–4]. Некоторые из них получили признание в физике и материаловедении как трехмерные топологические полуметаллы Дирака и предложены как полуметаллы Вейля, аксионные изоляторы и топологические сверхпроводники, что делает их уникальным исходным соединением для изучения этих состояний и фазовых переходов между ними [5–8].

Среди бинарных пниктидов фазы Zn-Sb являются наиболее изученными материалами, демонстрирующими многообещающие характеристики ТЭ. Кроме того, они являются распространенными на Земле, недорогими, экологически чистыми и стабильными при высоких температурах до ~1000 К материалами, что делает их одним из лучших вариантов для ТЭ-индустрии с момента открытия эффекта Зеебека [9–12].

Хотя антимониды цинка обладают теплопроводностью, подобной теплопроводности стекла, что делает их привлекательными для применения в термоэлектрических преобразователях, но низкая концентрация носителей по сравнению с современными термоэлектрическими материалами [13] вдохновила многих ученых попытаться улучшить их электрические свойства путем добавления легирующих примесей, таких как In, Al, Sn и т. д. [14–16].

Фазовая диаграмма системы Zn-Sb была тщательно изучена экспериментально и теоретически многими авторами [17–21]. Фазовые диаграммы, представленные в этих исследованиях, очень похожи, хотя топология немного отличается. Истинная равновесная фазовая диаграмма, определенная путем тщательного изучения с учетом различий между всеми предыдущими исследованиями, была представлена Х. Окамото [22]. Согласно [22], фазовая диаграмма Zn-Sb характеризуется образованием 3 антимонидов:

ZnSb, Zn_4Sb_3 и Zn_3Sb_2 . Первое соединение плавится при 818 К путем перитектического разложения и стабильно ниже своей температуры плавления. Соединения Zn_4Sb_3 и Zn_3Sb_2 плавятся с открытым максимумом при температурах 837 и 838 К соответственно. Zn_4Sb_3 имеет 3 модификации: стабильную ниже 768 К ($\alpha\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$), между 768 и 803 К ($\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$) и выше 803 К ($\gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$) соответственно. Zn_3Sb_2 существует в низкотемпературной и высокотемпературной модификациях и является метастабильным при комнатной температуре [22].

В недавнем исследовании [23] представлена обновленная фазовая диаграмма системы Zn-Sb с подробной информацией о составе, превращениях и температурах стабильности для четырех бинарных фаз. Согласно результатам [23], система Zn-Sb содержит два известных термоэлектрических материала: $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Sb}$ и $\text{Zn}_{13-\delta}\text{Sb}_{10}$ (“ Zn_4Sb_3 ”), и две другие фазы: $\text{Zn}_{9-\delta}\text{Sb}_7$ и $\text{Zn}_{3-\delta}\text{Sb}_2$, стабильные только при высоких температурах. Химическая формула известной фазы $\text{Zn}_{4-\delta}\text{Sb}_3$ в соответствии с ее структурой и составом была предложена как $\text{Zn}_{13-\delta}\text{Sb}_{10}$.

Термодинамические свойства соединений необходимы для прогнозирования термического поведения и эволюции микроструктуры сплавов при изменении температуры. Поскольку ученые исследуют антимониды цинка для потенциальных применений в электронных и оптоэлектронных устройствах, наличие точных данных по их термодинамическим свойствам становится обязательным, открывая путь для их оптимизированного производства и использования в технологических целях. Термодинамические свойства антимонидов цинка изучались разными авторами и обобщены в современных обзорных статьях и базах данных [24–27]. Эти работы в основном посвящены определению их энтальпий и свободных энергий Гиббса образования с помощью калориметрических и высокотемпературных методов ЭДС, а также с помощью термодинамической оценки. Далее, в разделе обсуждений данной статьи, будут обсуждаться результаты этих исследований с упором на экспериментальные методы и модели, которые использовались для оценки связанных термодинамических свойств, и будут сравниваться с полученными в текущем исследовании. Поэтому для получения более достоверного набора термодинамических функций рекомендуется использовать экспериментальные данные, полученные в условиях, максимально приближенных к стандартным.

Для термодинамического анализа бинарных и более сложных неорганических систем обычно используются различные модификации метода ЭДС. В зависимости от различных факторов, таких как температура измерения, состав соединений и т. д., для измерения ЭДС могут применяться различные типы жидких и твердых электролитов [28–32].

Учитывая вышесказанное, настоящая работа посвящена термодинамическому исследованию антимонидов цинка методом низкотемпературных измерений ЭДС.

2. Экспериментальная часть

Составы приготовленных образцов, а также условия их синтеза и термического отжига, выбирались с учетом фазовой диаграммы системы Zn–Sb [22]. Для исследования термодинамических свойств антимонидов цинка, стабильных при комнатной температуре, были выбраны сплавы различного состава из двухфазных областей ZnSb + Sb и ZnSb + Zn₄Sb₃. Для термодинамического исследования соединений ZnSb и Zn₄Sb₃ были выбраны два образца с составом 52 и 70 ат. % Sb из фазовой области ZnSb + Sb и два образца с составом 43 и 47 ат. % Sb из двухфазной области ZnSb + Zn₄Sb₃ системы соответственно. Для подготовки образцов использовались элементы высокой чистоты (кусочки цинка от Sigma-Aldrich, номер CAS 7440-66-6 и кусочки сурьмы от Alfa-Aesar, номер CAS 7440-36-0).

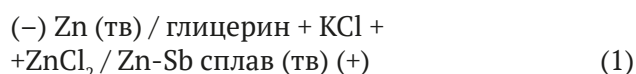
Для синтеза рассчитанные количества цинка и сурьмы взвешивались на аналитических весах и помещались в кварцевые ампулы. Ампулы откачивались до давления $\sim 10^{-2}$ Па и нагревались до температуры 900 К. После 2–3 часов синтеза температура постепенно снижалась до 600 К, и образцы выдерживались при этой температуре в течение ~ 500 часов.

Для подтверждения фазового состава приготовленных равновесных образцов использовался метод рентгенфазового анализа (РФА). РФА проводился при комнатной температуре с использованием дифрактометра D2 Phaser с CuK α излучением. Образцы сканировались от ~ 5 до 75° . Программное обеспечение Topas 4.2 использовалось для изучения и анализа дифракционных картин.

Дифрактограммы образцов из каждой фазовой области представлены на рис. 1. Как видно, рентгеновский спектр образца с содержанием 47 ат. % Sb (рис. 1а) состоит из дифракционных

пиков соединений ZnSb и Zn₄Sb₃, тогда как порошковая дифрактограмма образца с содержанием 70 ат. % Sb (рис. 1б) состоит из дифракционных линий соединения ZnSb и элементарной сурьмы. Сигналов, принадлежащих другим фазам, на дифракционных картинах образцов не обнаружено, что подтверждает полноту процессов синтеза и гомогенизации.

Для начала измерений ЭДС была сконструирована нижеприведенная электрохимическая ячейка:



В качестве левого электрода использовали наиболее активный элемент системы — цинк, а в качестве правых электродов — приготовленные равновесные сплавы системы Zn–Sb. Для приготовления правых электродов предварительно синтезированные и отожженные образцы измельчали в порошок, прессовали в таблетки диаметром 5–6 мм и прикрепляли к молибденовым стержням. Молибденовые стержни и электроды покрывали стеклянными покрытиями для предотвращения возможного контакта между ними внутри раствора электролита.

Жидким электролитом сконструированной ячейки служил глицериновый раствор KCl (Sigma Aldrich, 99.999 %) с небольшой добавкой безводного ZnCl₂ (Sigma Aldrich, 99.999 %). В связи с наличием в электролите влаги и кислорода глицерин был тщательно обезвожен и дегазирован при температуре ~ 350 К в условиях динамического вакуума. Приготовление электролита и электродов, а также технология сборки электрохимической ячейки (1) были реализованы, как описано в [33, 34].

Для сбора данных об ЭДС в интервале температур 300–430 К использовался цифровой мультиметр Keithley 2100 6 1/2 с входным сопротивлением 1014 Ом и точностью ± 0.1 мВ. Для измерения температуры использовались хромель-алюмелевая термопара и ртутный термометр. После выдерживания ячейки при температуре ~ 350 К в течение 40–60 часов были получены первые равновесные значения разности потенциалов. Затем последующие измерения проводились каждые 3–4 часа, когда устанавливалась определенная температура. Для равновесных значений ЭДС разница между повторными измерениями не превышала 0.2 мВ при установившейся температуре.

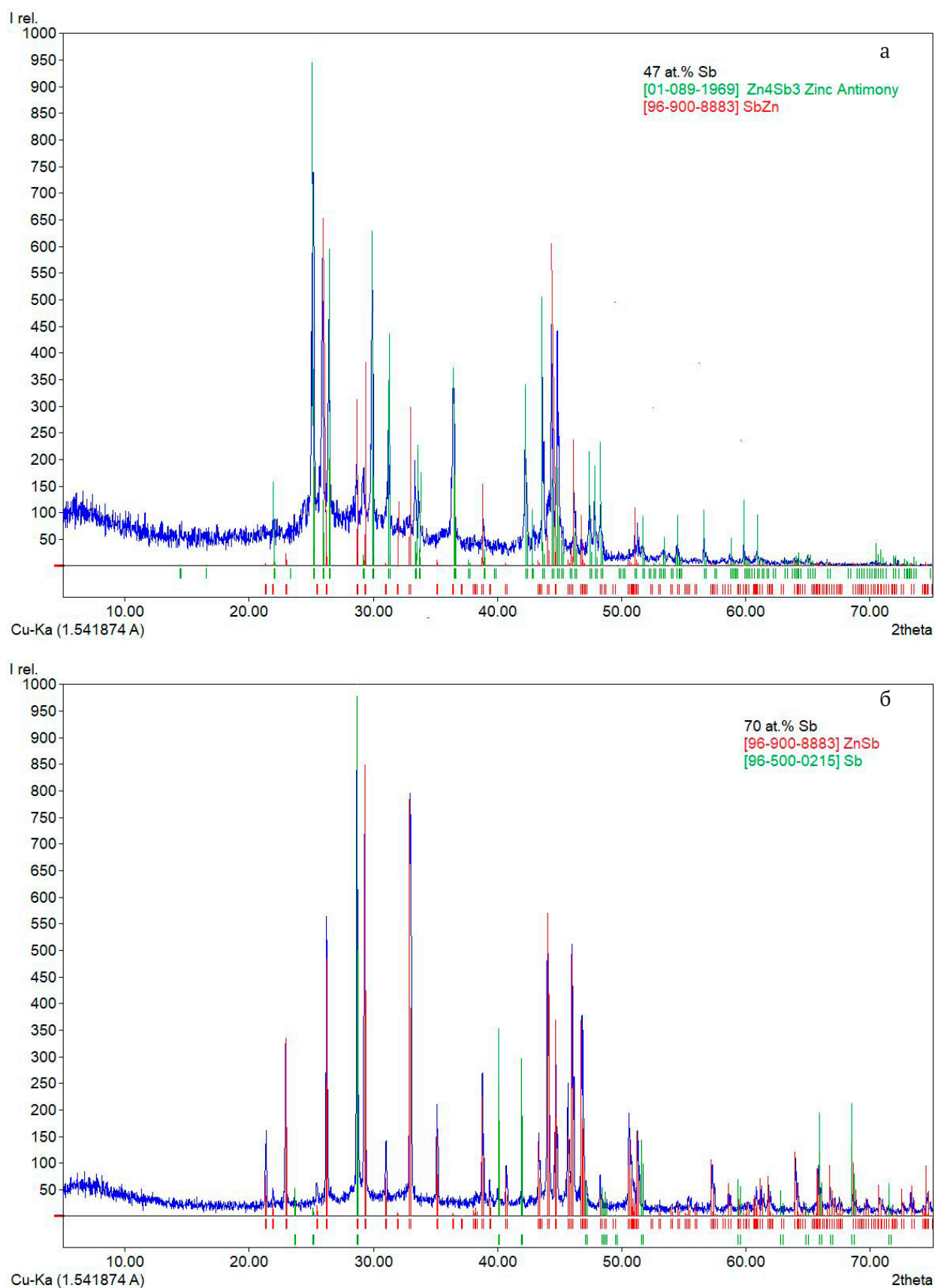


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с составом 47 ат. % Sb (а) и 70 ат. % Sb (б) вдоль бинарной системы Zn–Sb

3. Результаты и обсуждения

Согласно результатам экспериментальных измерений, значения ЭДС были постоянными в пределах каждой из двухфазных областей $\text{ZnSb} + \text{Sb}$ и $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 + \text{ZnSb}$, независимо от общего состава электродных сплавов. Температурные зависимости значений ЭДС для обоих образцов представлены на рис. 2. Анализ зависимостей $E \sim f(T)$ сплавов показал, что они практически линейны (рис. 2). Это подтверждает стабильность составов сосуществующих фаз в указанных выше гетерогенных фазовых областях в исследуемом диапазоне температур и дает основу для оценок парциальной энтропии и энтальпии по значениям температурных коэффициентов ЭДС [35, 36].

Собранные экспериментальные данные были обработаны с помощью метода наименьших квадратов в компьютерной программе Microsoft Office Excel для получения линейных уравнений.

$$E = a + bT \pm t \left[\frac{\delta_E^2}{n} + \delta_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где a и b — постоянные коэффициенты, n — число пар экспериментальных значений E и T ; δ_E^2 и δ_b^2 — дисперсии ошибок показаний ЭДС и коэффициента b соответственно; \bar{T} — среднее значение абсолютной температуры; t — критерий Стьюдента. При числе экспериментальных точек $n = 30$ и доверительной вероятности 95 % критерий Стьюдента равен $t \leq 2$. Полученные линейные уравнения типа (2) представлены в табл. 1. На основе этих линейных уравнений и с использованием приведенных ниже термодинамических выражений были рассчитаны парциальная молярная свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия цинка в сплавах [33–36]:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Zn}} = -zFE, \quad (3)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Zn}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb, \quad (4)$$

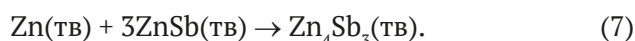
$$\Delta \bar{H}_{\text{Zn}} = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa. \quad (5)$$

Полученные относительные парциальные молярные функции цинка в сплавах представлены в табл. 2.

Согласно фазовой диаграмме бинарной системы Zn-Sb [22], соединение ZnSb является наиболее богатой сурьмой фазой в системе и находится с ней в равновесии $\text{ZnSb} + \text{Sb}$. Следовательно, парциальные молярные функции цинка в этой области являются термодинамическими функциями следующей потенциалобразующей реакции:



Эта реакция аналогична реакции образования соединения ZnSb из его элементарных компонентов. Поэтому соответствующие парциальные молярные функции цинка в области фаз $\text{ZnSb} + \text{Sb}$ являются стандартными термодинамическими функциями образования ZnSb . Парциальные молярные функции цинка в двухфазной области $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 + \text{ZnSb}$ (табл. 2) являются термодинамическими функциями следующей потенциалобразующей реакции:



В соответствии с реакцией (7) для расчета стандартных свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования промежуточного соединения Zn_4Sb_3 были использованы следующие уравнения:

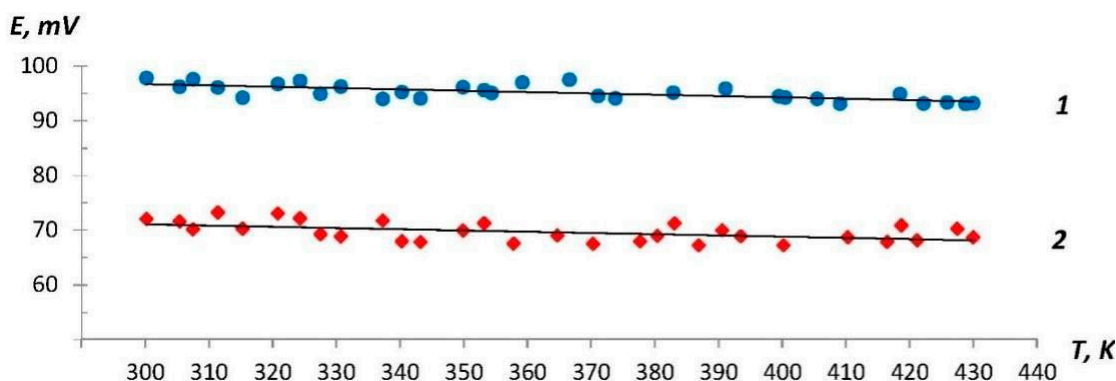


Рис. 2. Графики $E \sim f(T)$ для образцов системы Zn-Sb : (а) фазовая область $\text{ZnSb} + \text{Sb}$; (б) фазовая область $\text{ZnSb} + \text{Zn}_4\text{Sb}_3$

Таблица 1. Температурные зависимости ЭДС для ячеек типа (1) в некоторых фазовых областях системы Zn–Sb в интервале температур 300–430 К

| Фазовая область | $E, mV = a + bT \pm 2S_E(T)$ |
|---------------------------|---|
| ZnSb(тв) + Sb(тв) | $103.95 - 0.0243T \pm 2 \left[\frac{1.04}{30} + 2.1 \cdot 10^{-5} (T - 363.5)^2 \right]^{1/2}$ |
| $Zn_4Sb_3(тв) + ZnSb(тв)$ | $77.78 + 0.0225T \pm 2 \left[\frac{2.26}{30} + 4.7 \cdot 10^{-5} (T - 363.2)^2 \right]^{1/2}$ |

Таблица 2. Парциальные молярные термодинамические функции цинка в сплавах системы Zn–Sb при 298 К

| Фазовая область | $-\Delta \bar{G}_{Zn}, \text{кДж/моль}$ | $\Delta \bar{H}_{Zn}, \text{кДж/моль}$ | $\Delta \bar{S}_{Zn}, \text{Дж/(моль·К)}$ |
|---------------------------|---|--|---|
| ZnSb(тв) + Sb(тв) | 18.66 ± 0.14 | 20.06 ± 0.64 | -4.69 ± 1.76 |
| $Zn_4Sb_3(тв) + ZnSb(тв)$ | 13.71 ± 0.20 | 15.01 ± 0.98 | -4.36 ± 2.66 |

$$\Delta_f Z^0(Zn_4Sb_3) = \Delta \bar{Z}_{Zn} + 3\Delta_f Z^0(ZnSb), \quad (8)$$

где $Z \cong G, H$, или S .

Абсолютные энтропии соединений ZnSb и Zn_4Sb_3 были рассчитаны с использованием следующих уравнений:

$$S^0(ZnSb) = \Delta \bar{S}_{Zn} + S_{Zn}^0 + S_{Sb}^0 \quad (9)$$

$$S^0(Zn_4Sb_3) = \Delta \bar{S}_{Zn} + S_{Zn}^0 + 3S_{ZnSb}^0. \quad (10)$$

Погрешности рассчитывались методом накопления ошибок. Абсолютные энтропии элементарных цинка и сурьмы, ис-

пользованные для расчетов, были взяты из [25]: $S^0(Zn) = 41.63 \pm 0.13 \text{ Дж/(моль·К)}$; $S^0(Sb) = 45.69 \pm 0.63 \text{ Дж/(моль·К)}$. Рассчитанные стандартные интегральные термодинамические функции обоих соединений и имеющиеся литературные данные сведены в табл. 3.

Значения $\Delta_f G^0$ в таблице, относящиеся к исследованиям с измерениями ЭДС [38–40, 46], рассчитаны нами для 298 К на основе результатов этих исследований. Сравнительный анализ значений в таблице показывает, что результаты настоящего исследования для соединения ZnSb

Таблица 3. Стандартные интегральные термодинамические функции антимонидов цинка

| $-\Delta_f G^0$ | $-\Delta_f H^0$ кДж/моль | $\Delta_f S^0$ Дж/(моль·К) | S^0 | S^0 | Источник, метод |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| ZnSb | 18.7 ± 0.2 | 20.1 ± 0.7 | -4.7 ± 1.8 | 82.6 ± 2.5 | Эта работа, ЭДС |
| | 19.89 | 21.80 | | | [37], ЭДС |
| | 17.75 | 19.10 | | | [38], ЭДС |
| | 16.28 | 16.46 | | | [39], ЭДС |
| | 16.53 | 17.15 | | | [40], ЭДС |
| | 17.68 | 19.00 | | | [41], давл. паров |
| | | 12.8 | | | [42], калориметр. |
| | | 74.47 | | | [43], калориметр. |
| | 19.5 | 22.49 | | | [17], оптимизация |
| | 20.36 | 22.98 | | | [44], оптимизация |
| | | 22.92 | | | [45], оптимизация |
| | | 19.0 ± 1.3 | | 82.6 ± 1.7 | [24], рекоменд. |
| | 17.40 | 16.74 | | 89.54 ± 2.1 | [25], рекоменд. |
| | 17.72 | 18.93 | | 83.08 | [26], рекоменд. |
| Zn_4Sb_3 | 69.7 ± 0.7 | 75.2 ± 3.0 | -18.5 ± 7.9 | 285.1 ± 10.4 | Эта работа, ЭДС |
| | 65.30 | 74.90 | | | [37], ЭДС |
| | 55.48 | 37.24 | | | [39], ЭДС |
| | 56.82 | 54.79 | | | [46], ЭДС |
| | 61.31 | 65.57 | | | [44], оптимизация |
| | 65.02 | 65.65 | | | [47], оптимизация |

хорошо согласуются с результатами измерений ЭДС, приведенными в [37, 38], полученными методом измерения давления паров [41], а также с термодинамически оптимизированными в [17, 44, 45]. Результаты, полученные в других исследованиях ЭДС, несколько ниже. Величины, полученные в ходе двух различных калориметрических исследований, отличаются друг от друга более чем в 5 раз, поэтому они, естественно, незначимы. Следует также отметить, что для соединения ZnSb величины, приведенные в справочниках [24–26], несколько отличаются от наших результатов. Среди них результаты [24] и [26] лучше согласуются с настоящим исследованием.

Термодинамические свойства соединения Zn_4Sb_3 экспериментально изучались только с использованием метода ЭДС [37, 39, 46], пока наши исследования и их термодинамическая оптимизация не были проведены [44, 47]. Как видно из табл. 3, наши результаты ближе к [37], а также согласуются с оптимизированными термодинамическими величинами. Таким образом, полученные стандартные термодинамические функции обладают высокой точностью и минимизируют существующие противоречия, особенно для стандартной энтропии и свободной энергии Гиббса образования для обоих соединений.

4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты термодинамического исследования соединений ZnSb и Zn_4Sb_3 методом низкотемпературной ЭДС. Используя образцы из фазовых областей системы $\text{ZnSb}+\text{Sb}$ и $\text{Zn}_4\text{Sb}_3+\text{ZnSb}$ в качестве правого электрода, получены линейные уравнения температурных зависимостей ЭДС. Из этих линейных уравнений рассчитаны парциальные молярные термодинамические функции цинка в сплавах. На основе T - x диаграммы системы $\text{Zn}-\text{Sb}$ определены потенциалобразующие реакции для обоих бинарных соединений и, далее, определены их стандартные интегральные термодинамические функции. Набор полученных стандартных термодинамических величин отличается высокой точностью и вносит новый вклад в термодинамику антимонидов цинка. Эти результаты позволяют минимизировать противоречия между имеющимися литературными данными.

Заявленный вклад авторов

Авторы внесли равный вклад в статью.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Assoud A., Kleinke H. *Metal pnictides: structures and thermoelectric properties. Handbook of Solid-State Chemistry*. 2017. <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol1012>
2. Rasaki S. A., Thomas T., Yang M. Iron based chalcogenide and pnictide superconductors: from discovery to chemical ways forward. *Progress in Solid State Chemistry*. 2020;59: 100282. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100282>
3. Kumar J., Gautam G. S. Study of pnictides for photovoltaic applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023;25(13): 9626–9635. <https://doi.org/10.1039/D2CP04453F>
4. Marchand R., Jeitschko W. Ternary lanthanoid-transition metal pnictides with ThCr_2Si_2 -type structure. *Journal of Solid-State Chemistry*. 1978;24(3-4): 351–357. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90026-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90026-9)
5. Liu Z. K., Jiang J., Zhou B., ... Chen Y. L. A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature Materials*. 2014;13(7): 677–681. <https://doi.org/10.1038/nmat3990>
6. Liu Z. K., Zhou B., Zhang Y., ... Chen Y. L. Discovery of a three-dimensional topological Dirac semimetal, Na_3Bi . *Science*. 2014;343(6173): 864–867. <https://doi.org/10.1126/science.1245085>
7. Wang Z., Weng H., Wu Q., Dai X., Fang Z. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 . *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2013;88(12): 125427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427>
8. Crassee I., Sankar R., Lee W. L., Akrap A., Orlita M. 3D Dirac semimetal Cd_3As_2 : a review of material properties. *Physical Review Materials*. 2018;2(12): 120302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.120302>
9. Song X., Finstad T. G. Review of research on the thermoelectric material ZnSb . *Thermoelectrics for power generation: a look at trends in the technology*. 2016. <https://doi.org/10.5772/65661>
10. Castellero A., Fanciulli C., Carlini R., ... Baricco M. Effect of processing routes on the synthesis and properties of Zn_4Sb_3 thermoelectric alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;653: 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.251>
11. Sreeparvathy P. C., Kanchana V., Vaitheeswaran G. Thermoelectric properties of zinc based pnictide semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(8): 085701. <https://doi.org/10.1063/1.4942011>
12. Bjerg L., Madsen G. K. H., Iversen B. B. Enhanced thermoelectric properties in zinc antimonides. *Chemistry of Materials*. 2011;23(17): 3907–3914. <https://doi.org/10.1021/cm201271d>
13. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*. 2008;7(2): 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>

14. Ostovari Moghaddam A., Shokuhfar A., Zhang Y., ... Cabot A. Ge-doped ZnSb/ β -Zn₄Sb₃ nanocomposites with high thermoelectric performance. *Advanced Materials Interfaces*. 2019;6(18): 1900467. <https://doi.org/10.1002/admi.201900467>
15. Carlini R., Marré D., Pallecchi I., Ricciardi R., Zanichchi G. Thermoelectric properties of Zn₄Sb₃ intermetallic compound doped with aluminum and silver. *Intermetallics*. 2014;45: 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.002>
16. Gau H. J., Yu J. L., Wu C. C., Kuo Y. K., Ho C. H. Thermoelectric properties of Zn–Sb alloys doped with In. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;480(1): 73–75. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.202>
17. Liu X. J., Wang C. P., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Thermodynamic assessment of the phase diagrams of the Cu–Sb and Sb–Zn systems. *Journal of Phase Equilibria*. 2000;21: 432–442. <https://doi.org/10.1361/105497100770339608>
18. Izard V., Record M. C., Tedenac J. C., Fries S. G. Discussion on the stability of the antimony zinc binary phases. *Calphad*. 2001;25(4): 567–581. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00008-1](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00008-1)
19. Adjad F., Belbacha E. D., Bouharkat M., Kerboub A. Crystallographic study of the intermediate compounds SbZn, Sb₂Zn₃ and Sb₂Zn₅. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;419(1–2): 267–270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.068>
20. Adjad F., Belbacha E. D., Bouharkat M. Differential calorimetric analysis of the binary system Sb–Zn. *Journal of alloys and compounds*. 2007;430(1–2): 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.051>
21. Li J. B., Record M. C., Tedenac J. C. A thermodynamic assessment of the Sb–Zn system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;438(1–2): 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.035>
22. Okamoto H. Sb–Zn (Antimony–Zinc). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2008;29: 290–290. <https://doi.org/10.1007/s11669-008-9315-y>
23. Lo C. W. T., Svitlyk V., Chernyshov D., Mozharivskiy Y. The updated Zn–Sb phase diagram. How to make pure Zn₁₃Sb₁₀ (“Zn₄Sb₃”). *Dalton Transactions*. 2018;47(33): 11512–11520. <https://doi.org/10.1039/C8DT02521E>
24. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spenser P. *Materials Thermochemistry*. Oxford: Pergamon Press; 1993. 6th edn. 363 p.
25. Iorish V. S., Yungman V. S. (eds.). *Thermal constants of substances: database, 2006. Version 2*.
26. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. New York: Wiley-VCH; 2008. 3rd edn. 2003 p.
27. Schlesinger M. E. Thermodynamic properties of solid binary antimonides. *Chemical Reviews*. 2013;113(10): 8066–8092. <https://doi.org/10.1021/cr400050e>
28. Aliev Z. S., Babanly M. B., Shevelkov A. V., Babanly D. M., Tedenac J. C. Phase diagram of the Sb–Te–I system and thermodynamic properties of SbTeI. *International journal of materials research*. 2012;103(3): 290–295. <https://doi.org/10.3139/146.110646>
29. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Taghiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by EMF method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochimica Acta*. 2019;679: 178319. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>
30. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Thermodynamic study of antimony chalcogenides by EMF method with an ionic liquid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;133: 1115–1120. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4>
31. Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Bagheri S. M., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Study of the $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$ reciprocal system and thermodynamic properties of the $\text{Cu}_8\text{GeS}_{6-x}\text{Se}_x$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;691: 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
32. Mashadiyeva L. F., Mammadli P. R., Babanly D. M., Ashirov G. M., Shevelkov A. V., Yusibov Y. A. Solid-phase equilibria in the Cu–Sb–S system and thermodynamic properties of copper–antimony sulfides. *JOM*. 2021;73: 1522–1530. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04624-y>
33. Babanly M. B., Yusibov Y. A. *Electrochemical methods in thermodynamics of inorganic systems*. Baku: BSU Publ.; 2011. 306 p.
34. Morachevsky A. G., Voronin G. F., Heiderich V. A., Kutsenok I. B. *Electrochemical methods of research in the thermodynamics of metallic systems*. ICC “Akademkniga” Publ.; 2003. 334 p.
35. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Babanly N. B. In: *Electromotive force and measurement in several systems*. S. Kara (ed.). London: Intechweb. Org; 2011. p. 57. <https://doi.org/10.5772/28934>
36. Shao Y. (ed.). *Electrochemical cells – new advances in fundamental research and applications*. London: InTech; 2012. 252 p. <https://doi.org/10.5772/1890>
37. Goryacheva V. I., Geiderikh V. A. The thermodynamic properties of phases in the zinc–antimony system. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1997;71(4): 526–529.
38. Goncharuk L. V., Lukashenko G. M. Thermodynamic properties of zinc antimonides. *Journal of Applied Chemistry. USSR (Engl. Transl.)*. 1988;62(8): 10.
39. Zabdyr L. A. Thermodynamic properties of zinc antimonides. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1980;19(4): 359–362. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1980.19.4.359>
40. Eremenko V. N., Lukashenko G. M. Thermodynamic properties of higher zinc antimonide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry. (Engl. Transl.)*. 1963;8(3).
41. Hirayama C. The dissociation pressure of zinc antimonide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1963;110(1): 88. <https://doi.org/10.1149/1.2425680>
42. Stolyarova T. A. Enthalpy of formation of zinc antimonite ZnSb. *Russian Metallurgy (Metally). (Engl. Transl.)*. 1979;6: 61.
43. Shchukarev S. A., Morozova M. P., Sapozhnikov Yu. P. Enthalpy of formation of compounds of zinc with antimony. *Journal of General Chemistry of the USSR (Engl. Transl.)*. 1956;26: 321.
44. Liu Y., Tedenac J. C. Thermodynamic modeling of the Cd–Sb–Zn ternary system. *Calphad*. 2009;33(4): 684–694. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.08.006>
45. Li J. B., Record M. C., Tedenac J. C. A thermodynamic assessment of the Sb–Zn system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;438(1–2): 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.035>

46. Seltz H., DeWitt B. J. A thermodynamic study of the lead-antimony system. *Journal of the American Chemical Society*. 1939;61(10): 2594–2597. <https://doi.org/10.1021/ja01265a007>

47. Zabdyr L. A. Equilibrium diagram and thermodynamic properties of cadmium–antimony binary alloys. Critical assessment. *Calphad*. 1993;17(2): 125–132. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(93\)90012-Z](https://doi.org/10.1016/0364-5916(93)90012-Z)

Сведения об авторах

Айтакин Р. Агаева, аспирантка по физической химии, лаборант кафедры физики Французско-Азербайджанского университета (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8184-0762>

aytekin_agayeva@mail.ru

Сакина Х. Мамедова, аспирантка по полимерной химии Института Шарля Садрона CNRS (Страсбург, Франция).

<https://orcid.org/0009-0000-5731-9993>

sakina.mammadova@ufaz.az

Дунья М. Бабанлы, д. х. н., доцент, заведующая кафедрой химии, научный сотрудник-преподаватель Французско-Азербайджанского университета (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>

dunya.babanly@ufaz.az

Ясин И. Джафаров, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Бакинского государственного университета (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-3968-8725>

yasin.cafarov@hotmail.com

Дильгам Б. Тагиев, профессор (химия), академик, вице-президент Национальной академии наук Азербайджана, генеральный директор «Института катализа и неорганической химии» (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-8312-2980>

dtagiyev@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.09.2024; одобрена после рецензирования 03.10.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.712.682.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12487>

Уточнение фазовой диаграммы системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ и кристаллических структур соединений MnIn_2Se_4 и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$

Ф. М. Мамедов^{1,2✉}, С. З. Имамалиева¹, Э. Н. Исмаилова¹, И. Р. Амирасланов³, Э. И. Ахмедов⁴, М. Б. Бабанлы^{1,4}

¹Институт катализа и неорганической химии,
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

²Азербайджанский государственный педагогический университет,
ул. У. Гаджибейли, 68, Баку AZ-1000, Азербайджан

³Институт физики,
пр. Г. Джавида, 131, Баку AZ-1143, Азербайджан

⁴Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, Баку AZ-1148, Азербайджан

Аннотация

Сложные халькогениды на основе переходных элементов, в частности, тройные соединения типа AB_2X_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{B} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) относятся к числу важных функциональных материалов. Соединениям этого класса присущи явления электронно- или оптически управляемого магнетизма и они весьма перспективны для создания лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и др. функциональных устройств, управляемых магнитным полем. Исследования последних лет показали, что эти соединения могут найти применение также в фотокатализе, фотогальванике и термоэлектрических преобразователях.

В работе представлены новые данные по фазовым равновесиям в системе $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$, полученные методами дифференциального термического, рентгенофазового анализов и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что в системе образуются два тройных соединения – MnIn_2Se_4 с конгруэнтным плавлением при 1193 К и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$, плавящееся инконгруэнтно при 1196 К. Первое является фазой переменного состава и имеет 5–6 мол. % область гомогенности в сторону избытка In_2Se_3 . По данным порошковых дифракционных данных методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры и параметры решетки обоих тройных соединений.

Ключевые слова: селениды марганца-индия, фазовые равновесия, область гомогенности, кристаллическая структура, метод Ритвельда

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского научного Фонда – Грант № АЕФ-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10

Для цитирования: Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Исмаилова Э. Н., Амирасланов И. Р., Ахмедов Э. И., Бабанлы М. Б. Уточнение фазовой диаграммы системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ и кристаллических структур соединений MnIn_2Se_4 и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 57–66. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12487>

For citation: Mammadov F. M., Imamaliyeva S. Z., Ismailova E. N., Amiraslanov I. R., Akhmedov E. I., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ system and the crystal structures of MnIn_2Se_4 and $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ compounds. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 57–66. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12487>

✉ Фаик Мамедага Мамедов, e-mail: faikmammadov@mail.ru

© Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Исмаилова Э. Н., Амирасланов И. Р., Ахмедов Э. И., Бабанлы М. Б., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Сложные халькогениды переходных металлов, в частности, соединения типов AB_2X_4 и $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_5$ ($\text{A} = \text{Fe, Mn, Co}$; $\text{B} = \text{Al, Ga, In, Sb, Bi}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$) со слоистой структурой относятся к числу важных материалов, обладающих термоэлектрическими [1, 2], магнитными [3–9], оптическими и др. функциональными свойствами [10–13]. Это делает их весьма перспективными для использования при создании лазеров, модуляторов света, фотодетекторов, термоэлектрических и др. функциональных устройств. Кроме того, они являются объектами интенсивных исследований как магнитные топологические изоляторы, сочетающие в себе свойства антиферромагнетика и топологического изолятора, и чрезвычайно перспективны для применения в спинтронике, квантовых вычислениях и устройствах обработки информации [14–22].

В ряде работ последних лет показано, что некоторые соединения типа AB_2X_4 и гетеропереходы на их основе могут найти применение в фотокатализе и фотогальванике, в частности, в фотокаталитическом расщеплении воды [23–27]. Согласно результатам работ [28–30], некоторые соединения вышеуказанного типа со структурой шпинели являются хорошими кандидатами для использования в качестве нового типа анодных материалов для стабильного хранения ионов в литий(натрий) ионных батареях.

Вышеизложенное показывает актуальность исследований, направленных на получение и изучение свойств новых сложных слоистых халькогенидов переходных элементов. Модификация таких соединений путем легирования и получения твердых растворов может быть использована для оптимизации их функциональных свойств [31–36].

Разработка методик направленного синтеза сложных халькогенидных соединений и фаз переменного состава в значительной степени

базируется на данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах. Фазовые диаграммы дают ценную информацию о характере образования, термической стабильности, фазовых превращениях, областях первичной кристаллизации и гомогенности промежуточных фаз [37–43].

Ранее с целью поиска и разработки физико-химических основ создания новых магнитных полупроводников нами были предприняты исследования фазовых равновесий в ряде квазитройных систем $\text{MX-Ga}_2\text{X}_3\text{-In}_2\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$) [44–50]. В указанных системах выявлены новые фазы переменного состава на основе тройных соединений AB_2X_4 , определены их поля первичной кристаллизации и области гомогенности.

Предварительные экспериментальные результаты, полученные нами при исследовании системы $\text{MnSe-Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$, выявили их несоответствие с известной [51] фазовой диаграммой граничной системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$. С учетом этого в данной работе мы предприняли повторное исследование фазовых равновесий в системе $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$.

Исходные соединения исследуемой системы изучены детально. Соединение MnSe плавится конгруэнтно при 1875 К и имеет три модификации: стабильная низкотемпературная $\alpha\text{-MnSe}$ кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl . Фазы $\beta\text{-MnSe}$ и $\gamma\text{-MnSe}$ нестабильны. Первая кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита, а вторая – в гексагональной структуре типа вюрцита [52–55], (табл. 1).

Соединение In_2Se_3 плавится с открытым максимумом при 1158 К и претерпевает три полиморфных превращения (473, 920 и 1023 К) [52, 53]. Типы и параметры кристаллических решеток всех четырех кристаллических модификаций In_2Se_3 подробно описаны в [56], (табл. 1).

Таблица 1. Кристаллографические данные MnSe и In_2Se_3

| Соединение | Тип и параметры кристаллической решетки, нм | Источник |
|-------------------------------------|--|----------|
| MnSe-rt | кубическая, пр.гр. $Fm\bar{3}m$; $a = 0.5456$ | [54] |
| MnSe-ht1 | кубическая, пр.гр. $F43m$; $a = 0.583$ | [55] |
| MnSe-ht2 | гексагональная, пр.гр. $P63mc$; $a = 0.413$, $c = 0.673$ | [55] |
| $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-rt}$ | гексагональная, пр.гр. $R3m$; $a = 0.405$, $c = 2.877$ | [56] |
| $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-ht1}$ | ромбоэдрическая, пр.гр. $P6_3$; $a = 0.711$, $c = 1.930$ | [56] |
| $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-ht2}$ | гексагональная, пр.гр. $P6_3$; $a = 0.7133$, $c = 1.934$ | [56] |
| $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-ht3}$ | гексагональная, пр.гр. $P6_3$; $a = 0.4014$, $c = 0.964$ | [56] |

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Соединения MnSe и In_2Se_3 были синтезированы прямым взаимодействием стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты (марганец – 99.95 %, индий – 99.999 % и селен – 99.99 % компании Alfa Aesar) в откачанных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных ампулах из кварцевого стекла. Синтезы проводили в двухзонной наклонной печи. Нижнюю «горячую» зону нагревали до 1200 К, а верхнюю «холодную» – до 900 К, что несколько ниже температуры кипения (958 К) элементарного селена [57]. Во избежание взаимодействия кварца с марганцем синтез MnSe проводили в графитизированной ампуле.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов. Температуры полиморфных переходов и плавления In_2Se_3 , определенные по данным кривых ДТА нагревания, совпадали с имеющимися литературными данными [52, 53]. Расшифровкой порошковых рентгенограмм получены следующие кристаллографические параметры: MnSe – кубическая, пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 0.54542(4)$ нм, $\text{RT-In}_2\text{Se}_3$ – гексагональная, пр.гр. $R\bar{3}m$, $a = 0.40804(5)$, $c = 2.8712(14)$ нм, которые хорошо согласуются с литературными данными [54–56], (табл. 1).

Сплавы системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ были приготовлены сплавлением исходных бинарных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах при 1200–1300 К с последующим термическим отжигом при 800 К в течение 500 часов и охлаждением в выключенной печи.

2.2. Методы исследования

Исследования проводили методами ДТА, РФА и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). ДТА образцов массой 0.1–0.3 г в вакуумированных кварцевых ампулах проводили на установке Netzsch STA 449 F3 (платина – платина / родиевые термодпары) в интервале температур от комнатной до ~ 1450 К со скоростью нагревания $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$. Точность измерения температуры находилась в пределах ± 2 К.

РФА порошковых образцов снимали на дифрактометре “D2 Phaser” (фирма Bruker, Германия; $\text{CuK}\alpha$ – излучение, интервал углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, скорость съемки $0.03^\circ \times 0.2$ мин). Параметры кристаллических решеток тройных

соединений уточнены методом Ритвельда с помощью программ EVA и TOPAS 4.2. СЭМ анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH.

3. Результаты и обсуждение

Совместная обработка данных ДТА, РФА и СЭМ для синтезированных и отожженных сплавов позволила получить новую уточненную картину фазовых равновесий в системе $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$. Ниже в тексте, на рисунках и в таблицах приняты следующие обозначения фаз: α - и γ -твердые растворы на основе MnSe и MnIn_2Se_4 ; β_1 , β_2 , β_3 и β_4 -твердые растворы на основе высокотемпературной, двух промежуточных и низкотемпературной модификации соединения In_2Se_3 соответственно.

Методом РФА установлено, что сплавы составов 33.3 ($\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$) и 50 мол. % In_2Se_3 (MnIn_2Se_4) имеют индивидуальные дифракционные картины, отличающиеся от таковых для исходных соединений. Дифрактограммы других промежуточных сплавов состояли из двухфазных смесей $\alpha + \text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$, $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5 + \text{MnIn}_2\text{Se}_4$ (γ) и $\gamma + \beta_4$ соответственно (рис. 1).

На основе порошковых дифрактограмм методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры обоих тройных соединений. На рис. 2 и 3 представлены экспериментальные и расчетные дифракционные картины, а также разности их интенсивностей. Уточненные параметры элементарных ячеек приведены в табл. 2, а атомные позиционные параметры – в табл. 3 и 4. На рис. 4 представлены кристаллические структуры соединений MnIn_2Se_4 и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$. Оба соединения являются слоистыми фазами ван-дер-ваальсового типа. Их структурными блоками являются фрагменты, состоящие из 7-и и 9-и атомных слоев, в которых атомы чередующихся как $\text{Se-In-Se-Mn-Se-In-Se}$ и $\text{Se-In-Se-Mn-Se-Mn-Se-In-Se}$ соответственно. В обеих структурах атомы Mn расположены в центрах октаэдров, а атомы In – тетраэдров, образованных из атомов Se. Эти блоки связаны между собой ван-дер-ваальсовой связью. Полученные нами результаты на поликристаллических образцах методом Ритвельда хорошо согласуются с данными работ [58, 59], полученными на основе дифракционных данных монокристаллов.

Следует отметить, что соединения MgIn_2Se_4 и ZnIn_2Se_4 также характеризуется аналогичной структурой, однако авторы [60] для описания структуры MgIn_2Se_4 выбрали асимметричную пространственную группу $R\bar{3}m$.

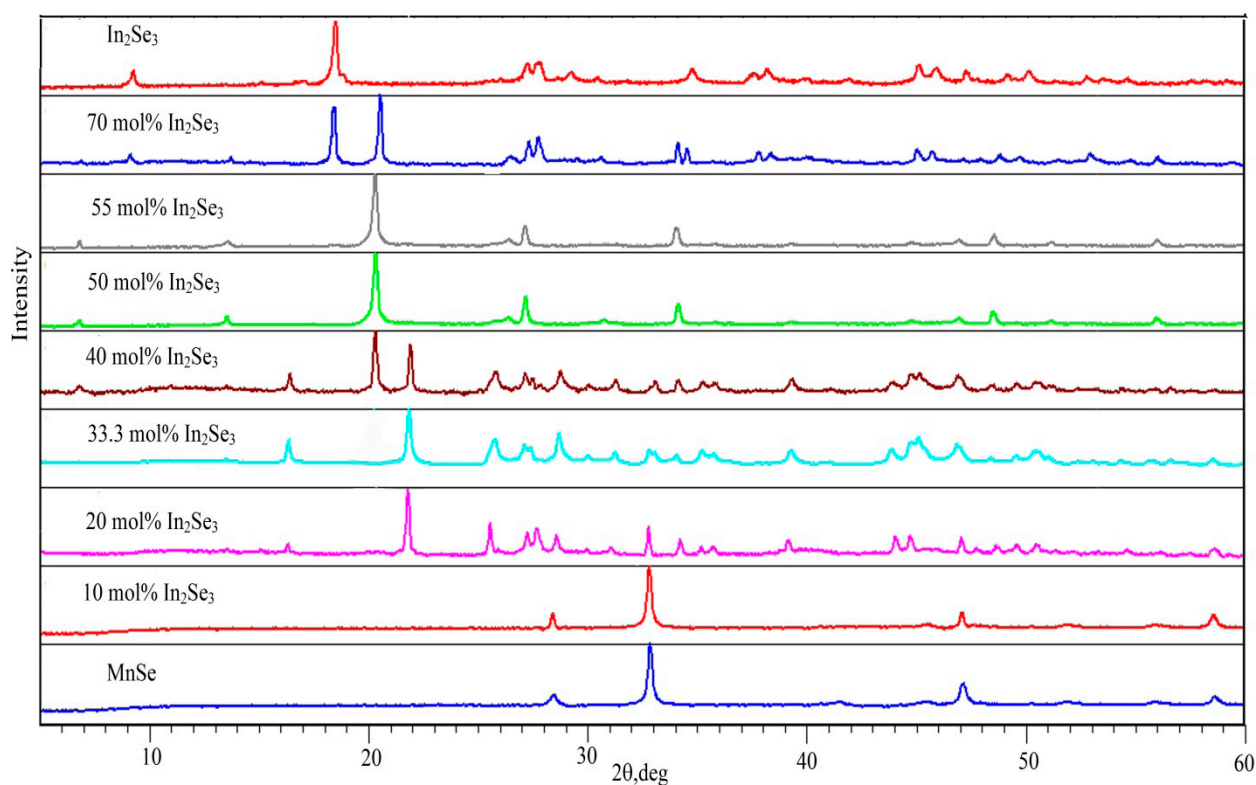


Рис. 1. Порошковые диффрактограммы сплавов системы $\text{MnSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$

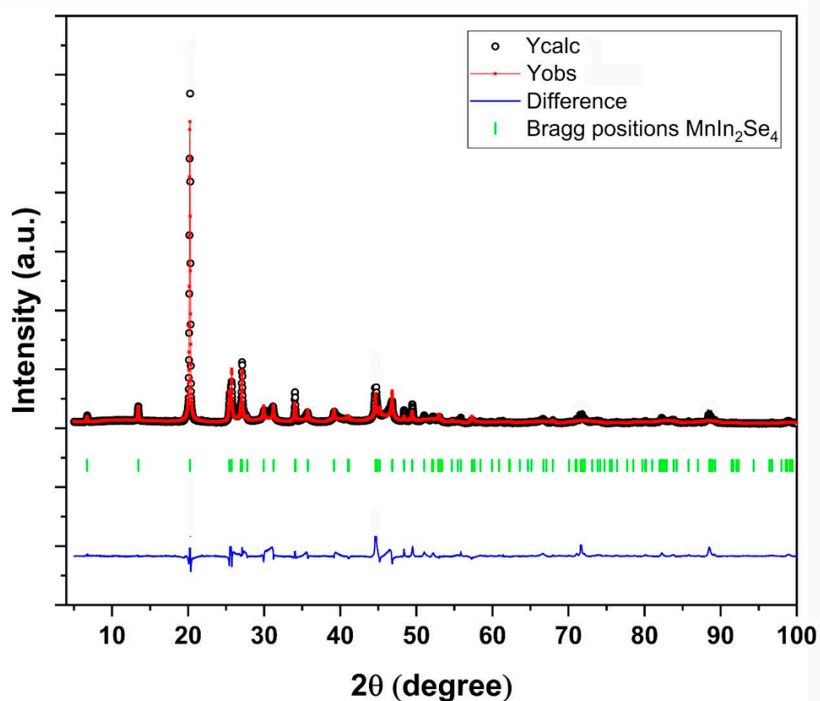


Рис. 2. Экспериментальная и расчетная дифракционные линии MnIn_2Se_4 , а также разности их интенсивностей

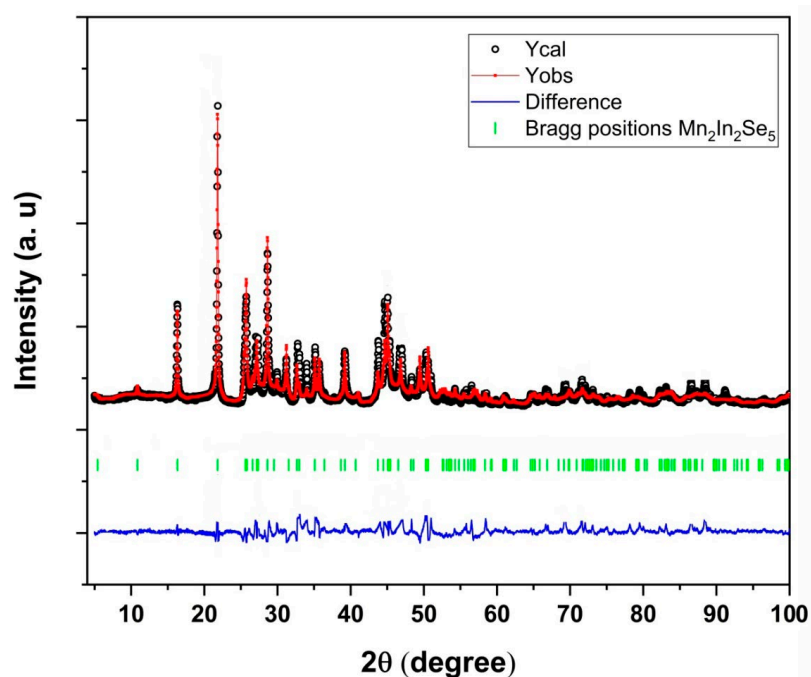


Рис. 3. Экспериментальная и расчетная дифракционные линии $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$, а также разности их интенсивностей

Таблица 2. Уточненные параметры структуры соединений MnIn_2Se_4 и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$

| Структурные параметры | MnIn_2Se_4 | $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ |
|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Пространственная группа | $R\bar{3}m$ | $R\bar{3}m$ |
| Параметры ячейки: | | |
| a (нм) | 0.405289(45) | 0.402240(57) |
| c (нм) | 3.94594(44) | 4.87486(79) |
| Объем ячейки (нм ³) | 0.56243(17) | 0.68307(22) |
| Плотность (г/см ³) | 5.318(91) | 5.36014(50) |
| R-Bragg (%) | 0.873 | 0.428 |

Таблица 3. Атомные позиционные параметры в MnIn_2Se_4

| Атомы | Кратность позиций | x | y | z | Тип атома | Заселенность |
|-------|-------------------|---------|---------|-------------|------------------|--------------|
| In1 | 6 | 0.00000 | 0.00000 | 0.76964(31) | In^{+3} | 1.000(42) |
| Se2 | 6 | 0.00000 | 0.00000 | 0.70467(46) | Se | 1 |
| Se1 | 6 | 0.00000 | 0.00000 | 0.12160(56) | Se | 1 |
| Mn | 3 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | Mn^{+2} | 1.001(68) |

Таблица 4. Атомные позиционные параметры в $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$

| Атомы | Кратность позиций | x | y | z | Тип атома | Заселенность |
|-------|-------------------|---------|---------|-------------|------------------|--------------|
| Se2 | 6 | 0.00000 | 0.00000 | 0.39354(22) | Se | 1 |
| Mn1 | 6 | 0.00000 | 0.00000 | 0.70092(31) | Mn^{+2} | 1 |
| Se1 | 6 | 0.00000 | 0.00000 | 0.13546(20) | Se | 1 |
| In2 | 6 | 0.00000 | 0.00000 | 0.55513(13) | In^{+3} | 1 |
| Se3 | 3 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | Se | 1 |

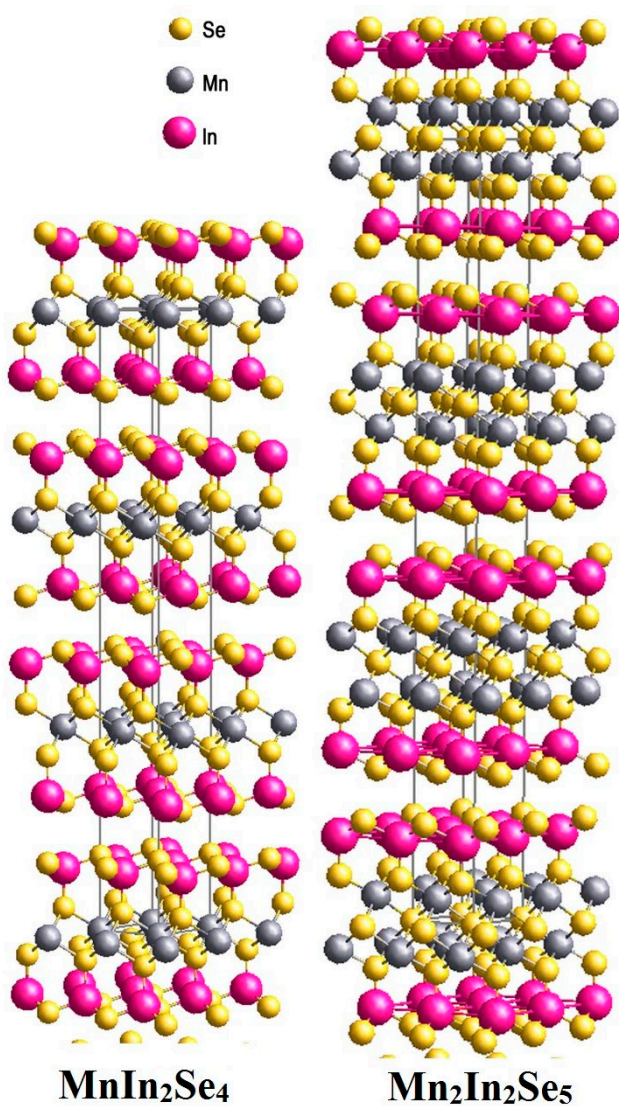


Рис. 4. Трехмерные изображения структур MnIn_2Se_4 и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$

Интерпретация данных ДТА нагревания отожженных сплавов системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ (табл. 5) с учетом выше представленных результатов РФА позволила построить T - x фазовую диаграмму (рис. 5). Согласно нашим данным, систему $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ можно считать квазибинарной, поскольку составы всех фаз, находящихся в равновесии, находятся на ее T - x плоскости. Система характеризуется образованием двух промежуточных соединений: соединение MnIn_2Se_4 плавится конгруэнтно при 1195 К и имеет широкую область гомогенности (γ -фаза) в сторону избытка In_2Se_3 . Второе соединение состава $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ плавится с разложением по перитектической реакции $L + \alpha \leftrightarrow \text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ при 1196 К. Перитектическая точка имеет состав 42 мол. % In_2Se_3 , γ -фаза на-

Таблица 5. Результаты ДТА сплавов системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$

| Состав, мол. % In_2Se_3 | Термические эффекты, К |
|---|---------------------------|
| 10 | – |
| 20 | 1195 |
| 30 | 1197; 1197–1440 |
| 33.3 | 1196; 1196–1390 |
| 35 | 1188–1196; 1196–1360 |
| 40 | 1188–1196; 1196–1285 |
| 45 | 1188 |
| 50 | 1195 |
| 55 | 1180–1193 |
| 60 | 1150–1190 |
| 70 | 462; 1148; 1148–1185 |
| 80 | 460; 1148; 1148–1176 |
| 90 | 463; 910; 1005; 1150 |
| 95 | 465; 910; 1005; 1148–1155 |
| 100 | 475; 920; 1023; 1163 |

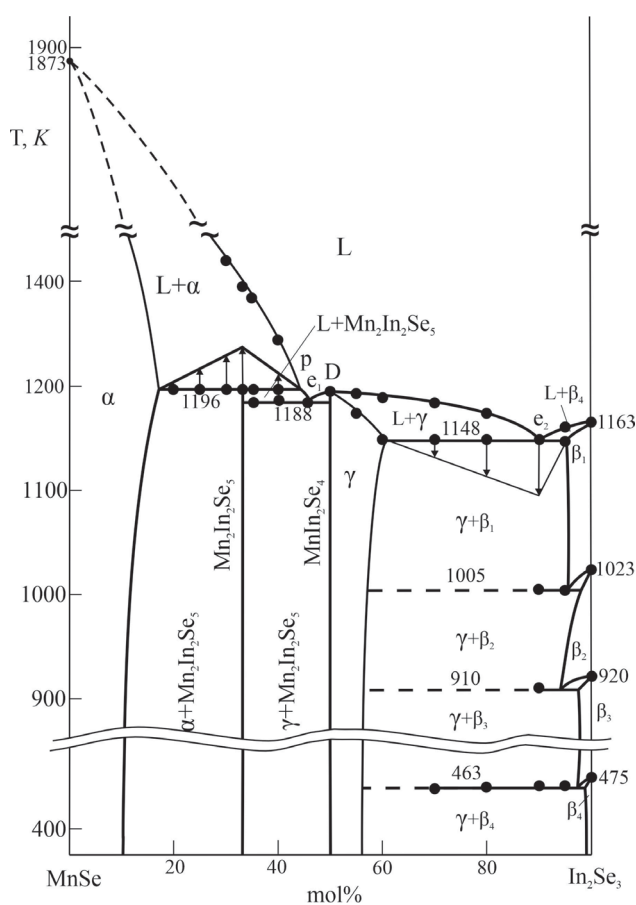


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$

ходится в эвтектическом равновесии с соседними фазами:



(точка e_1 , 45 мол. % In_2Se_3 , 1188 K)



Составы перитектической и эвтектических точек, а также области гомогенности фаз уточнены построением треугольника Таммана (рис. 5). Установлено, что область гомогенности α -фазы при перитектической температуре составляет 15 мол. %, а при температуре эвтектики e_2 области гомогенности γ - и β_1 -фаз достигают 10 и 5 мол. % соответственно. С понижением температуры области гомогенности α - и γ -фаз несколько сужаются и по данным РФА (рис. 1), при комнатной температуре составляют ~10 и 5 мол. %.

Фазовые составы сплавов, в частности, области гомогенности фаз подтверждены результатами СЭМ (рис. 6). Как видно, СЭМ картины находятся в соответствии с фазовой диаграммой: сплав состава 55 мол. % In_2Se_3 , также как и сплав стехиометрического состава MnIn_2Se_4 , однофазный, а три остальных образца из различных двухфазных областей фазовой диаграммы двухфазны.

Полученная нами картина фазовых равновесий в системе $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ значительно отличается от данных [51]. На представленной в [51] фазовой диаграмме нашло отражение только одно тройное соединение – MnIn_2Se_4 с конгруэнтным плавлением при ~1200 K. Кроме того, по данным [51] растворимость на основе MnSe практически отсутствует, а области гомогенности на основе различных модификации In_2Se_3 составляет от

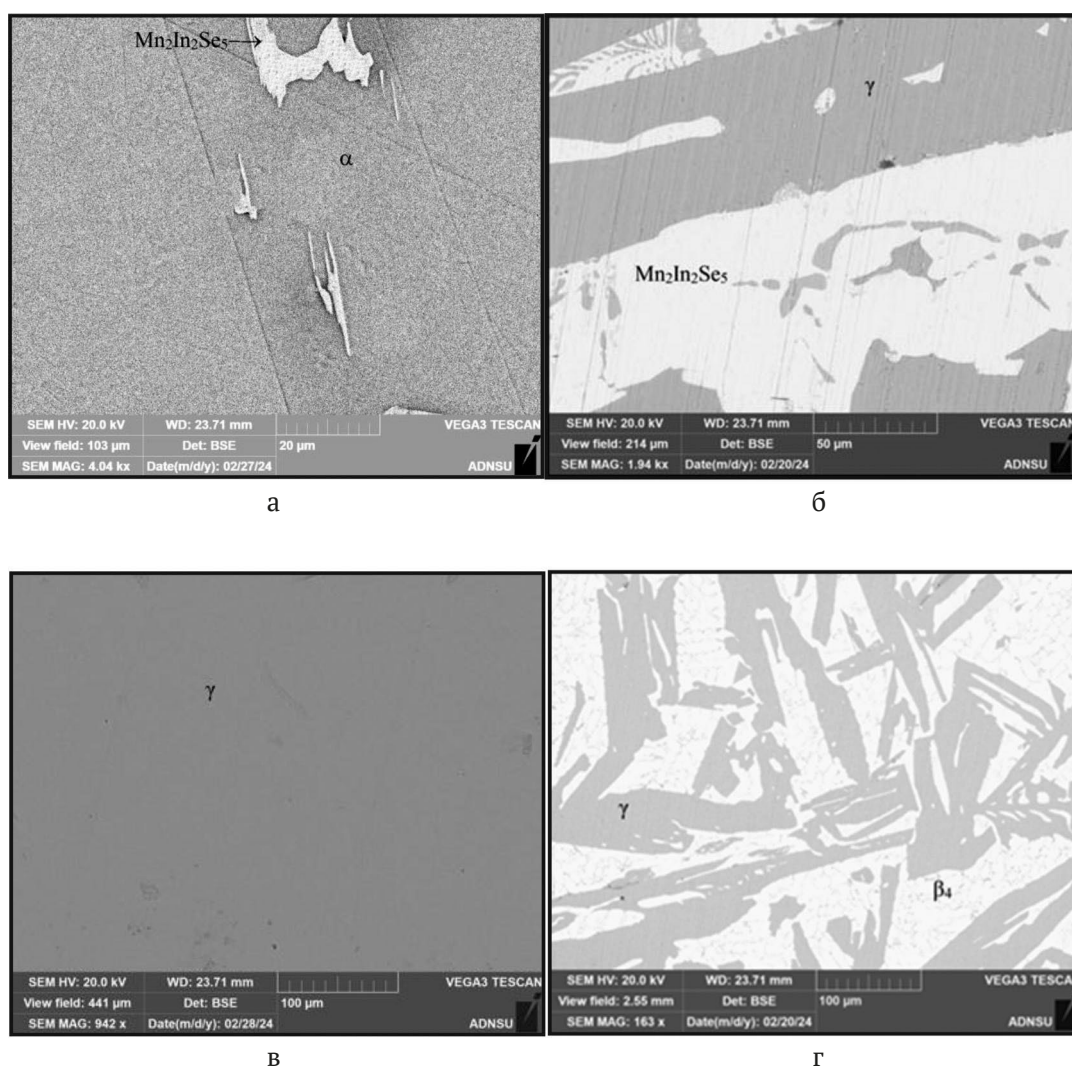


Рис. 6. СЭМ картины некоторых отожженных сплавов системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$: а) 15; б) 40; в) 55 и г) 70 мол. % In_2Se_3

5 (низкотемпературная) до 25 мол. % (высокотемпературная). Существенно отличаются наши данные от [51] также по координатам эвтектических и эвтектоидных равновесий.

4. Заключение

Таким образом, нами представлен новый уточнённый вариант фазовой диаграммы системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$, на которой, в отличие от данных [51], помимо MnIn_2Se_4 образуется также тройное соединение состава $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$, плавящееся с разложением по перитектической реакции при 1196 К. По нашим данным MnIn_2Se_4 плавится конгруэнтно при 1193 К и является фазой переменного состава, область гомогенности при комнатной температуре составляет ~5 мол. %. На основании данных РФА методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры и параметры решеток соединений MnIn_2Se_4 и $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$. Показано, что оба тройных соединения имеют слоистую структуру и кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}m$.

Заявленный вклад авторов

Ф. М. Мамедов – концепция исследования, обсуждение результатов, написание статьи; С. З. Имамалиева – обработка полученных результатов и участие в написании статьи; Э. Н. Исмаилова – поиск литературы и участие в проведении экспериментов; И. Р. Амирасланов – проведение структурных исследований; Э. И. Ахмедов – участие в обработке полученных результатов и в написании статьи; М. Б. Бабанлы – научное руководство, редактирование текста.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Wyżga P., Veremchuk I., Bobnar M., Hennig C., Jasper A. L., Gumeniuk R. Ternary MIn_2S_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) thiospinels – crystal structure and thermoelectric properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2020;646(14): 1091. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000014>
2. Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K. Thermoelectric properties of layered type FeIn_2Se_4 chalcogenide compound. *Materials Research Innovations*. 2018;22(5): 278. <https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
3. Hyun Jung K., Tiwari A. P., Hwang E., ... Hyoyoung L. FeIn_2S_4 nanocrystals: a ternary metal chalcogenide material

for ambipolar field-effect transistors. *Advanced Science*. 2018;5(7): 1800068. <https://doi.org/10.1002/advs.201800068>

4. Yang J., Zhou Z., Fang J., ... Wei Z. Magnetic and transport properties of a ferromagnetic layered semiconductor MnIn_2Se_4 . *Applied Physics Letters*. 2019;115(22): 222101. <https://doi.org/10.1063/1.5126233>

5. Myoung B. R., Lim J. T., Kim C. S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa_2S_4 and FeIn_2S_4 . *Journals of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;438: 121. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.056>

6. Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Lopez J., ... Poudeu P. F. P. Coexistence of high-T c ferromagnetism and n-type electrical conductivity in FeBi_2Se_4 . *Journal of the American Chemical Society*. 2015;137(2): 691–698. <https://doi.org/10.1021/ja5084255>

7. Guratinder K., Schmidt M., Walker H. C., ... Zaharko O. Magnetic correlations in the triangular antiferromagnet FeGa_2S_4 . *Physical Review B*. 2021;104: 064412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.064412>

8. Romero L., Pacheco J., Cadenas R. Calculation of the lattice energy and the energy gap of the magnetic semiconductor MnGa_2Se_4 using Hartree-Fock and density functional theory methods. *Revista Mexicana de Física*. 2016;62(6): 526–529. Режим доступа: https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2016000600526

9. Verchenko V. Yu., Kanibolotskiy A.V., Bogach A. V., Znamenkova K. O., Shevelkov A. V. Ferromagnetic correlations in the layered van der Waals sulfide FeAl_2S_4 . *Dalton Transactions*. 2022;51(21): 8454–8460. <https://doi.org/10.1039/d2dt00671e>

10. Hwang Y., Choi J., Ha Y., Cho S., Park H. Electronic and optical properties of layered chalcogenide FeIn_2Se_4 . *Current Applied Physics*. 2020;20(1): 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005>

11. Pauliukavets S. A., Bychek I. V., Patapovich M. P. Specific features of the growth, structure, and main physicochemical properties of FeGa_2Se_4 single crystals. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018;9(2): 207–211. <https://doi.org/10.1134/S2075113318020223>

12. Chernoukhov I. V., Bogach A. V., Cherednichenko K. A., Gashigullin R. A., Shevelkov A. V., Verchenko V. Yu. $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ and $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ van der Waals chalcogenides: a source of atomically thin nanomaterials. *Molecules*. 2024;29(9): 12. <https://doi.org/10.3390/molecules29092026>

13. Verchenko Yu. V., Kanibolotskiy A.V., Chernoukhov I. V., ... Shevelkov A. V. Layered van der Waals chalcogenides FeAl_2Se_4 , MnAl_2S_4 , and MnAl_2Se_4 : atomically thin triangular arrangement of transition-metal atoms. *Inorganic Chemistry*. 2023;62(19): 7557–7565. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00912>

14. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., ... Chulkov E. V. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576: 416–422. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>

15. Estyunin D. A., Klimovskikh I. I., Shikin A. M., ... Chulkov E. V. Signatures of temperature driven antiferromagnetic transition in the electronic structure of topological insulator MnBi_2Te_4 . *Materials*. 2020;8(2): 021105(1–7). <https://doi.org/10.1063/1.5142846>

16. Jahangirli Z. A., Alizade E. H., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Electronic structure and dielectric function of

Mn-Bi-Te layered compounds. *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 2019;37(6): 062910. <https://doi.org/10.1116/1.5122702>

17. Garnica M., Otrokov M., Aguilar P. C., ... Miranda R. Native point defects and their implications for the Dirac point gap at MnBi_2Te_4 (0001). *npj Quantum Materials*. 2022;7(7): 1. <https://doi.org/10.1038/s41535-021-00414-6>

18. Yonghao Y., Xintong W., Hao L., ... Qi-Kun X. Electronic states and magnetic response of MnBi_2Te_4 by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Nano Letters*. 2020;20: 3271–3277. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031>

19. Zhou L., Tan Z., Yan D., Fang Z., Shi Y., Weng H. Topological phase transition in the layered magnetic compound MnSb_2Te_4 : spin-orbit coupling and interlayer coupling dependence. *Physical Review B*. 2020;102: 085114(1–8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114>

20. Zhu T., Bishop A. J., Zhou T. Synthesis, magnetic properties, and electronic structure of magnetic topological insulator MnBi_2Se_4 . *Nano Leterst.* 2021;21(12): 5083–5090. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00141>

21. Swatek P., Wu Y., Wang L. L. Gapless Dirac surface states in the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2020;101(16): 161109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.161109>

22. Ovchinnikov D., Huang X., Lin Z., ... Xu X. Intertwined topological and magnetic orders in atomically thin chern insulator MnBi_2Te_4 . *Nano Letters*. 2021;21(6): 2544. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c05117>

23. Liang H., Feng T., Tan S., ... Cao L. Two-dimensional (2D) MnIn_2Se_4 nanosheets with porous structure: a novel photocatalyst for water splitting without sacrificial agents. *Chemical Communications*. 2019;55: 15061. <https://doi.org/10.1039/C9CC08145C>

24. Chen W., He Z. C., Huang G. B., Wu C.-L., Chen W.-F., Liu X.-H. Direct Z-scheme 2D/2D $\text{MnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ architectures with highly efficient photocatalytic activities towards treatment of pharmaceutical wastewater and hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*. 2019;359: 244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.141>

25. Song Y., Guo Y., Qi S., ... Lou Y. $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{MnIn}_2\text{S}_4$ heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen generation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;884: 161035. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161035>

26. Zhang B., Liu Y., Zhu H., Gu D., Zhou K., Hao J. Enhanced visible light photocatalytic performance of a novel FeIn_2S_4 microsphere/ BiOBr nanoplate heterojunction with a Z-scheme configuration. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30: 13438–13448. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22929-6>

27. Sharan A., Sajjad M., Singh D. J., Singh N. Two-dimensional ternary chalcogenides FeX_2Y_4 ($\text{X} = \text{Ga, In}$; $\text{Y} = \text{S, Se, Te}$): Promising materials for sustainable energy. *Physical Review Materials*. 2022;6: 094005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.094005>

28. Muruganantham R., Chen J.-A., Yang C.-C. Spinel phase MnIn_2S_4 enfolded with reduced graphene oxide as composite anode material for lithium-ion storage. *Materials Today Sustainability*. 2023;21: 100278. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100278>

29. Wu P., Huang Ch., Hsieh Ch., Liu W. Synthesis and characterization of MnIn_2S_4 /single-walled carbon nanotube composites as an anode material for lithium-ion batteries. *Nanomaterials*. 2024;14(18): 716. <https://doi.org/10.3390/nano14080716>

30. Yan D., Li K., Yan Y., ... Yang H. Y. Cubic spinel XIn_2S_4 ($\text{X} = \text{Fe, Co, Mn}$): a new type of anode material for superfast and ultrastable Na-ion storage. *Advanced Energy Materials*. 2021;11: 2102137. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102137>

31. Tarasov A. V., Makarova T. P., Estyunin D. A., ... Shikin A. M. Topological phase transitions driven by Sn doping in $(\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Bi}_2\text{Te}_4$. *Symmetry*. 2023;15(2): 469. <https://doi.org/10.3390/sym15020469>

32. Djieutedjeu H., Lopez J. S., Lu R., ... Poudeu P. F. P. Charge disproportionation triggers bipolar doping in $\text{FeSb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ ferromagnetic semiconductors, enabling a temperature-induced lifshitz transition. *Journal of the American Chemical Society*. 2019;141(23): 9249. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01884>

33. Levy I., Forrester C., Ding X., Testelin C., Krusin-Elbaum L., Tamargo M. C. High Curie temperature ferromagnetic structures of $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{MnSb}_2\text{Te}_4)_x$ with $x=0.7-0.8$. *Scientific Reports*. 2023;13: 7381. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-34585-y>

34. Moroz N. A., Lopez J. S., Djieutedjeu H., ... Poudeu P. F. P. Indium preferential distribution enables electronic engineering of magnetism in $\text{FeSb}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ p-type high-Tc ferromagnetic semiconductors. *Chemistry of Materials*. 2016;28(23): 8570. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>

35. Levy I., Forrester C., Deng H., ... Tamargo M. C. Compositional control and optimization of molecular beam epitaxial growth of $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{MnSb}_2\text{Te}_4)_x$ magnetic topological insulators. *Crystal Growth and Design*. 2022;22(5): 3007. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01453>

36. Liu Y., Kang Ch., Stavitski E., Attenkofer K., Kotliar G., Petrovic C. Polaronic transport and thermoelectricity in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sb}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.1$, and 0.2). *Physical Review B*. 2018;97(15): 155202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.155202>

37. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 228–255 <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>

38. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Babanly D. M., Yusibov Yu. A. Thermodynamic properties of complex copper chalcogenides (review). *Chemical Problems*. 2024;3(22): 243–280. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2024-3-243-280>

39. Имамалиева С. З., Мехдиева И. Ф., Бабанлы Д. М., Зломанов В. П., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Твердофазные равновесия в системе $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3-\text{TlErTe}_2$ и термодинамические свойства соединений Tl_9ErTe_6 и TlErTe_2 . *Журнал неорганической химии*. 2020;65(11): 1550–1557. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20110069>

40. Orujlu E. N., Aliev Z. S., Babanly M. B. The phase diagram of the $\text{MnTe-SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ ternary system and synthesis of the iso- and aliovalent cation-substituted solid solutions. *Calphad*. 2022;76: 102398. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102398>

41. Aghazade A. I., Babanly D. M., Zeynalova G. S., Gasymov V. A., Imamaliyeva S. Z. Phase relations in the $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ system and characterization of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2024;1: 76–88. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2024-76-88>
42. Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 47–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>
43. Мамедов Ш. Г. Исследование квазитройной системы $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ по разрезу $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-AgGaS}_2$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 232–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2835>
44. Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Джафаров Я. И., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. (2022). Фазовые равновесия в системе $\text{MnTe-MnGa}_2\text{Te}_4\text{-MnIn}_2\text{Te}_4$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 335–344. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856>
45. Mammadov F. M., Amiraslanov I. R., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Phase relations in the $\text{FeSe-FeGa}_2\text{Se}_4\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$ system: refinement of the crystal structures of FeIn_2Se_4 and FeGaInSe_4 . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019;40(6): 787–796. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2>
46. Mammadov F. M., Agayeva R. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. Revised phase diagram of the $\text{MnSe-Ga}_2\text{Se}_3$ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602611>
47. Мамедов Ф. М., Бабанлы Д. М., Амирасланов И. Р., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Физико-химический анализ системы $\text{FeSe-Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$. *Журнал неорганической химии*. 2020;65(11): 1535–1543. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20110124>
48. Mammadov F. M., Amiraslanov I. R., Aliyeva Y. R., Ragimov S. S., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{MnGa}_2\text{Te}_4\text{-MnIn}_2\text{Te}_4$ system, crystal structure and physical properties of MnGaInTe_4 . *Acta Chimica Slovenica*. 2019;66: 466. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.4988>
49. Мамедов Ф. М., Бабанлы Д. М., Амирасланов И. Р., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Система $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(10): 1457–1468. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21100093>
50. Мамедов Ф. М., Нифтиев Н. Н., Джафаров Я. И., Бабанлы Д. М., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Физико-химический анализ системы $\text{MnTe-Ga}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ и электропроводность MnGaInTe_4 на переменном токе. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(10): 1459–1470. <https://doi.org/10.31857/s0044457x22100142>
51. Бабаева П. К., Аллазов М. Р. *Исследования в области неорганической и физической химии*. Сборник трудов / З. Г. Зульфугаров (гл. ред.) и др. Ин-т неорган. и физ. химии АН АЗССР. Баку: Элм, 1974. 318 с.
52. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* / Под общ. ред. Н. Р. Лякишева. Москва: Машиностроение; 2001. Т.3. книга 1. с. 382.
53. Massalski T. B. *Binary alloy phase diagrams - second edition*. Ohio: ASM International Materials Park; 1990. 3875 p.
54. Hussain R. A., Hussain I. Manganese selenide: synthetic aspects and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;842(25): 155800. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155800>
55. Hyunjung K., Vogelgesang R., Ramdas A. K., Peiris F. C., Bindley U., Furdyna J. K. MnSe: rocksalt versus zinc-blende structure. *Physical Review B*. 1998;58(11): 6700–6703. <https://doi.org/10.1103/physrevb.58.6700>
56. Jiping Ye J. Y., Sigeo Soeda S. S., Yoshio Nakamura Y. N., Osamu Nittono O. N. Crystal structures and phase transformation in In_2Se_3 compound semiconductor. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1998; 37(8R): 4264. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.4264>
57. Emsley J. *The elements*. Oxford University Press; 1998. 300 p.
58. Range K.-J., Klement U., Döll G. Notizen: The crystal structure of MnIn_2Se_4 , a ternary layered semiconductor. *Zeitschrift Für Naturforschung B*. 1991;46(8): 1122. <https://doi.org/10.1515/znb-1991-0825>
59. Range K.-J., Klemmt U., Döll G. Dimanganese diindium pentaselenide, $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. 1992;48(2): 355 <https://doi.org/10.1107/S0108270191008521>
60. Dotzel P., Schäfer H., Schön G. Zur Darstellung und Strukturchemie Ternärer Selenide des Magnesiums mit Indium und Aluminium. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1976;426: 260–268. <https://doi.org/10.1002/zaac.19764260305>

Информация об авторах

Мамедов Фаик Мамедага, PhD по химии, доцент, вед. н. с., Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-3317-7438>
faikmammadov@mail.ru

Имамалиева Самира Закир, д. х. н., доцент, гл. н. с., Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>
samira9597a@gmail.com

Исмаилова Эльнара Надир, аспирант, н. с., Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1327-1753>
ismayilova818@mail.ru

Амирасланов Имамеддин Раджабали, д. ф. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт физики (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-7975-614X>
iamiraslan@gmail.com

Ахмедов Эльдар Иса, д. х. н., профессор, кафедра физической химии, Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).

eldar_akhmedov@mail.ru

Бабанлы Магомед Баба, д. х. н., профессор, член-корреспондент, заместитель директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>
babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 05.09.2024; одобрена после рецензирования 18.09.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.01

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491>

Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар в квазипростых многокомпонентных системах

Н. А. Чарыков^{1,2,3}, А. В. Румянцев¹, В. А. Кескинов^{2✉}, К. Н. Семенов^{1,4,5}, В. П. Герман¹,
Н. А. Куленова², М. В. Чарыкова⁴, М. В. Кескинова¹, М. Ю. Аршинов¹

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»,
Московский пр., 26, Санкт-Петербург 190013, Российская Федерация

²НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева», Центр «Веритас»,
ул. А. К. Протожанова, 69, Усть-Каменогорск 070004, Республика Казахстан

³ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина)»,
ул. профессора Попова, 5, Санкт-Петербург 197022, Российская Федерация

⁴ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

⁵ФГБОУ ВО «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет
имени академика И. П. Павлова»
ул. Льва Толстого, 6-8, Санкт-Петербург 197022, Российская Федерация

Аннотация

Целью работы является рассмотрение изотермических диаграмм пар-жидкость квазипростых систем и разработка универсального алгоритма расчета изотермических диаграмм пар-жидкость этих систем, не зависящий от типа валентности электролита, количества компонентов системы и типов твердых фаз. Установленные в работе аналоги трех законов Гиббса–Коновалова и трех правил Гиббса–Розебома задаются при движении по линиям моновариантных равновесий на диаграммах растворимости систем с произвольным числом компонентов.

Собственные экспериментальные исследования в настоящей работе не проводились. Разработанный алгоритм применен к описанию диаграмм растворимости (твердое–жидкость) и диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар в трех и четырехкомпонентных системах с числом летучих компонентов от одного до трех. Во всех случаях наблюдается убедительное согласие результатов термодинамического неэмпирического расчета с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Продemonстрировано убедительное согласие как экспериментальных литературных данных, так и данных термодинамического расчета авторов с установленными аналогами трех законов Гиббса–Коновалова и трех правил Гиббса–Розебома.

Ключевые слова: правило Здановского, квазипростые системы, диаграммы фазовых равновесий жидкость–пар, неполные потенциалы Гиббса, аналоги, законы Гиббса–Коновалова, правила Гиббса–Розебома

Источник финансирования: Исследования поддержаны Российским Научным Фондом (РНФ), Проект № 23-23-00064 (<https://rscf.ru/project/23-23-00064>).

Для цитирования: Чарыков Н. А., Румянцев А. В., Кескинов В. А., Семенов К. Н., Герман В. П., Куленова Н. А., Чарыкова М. В., Кескинова М. В., Аршинов М. Ю. Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар в квазипростых многокомпонентных системах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 67–85. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491>

✉ Кескинов Виктор Анатольевич, e-mail: keskinov@mail.ru

© Чарыков Н. А., Румянцев А. В., Кескинов В. А., Семенов К. Н., Герман В. П., Куленова Н. А., Чарыкова М. В., Кескинова М. В., Аршинов М. Ю., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Charykov N. A., Rumyantsev A. V., Keskinov V. A., Semenov K. N., German V. P., Kulenova N. A., Charykova M. V., Keskinova M. V., Arshinov M. Yu. A universal algorithm for the calculation of vapor-liquid equilibrium diagrams in quasi-simple multicomponent systems. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 67–85. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491>

1. Введение

1.1. Основные термодинамические свойства квазипростых систем

Введем основные определения. Трех- и более компонентная водно-солевая система (или, в самом общем случае, система растворитель-растворенные вещества) подчиняется так называемому правилу Здановского, если изоактиваты растворителя (в дальнейшем, для определенности воды – W) представляют собой отрезки прямых ($n = 3$), сектора плоскостей ($n = 4$) или гиперплоскостей ($n \geq 5$) [1–6]. Здесь и далее по тексту в разделе 1.1 мы будем широко пользоваться терминологией основополагающей работы [6]. При этом рассмотрение ведется в изотермо-изобарических условиях ($T, P = \text{const}$); а изоактиваты воды ($a_w = \text{const}$) одновременно являются изопотенциалами воды ($\mu_w = \text{const}$; μ_w – химический потенциал), изобарами парциальных давлений воды ($P_w = \text{const}$) и изотермами – изобарами двухфазного равновесия жидкость – пар ($l-v$) в области гомогенных жидких растворов [1–6]. Математически уравнение изоактивной прямой в отрезках для тройной системы, подчиняющейся правилу Здановского, естественно выражается соотношением [1, 3, 4, 6]:

$$m_1 / m_1^0 + m_2 / m_2^0 = 1, \quad (1)$$

где: m_i и m_i^0 – моляльности i -го компонента в тройной и бинарной системе с тем же значением μ_w , соответственно. В случае произвольной n -компонентной системы уравнение изоактивной гиперплоскости имеет вид:

$$\sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} m_i / m_i^0 = 1; \quad (2)$$

или:

$$\sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} Y_i = 1; \quad Y_i = m_i / m_i^0. \quad (3)$$

Достаточно важно, что изопотенциалы других – солевых компонентов отнюдь не представляют собой отрезки прямых или сектора гиперплоскостей. Они, в частности, представляют собой ветви кристаллизации этих безводных компонентов на диаграммах растворимости тройных систем и прямолинейными не могут быть в принципе.

В дальнейшем, во избежание непонимания мы предлагаем называть системы **квазипростыми**, если в них **изоактиваты** хотя бы одного **компонента прямолинейны**. В этом случае свойства тройных или более компонентных систем неминуемо должны полностью определяться свойствами бинарных подсистем, их составляющих. Этот факт следует непосредственно из необходимости выполнения фундаментального уравнения Гиббса – Дюгема и условий перекрестного дифференцирования для жидкой фазы в изотермо-изобарических условиях [4, 7–9]:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0 \quad (4)$$

или при $T, P = \text{const}$:

$$\sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_j \partial n_i} \quad (6)$$

или при $T, P = \text{const}$:

$$\partial \mu_i / \partial n_j = \partial \mu_j / \partial n_i. \quad (7)$$

Таким образом, в частности, избыточные термодинамические функции в многокомпонентных жидких фазах (активности компонентов – a_i , коэффициенты активности – γ_i , осмотические коэффициенты воды – ϕ), а также диаграммы фазовых равновесий ($l-v$) и ($s-l$) многокомпонентных систем должны рассчитываться непосредственно из данных по термодинамическим функциям бинарных подсистем. В частности, основной вопрос можно сформулировать следующим образом: «Какими особыми свойствами должны обладать термодинамические потенциалы фазы переменного состава – жидкости (в нашем случае, это потенциал Гиббса – G или неполные потенциалы – потенциалы Коржинского [4, 10] – $G^{[W]}$), чтобы система была квазипростой»? Естественно, ответ на этот вопрос возможно заменить на определение вида функциональной зависимости избыточных термодинамических функций от состава многокомпонентных систем.

Кратко повторим рассуждения из основополагающей работы [6]. Рассмотрим n -компонентную систему: $1-2-3...n-1-W$

(W – растворитель (вода), компоненты 1, 2, 3... $n-1$ – растворенные электролиты (соли)) при $T, P = \text{const}$. Введем неполный потенциал Гиббса [4, 10 – 12]:

$$G^{[W]} = G - n_W \mu_W = \sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} n_i \mu_i, \quad (8)$$

где $G^{[W]}$ – неполный потенциал Гиббса, μ_i – химический потенциал i -го растворенного компонента; μ_W – химический потенциал воды. Потенциал $G^{[W]}$ естественно характеристичен в наборе переменных (T, P, n_i ($i \leq n-1$), μ_W). Перейдем к условному среднему молярному неполному потенциалу Гиббса, рассчитанному на 1 моль растворенных компонентов – $G^{(W)}$:

$$G^{(W)} = \sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} Z_i \mu_i, \quad (9)$$

где: Z_i – молярная доля i -го растворенного компонента в бессольватном концентрационном пространстве:

$$Z_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} n_i}; \quad \sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} Z_i = 1. \quad (10)$$

При $T, P = \text{const}$ потенциал $G^{(W)}$ характеристичен в наборе переменных ($Z_1, Z_2, \dots, Z_{n-2}, \mu_W$).

Введем функцию $\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}$, изменение среднего молярного неполного потенциала Гиббса при смешении ($n-1$) бинарных растворов ($i-W$), каждый из которых содержит Z_i молей i -го компонента [6]. Пусть все бинарные смешиваемые растворы имели одинаковый химический потенциал растворителя (были изопиестическими), $\mu_W^{(1-W)} = \mu_W^{(2-W)} = \dots = \mu_W^{(n-1-W)} = \text{const}$. Пусть после смешения в многокомпонентной системе химический потенциал растворителя не изменился: $\mu_W^{(\text{mult})} = \text{const}$, т. е. система подчиняется правилу Здановского. Тогда, функция $\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}$ перестает зависеть от μ_W и зависит только от переменных состава – Z_i : $\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}(Z_1, Z_2, \dots, Z_{n-2})$ [6]. Вполне понятно, что в общем случае:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}}{RT} = \sum_{i=1}^{n-1} Z_i (\ln a_i^{(\text{mult})} - \ln a_i^0), \quad (11)$$

где: $a_i^{(\text{mult})}$ – активность i -го растворенного компонента после смешения; a_i^0 – активность i -го растворенного компонента в бинарной системе ($i-W$) с тем же значением μ_W до смешения [6].

Предположим, что: **в квазипростых системах функция $\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}$, отвечающая смешению бинарных растворов ($i-W$) с одинаковым**

значением μ_W , при сохранении μ_W при смешении, определяется только энтропией идеального смешения смешиваемых бинарных растворов или [6]:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}}{RT} = \sum_{i=1}^{n-1} Z_i \ln Z_i. \quad (12.1)$$

Другими словами, избыточная неполная свободная энергия Гиббса смешения изопиестических бинарных растворов ($\Delta G_{\text{mix}}^{(W)-\text{ex}}$) должна быть нулевой:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}^{(W)-\text{ex}}}{RT} = 0. \quad (12.2)$$

Сравнивая уравнения (11) и (12.1), сразу получаем:

$$\ln a_i^0 + \ln Z_i = \ln a_i^{(\text{mult})} \quad (\text{при } \mu_W = \text{const}), \quad (12.3)$$

$$\ln m_i = \ln Z_i + \ln m_i^0, \quad (13)$$

где: m_i^0 – моляльность i -го компонента в бинарном растворе (до смешения) с закрепленным значением μ_W ; m_i – моляльность i -го компонента в многокомпонентном растворе (после смешения) с тем же значением μ_W .

В работе [6] проведено обоснование основных уравнений (12.1)–(12.3) несколько по-другому. Примем классическое определение числа компонентов в системе (n), как числа ионно-молекулярных форм в системе, массы которых могут изменяться независимо [4, 6, 9]. Примем теперь, что рассматриваемая система квазипростая. Закрепим химический потенциал растворителя $\mu_W = \text{const}$. Тогда бинарные растворы ($i-W$) с одинаковым значением μ_W правомочно считать **новыми индивидуальными компонентами**. И если такие компоненты при сохранении μ_W смешиваются как компоненты идеального раствора, то, на наш взгляд, справедливость уравнений (12.1)–(12.3) вполне обоснована.

В работе [6] представлен неэмпирический расчет на основе уравнений (12, 13) из данных по бинарным подсистемам диаграмм растворимости трех- и четырехкомпонентных систем с кристаллизацией: безводных солевых компонентов, их кристаллогидратов, тройных соединений постоянного состава, твердых растворов изовалентного замещения. Во всех случаях наблюдалось убедительное согласие расчета с имеющимися литературными экспериментальными данными.

1.2. Расчет фазовых равновесий жидкость–пар квазипростых систем

Настоящая статья посвящена неэмпирическому расчету на основе уравнений (12, 13) из данных по бинарным подсистемам диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар трех- и более компонентных систем с участием летучих компонентов.

Примем, что нами закреплен химический потенциал или активность воды ($\mu_w = const$; $\ln a_w = const$).

Согласно известному закону Генри для парциального давления пара летучего компонента в многокомпонентной системе (здесь и везде далее, в предположении идеальности паровой фазы), справедливо [7, 9, 13]:

$$\ln P_i = \ln a_i^{(mult)} + \ln K_{H,i}^m, \quad (14.1)$$

где: P_i – парциальное давление i -го летучего компонента (здесь и везде далее в мм.рт.ст.), $a_i^{(mult)}$ – активность i -го компонента в шкале моляльности, $K_{H,i}^m$ – константа Генри i -го компонента также в шкале моляльности. Или, с учетом уравнения (12.3):

$$\ln P_i = \ln a_i^0 + \ln Z_i + \ln K_{H,i}^m \quad (\text{при } \mu_w = const), \quad (14.2)$$

где: a_i^0 – активность i -го растворенного компонента в бинарной системе ($i-W$) с тем же значением μ_w до смешения [6].

При этом парциальное давление растворителя – P_w определяется по закону Рауля [7, 9, 13]:

$$\ln P_w = \ln a_w + \ln P_w^{(0)}, \quad (14.3)$$

где $P_w^{(0)}$ – давление пара над чистым растворителем в рассматриваемых условиях (также в нашем случае в мм.рт.ст.), например, для воды в качестве растворителя при 25 °C: $P_w^{(0)} = 23.76$ мм.рт.ст.

Таким образом, суммарное давление пара над раствором согласно закону Дальтона для идеальных газов, P_{sum} , [7, 9, 13]:

$$P_{sum} = \sum_{i=vc} a_i^0 Z_i K_{H,i}^m + a_w P_w^{(0)}, \quad (14.4)$$

где суммирование ведется по всем летучим компонентам, кроме растворителя. Состав раствора (m_i) при этом задается уравнениями (13) из данных по бинарным изопиестическим концентрациям (m_i^0).

2. Бинарные подсистемы HCl – H₂O, HBr – H₂O при 25 °C

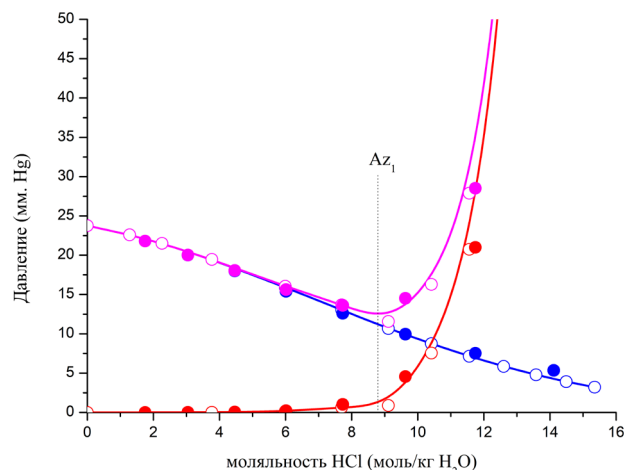
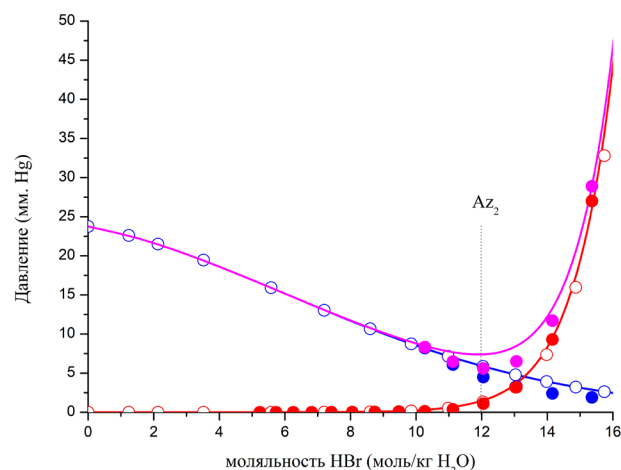
Этот раздел прямо не связан с тематикой статьи, но должен быть рассмотрен для того, чтобы определить с какой точностью рассчитываются парциальные давления компонентов с использованием классической модели растворов электролитов, используемой нами для описания бинарных систем, а именно модели К. Питцера [14, 15] в трех- и четырехпараметрическом варианте. В результате нами были выбраны две бинарные системы с двумя летучими компонентами – растворителем ($W=H_2O$) и летучей кислотой: HCl – H₂O, HBr – H₂O при 25 °C. Данные по бинарным параметрам Питцера, здесь и далее, представлены в табл. 1. Следует отметить, что указанные параметры весьма точно описывают концентрационную зависимость осмотических коэффициентов воды от моляльности бинарных растворов $\phi(m)$ практически во всей области концентраций $m = 0 \div 16$ моль/кг H₂O, включая области нижних по давлению пара азеотропов (Az) ($P_T^{Az} = \min$). Соответствующие константы Генри ($K_{H,HCl}^m; K_{H,HBr}^m$) представлены в табл. 2. На рис. 1, 2 представлен расчет и прямые экспериментальные данные по парциальным давлениям галогенводородных кислот и воды и общему давлению пара над растворами из работ [16, 17]. Как видно из этих рисунков, экспериментальные и расчетные данные вполне убедительно согласуются друг с другом, в том числе и в области бинарных азеотропов – Az_i .

Таблица 1. Бинарные параметры Питцера при 25 °C

| Система | Бинарные параметры (отн. ед.) | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|---------------|---------------|----------|------------|------------|
| | $\beta^{(0)}$ | $\beta^{(1)}$ | $\beta^{(2)}$ | C^ϕ | α_1 | α_2 |
| NaCl–H ₂ O | 0.0765 | 0.2664 | 0 | 0.00124 | 2.0 | – |
| KCl–H ₂ O | 0.0484 | 0.2122 | 0 | -0.00084 | 2.0 | – |
| LiCl–H ₂ O | 0.27909 | 1.5093 | -0.78110 | -0.00765 | 2.0 | 1.0 |
| LiNO ₃ –H ₂ O | 0.09642 | 0.03872 | 0.02704 | -0.01010 | 2.0 | -0.4 |
| HCl–H ₂ O | 0.1769 | 0.2972 | 0 | 0.00072 | 2.0 | – |
| HBr–H ₂ O | 0.2259 | 0.1372 | 0.0289 | -0.00167 | 2.0 | 1.0 |

Таблица 2. Константы Генри (в шкале моляльности) для систем HCl–H₂O, HBr–H₂O при 25 °C

| Система | HCl–H ₂ O | HBr–H ₂ O |
|-----------------|----------------------|----------------------|
| K_H^m (mm Hg) | $1.99 \cdot 10^{-4}$ | $4.04 \cdot 10^{-6}$ |

**Рис. 1.** Рассчитанные по модели Питцера (линии и полые кружки) и экспериментальные данные [16] (залитые кружки) по концентрационной зависимости давления: H₂O (синие), HCl (красные) и суммарного (фиолетовые). Az₁ – точка азеотропа**Рис. 2.** Рассчитанные по модели Питцера (линии и полые кружки) и экспериментальные данные [17] (залитые кружки) по концентрационной зависимости давления: H₂O (синие), HBr (красные) и суммарного (фиолетовые). Az₂ – точка азеотропа

3. Тройные системы с одним летучим компонентом – растворителем (пример – система LiCl–LiNO₃ при 25 °C

В этом разделе мы рассматриваем тройную систему с одним летучим компонентом, а именно LiCl – LiNO₃ при 25 °C. Рассмотрение такой системы вполне тривиально, и диаграмма фазовых равновесий в данном случае представлена семейством прямолинейных изоактиватов воды, т. е. по нашему предположению данная система во всей области концентраций подчиняется правилу Здановского. Расчетные и экспериментально полученные нами изоактиваты воды в указанной системе представлены ниже в табл. 3 и на рис. 3. Экспериментальные данные по активности воды получены нами изопиестическим методом, вариант конструкции Резника [18], в качестве референтных растворов выбраны бинарные растворы системы LiCl – H₂O. Расчетные данные по растворимости получены нами из данных по бинарным подсистемам по алгоритму расчета диаграмм растворимости, изложенному в работе [6]. Из рис. 3 хорошо видно соответствие экспериментальных и расчетных данных по изоактиватам воды. Для того чтобы оценить точность подчинения системы LiCl – LiNO₃ – H₂O при 25 °C правилу Здановского на рис. 4 представлены отклонения изоактиват воды от пря-

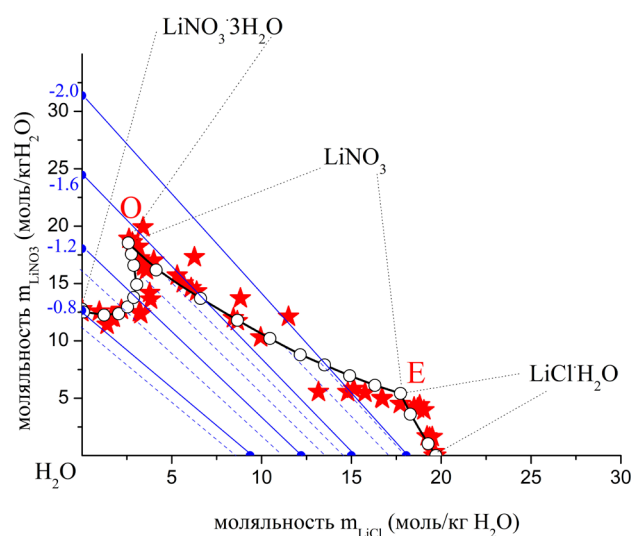
**Рис. 3.** Диаграмма растворимости системы LiCl – LiNO₃ – H₂O при 25 °C (полые кружки и линии – расчет, красные звезды – экспериментальные данные [19], синие сплошные линии – расчетные изоактиваты воды, значения $\ln a_w$ представлены голубым цветом, синие пунктирные линии – экспериментальные данные авторов). Согласно общей классификации невариантных точек [20, 21], точка О представляет собой так называемую проходную точку, соответствующую насыщению двумя разными кристаллогидратами одного солевого компонента, а точка Е – эвтоника

Таблица 3. Зависимость осмотического коэффициента воды от состава раствора в системе LiCl – LiNO₃ – H₂O при 25 °С

| m_{LiNO_3} (моль/кг H ₂ O) | m_{LiCl} (моль/кг H ₂ O) | $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ | m_{LiNO_3} (моль/кг H ₂ O) | m_{LiCl} (моль/кг H ₂ O) | $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ |
|---|---|-----------------------------|---|---|-----------------------------|
| $\ln a_w = -0.6999$ | | | $\ln a_w = -1.0674$ | | |
| 11.36 | 0.00 | 1.71 | 16.55 | 0.00 | 1.79 |
| 9.50 | 1.39 | 1.78 | 13.62 | 1.99 | 1.90 |
| 8.02 | 2.51 | 1.84 | 11.34 | 3.56 | 1.99 |
| 6.65 | 3.55 | 1.90 | 9.28 | 4.95 | 2.08 |
| 5.34 | 4.54 | 1.96 | 7.37 | 6.27 | 2.17 |
| 4.30 | 5.33 | 2.01 | 5.89 | 7.36 | 2.14 |
| 3.26 | 6.13 | 2.06 | 4.43 | 8.31 | 2.33 |
| 2.39 | 6.78 | 2.11 | 3.21 | 9.11 | 2.41 |
| 1.48 | 7.47 | 2.17 | 1.98 | 9.95 | 2.49 |
| 0.65 | 8.10 | 2.22 | 1.71 | 10.11 | 2.56 |
| 0.00 | 8.59 | 2.26 | 0.00 | 11.29 | 2.60 |
| $\ln a_w = -1.3490$ | | | $\ln a_w = -1.5055$ | | |
| 16.88 | 2.47 | 1.93 | 18.75 | 2.74 | 1.94 |
| 13.90 | 4.36 | 2.05 | 15.39 | 4.83 | 2.06 |
| 11.28 | 6.03 | 2.16 | 12.42 | 6.64 | 2.19 |
| 8.88 | 7.57 | 2.28 | 9.76 | 8.31 | 2.31 |
| 7.05 | 8.73 | 2.37 | 7.71 | 9.59 | 2.41 |
| 5.26 | 9.87 | 2.47 | 4.14 | 11.75 | 2.63 |
| 3.81 | 10.80 | 2.56 | 2.53 | 12.76 | 2.73 |
| 2.33 | 11.73 | 2.66 | 0.00 | 14.31 | 2.92 |
| 0.00 | 13.23 | 2.83 | $\ln a_w = -1.8461$ | | |
| $\ln a_w = -1.6741$ | | | 7.18 | 12.45 | 2.61 |
| 8.64 | 10.14 | 2.47 | 4.84 | 13.84 | 2.68 |
| 6.59 | 11.43 | 2.58 | 4.29 | 14.18 | 2.77 |
| 5.37 | 12.18 | 2.65 | 2.93 | 15.05 | 2.85 |
| 3.95 | 13.06 | 2.73 | 1.45 | 15.91 | 2.95 |
| 2.70 | 13.84 | 2.81 | 0.00 | 16.80 | 3.05 |
| 1.34 | 14.70 | 2.90 | | | |
| 0.00 | 15.54 | 2.99 | | | |
| $\ln a_w = -1.9976$ | | | | | |
| 4.63 | 15.31 | 2.78 | | | |
| 3.16 | 16.18 | 2.87 | | | |
| 1.56 | 17.13 | 2.97 | | | |
| 0.00 | 18.06 | 3.07 | | | |

молиейности $\Delta_{Zd} = 1 - m_{\text{LiNO}_3} / m_{\text{LiNO}_3}^0 - m_{\text{LiCl}} / m_{\text{LiCl}}^0$ как функцию индекса Йенеке LiNO₃ – Y_{LiNO₃} = $m_{\text{LiNO}_3} / (m_{\text{LiNO}_3} + m_{\text{LiCl}})$ по всему массиву экспериментальных данных. Как видно из рис. 4, отклонения от правила Здановского по всем 55 экспериментальным точкам, кроме одной, очень незначительны и составляют ≤ 0.002 , что вполне соответствует точности самого изопиестического эксперимента. Значения термодина-

мических потенциалов твердых фаз, необходимых для расчета диаграмм растворимости в системе LiCl – LiNO₃ – H₂O при 25 °С представлены в табл. 4. Там же представлены термодинамические потенциалы – $\ln SP$ (SP – Solubility Product of solid phase) всех других твердых фаз в последующих системах. Вполне понятно, что данные по $\ln SP$ также рассчитываются из данных по растворимости в бинарных системах.

Таблица 4. Термодинамические потенциалы ($\ln SP$) твердых фаз при 25 °C

| Твердая фаза | $\ln SP$ | Твердая фаза | $\ln SP$ | Твердая фаза | $\ln SP$ |
|-------------------|----------|--------------------------------------|----------|--------------|----------|
| NaCl | 3.65 | LiCl·H ₂ O | 12.13 | KCl | 2.09 |
| LiNO ₃ | 9.08 | LiNO ₃ ·3H ₂ O | 4.73 | | |

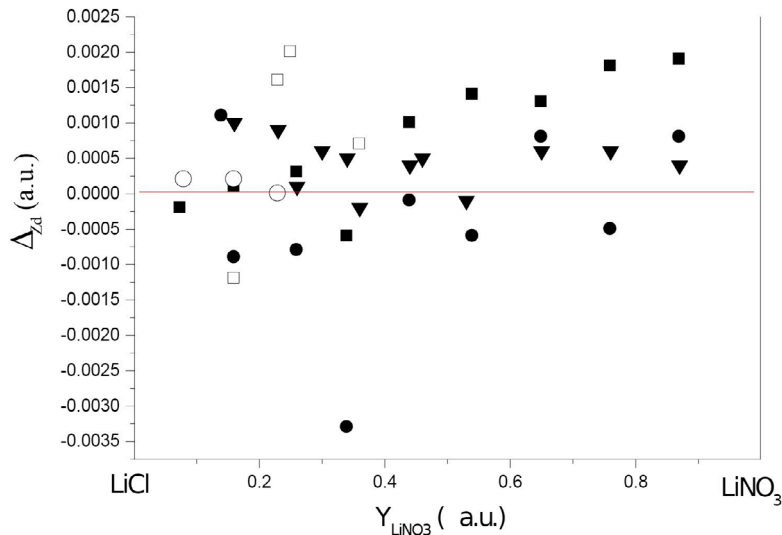


Рис. 4. Отклонения от правила Здановского в системе LiCl–LiNO₃–H₂O при 25 °C: $Y_{\text{LiNO}_3} = m_{\text{LiNO}_3} / (m_{\text{LiNO}_3} + m_{\text{LiCl}})$; $\Delta_{Zd} = 1 - m_{\text{LiNO}_3} / m_{\text{LiNO}_3}^0 - m_{\text{LiCl}} / m_{\text{LiCl}}^0$. Обозначения: залитые квадраты – $\ln a_w = -0,6999$; залитые круги – $\ln a_w = -1,0674$; треугольники основанием вниз – $\ln a_w = -1,3490$; треугольники основанием вверх – $\ln a_w = -1,5055$; ромбы – $\ln a_w = -1,6741$; полые квадраты – $\ln a_w = -1,8461$; полые круги – $\ln a_w = -1,9976$

4. Тройные системы с двумя летучими компонентами (пример = системы HCl – KCl – H₂O, HCl – NaCl – H₂O) при 25 °C

В качестве примеров тройных систем с двумя летучими компонентами нами выбраны две системы HCl – KCl – H₂O, HCl – NaCl – H₂O при 25 °C, для которых имеются многочисленные экспериментальные данные – см., например, [19–23]. Построение диаграмм растворимости (в нашем случае моновариантных ветвей кристаллизации NaCl и KCl) вполне понятно.

4.1. Алгоритм расчета диаграмм растворимости

A1) Задаемся значением a_w^0 .

A2) Находим значения m_1^0, m_2^0 в бинарных подсистемах, отвечающих данному a_w^0 . Последнее может быть сделано по экспериментальным данным или по точной термодинамической модели, например, К. Питцера. При этом значения m_1^0, m_2^0 могут отвечать как стабильным однородным растворам, так и пересыщенным растворам. В последнем случае модельная экстраполяция на пересыщенные растворы является необходимой.

A3) Находим значения активности солевых компонентов в бинарных растворах – a_1^0, a_2^0 опять по экспериментальным данным или по термодинамической модели.

A4) Находим термодинамический потенциал твердой фазы $M_{v_{M1}} X_{v_x}$ из данных по растворимости этой соли – m_1^s :

$$\ln SP(M_{v_{M1}} X_{v_x}) = \ln a_1^s = v_{M1} \ln(v_{M1} m_1^s) + v_x \ln(v_x m_1^s) + (v_{M1} + v_x) \ln \gamma_1^s, \quad (15.1)$$

где a_1^s и γ_1^s – активность и коэффициент активности $M_{v_{M1}} X_{v_x}$ в насыщенном растворе.

A5) Применим уравнение (12.3), учтя, что $a_i^{(mult)} \equiv a_i^s$:

$$\ln Z_1 = \ln SP(M_{v_{M1}} X_{v_x}) - \ln a_1^0 \quad (15.2)$$

и найдем Z_1 и $Z_2 = 1 - Z_1$.

A6) Найдем теперь точку на ветви кристаллизации $M_{v_{M1}} X_{v_x}$:

$$\ln m_i = \ln Z_i + \ln m_i^0 \quad (i = 1, 2). \quad (15.3)$$

Результаты расчета представлены на рис. 5.1, 5.2. Там же представлены изоактиваты воды, рассчитанные по правилу Здановского и экстрапо-

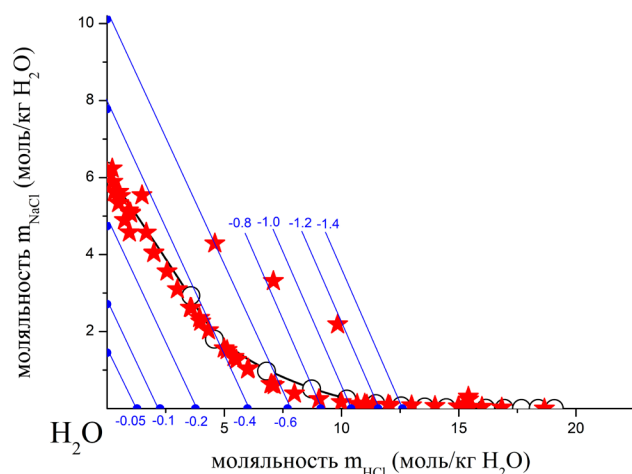


Рис. 5.1. Диаграмма растворимости системы NaCl – HCl – H₂O при 25 °С (полые кружки и линии – расчет, красные звезды – экспериментальные данные [19, 20], синие линии – расчетные изоактиваты воды, значения $\ln a_w$ представлены голубым цветом

лированные в область метастабильных – пересыщенных растворов. Как видно из рис. 5, экспериментальные данные убедительно согласуются с расчетом из бинарных подсистем.

4.2. Алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий твердое тело-жидкость-пар

Проведем теперь расчет парциальных давлений летучих компонентов – растворителя (W) и HCl над насыщенными растворами в обеих системах по следующему алгоритму.

В1) Задаем значением a_w и рассчитаем $\ln P_w = \ln a_w + \ln P_w^{(0)}$.

В2) Рассчитаем $\ln a_{\text{HCl}}^0, Z_{\text{HCl}}$ (см. Алгоритм 4.1) и $P_{\text{HCl}} = a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H,HCl}}^m$.

В3) Рассчитаем общее давление летучих компонентов системы: $P_{\text{sum}} = P_w + P_{\text{HCl}}$.

В4) При этом состав раствора по-прежнему задается уравнением (15.3):

$$\begin{aligned} \ln m_{\text{HCl}} &= \ln Z_{\text{HCl}} + \ln m_{\text{HCl}}^0; \\ \ln m_{\text{NaCl}} &= \ln Z_{\text{NaCl}} + \ln m_{\text{NaCl}}^0. \end{aligned} \quad (16)$$

Рассчитанные данные по давлениям над насыщенными растворами в обеих системах представлены на рис. 6.1, 6.2 и в табл. 5.1, 5.2. Как видно из рисунков, в обеих системах реализуется отрицательный по P_T псевдоазеотроп с минимумом общего давления – P_{Azi} . Расчет из бинарных подсистем в тройной системе HCl – KCl – H₂O при 25 °С хорошо согласуется с единственными экс-

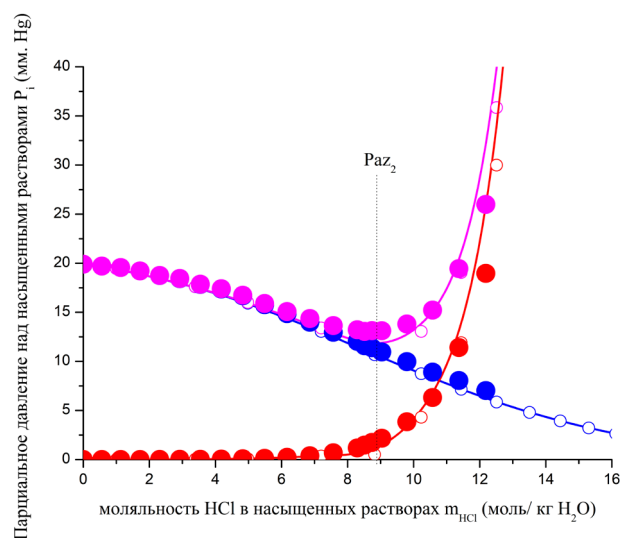


Рис. 5.2. Диаграмма растворимости системы KCl – HCl – H₂O при 25 °С (полые кружки и линии – расчет, красные звезды – экспериментальные данные [19, 23, 24], синие линии – расчетные изоактиваты воды, значения $\ln a_w$ представлены голубым цветом

периментальными данными такого типа, найденными нами [24].

4.3. Алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий жидкость-пар в ненасыщенных растворах

С1) Построение прямых изоактиват воды, отвечающих $P_w = \text{const}$, тривиально, см. рис. 5.1, 5.2, в том числе в метастабильной области пересыщенных растворов.

С2) Построение криволинейных изоактиват или изобар парциальных давлений $P_{\text{HCl}} = \text{const}$ сводится к решению уравнений типа: $a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H,HCl}}^m = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением Z_{HCl} и соответствующих составов растворов ($m_{\text{HCl}}, m_{\text{KCl}}$) и последующим объединением решений в непрерывную гладкую кривую.

С3) Построение криволинейных изобар суммарных давлений летучих компонентов $P_{\text{sum}} = \text{const}$ также сводится к решению уравнений типа $a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H,HCl}}^m + P_w = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением соответствующих Z_{HCl} и составов растворов ($m_{\text{HCl}}, m_{\text{KCl}}$) и объединением решений в непрерывную гладкую кривую. Семейства последних кривых – изобар общего давления в обеих тройных системах представлены на рис. 7.1, 7.2. На обоих рисунках часть диаграмм жидкость-пар принадлежит стабильным, а часть – при высоких содержаниях солей – метастабильным растворам, пересыщенным

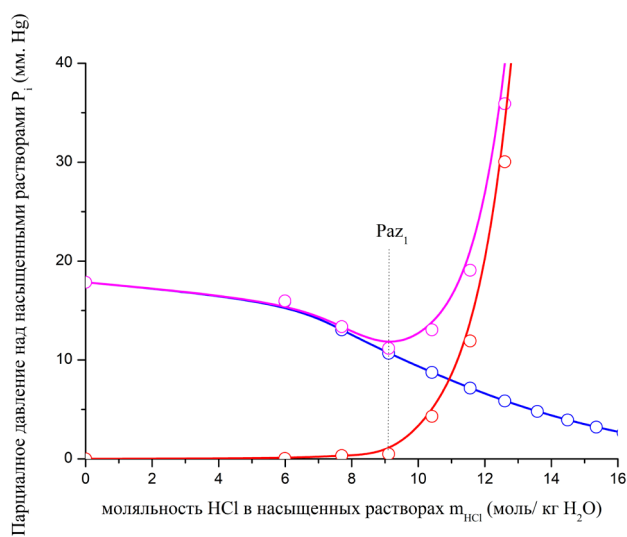


Рис. 6.1. Зависимость парциальных давлений $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (голубые линии и кружки), P_{HCl} (красные линии и кружки), и суммарного давления P_{sum} (фиолетовые линии и кружки) в системе $\text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C – расчет из бинарных подсистем

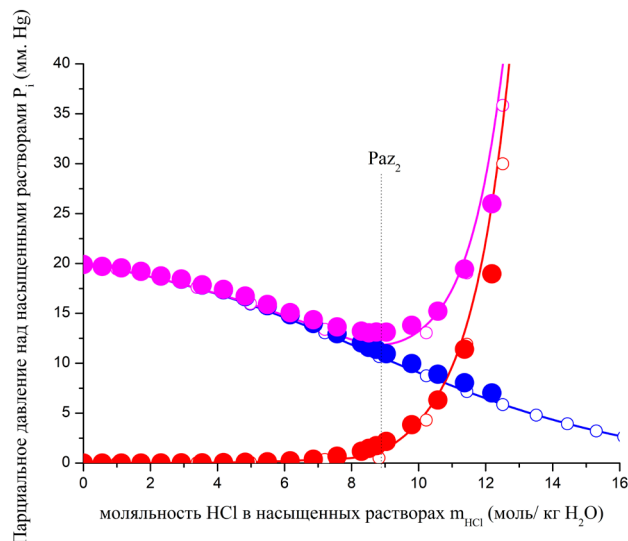


Рис. 6.1. Зависимость парциальных давлений $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (голубые линии и кружки), P_{HCl} (красные линии и кружки), и суммарного давления P_{sum} (фиолетовые линии и кружки) в системе $\text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C – расчет из бинарных подсистем

Таблица 5.1. Растворимость, парциальные и общее давление в насыщенных растворах системы $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C

| $\ln a_w$ отн. ед. | m_{HCl}^0 моль/кг H_2O | m_{NaCl}^0 моль/кг H_2O | $\ln a_{\text{HCl}}^0$ отн. ед. | $\ln a_{\text{NaCl}}^0$ отн. ед. | Z_{NaCl} отн. ед. | Z_{HCl} отн. ед. | m_{NaCl} моль/кг H_2O | m_{HCl} моль/кг H_2O |
|-----------------------|--|---|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---|--|
| 0.00 | 0.00 | 0.00 | – | 3.65 | 1.00 | 0.00 | 6.16 | 0.00 |
| –0.05 | 1.28 | 1.45 | 0.19 | –0.10 | – | – | – | – |
| –0.1 | 2.26 | 2.71 | 1.78 | 1.27 | – | – | – | – |
| –0.2 | 3.77 | 4.74 | 3.64 | 2.78 | – | – | – | – |
| –0.4 | 5.99 | 7.78 | 5.93 | 4.56 | 0.4025 | 0.597 | 3.131 | 3.57 |
| –0.6 | 7.70 | 10.11 | 7.55 | 5.80 | 0.1164 | 0.883 | 1.177 | 6.80 |
| –0.8 | 9.11 | 12.05 | 7.87 | 6.81 | 0.0424 | 0.957 | 0.511 | 8.72 |
| –1.0 | 10.41 | 13.74 | 10.00 | 7.67 | 0.0179 | 0.982 | 0.246 | 10.22 |
| –1.2 | 11.56 | 15.24 | 11.01 | 8.43 | 0.0084 | 0.991 | 0.127 | 11.46 |
| –1.4 | 12.60 | 16.50 | 11.93 | 9.13 | 0.0041 | 0.995 | 0.068 | 12.54 |
| –1.6 | 13.58 | 17.85 | 12.78 | 9.78 | 0.0022 | 0.997 | 0.038 | 13.55 |
| –1.8 | 14.49 | 19.01 | 13.57 | 10.38 | 0.0012 | 0.998 | 0.022 | 14.47 |
| –2.0 | 15.35 | 20.09 | 14.32 | 10.95 | $6.75 \cdot 10^{-4}$ | 0.999 | 0.013 | 15.33 |
| –2.2 | 16.16 | 21.11 | 15.02 | 11.48 | $3.97 \cdot 10^{-4}$ | 0.9996 | 0.0083 | 16.15 |
| $\ln a_w$ отн. ед. | P_w | P_{HCl} | P_{sum} | | | | | |
| | mm Hg | | | | | | | |
| –0.2850 | 17.86 | 0.000 | 17.86 | | | | | |
| –0.4 | 15.92 | 0.044 | 15.97 | | | | | |
| .6 | 13.03 | 0.333 | 13.37 | | | | | |
| –0.8 | 10.67 | 0.498 | 11.17 | | | | | |
| –1.0 | 8.74 | 4.30 | 13.04 | | | | | |
| –1.2 | 7.15 | 11.92 | 19.08 | | | | | |
| –1.4 | 5.85 | 30.04 | 35.90 | | | | | |
| –1.6 | 4.79 | 70.44 | 75.23 | | | | | |
| –1.8 | 3.92 | 155.3 | 159.2 | | | | | |
| –2.0 | 3.21 | 329.2 | 332.4 | | | | | |
| –2.2 | 2.63 | 663.4 | 666.0 | | | | | |

Таблица 5.2. Растворимость, парциальные и общее давление в насыщенных растворах системы HCl – KCl – H₂O при 25 °C

| $\ln a_w$ отн. ед. | m_{HCl}^0 моль/кг H ₂ O | m_{KCl}^0 моль/кг H ₂ O | $\ln a_{\text{HCl}}^0$ отн. ед. | $\ln a_{\text{KCl}}^0$ отн. ед. | Z_{KCl} отн. ед. | Z_{HCl} отн. ед. | m_{KCl} моль/кг H ₂ O | n_{HCl} моль/кг H ₂ O |
|-----------------------|--|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|--|--|
| 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.08 | 1.000 | 0.000 | 4.82 | 0.00 |
| -0.05 | 1.28 | 1.53 | 0.19 | -0.23 | – | – | – | – |
| -0.1 | 2.26 | 2.97 | 1.78 | 1.04 | – | – | – | – |
| -0.2 | 3.77 | 5.49 | 3.64 | 2.39 | 0.733 | 0.266 | 4,02 | 1.00 |
| -0.3 | 4.97 | 7.72 | 4.91 | 3.23 | 0.316 | 0.683 | 2,44 | 3.39 |
| -0.4 | 5.99 | 9.75 | 5.93 | 3.87 | 0.166 | 0.833 | 1.62 | 4.98 |
| -0.6 | 7.70 | 13.49 | 7.55 | 4.83 | 0.063 | 0.936 | 0.86 | 7.20 |
| -0.8 | 9.11 | 16.97 | 7.87 | 5.56 | 0.030 | 0.969 | 0.52 | 8.82 |
| -1.0 | 10.41 | 20.38 | 10.00 | 6.16 | 0.016 | 0.983 | 0.34 | 10.23 |
| -1.2 | 11.56 | 23.83 | 11.01 | 6.67 | 0.010 | 0.989 | 0.24 | 11.44 |
| -1.4 | 12.60 | 27.48 | 11.93 | 7.10 | 0.0066 | 0.993 | 0.18 | 12.51 |
| -1.6 | 13.58 | 31.57 | 12.78 | 7.47 | 0.0045 | 0.995 | 0.14 | 13.51 |
| -1.8 | 14.49 | 36.85 | 13.57 | 7.80 | 0.0032 | 0.996 | 0.12 | 14.44 |
| -2.0 | 15.35 | 41.83 | 14.31 | 7.96 | 0.0027 | 0.997 | 0.12 | 15.30 |
| -2.2 | 16.16 | 47.43 | 15.02 | 8.09 | 0.0024 | 0.997 | 0.12 | 16.12 |
| $\ln a_w$ отн. ед. | P_w мм Hg | P_{HCl} мм Hg | P_{sum} мм Hg | | | | | |
| -0.1720 | 19.90 | 0.00000 | 19.90 | | | | | |
| -0.2 | 19.45 | 0.00202 | 19.45 | | | | | |
| -0.3 | 17.60 | 0.0184 | 17.62 | | | | | |
| -0.4 | 15.92 | 0.0625 | 15.98 | | | | | |
| -0.6 | 13.03 | 0.354 | 13.39 | | | | | |
| -0.8 | 10.67 | 0.504 | 11.18 | | | | | |
| -1.0 | 8.74 | 4.308 | 13.04 | | | | | |
| -1.2 | 7.15 | 11.90 | 19.05 | | | | | |
| -1.4 | 5.85 | 29.98 | 35.84 | | | | | |
| -1.6 | 4.79 | 70.30 | 75.09 | | | | | |
| -1.8 | 3.92 | 155.0 | 158.9 | | | | | |
| -2.0 | 3.21 | 325.3 | 328.5 | | | | | |
| -2.2 | 2.63 | 661.6 | 664.3 | | | | | |

относительно солей. На обоих рисунках имеется моновариантная линия неполных экстремумов функции P_{sum} (в нашем случае неполных минимумов), т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{\text{sum}}(m_{\text{HCl}}, m_{\text{соль}})$ или ложина [7, 25, 26]. Эта ложина простирается от точки бинарного азеотропа – Az₁ и вплоть до бинарной подсистемы соль-вода, где складка вырождается, поскольку в бинарных системах зависимость $P_{\text{sum}}(m_{\text{соль}})$

строго монотонная $\frac{dP_{\text{sum}}}{dm_{\text{соль}}} < 0$, и экстремумов со-

держат не может, согласно критериям диффузионной устойчивости: [7–9].

5. Четверные системы с 2 летучими компонентами (на примере системы HCl – NaCl – KCl – H₂O) при 25 °C

Продемонстрируем возможность расчета фазовых равновесий в четверной системе с двумя летучими компонентами на примере системы HCl(1) – NaCl(2) – KCl(3) – H₂O) при 25 °C.

5.1. Алгоритм расчета диаграмм растворимости

D1) Задаемся значением a_w .

D2) Находим значения m_1^0, m_2^0, m_3^0 в бинарных подсистемах, отвечающих данному a_w . Последнее может быть сделано по экспериментальным данным или по точной термодинамической мо-

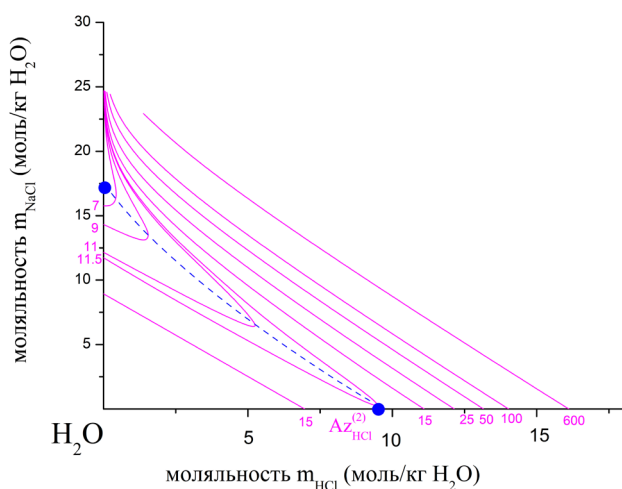


Рис. 7.1. Зависимость общего давления пара летучих компонентов системы NaCl – HCl – H₂O при 25 °С – сплошные сиреневые линии – расчет из бинарных подсистем; значения P_{sum} представлены цифрами того же цвета. Пунктирная синяя линия – линия неполных экстремумов функции P_{sum} (в нашем случае неполных минимумов), т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{sum}(m_{HCl}, m_{NaCl})$ или ложина [7, 8]. Синие точки – бинарного азеотропа в подсистеме HCl – H₂O – снизу и точка вырождения ложины – слева

дели, например К. Питцера. При этом значения m_1^0, m_2^0, m_3^0 могут отвечать как стабильным однородным растворам, так и пересыщенным растворам. В последнем случае модельная экстраполяция на пересыщенные растворы является необходимой.

D3) Находим значения активности солевых компонентов в бинарных растворах – a_1^0, a_2^0, a_3^0 опять по экспериментальным данным или по термодинамической модели.

D4) Находим термодинамические потенциалы 2-х твердых фаз $i = 2, 3$ (NaCl, KCl), кристаллизующихся на единственной ветви кристаллизации на диаграмме растворимости четверной системы из данных по растворимости этих солей – $m_i^s : \ln SP_i$.

D5) Применим уравнение (12.3), учтя, что $a_i^{(mult)} \equiv a_i^s$:

$$\ln Z_i = \ln SP_i - \ln a_i^0 \quad (17.1)$$

и найдем Z_i ($i = 2, 3$) и $Z_1 = 1 - Z_2 - Z_3$.

D6) Найдем теперь точку на моновариантной ветви кристаллизации фаз 2, 3:

$$\ln m_i = \ln Z_i + \ln m_i^0 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (17.2)$$

Данные расчета диаграммы растворимости четверной системы представлены на рис. 8.1 и в

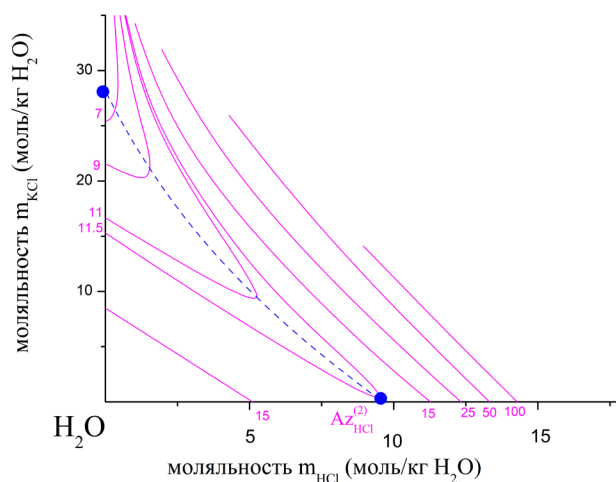


Рис. 7.2. Зависимость общего давления пара летучих компонентов системы KCl – HCl – H₂O при 25 °С – сплошные сиреневые линии – расчет из бинарных подсистем; значения P_{sum} представлены цифрами того же цвета. Пунктирная синяя линия – линия неполных экстремумов функции P_{sum} (в нашем случае неполных минимумов), т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{sum}(m_{HCl}, m_{KCl})$ или ложина [7, 8]. Синие точки – бинарного азеотропа в подсистеме HCl – H₂O – снизу и точка вырождения ложины – слева

таб. 6. Там же для сравнения представлены экспериментальные данные работы [24], которые убедительно согласуются с расчетом.

5.2. Алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий твердое тело₁ – твердое тело₂ – жидкость – пар

Проведем теперь расчет парциальных давлений летучих компонентов – растворителя (W) и HCl над насыщенными растворами в системе HCl – NaCl – KCl – H₂O при 25 °С. Реализуется следующий алгоритм.

E1) Задаемся значением a_w и рассчитаем $\ln P_w = \ln a_w + \ln P_w^{(0)}$.

E2) Рассчитаем $\ln a_{HCl}^0, Z_{HCl}$ (см. Алгоритм 5.1) и $P_{HCl} = a_{HCl}^0 Z_{HCl} K_{H,HCl}^m$.

E3) Рассчитаем общее давление летучих компонентов системы: $P_{sum} = P_w + P_{HCl}$.

E4) При этом состав раствора по-прежнему задается уравнением (17.2).

Рассчитанные данные по давлениям над насыщенными растворами в обеих системах представлены на рис. 8.2 и в табл. 6. Как видно из рис. 8.2 в системе реализуется отрицательный по P_T псевдоазеотроп с минимумом общего давления – P_{Az3} .

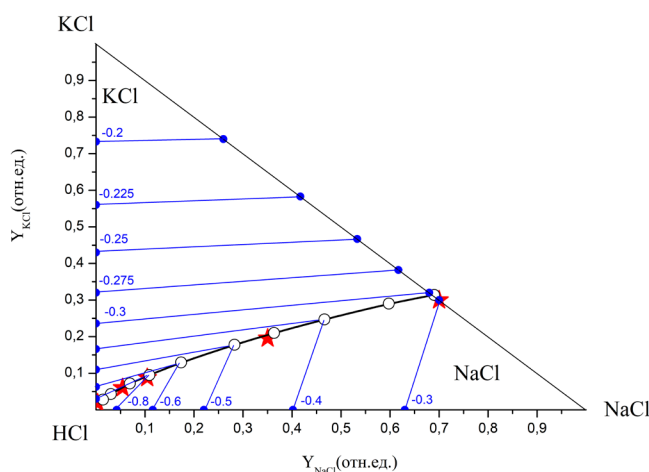


Рис. 8.1. Диаграмма растворимости системы KCl – NaCl – HCl – H₂O при 25 °C (полые кружки и линии – расчет, красные звезды – экспериментальные данные [25], синие линии – расчетные изоактиваты воды, значения $\ln a_w$ представлены голубым цветом)

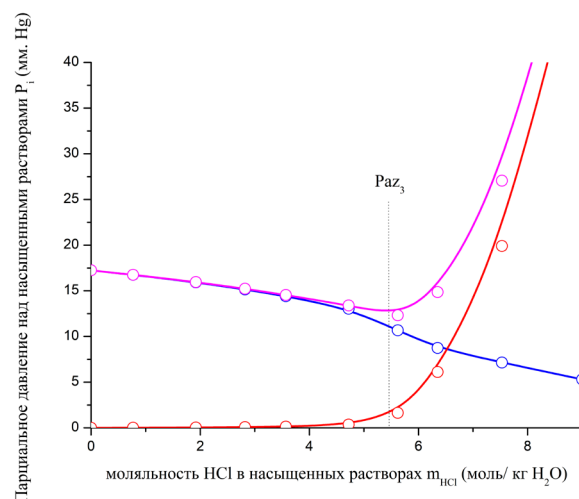


Рис. 8.2. Зависимость парциальных давлений P_{H_2O} (голубые линии и кружки), P_{HCl} (красные линии и кружки), и суммарного давления P_{sum} (фиолетовые линии и кружки) в системе KCl – NaCl – HCl – H₂O при 25 °C – расчет из бинарных подсистем

Таблица 6. Растворимость, парциальные и общее давление в насыщенных растворах системы NaCl – KCl – HCl – H₂O при 25 °C

| $\ln a_w$ отн. ед. | m_{NaCl}^0 | m_{KCl}^0 | m_{HCl}^0 | $\ln a_{NaCl}^0$ | $\ln a_{KCl}^0$ | Z_{NaCl} | Z_{KCl} | Z_{HCl} | m_{NaCl} | m_{KCl} | m_{HCl} |
|-----------------------|--------------------------|-------------|-------------|------------------|-----------------|------------|-----------|-----------|--------------------------|-----------|-----------|
| | моль/кг H ₂ O | | | отн. ед. | | | | | моль/кг H ₂ O | | |
| -0.32 | 6.69 | 8.14 | 5.18 | 3.94 | 3.37 | 0.728 | 0.272 | 0.000 | 5.00 | 2.28 | 0.00 |
| -0.35 | 7.11 | 8.76 | 5.49 | 4.19 | 3.57 | 0.582 | 0.229 | 0.187 | 4.14 | 2.01 | 0.77 |
| -0.40 | 7.78 | 9.75 | 5.99 | 4.56 | 3.87 | 0.402 | 0.170 | 0.427 | 3.13 | 1.66 | 1.92 |
| -0.45 | 8.41 | 10.72 | 6.45 | 4.90 | 4.14 | 0.286 | 0.130 | 0.583 | 2.40 | 1.39 | 2.82 |
| -0.50 | 9.01 | 11.66 | 6.89 | 5.22 | 4.39 | 0.208 | 0.101 | 0.690 | 1.87 | 1.18 | 3.57 |
| -0.60 | 10.12 | 13.48 | 7.70 | 5.80 | 4.83 | 0.116 | 0.065 | 0.818 | 1.17 | 0.87 | 4.72 |
| -0.80 | 11.12 | 15.24 | 9.14 | 6.32 | 5.22 | 0.069 | 0.044 | 0.886 | 0.77 | 0.67 | 5.62 |
| -1.00 | 12.05 | 16.97 | 10.41 | 6.81 | 5.56 | 0.042 | 0.031 | 0.926 | 0.51 | 0.53 | 6.35 |
| -1.20 | 13.74 | 20.37 | 11.55 | 7.67 | 6.16 | 0.017 | 0.017 | 0.964 | 0.24 | 0.35 | 7.53 |
| $\ln a_w$ отн. ед. | P_w | P_{HCl} | P_{sum} | | | | | | | | |
| | мм Hg | | | | | | | | | | |
| -0.32 | 17.25 | 0.000 | 17.25 | | | | | | | | |
| -0.35 | 16.74 | 0.0090 | 16.75 | | | | | | | | |
| -0.40 | 15.92 | 0.033 | 15.96 | | | | | | | | |
| -0.45 | 15.15 | 0.073 | 15.22 | | | | | | | | |
| -0.50 | 14.41 | 0.134 | 14.54 | | | | | | | | |
| -0.60 | 13.03 | 0.359 | 13.39 | | | | | | | | |
| -0.80 | 10.66 | 1.64 | 12.31 | | | | | | | | |
| -1.00 | 8.74 | 6.11 | 14.85 | | | | | | | | |
| -1.20 | 7.15 | 19.90 | 27.06 | | | | | | | | |

6. Топологический изоморфизм диаграмм n -фазного равновесия в n -компонентных системах с двумя летучими компонентами в сокращенных концентрационных пространствах

В этом разделе рассмотрим топологический изоморфизм диаграмм фазовых равновесий в многокомпонентных многофазных системах, содержащих сразу два летучих компонента в нововариантных многокомпонентных многофазных системах. Ранее многие частные случаи систем такого или близкого типа рассматривались (см., например, обзорную работу [27]).

6.1. Топологический изоморфизм диаграмм трехфазного равновесия в трехкомпонентных системах с двумя летучими компонентами

Рассмотрим трехфазное равновесие (твердая фаза – нелетучий компонент 3 (s) – пар, состоящий из двух летучих компонентов 1 – летучая кислота 2 – растворитель (v) – жидкий раствор, состоящий из всех 1, 2, 3 компонентов в тройной системе при постоянной температуре $T = \text{const}$. Рассмотрим, например, систему: $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{NaCl}(3)$. Введем неполный потенциал Гиббса:

$$G^{[3]} = G - \mu_3 n_3 = \sum_{i=1}^2 \mu_i n_i, \quad (18)$$

где μ_i и n_i – химический потенциал и число молей i -го летучего компонента.

Рассмотрим трехкомпонентную гетерогенную систему и введем скалярную величину $y_1^{(i)}$, где $y_1^{(i)}$ – мольная доля 1-го компонента (в i -ой фазе) в сокращенном по 3-му компоненту концентрационном пространстве. Это так называемые индексы Йенеке:

$$y_1 = n_1 / \sum_{j=1}^2 n_j. \quad (19)$$

Независимыми характеристическими параметрами состояния неполного потенциала (18) являются: температура – T , давление – P , индекс Йенеке – y_1 , химический потенциал 3-го компонента в твердой фазе – μ_3 . Уравнение смещения двухфазного (α – β) равновесия описывается следующей системой дифференциальных обобщенных уравнений ва-дер-Ваальса:

$$(y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)}) G_{11}^{[3](\alpha)} dy_1^{(\alpha)} = S^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} dT - V^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} dP + n_3^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} d\mu_3, \quad (20)$$

$$(y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)}) G_{11}^{[3](\beta)} dy_1^{(\beta)} = S^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} dT - V^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} dP + n_3^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} d\mu_3, \quad (21)$$

где:

$$\begin{aligned} S^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} &= [S^{[3](\beta)} - S^{[w](\alpha)} + (y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)}) \nabla S^{[3](\alpha)}] \\ S^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} &= [S^{[3](\alpha)} - S^{[3](\beta)} + (y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)}) \nabla S^{[3](\beta)}] \\ V^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} &= [V^{[3](\beta)} - V^{[3](\alpha)} + (y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)}) \nabla V^{[3](\alpha)}] \\ V^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} &= [V^{[3](\alpha)} - V^{[3](\beta)} + (y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)}) \nabla V^{[3](\beta)}] \\ n_w^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} &= [n_w^{[3](\beta)} - n_w^{[3](\alpha)} + (y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)}) \nabla n_w^{[3](\alpha)}] \\ n_w^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} &= [n_w^{[3](\alpha)} - n_w^{[3](\beta)} + (y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)}) \nabla n_w^{[3](\beta)}] \end{aligned} \quad (22)$$

где $V^{[3](\tau)}$, $S^{[3](\tau)}$ и $n_w^{[3](\tau)}$ – молярный объем, энтропия и числа молей 3-го компонента фазы τ , рассчитанных без учета числа молей соли (на 1 моль летучих компонентов). Функции $\nabla V^{[3](\tau)}$, $\nabla S^{[3](\tau)}$, $\nabla n_w^{[3](\tau)}$ – концентрационные градиенты соответствующих функций в сокращенном концентрационном пространстве, $(\partial V^{[3](\tau)} / \partial y_1^{(\tau)})_{T,P,\mu_3^{(\tau)}}$, $(\partial S^{[3](\tau)} / \partial y_1^{(\tau)})_{T,P,\mu_3^{(\tau)}}$, $(\partial n_w^{[3](\tau)} / \partial y_1^{(\tau)})_{T,P,\mu_3^{(\tau)}}$, соответственно; $y_1^{(\tau)}$ – параметр, характеризующий положение фигуративной точки фазы τ в сокращенном концентрационном пространстве; $dy_1^{(\tau)}$ характеризует смещение $y_1^{(\tau)}$ при смещении двухфазного равновесия; $G_{11}^{[3](\tau)}$ определяется как:

$$G_{11}^{[3](\alpha)} = \left(\frac{\partial^2 G^{[1](\alpha)}}{\partial y_1^{(\alpha)2}} \right)_{T,P,\mu_3^{(\alpha)}} \quad (23)$$

и

$$G_{11}^{[3](\beta)} = \left(\frac{\partial^2 G^{[1](\beta)}}{\partial y_1^{(\beta)2}} \right)_{T,P,\mu_3^{(\beta)}}. \quad (24)$$

Согласно критериям диффузионной устойчивости по критерию Сильвестра для положительно определенных квадратичных форм справедливо, что:

$$G_{11}^{[3](\tau)} > 0. \quad (25)$$

Параметры $S^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$, $S^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$, $V^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$, $V^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$, $n_w^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$ по физическому смыслу это энтропия, объем и числа молей 3-го компонента при изотермо-изобарическом-изопотенциальном (по 3-му компоненту) образовании 1 моля фазы β из бесконечно большой массы фазы α , и наоборот.

рот, в сокращенном по 3-му компоненту концентрационном пространстве.

Примем теперь, что α -фаза – это жидкий раствор (l), β -фаза – пар (v), $\alpha \rightarrow \beta$ равновесие это (l)–(v), $dT = 0$, $d\mu_3 = 0$. Последнее справедливо, поскольку стандартный химический потенциал твердой фазы (s), μ_3 , может зависеть только от температуры. Таким образом, мы фактически рассматриваем трехфазное равновесие (l)–(v)–(s). Перепишем систему дифференциальных уравнений (20, 21):

$$(y_1^{(l)} - y_1^{(v)})G_{11}^{[3](l)}dy_1^{(l)} = -V^{[3](l \rightarrow v)}dP \quad (26)$$

$$(y_1^{(v)} - y_1^{(l)})G_{11}^{[3](v)}dy_1^{(v)} = -V^{[3](v \rightarrow l)}dP. \quad (27)$$

Естественно нельзя записать подобное уравнение в условиях $dP = 0$, $dT \neq 0$, поскольку в этих условиях $d\mu_3 \neq 0$, и уравнения типа (26, 27) должны дополняться соответствующими членами.

По физическому смыслу $V^{[3](l \rightarrow v)} > 0$, $V^{[3](v \rightarrow l)} < 0$, и мы можем сразу сформулировать три аналога законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома.

I правило.

При движении вдоль ветви кристаллизации нелетучего компонента на изотермической диаграмме растворимости тройной системы общее давление паров над насыщенными растворами увеличивается (уменьшается) с увеличением индекса Йенеке того летучего компонента (исключая нелетучий компонент), содержание которого в тройной системе пара больше (меньше), чем в растворе:

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}} > (<) 0, \quad 5A; \quad 8 \quad y_1^{(v)} > (<) y_1^{(l)}. \quad (28.1)$$

II правило.

При движении вдоль ветви кристаллизации нелетучего компонента на изотермической диаграмме растворимости тройной системы в сокращенном (исключая нелетучий компонент) концентрационном пространстве, общее давление летучих компонентов проходит через экстремум, если составы сосуществующих фаз в сокращенном концентрационном пространстве – индексы Йенеке, совпадают. Таким точки будем называть псевдоазеотропами – P_{Az} .

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}} = 0, \quad 5A; \quad 8 \quad y_1^{(v)} = y_1^{(l)}. \quad (28.2)$$

III правило.

Поделим уравнение (26) на уравнение (27) и получаем:

$$\left[dy_1^{(l)} / dy_1^{(v)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}} = - \left[G_{11}^{[3](v)} / G_{11}^{[3](l)} \right] \left[V^{[3](l \rightarrow v)} / V^{[3](v \rightarrow l)} \right] > 0. \quad (28.3)$$

При движении вдоль ветви кристаллизации нелетучего компонента на изотермической диаграмме растворимости тройной системы в сокращенном (исключая нелетучий компонент) концентрационном пространстве, индексы Йенеке в равновесных жидкой и паровой фазам изменяются симбатно.

6.2. Топологический изоморфизм диаграмм четырехфазного равновесия в четырехкомпонентных системах с двумя летучими компонентами

Рассмотрим четырехфазное равновесие (твердый нелетучий компонент 3 (s_1) – твердый нелетучий компонент 4 (s_2) – пар, состоящий из 2 х летучих компонентов 1 – летучая кислота 2 и растворитель (v) – жидкий раствор, состоящий из всех компонентов 1, 2, 3, 4 четверной системы при $T = \text{const}$. Например, рассмотрим систему: $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{NaCl}(3) - \text{KCl}(4)$. Снова введем неполный потенциал Гиббса:

$$G^{[3,4]} = G - \mu_3 n_3 - \mu_4 n_4 = \sum_{i=1}^2 \mu_i n_i. \quad (29)$$

Рассмотрим четырехкомпонентную гетерогенную систему и введем скаляр состава в дважды сокращенном концентрационном пространстве $y_1^{(i)}$, где $y_1^{(i)}$ – мольная доля 1-ого компонента (в i -ой фазе) в дважды сокращенном концентрационном пространстве (без учета 3 и 4 компонентов). Индексы Йенеке в этом случае снова задаются соотношением:

$$y_1 = n_1 / \sum_{j=1}^2 n_j. \quad (30)$$

Характеристические параметры неполного потенциала Гиббса (29) это: температура – T , давление – P , индекс Йенеке – y_1 , химический потенциал солей – μ_3 , μ_4 . Уравнение смещения двухфазного (α – β) равновесия описываются системой дифференциальных уравнений Ван-дер-Ваальса:

$$(y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)})G_{11}^{[3,4](\alpha)}dy_1^{(\alpha)} = S^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}dT - V^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}dP + n_3^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}d\mu_3 + n_4^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}d\mu_4, \quad (31)$$

$$(y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)})G_{11}^{[3,4](\beta)}dy_1^{(\beta)} = S^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}dT - V^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}dP + n_3^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}d\mu_3 + n_4^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}d\mu_4, \quad (32)$$

где параметры: $G_{11}^{[3,4](\tau)}$, $S^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}$, $S^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}$, $V^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}$, $V^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}$, $n_3^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}$, $n_4^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}$, $n_3^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}$, $n_4^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}$ имеют смысл, полностью аналогичный смыслу параметров в уравнениях (22) за одним дополнением – необходимостью фиксации $\mu_4^{(\tau)}$ при взятии соответствующих производных:

$$\left(\partial V^{[3](\tau)} / \partial y_1^{(\tau)} \right)_{T, P, \mu_3^{(\tau)}, \mu_4^{(\tau)}}, \left(\partial S^{[3](\tau)} / \partial y_1^{(\tau)} \right)_{T, P, \mu_3^{(\tau)}, \mu_4^{(\tau)}},$$

$$\left(n_w^{[3](\tau)} / \partial y_1^{(\tau)} \right)_{T, P, \mu_3^{(\tau)}, \mu_4^{(\tau)}}, G_{11}^{[3](\tau)} = \left(\frac{\partial^2 G^{[1](\tau)}}{\partial y_1^{(\tau)2}} \right)_{T, P, \mu_3^{(\tau)}, \mu_4^{(\tau)}}.$$

Параметры $S^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$, $S^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$, $V^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$, $V^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$, $n_w^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$ имеют смысл изменения энтропии, объема, чисел молей компонентов (3, 4) при изотермо-изобарическом-изоптенциальном (по 3-му и 4-му компонентам) образовании 1 моля фазы β из бесконечно большой массы фазы α , и наоборот, в сокращенном по 3-му и 4-му компонентам концентрационном пространстве.

Примем снова, что α -фаза – это жидкий раствор (l), β -фаза – пар (v), $\alpha \rightarrow \beta$ равновесие это (l)–(v), $dT = 0$, $d\mu_3 = d\mu_4 = 0$. Последнее справедливо, поскольку стандартные химические потенциалы компонентов в твердой фазе (s_1 , s_2) μ_3 и μ_4 зависят только от температуры. Таким образом, фактически мы рассматриваем четырехфазное равновесие (l)–(v)–(s_1)–(s_2). Перепишем теперь уравнения (31, 32) в наших условиях, тогда уравнения (26, 27) снова могут быть легко получены.

Значит, мы можем снова сформулировать три аналога законов Гиббса–Коновалова или правил Гиббса–Розебома, которые будут справедливы в дважды сокращенном концентрационном пространстве:

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}, \mu_4^{(v)}} > (<) 0, \text{ если } y_1^{(v)} > (<) y_1^{(l)}; \quad (33.1)$$

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}, \mu_4^{(v)}} = 0, \text{ если } y_1^{(v)} = y_1^{(l)}; \quad (33.2)$$

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}, \mu_4^{(v)}} = - \left[G_{11}^{[3](v)} / G_{11}^{[3](v)} \right] \left[V^{[3](l \rightarrow v)} / V^{[3](v \rightarrow l)} \right] > 0. \quad (33.3)$$

Словесные же формулировки всех трех аналогов аналогичны формулировкам из предыдущего раздела 6.1 с той только разницей, что везде следует читать: “При движении вдоль ветви **совместной** кристаллизации **двух** нелетучих компонентов на изотермической диаграмме растворимости **четверной** системы в **дважды** сокра-

щенном (исключая оба нелетучих компонента) концентрационном пространстве...”.

6.3. Топологический изоморфизм диаграмм n -фазного равновесия в n -компонентных системах с двумя летучими компонентами

Естественно распространить установленные аналоги трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома на n -фазные гетерогенные системы в n -компонентных системах с двумя летучими компонентами. Рассмотрим фазовое равновесие (твердый чистый нелетучий компонент 3 (s_1) – твердый чистый нелетучий компонент 4 (s_2) – твердый чистый нелетучий компонент n (s_{n-2}) – пар, состоящий из двух летучих компонентов 1 – летучая кислота и 2 – растворитель (v) – жидкий раствор, состоящий из всех 1, 2, 3... n компонентов при $T = \text{const}$. В этом случае мы переходим в $(n-2)$ -раз сокращенное концентрационное пространство и снова можем получить 3 аналога законов Гиббса–Коновалова или правил Гиббса–Розебома, которые будут справедливы в $(n-2)$ -раз сокращенном концентрационном пространстве:

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}, \mu_4^{(v)}, \dots, \mu_n^{(v)}} > (<) 0, \text{ если } y_1^{(v)} > (<) y_1^{(l)}; \quad (34.1)$$

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}, \mu_4^{(v)}, \dots, \mu_n^{(v)}} = 0, \text{ если } y_1^{(v)} = y_1^{(l)}; \quad (34.2)$$

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}, \mu_4^{(v)}, \dots, \mu_n^{(v)}} = - \left[G_{11}^{[3](v)} / G_{11}^{[3](v)} \right] \left[V^{[3](l \rightarrow v)} / V^{[3](v \rightarrow l)} \right] > 0. \quad (34.3)$$

Словесные же формулировки всех трех аналогов аналогичны формулировкам из раздела 6.1 с той только разницей, что везде следует читать: “При движении вдоль ветви **совместной** кристаллизации (**$n-2$**) нелетучих компонентов на изотермической диаграмме растворимости **n -компонентной** системы в (**$n-2$**) сокращенном (исключая (**$n-2$**) нелетучих компонента) концентрационном пространстве...”.

6.4. Топологический изоморфизм диаграмм n -фазного равновесия в n -компонентных системах с двумя летучими компонентами с участием кристаллосольватов (кристаллогидратов) твердых компонентов постоянного состава

До сих пор мы предполагали, что все твердые фазы постоянного состава, с которыми пар и жидкий раствор находятся в равновесии, являются чистыми компонентами солевого типа. Предположим, что в системе кристаллизуются

кристаллы-сольваты (кристаллогидраты) твердых соединений постоянного состава, и давайте спросим себя, являются ли они действительными аналогами трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома в виде (34.1–34.3). Мы можем определенно дать положительный ответ на этот вопрос, если будем рассматривать не отдельные соли как самостоятельные компоненты системы, а сами кристаллогидраты или соединения постоянного состава. Это всегда возможно сделать, поскольку выбор независимых компонентов или переменных состава многокомпонентной системы произвольный, неизменным является только количество независимых компонентов. Естественно, законы будут справедливы в пространстве концентраций, уменьшенном за счет этих новых компонентов. Например, на ветви кристаллизации кристаллогидрата $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{LiCl}(3)$ справедливы все аналоги трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома (28.1–28.3), если пересчитать индексы Йенеке на новые компоненты системы: $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}(3)$. В этом случае молярные доли в новом наборе переменных $n_i^{(\text{new})}$ элементарно рассчитываются через молярные доли в старом наборе переменных $n_i^{(\text{old})}$: $n_{\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{LiCl}}^{(\text{old})}$, $n_{\text{HCl}}^{(\text{new})} = n_{\text{HCl}}^{(\text{old})}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{old})} - n_{\text{LiCl}}^{(\text{old})}$. Другой пример: на ветви совместной кристаллизации соединения $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидрата $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{MgCl}_2(3) - \text{CaCl}_2(4)$ справедливы аналоги уста-

новленных законов (28.1–28.3), если пересчитать молярные доли компонентов на $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(3) - \text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(4)$. Перерасчет осуществляется по соотношениям: $n_{\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{CaCl}_2}^{(\text{old})}$, $n_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{MgCl}_2}^{(\text{old})} - n_{\text{CaCl}_2}^{(\text{old})}$, $n_{\text{HCl}}^{(\text{new})} = n_{\text{HCl}}^{(\text{old})}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{old})} - 6[n_{\text{MgCl}_2}^{(\text{old})} + n_{\text{CaCl}_2}^{(\text{old})}] - 12n_{\text{CaCl}_2}^{(\text{old})}$.

6.5. Примеры выполнимости установленных аналогов трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома в тройных и четверных системах

На рис. 9.1–9.3 нами представлены примеры выполнения установленных выше трёх аналогов законов Гиббса–Коновалова или трёх пра-

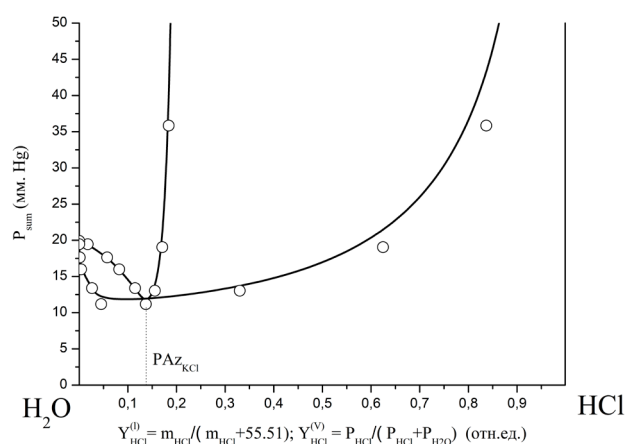


Рис. 9.2. Диаграмма жидкость пар в тройной системе $\text{KCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С в переменных: суммарное давление пара летучих компонентов – индекс Йенеке HCl ; P_{AzKCl} – точка псевдоазеотропа при движении по ветви кристаллизации KCl

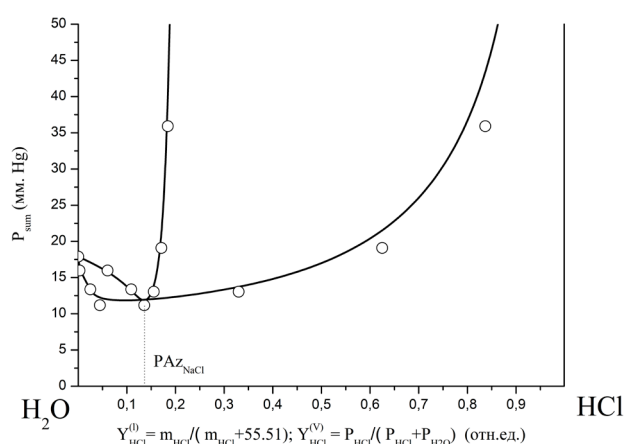


Рис. 9.1. Диаграмма жидкость пар в тройной системе $\text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С в переменных: суммарное давление пара летучих компонентов – индекс Йенеке HCl ; P_{AzNaCl} – точка псевдоазеотропа при движении по ветви кристаллизации NaCl

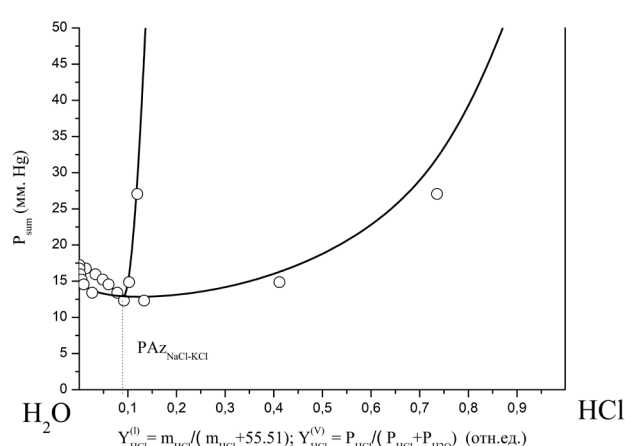


Рис. 9.3. Диаграмма жидкость пар в четверной системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С в переменных: суммарное давление парам летучих компонентов – индекс Йенеке HCl ; $P_{\text{AzNaCl-KCl}}$ – точка псевдоазеотропа при движении по ветви совместной кристаллизации NaCl и KCl

вил Гиббса-Розебома на моновариантных кривых трехфазного равновесия в тройных системах ($\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ и $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$ при 25°C) и четверной системе ($\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ при 25°C). В первом случае рассмотрение проводится при реализации трехфазных равновесий ($s-l-v$), во втором случае четырехфазных равновесий (s_1-s_2-l-v). В первом случае рассмотрение проводится в единожды сокращенном (по NaCl), а во втором случае в дважды сокращенном (по NaCl и KCl) концентрационном пространстве. В обоих случаях в качестве переменных состава выступают индексы Йенеке летучих компонентов системы – Y_{HCl} , Y_w . Из рис. 9.1–9.3 хорошо видно, что эти три системы полностью удовлетворяют установленным выше аналогам законов и правил. Во всех системах имеется по одной точке псевдоазеотропа – P_{Azj} (индекс j соответствует твердой(ым) фазе(ам), относительно которых рассматриваемый раствор насыщен). P_{Azj} отвечают минимуму $P_{\text{sum}} = P_w + P_{\text{HCl}}$. Понятно также, что все диаграммы ограничены сверху условием закипания раствора при $P_{\text{sum}} = 760$ мм.рт.ст.

7. Тройные системы с тремя летучими компонентами (пример – система $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$) при 25°C

Для демонстрации возможности расчет фазовых диаграмм в тройных системах с тремя летучими компонентами нами выбрана система $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Естественно для подобных систем, в которых в рассматриваемых условиях невозможно образование твердых фаз, существует единственно возможный тип диа-

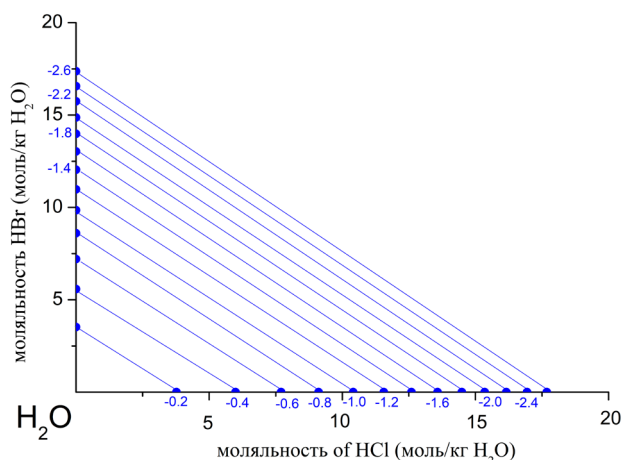


Рис. 10.1. Изоактиваты H_2O в тройной системе $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , значения $\ln a_w$ представлены голубым цветом

грамм фазовых равновесий, на котором мы и остановимся ниже.

7.1. Алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий жидкость-пар в ненасыщенных растворах

F1) Зададимся определенным значением a_w .

F2) Построение прямых изоактиват воды, отвечающих $P_w = P_w^{(0)}$ ($a_w = \text{const}$) из данных по бинарным подсистемам тривиально, см. рис. 10.1.

F3) Построение криволинейных изоактиват или изобар парциальных давлений $P_{\text{HCl}} = \text{const}$ сводится к решению уравнений типа: $a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H,HCl}}^m = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением Z_{HCl} и соответствующих составов растворов (m_{HCl} , m_{KCl}) – см. (13) и последующим объединением решений в непрерывную гладкую кривую.

F4) Построение криволинейных изоактиват или изобар парциальных давлений $P_{\text{HBr}} = \text{const}$ абсолютно аналогично: $a_{\text{HBr}}^0 Z_{\text{HBr}} K_{\text{H,HBr}}^m = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением Z_{HBr} и соответствующих составов растворов (m_{HCl} , m_{KCl}) – см. (13).

F5) Построение криволинейных изобар суммарных давлений летучих компонентов $P_{\text{sum}} = \text{const}$ также сводится к решению уравнений типа: $a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H,HCl}}^m + a_{\text{HBr}}^0 (1 - Z_{\text{HCl}}) K_{\text{H,HBr}}^m + P_w = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением соответствующих Z_{HCl} и составов растворов (m_{HCl} , m_{KCl})

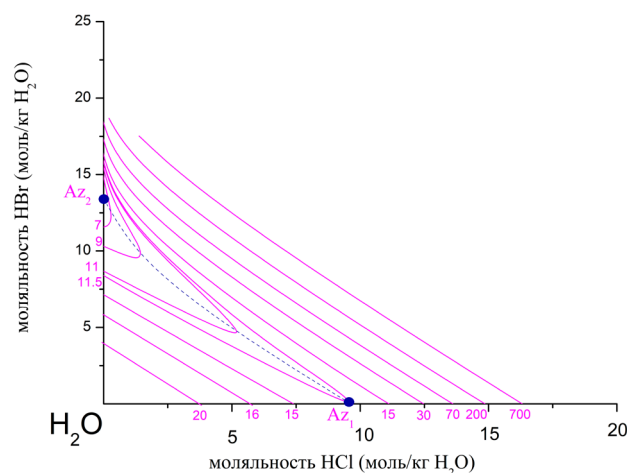


Рис. 10.2. Линии равных суммарных давлений летучих компонентов в тройной системе $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , значения P_{sum} в мм.рт.ст. представлены фиолетовым цветом. Пунктирная синяя линия – линия неполных экстремумов функции P_{sum} , т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{\text{sum}}(m_{\text{HCl}}, m_{\text{HBr}})$ или лощина [7, 8]; синие точки – бинарные азеотропы в подсистемах $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$

и объединением решений в непрерывную гладкую кривую. Семейства последних кривых – изобар общего давления в рассматриваемой тройной системе представлены на рис. 10.2. На обоих рисунках имеется моновариантная линия неполных экстремумов функции P_{sum} (неполных минимумов), т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{sum}(m_{HCl}, m_{соль})$ или лощина [7, 26, 27]. Эта лощина простирается от точки одного бинарного азеотропа – Az_1 и вплоть до точки другого бинарного азеотропа – Az_2 , см. рис. 10.2.

8. Заключение

В работе представлен алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар в многокомпонентных квазипростых системах, подчиняющихся правилу Здановского исключительно из данных по бинарным подсистемам. Применение алгоритма продемонстрировано на примере трех- и четырехкомпонентных водно-электролитных систем с одним, двумя и тремя летучими компонентами. Наблюдается хорошее согласие расчета с имеющимися экспериментальными данными. Сформулированы и доказаны аналоги законов Гиббса–Коновалова и правил Гиббса–Розебома при движении состава растворов по моновариантным линиям п-фазных равновесий в п-компонентных системах при постоянстве температуры.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Здановский А. Б. Закономерности в изменении свойств смешанных растворов. *Труды соляной лаборатории. АН СССР*. 1936;6: 1–70.
2. Рязанов М. А. *Избранные главы теории растворов*. Сыктывкар: СГУ; 1997. с. 1–205.
3. Микулин Г. И. *Термодинамика смешанных растворов сильных электролитов. Вопросы физической химии растворов электролитов*. Л.: Химия; 1968. 202–231.
4. Чарыкова М. В., Чарыков Н. А. *Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации*. СПб.: Наука; 2003. с. 1–261.
5. Филиппов В. К. Системы, подчиняющиеся правилу Здановского. *Вестник ЛГУ. Серия: Физика и Химия*. 1977;3: 98–105.

6. Charykov N. A., Rumyantsev A. V., Keskinov V. A., Letenko D. G., Charykova M. V. Universal algorithm for calculation of liquid-vapor diagrams of quasi-simple multicomponent systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2024;69(11): 4089–4097. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00307>

7. Сторонкин А. В. *Термодинамика гетерогенных систем*. Кн. 1. Ч. I, II. Л.: ЛГУ; 1967. 467 с.
8. Сторонкин А. В. *Термодинамика гетерогенных систем*. Кн. 2. Ч. III. Л.: ЛГУ; 1969. 270 с.
9. Мюнстер А. *Химическая термодинамика*. М.: Наука; 1971. 340 с.
10. Коржинский Д. С. *Теоретические основы анализа парагенезисов минералов*. М: Наука; 1973. 288 с.
11. Филиппов В. К. О связи между химическими потенциалами, давлением, температурой и составом в многокомпонентных многофазных системах. В сборнике трудов: *Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений* / Под ред. А. В. Сторонкина и В. Т. Жарова. Ленинград: ЛГУ; 1973. Вып. 2. с. 20–36.
12. Филиппов В. К. Об условиях равновесия и устойчивости гетерогенных систем. В сборнике трудов: *Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений* / Под ред. В. К. Филиппова. Ленинград: ЛГУ; 1992. Вып. 9. с. 6–33.
13. Стромберг А. Г. Семченко Д. П. *Физическая химия*. М.: Высшая школа; 2001. 529 с.
14. Pitzer K. S., Kim J. J. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*. 1974;96: 5701–5707. <https://doi.org/10.1021/ja00825a004>
15. Рабинович В. А., Хавин З. Я. *Краткий химический справочник*. Изд. 2-е, испр. и доп. Л: Химия; 1978. с. 285. Режим доступа: <http://es.niv.ru/doc/dictionary/chemical-manual/articles/660/parcialnye-davleniya-hcl-i-h2o.htm>
16. *Справочник химика*. Изд. 2-е, доп. / Под ред. Б. П. Никольского. Т. 3. М., Л.: Химия. 1964. с. 339.
17. Резник Ф. Я. Техника изопиестического определения давления пара растворов электролитов. В: *Вопросы физической химии растворов электролитов* / Под ред. Г. И. Микулина. Л.: Химия. 1968. с. 222–239.
18. *Справочник по растворимости солевых систем*. 1975. Л.: Химия. Т. II-1. 552 с.
19. *Справочник по растворимости солевых систем*. 1973. Л.: Химия. Т. I-2. 568–1069 с.
20. *Справочник по растворимости солевых систем*. 1973. Л.: Химия. Т. I-1. 567 с.
21. Eusseltova J. Solubility of lithium nitrate in solutions of lithium halides. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2005;136(9): 1567–1572. <https://doi.org/10.1007/s00706-005-0345-4>
22. Armstrong H., Eyre J., Paddison W. Studies of the processes operative in solutions. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. 1907;79: 570 and 1911;84: 128.
23. Сторонкин А. В., Маркузин Н. П. Исследование давления пара над насыщенными и ненасыщенными растворами хлорида калия в соляной кислоте. *Журнал физической химии*. 1955;29(1): 110–119.
24. *Справочник. Экспериментальные данные по растворимости многокомпонентных систем. Т. 2. Четырехкомпонентные и более сложные системы*. Кн. 1, 2. / Под ред. А. Д. Пельша. Л: Химия. 1975. 1063 с.

Н. А. Чарыков и др.

Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар...

25. Ефимов Н. В., Розендорн Э. Р. *Линейная алгебра и многомерная геометрия*. Изд. 5. 2023. 552 с.

26. *Многомерная геометрия: учеб. пособие* / Под. ред. О. В. Якунина. Пенза: Изд-во ПГУ; 2013. 156 с.

27. Charykov N. A., Rumyantsev A. V., Semenov K. N., ... Blokhin A. A. Topological isomorphism of liquid-vapor, fusibility, and solubility diagrams. Analogues of Gibbs-Konovalov and Gibbs-Roozeboom laws for solubility diagrams. *Processes*. 2023;11(5): 1405. <https://doi.org/10.3390/pr11051405>

Информация об авторах

Чарыков Николай Александрович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4744-7083>
ncharykov@yandex.ru

Румянцев Алексей Вадимович, д. х. н., заведующий кафедрой инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3985-2086>
radioecology_dept@technolog.edu.ru

Кескинов Виктор Анатольевич, к. х. н., в. н. с. Центра “Веритас”, Казахстанский государственный технический университет (Усть-Каменогорск, Республика Казахстан).

<https://orcid.org/0000-0003-3227-122X>
keskinov@mail.ru

Семенов Константин Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии, Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. И. П. Павлова (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2239-2044>
knsemenov@gmail.com

Герман Валерия Павловна, аспирант кафедры физической химии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

ilao2010@mail.ru

Куленова Наталья Анатольевна, к. х. н., заведующая Центра “Веритас”, Казахстанский государственный технический университет (Усть-Каменогорск, Республика Казахстан).

<https://orcid.org/0000-0002-7063-4899>
3007kulenova53@gmail.com

Чарыкова Марина Валентиновна, д. г.-м. н., профессор, заведующая кафедрой геохимии геологического факультета, Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8311-0325>
m-char@yandex.ru

Кескинова Мария Викторовна, ассистент кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8359-9594>
keskinova88@mail.ru

Аршинов Михаил Юрьевич, аспирант кафедры физической химии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

ilao2010@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2024; одобрена после рецензирования 24.09.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Статьи 1 номера

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.25, 539.26

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12624>

Анализ кристаллического качества объемных слоев $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$, сформированных на метаморфных буферных слоях InAlAs/InP с линейным и нелинейным градиентом состава

Е. И. Василькова^{1,2✉}, Е. В. Пирогов¹, В. Н. Неведомский³, О. В. Баранцев¹, К. О. Воропаев⁴,
А. А. Васильев⁴, Л. Я. Карачинский^{1,5}, И. И. Новиков^{1,5}, М. С. Соболев^{1,2,5}

¹ФГБУ ВОН «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук»,
ул. Хлопина, 8к3, лит. А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

²ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)»,
ул. профессора Попова, 5, Санкт-Петербург 197022, Российская Федерация

³ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

⁴АО «ОКБ-Планета»,
Большая Московская ул., д. 13а, пом. 1н, Великий Новгород 173004, Российская Федерация

⁵ООО «Коннектор Оптикс»,
ул. Домостроительная, д. 16, литер Б, Санкт-Петербург 194292, Российская Федерация

Аннотация

В данной работе исследуется эффективность использования InAlAs метаморфных буферных слоев с линейной и корневой зависимостью мольной доли In в составе для роста объемных слоев $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ на подложках InP . Анализ карт рассеянной рентгеновской интенсивности в обратном пространстве показал, что слои $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ являются частично релаксированными в обоих случаях. Одним из механизмов релаксации напряжений при росте буферного слоя, имеющем линейную зависимость изменения состава, является разворот кристаллической решетки, а при росте буферного слоя, имеющем корневую зависимость, — наклон кристаллической решетки на 0.82° без разворота. Плотность прорастающих дислокаций в верхних фотодиодных слоях InGaAs , выращенных на буферном слое с линейным законом изменения состава, составляет $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, как следует из изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: метаморфные буферные слои, карты рассеянной рентгеновской интенсивности в обратном пространстве, просвечивающая электронная микроскопия, молекулярно-пучковая эпитаксия

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта №22-79-00146.

Для цитирования: Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Неведомский В. Н., Баранцев О. В., Воропаев К. О., Васильев А. А., Карачинский Л. Я., Новиков И. И., Соболев М. С. Анализ кристаллического качества объемных слоев $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$, сформированных на метаморфных буферных слоях InAlAs/InP с линейным и нелинейным градиентом состава. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(1): 86–95. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12624>

✉ Василькова Елена Игоревна, e-mail: elenavasilkov@gmail.com

© Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Неведомский В. Н., Баранцев О. В., Воропаев К. О., Васильев А. А., Карачинский Л. Я., Новиков И. И., Соболев М. С., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Vasilkova E. I., Pirogov E. V., Nevedomsky V. N., Barantsev O. V., Voropaev K. O., Vasiliev A. A., Karachinsky L. Ya., Novikov I. I., Sobolev M. S. Analysis of the crystalline quality of bulk $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ layers formed on metamorphic InAlAs/InP buffer layers with linear and nonlinear composition gradients. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 86–95. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12624>

1. Введение

Важным фактором, способствующим стремительному развитию эпитаксиальных технологий, стала возможность роста полупроводниковых слоев, несогласованных с выбранной подложкой по параметру кристаллической решетки. Это достижение позволило наблюдать в гетероструктурах новые электрофизические и оптические эффекты и сильно расширило элементную базу гетероструктурной нано- и оптоэлектроники. Один из установившихся при помощи эпитаксии подходов к получению полупроводниковых слоев на подложках с критически большим рассогласованием параметров кристаллической решетки — это режим метаморфного роста. Метаморфные буферные слои (МБС) создают переход от постоянной решетки подложки к постоянной решетке, требуемой для роста функциональных слоев гетероструктуры. Одним из способов реализации такого перехода является изменение состава буферного слоя, что равносильно изменению потоков материалов во время эпитаксиального роста МБС. Изменение состава может быть как плавным, например, по линейному закону, так и ступенчатым. Обычно толщина МБС составляет несколько микрометров. По окончании формирования МБС должна быть создана планарная эпитаксиальная поверхность для последующего ненапряженного роста активных слоев. Технология МБС в настоящее время широко применяется для изготовления транзисторов с высокой подвижностью электронов, лазеров, солнечных элементов, фотодиодов и др. [1–6]. Изучаются и применяются различные варианты конструкции, толщины, материалов буферных слоев в зависимости от активных слоев гетероструктуры и ее приборного применения.

Данная работа посвящена исследованию возможных конструкций метаморфного буферного слоя для роста тройных твердых растворов $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ на подложках InP. Указанная пара материалов применяется для изготовления фотодетекторов ближнего инфракрасного спектрального диапазона, где от содержания индия в фотопоглощающем слое InGaAs зависит пиковая длина волны фотоотклика. Наиболее часто встречающимся вариантом является поглощающий слой из твердого раствора $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, решеточно-согласованного с InP. Высокое качество

подложек InP, а также отличные характеристики фотодиодов и матричных устройств на основе $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ позволили InGaAs стать лидирующим материалом для изготовления фотоприемников излучения с длиной волны 1–1.7 мкм. С увеличением содержания индия до мольной доли $x = 0.83$ диапазон детектирования смещается в более длинноволновую область 2.2–2.6 мкм. Таким образом, варьируя состав поглощающего слоя, в рамках одной системы материалов можно освоить большую часть ближней инфракрасной области спектра. Однако, из-за большого относительного рассогласования параметров решетки $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ и InP подложки в ~ 2 %, критическая толщина для псевдоморфного роста активного слоя оказывается на 1–2 порядка меньше, чем толщина, требуемая для эффективного поглощения излучения [7]. Поэтому для роста слоя $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ на поверхности InP во избежание появления в активной области большого количества дислокаций несоответствия необходимо выращивание переходных метаморфных буферных слоев. В данном случае МБС способствуют псевдоморфному росту поглощающих слоев InGaAs и, следовательно, снижению плотности образующихся дислокаций несоответствия, а также останавливают распространение прорастающих дислокаций в активных слоях фотодетекторов. Для фотодетекторов существование дислокаций крайне нежелательно, т. к. они вносят вклад в некоторые механизмы образования темновых токов, что приводит к снижению обнаружительной способности приборов [8].

2. Экспериментальная часть

В ходе исследования методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber MBE49 были выращены экспериментальные образцы, содержащие МБС различной конструкции (рис. 1). Образцы представляли собой гетероструктуры InAlAs/InGaAs на легированных подложках $n^+\text{-InP}$ (100) качества “epi-ready”. Конструкция гетероструктур включала в себя решеточно-согласованный с подложкой слой $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ толщиной ~ 0.1 мкм, МБС InAlAs ~ 2 мкм различных конфигураций, активную область $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ толщиной ~ 1.5 мкм и завершалась верхними контактными слоями $\text{In}_{0.83}\text{Al}(\text{Ga})_{0.17}\text{As}$ толщиной ~ 650 нм (рис. 1). Рост

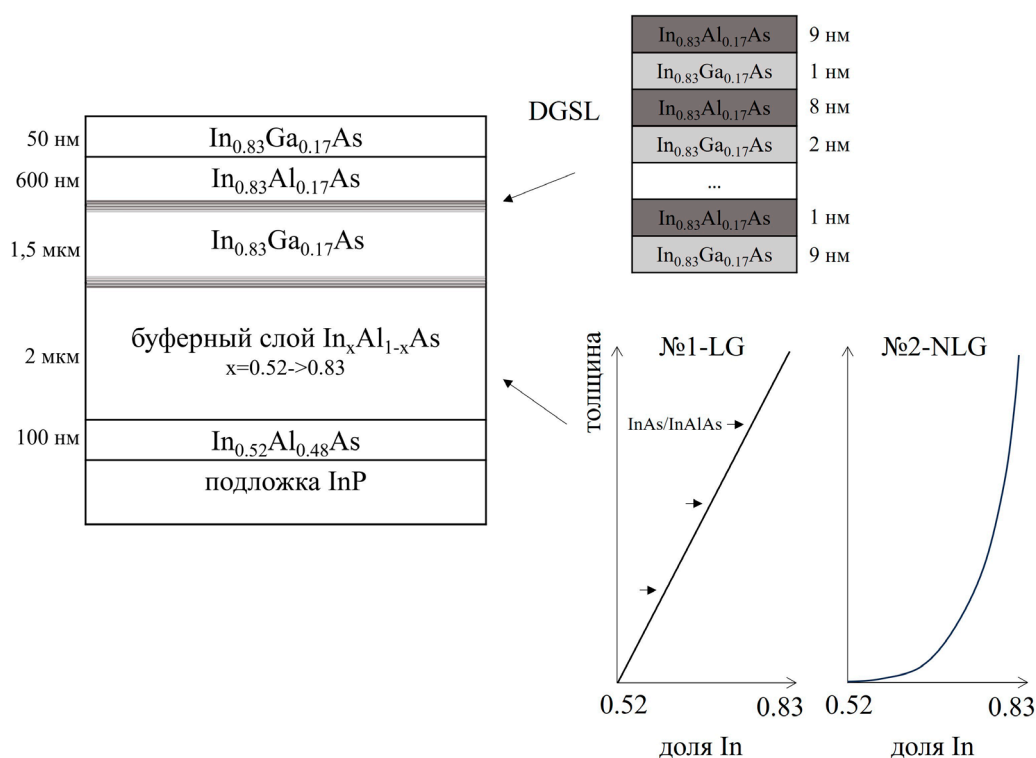


Рис. 1. Схематическое изображение конструкции метаморфных гетероструктур № 1-LG и № 2-NLG

МБС осуществлялся при постоянной температуре подложки, меньшей на 70 °С температуры роста активной области (490 °С), и завершался процедурой термоциклирования: пикового подъема температуры до 530 °С с последующим охлаждением до 100 °С. Буферные слои легировались кремнием до уровня $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (n^+), а контактные – бериллием, с концентрацией примеси $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (p^+). Активная область InGaAs также была легирована кремнием в малой концентрации $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Тип и концентрация легирующей примеси в каждом слое подбирались с целью получения диодной гетероструктуры для последующего изготовления кристаллов pin-фотодиодов с поглощающим слоем $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$.

Образец № 1-LG содержал МБС $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ с линейным градиентом состава по индию от $x = 0.52$ до $x = 0.83$ и с промежуточными вставками, состоящими из трех периодов InAs (4 Å)/InAlAs (10 Å), через каждые 500 нм. Буферные слои похожей конструкции показали преимущество по сравнению со ступенчатым профилем изменения состава и линейным профилем без вставок [9]. Продемонстрированный выигрыш от использования МБС такого типа заключался в меньшей плотности прорастающих дислокаций в функциональных слоях, а также в существовании бездислокационной области d_{free} в буферном слое.

Буферный слой образца №2-NLG представлял собой слой $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ с составом, изменяющимся по нелинейному закону, близкому к корневой зависимости. Доля содержания InAs в составе менялась также от 0.52 до 0.83. Основное отличие между образцами № 1-LG и № 2-NLG заключается в том, что при корневом законе изменения состава параметр кристаллической решетки МБС растет быстрее в его нижней области, приграничной к подложке, и, напротив, более плавно при приближении к активным слоям. Этот факт дает возможность предполагать, что образование дислокаций будет более активным в нижней части МБС, наиболее удаленной от функциональных слоев гетероструктуры. В литературе уже была продемонстрирована перспективность такого дизайна по сравнению с линейным профилем для более эффективной релаксации упругих напряжений на примере метаморфных слоев InAlAs на подложках GaAs [10]. Также в рамках системы материалов InAlAs/GaAs было подтверждено экспериментально, что корневая зависимость состава по индию в МБС приводит к меньшей плотности дислокаций и образованию более толстой области d_{free} [11].

Для сглаживания разрывов зоны проводимости между InGaAs и InAlAs и дополнительного сокращения плотности дислокаций в кон-

струкцию гетероструктур сверху и снизу от поглощающего слоя были введены так называемые цифровые градиентные переходы по составу (DGSL), состоящие из 9-периодных сверхрешеток $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}/\text{In}_{0.83}\text{Al}_{0.17}\text{As}$ суммарной толщиной порядка 90 нм [12]. Соотношение яма-барьер в периоде DGSL варьировалось от 1:9 до 9:1 в случае нижней сверхрешетки (гетероинтерфейс МБС-активная область) и зеркально противоположно в случае верхней (гетероинтерфейс активная область-контактный слой). Данные сверхрешетки создают ступенчатый барьер для носителей заряда в точке разрыва зоны проводимости материалов. Кроме того, предполагается, что дополнительные гетероинтерфейсы, которые создают DGSL, помогут осуществить более плавный переход от постоянной решетки InGaAs к InAlAs в том случае, если в InGaAs будет присутствовать остаточная деформация. Поэтому в обоих образцах перед ростом поглощающего слоя $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ и после его полного формирования были реализованы вставки областей DGSL.

Перед основными экспериментами по изучению кристаллических свойств образцов метаморфных гетероструктур, были проведены их электрохимические вольт-фарадные (ECV) измерения. Сравнение профилей распределения концентрации носителей заряда образцов № 1-LG и № 2-NLG по глубине структуры приведено на рис. 2. Профиль образца № 1-LG более гладкий и в большей степени сопоставим с конструкцией гетероструктуры по толщинам слоев, а также не имеет точек-выбросов и резких скачков концентрации, в отличие от образца № 2-NLG.

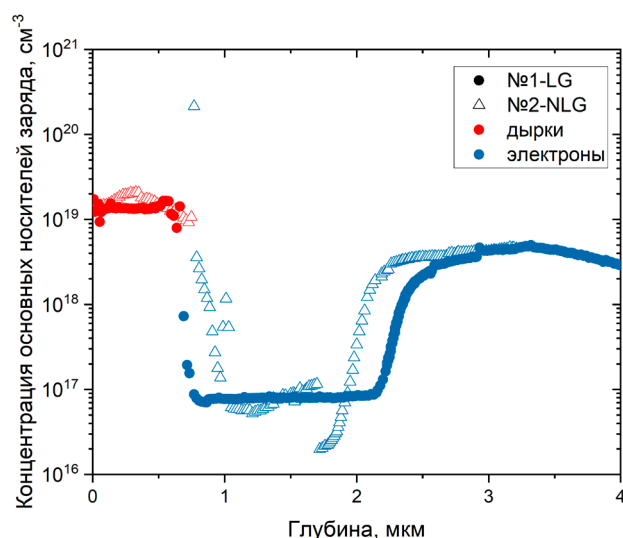


Рис. 2. Профили распределения концентрации носителей заряда, полученные методом электрохимического вольт-фарадного профилирования

Это может быть свидетельством более высокой дефектности образца с корневым профилем состава в буферном слое № 2-NLG. Исходя из полученных результатов ECV измерений, образец № 1-LG с линейным МБС был выбран как опорный для исследования разрушающим методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Кроме того, были проведены измерения спектров рентгеновского отражения для обоих образцов, построены и проанализированы карты рассеянной рентгеновской интенсивности в обратном пространстве.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Образец № 1-LG был исследован методом ПЭМ в геометрии поперечного скола (110) на электронном микроскопе JEM2100F (Jeol) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образец подготавливался по общепринятой методике, включающей утонение с помощью прецизионной шлифовки и распыление ионами аргона на конечном этапе до перфорации.

Полученное на рис. 3 ПЭМ изображение позволяет идентифицировать области МБС, поглощающего слоя InGaAs и контактных слоев InAl(Ga)As . Подложка InP на изображении находится снизу и отделена от метаморфной гетероструктуры яркой белой полосой. В МБС наблюдается большое количество дислокаций несоответствия, которые проявляются в виде горизон-

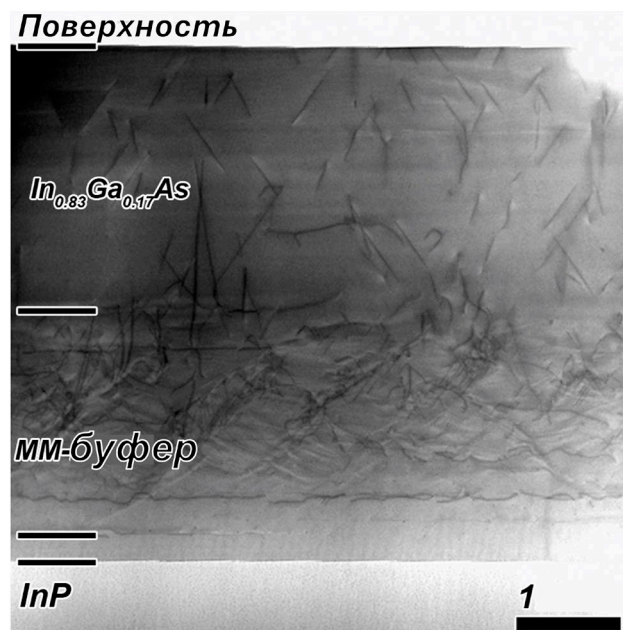


Рис. 3. ПЭМ изображение образца №1-LG

тальных темных полос, и прорастающих дислокаций — наклонных темных линий. Дислокации распределены равномерно по толщине МБС, и грубая оценка плотности протяженных дефектов в буферном слое составляет $\sim 1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Из рис. 3 видно, что часть дислокаций залегает непосредственно под гетероинтерфейсами вставок $\text{InAs}/\text{InAlAs}$, особенно на начальных стадиях роста МБС. Также наблюдается изгиб прорастающих дислокаций на различных гетероинтерфейсах в структуре, в том числе в области сверхрешеток DGSЛ, однако полное их загибание и аннигиляция происходят реже.

Ранее, при исследовании тестовых гетероструктур МБС с линейным градиентом состава наблюдалось существование бездислокационной области d_{free} [9]. По текущим изображениям нельзя говорить о существовании d_{free} , и плотность дефектов в данном образце намного превышает плотность дефектов в тестовой структуре МБС. Так, плотность прорастающих дислокаций, обнаруженных в функциональных слоях гетероструктуры $\text{In}_{0.83}\text{Al}_{0.17}\text{As}$ и $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$, по ПЭМ изображениям в геометрии поперечного сечения составляет $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, тогда как в тестовой структуре плотность дислокаций в слое $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ толщиной 500 нм оказалась меньше предела обнаружения метода, т. е. $< 1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ [9]. Возможно, это связано с отсутствием инверсной ступени в градиенте состава InAlAs , которая была введена в конструкцию МБС тестовой структуры. Отсутствие инверсной ступени также могло повлиять на плотность прорастающих дислокаций в поглощающем слое InGaAs .

3.2. Рентгеновская дифрактометрия и карты рассеянной рентгеновской интенсивности в обратном пространстве

Представление о наличии упругих напряжений, дислокациях несоответствия, разориентации кристаллической решетки можно получить из карт рассеянной рентгеновской интенсивности в обратном пространстве [13]. Карта рассеянной рентгеновской интенсивности в обратном пространстве представляет собой проекцию трехмерной интенсивности отражения рентгеновских лучей от образца на ортогональные оси обратного пространства qX $\langle 110 \rangle$ и qZ $[001]$, параллельные поверхности гетероструктуры и нормали к поверхности гетероструктуры соответственно. Карта обратного пространства представляет собой набор контуров равной интенсивности, наибольший вклад в которую вносят

дифракционные отражения от выбранного семейства кристаллических плоскостей. Регистрация рассеянного рентгеновского излучения (РИ) происходит в угловых координатах ω - 2θ , которые затем пересчитываются в приведенные координаты обратного пространства qX и qZ . Для получения дифракционных спектров рентгеновского отражения использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-8 (Буревестник, Россия) с установленным монохроматором Бартельса и острофокусной рентгеновской трубкой с типом излучения $\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$. Преобразование и обработка карт была выполнена в сопутствующем программном обеспечении Reciprocal Space Mapping от компании Буревестник.

Для образцов были построены и проанализированы карты рассеянной рентгеновской интенсивности в обратном пространстве для отражений (224) (рис. 4). Карты рассеянной рентгеновской интенсивности в обратном пространстве в случае асимметричного отражения, например, от набора плоскостей (224), позволяют судить об остаточных напряжениях в эпитаксиальных слоях. На рис. 4а и 4б широкие максимумы высокой интенсивности характеризуют дифракцию на функциональных слоях $\text{In}_{0.83}\text{Al}_{0.17}\text{As}/\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ образцов № 1-LG и № 2-NLG соответственно. На изображениях, приведённых на рис. 4, проведены условные линии, характеризующие полностью релаксированное (сплошная линия) и полностью псевдоморфное (штриховая линия) по отношению к подложке состояние кристалла [14]. Линия полной релаксации для отражения (224) всегда проходит через пик подложки, поэтому, изучив положение максимума InGaAlAs относительно данной линии, можно сделать вывод о степени релаксации этого слоя. В обоих из рассматриваемых образцов линии релаксации проходят рядом с рефлексом от слоев InGaAlAs , однако не пересекают его максимум. Таким образом, активные слои как в образце № 1-LG, так и в образце № 2-NLG являются частично релаксированными.

О несовершенстве кристаллической решетки выращенных слоев можно судить по измерениям симметричных (004) отражений образцов, поскольку уширение контуров интенсивности вдоль направления qX указывает на существование дислокаций или мозаичной структуры, а уширение вдоль направления qZ отражает флуктуацию перпендикулярной составляющей параметра решетки [15]. Примем направление $[110]$ падения рентгеновского пучка вдоль базового среза подложки за азимутальный угол 0° , а на-

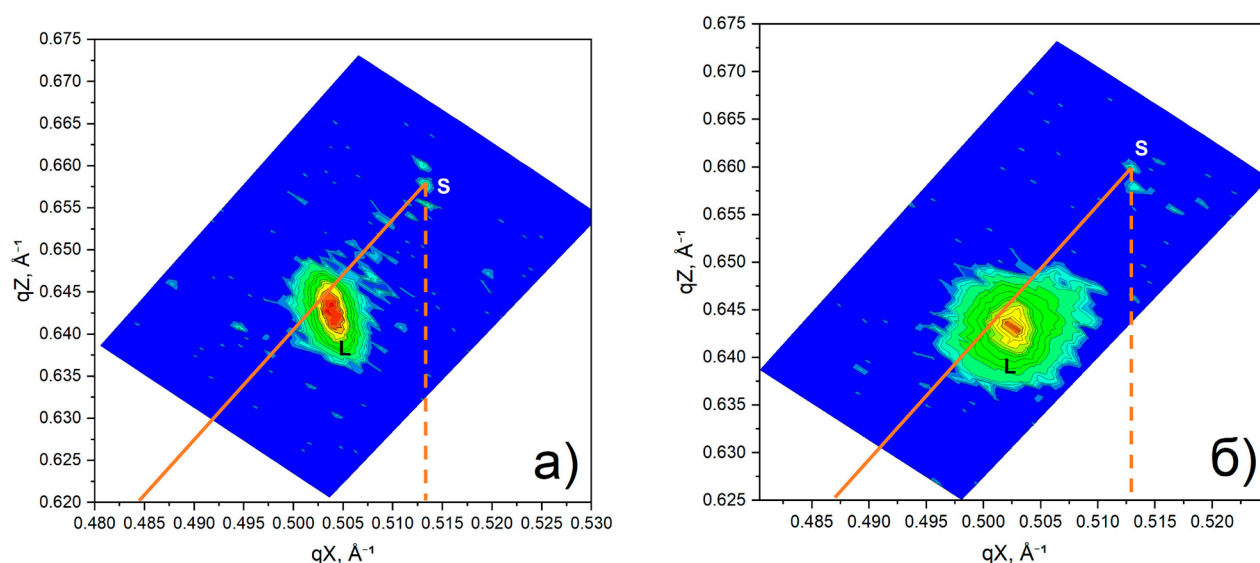


Рис. 4. Карты обратного пространства для асимметричного (224) отражения: а) образец №1-LG, б) образец №2-NLG. Обозначения S и L соответствуют максимумам отражения от подложки InP и активных слоев $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$. Оранжевые линии соответствуют полностью релаксированному (сплошная) и псевдоморфному (штриховая) состояниям

правление $[110]$, перпендикулярное базовому срезу, за азимут 90° . Картины рентгеновского рассеяния от набора отражающих плоскостей (004) образцов №1-LG и №2-NLG в обратном пространстве изображены на рис. 5. Более узкий и интенсивный максимум в верхней части всех изображений соответствует подложке InP и сопоставим с угловой координатой $2\theta = 63.34^\circ$.

Рассмотрим рис. 5а для симметричного отражения образца №1-LG с азимутальным углом 0° , соответствующим направлению qX $[110]$. Непрерывная зелёная область средней интенсивности, вытянутая вдоль оси qZ , характерна для МБС с плавным градиентом состава. Экспериментальный максимум от функциональных слоев $\text{In}_{0.83}\text{Al}_{0.17}\text{As}/\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ (отдельные максимумы от каждого слоя сложно различимы из-за слишком близких значений постоянной решетки), расположенный ниже по оси qZ , смещен по оси qX относительно максимума подложки, и по сравнению с ним имеет более выраженную эллиптичность. Координата пика $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ по оси qZ соответствует углу $2\theta = 61.79^\circ$. Данный пик по сравнению с пиком подложки намного более растянут по обеим осям, а его ширина в направлении qX превышает в несколько раз разброс по qZ . Таким образом, можем предполагать, что в активных слоях данного образца в большей мере присутствуют локальные релаксированные области, нежели области с упругодеформированной решеткой [15].

На картине рассеяния образца № 2-NLG с аналогичными условиями, изображенной на рис. 5в, максимумы интенсивности дифракции на подложке и на активном слое наблюдаются в тех же положениях по оси qZ . Однако в случае образца №2-NLG на картах обратного пространства практически отсутствует непрерывно растянутый по оси qZ рефлекс от градиентного буферного слоя. Кроме того, в отличие от образца № 1-LG, максимум слоя InGaAs лежит на прямой $qX = 0$ и вытянут в основном вдоль оси qZ , при этом диффузионное рассеяние вдоль оси qX для него выражено намного меньше, нежели на рис. 5а. Как отмечалось выше, уширение пика вдоль qZ может быть связано с флуктуацией постоянной решетки в направлении, перпендикулярном плоскостям сканирования. Таким образом, существенное размытие максимума вдоль вертикальной оси может означать существование локальных деформированных областей кристаллической решетки и неоднородного распределения напряжений по кристаллу.

Полуширина пиков интенсивности отраженного рентгеновского излучения по оси ω в угловых координатах прямого пространства ω - 2θ характеризует дефектность структуры, вклад в которую в метаморфной гетероструктуре преимущественно осуществляют дислокации несоответствия с винтовой компонентой. По оценке зависимости полуширины пиков интенсивности относительно оси ω от нормального параметра

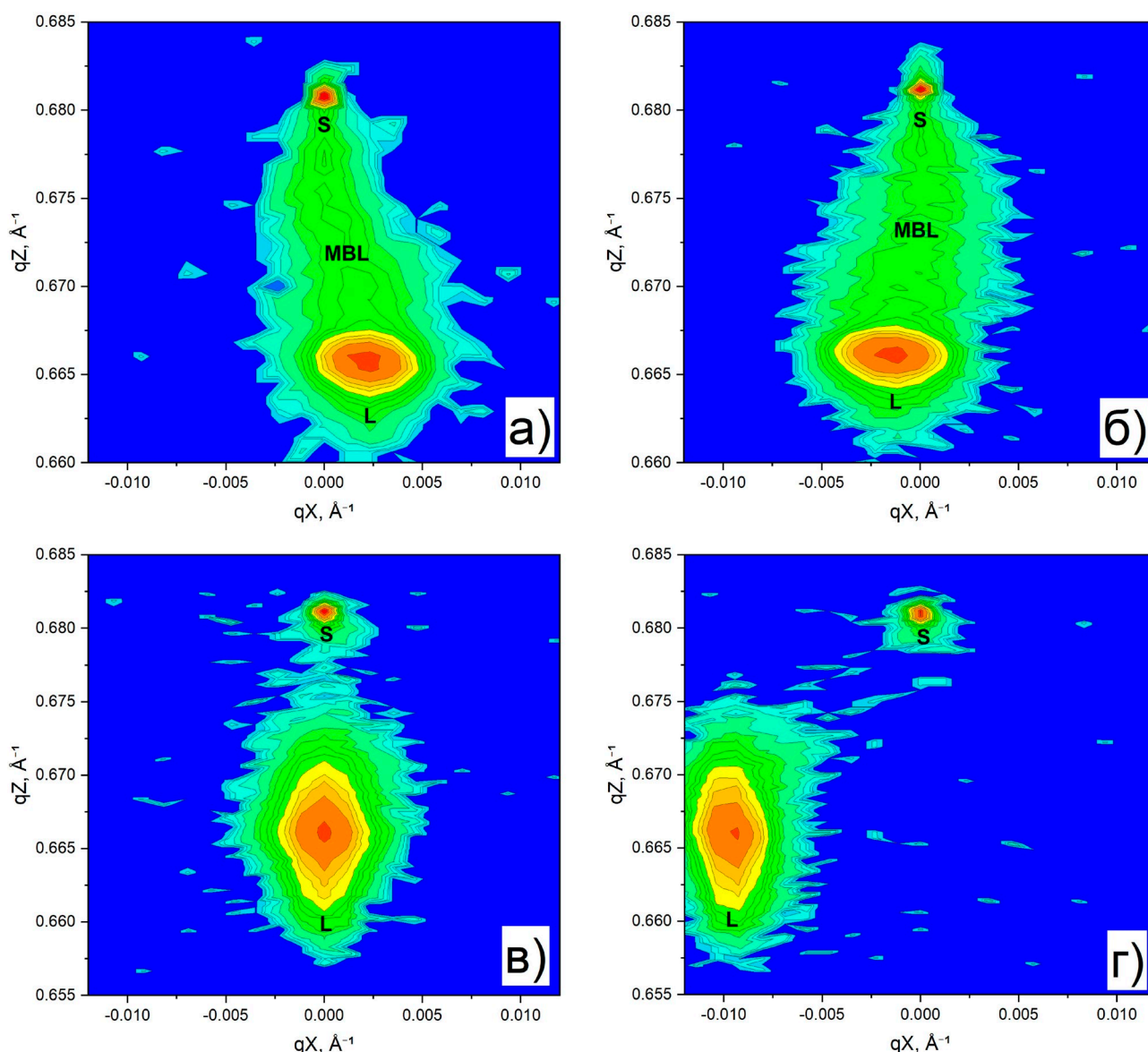


Рис. 5. Карты обратного пространства для симметричного (004) отражения образца №1-LG (сверху) для азимутальных углов 0° (а) и 90° (б) и образца №2-NLG (снизу) для 0° (в) и 90° (г). Обозначения S, L и MBL соответствуют максимумам отражения от подложки InP, активных слоев $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ и метаморфного буферного слоя $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$

тра решетки $c = 2\lambda/\sin(\theta)$ [16], а также на основе снимков ПЭМ, можем охарактеризовать распределение дефектов в образце №1-LG. Результаты показывают, что дефектность линейного МБС с толщиной сначала возрастает, является максимальной в средней и верхней части буферного слоя, а затем немного уменьшается непосредственно перед формированием DGSL и поглощающего слоя.

Заметим, что при повороте образца №1-LG на азимутальный угол 90° (рис. 5б) латеральная координата максимума $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ изменяет знак относительно оси $qX = 0$, при этом положение

пика по оси qZ не изменяется. Однако, как и в случае, изображенном на рис. 5а, пятно интенсивности от линейного МБС сдвигается равномерно в сторону соответственно положительных или отрицательных qX . Исходя из изображения рис. 5г для сканирования образца №2-NLG с азимутальным углом 90° , при повороте образца с корневым МБС на 90° также наблюдается расхождение между координатами максимума поглощающего слоя, однако здесь изменение координаты относительно $qX = 0$ происходит скачкообразно.

Несовпадение координат максимумов активных слоев и подложки в направлении qX для рас-

смаатриваемого случая симметричного отражения свидетельствует о разориентации кристаллической решетки активных слоев относительно плоскости (001) [15]. Угол разориентации эпитаксиального слоя по отношению к подложке имеет компоненту наклона и разворота, или кручения. В решеточно-рассогласованных гетероструктурах на подложках с ориентацией (001) разориентация может возникать вследствие неравномерного распределения дислокаций по поверхности относительно направлений [110] и $[\bar{1}\bar{1}0]$ [17]. Это приводит к анизотропии остаточных напряжений вдоль этих направлений и может влиять на угол разориентации.

По картам обратного пространства в геометрии симметричных отражений возможно количественно оценить углы наклона и разворота кристаллической решетки активного слоя относительно плоскости подложки (001). Для расчетов воспользуемся соотношениями, приведенными в [18, 19]:

$$\text{tg}(\alpha_{0^\circ, 90^\circ}) = \frac{|\Delta qX^{004}|_{0^\circ, 90^\circ}}{4/a_{\text{sub}} - |\Delta qZ^{004}|_{0^\circ, 90^\circ}},$$

$$\text{tg}(\varphi) = \alpha_{0^\circ} / \alpha_{90^\circ},$$

где $a_{\text{sub}} = 5.8687 \text{ \AA}$ — постоянная решетки подложки, qX^{004} — разность координат qX максимумов слоя и подложки при симметричном сканировании (004), qZ^{004} — разность координат qZ максимумов слоя и подложки при симметричном сканировании (004), α_{0° и α_{90° — углы наклона кристаллической решетки при азимутальных углах 0° и 90° , φ — азимут нулевого наклона слоя.

Из рис. 5а и 5б, согласно приведенным формулам, получаем углы наклона $\alpha_{0^\circ} = 0.19^\circ$ и $\alpha_{90^\circ} = 0.12^\circ$, а $\varphi = 57.7^\circ$. Проведя аналогичные расчеты, используя данные, представленные на рис. 5в и 5г для образца №2-NLG, получаем $\alpha_{0^\circ} = 0^\circ$, $\alpha_{90^\circ} = 0.82^\circ$, $\varphi = 0^\circ$. Таким образом, в случае корневого МБС основной вклад в разориентацию кристаллической решетки слоя InGaAs вносит наклон слоя относительно плоскости (001), а кручение решетки отсутствует, что также может быть косвенно подтверждено из сканирования по координатам ω – φ . Авторы [17] предполагают, что большие значения углов коррелируют с малой эффективностью релаксации упругих напряжений в структуре посредством образования дислокаций. Таким образом, разориентация кристаллической решетки является вторичным механизмом снятия остаточных напряжений. В случае образца № 2-NLG это может означать, что

на ранних стадиях роста буферного слоя преобладал механизм релаксации через образование дислокаций, а затем для снятия избыточных напряжений возник наклон решетки.

4. Заключение

В рамках данной работы для роста активных слоев $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ на подложках InP были предложены две альтернативные конструкции метаморфного буферного слоя: с линейным законом изменения состава и с нелинейным — в рассматриваемом случае имеющем корневую зависимость. Для определения эффективности используемых метаморфных буферных слоев было исследовано кристаллическое качество объемных слоев $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$, выращенных на буферных слоях, методом просвечивающей электронной микроскопии и путем анализа карт рассеянной рентгеновской интенсивности в обратном пространстве. По картам обратного пространства для асимметричных отражений от набора плоскостей (224) показано, что активные слои являются частично релаксированными в гетероструктурах как с линейным, так и с нелинейным буферным слоем, образуя дислокации несоответствия. По картам обратного пространства в геометрии симметричных отражений (004) установлено, что в обоих образцах наблюдается релаксация упругих напряжений через разориентацию кристаллической решетки относительно плоскости подложки. Рассчитанная по изображениям просвечивающей электронной микроскопии плотность прорастающих дислокаций в активных слоях $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ в гетероструктуре с линейным метаморфным буферным слоем составила $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Предположительно, для ее снижения и получения в гетероструктуре бездислокационной области, рост линейного метаморфного буферного слоя необходимо завершать инверсной ступенью с поднятием мольной доли индия в составе буферного слоя относительно состава активных слоев.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

- Galiev G. B., Vasil'evskii I. S., Pushkarev S. S., ... Dwir E. I. Suvorova metamorphic InAlAs/InGaAs/InAlAs/GaAs HEMT heterostructures containing strained superlattices and inverse steps in the metamorphic buffer. *Journal of Crystal Growth*. 2013;366: 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.017>
- Kettler T., Karachinsky L. Ya., Fiol G., ... Ledentsov N. N. Degradation-robust single mode continuous wave operation of 1.46 μm metamorphic quantum dot lasers on GaAs substrate. *Applied Physics Letters*. 2006;89(4): 041113. <https://doi.org/10.1063/1.2236291>
- Егоров А. Ю., Карачинский Л. Я., Новиков И. И., Бабичев А. В., Неведомский В. Н., Бугров В. Е. Оптические свойства метаморфных гетероструктур GaAs/InAlGaAs/InGaAs с квантовыми ямами InAs/InGaAs, излучающих в спектральном диапазоне 1250–1400 нм. *Физика и техника полупроводников*. 2016;50(5): 624–627. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27368884>
- Егоров А. Ю., Карачинский Л. Я., Новиков И. И., Бабичев А. В., Березовская Т. Н., Неведомский В. Н. Метаморфные брэгговские отражатели спектрального диапазона 1440–1600 нм: эпитаксия, формирование и заращивание мезоструктур. *Физика и техника полупроводников*. 2015;49(10): 1434–1438. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24195315>
- Garcia I., France R. M., Geisz J. F., McMahon W. E., Steiner M. A., Johnston S., Friedman D. J. Metamorphic III–V solar cells: recent progress and potential. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2015;6(1): 366–373. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2501722>
- Liu Y., Ma Y., Li X., ... Gong H. High temperature behaviors of 1–2.5 μm extended wavelength $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ photodetectors on InP substrate. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2021;57(4): 1–7. <https://doi.org/10.1109/JQE.2021.3087324>
- Gendry M., Drouot V., Santinelli C., Hollinger G. Critical thicknesses of highly strained InGaAs layers grown on InP by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 1992;60(18): 2249–2251. <https://doi.org/10.1063/1.107045>
- Ji X., Liu B., Tang H., ... Yan F. 2.6 μm MBE grown InGaAs detectors with dark current of SRH and TAT. *AIP Advances*, 2014;4(8): 087135. <https://doi.org/10.1063/1.4894142>
- Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Мизеров А. М., Середин П. В. Молекулярно-пучковая эпитаксия метаморфного буфера для InGaAs/InP фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 20–26. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>
- Побат Д. В., Соловьев В. А., Чернов М. Ю., Иванов С. В. Распределение дислокаций несоответствия и упругих механических напряжений в метаморфных буферных слоях InAlAs разной конструкции. *Физика твердого тела*. 2021;63(1): 85–90. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.01.50403.201>
- Соловьев В. А., Чернов М. Ю., Ситникова А. А., Брунков П. Н., Мельцер Б. Я., Иванов С. В. Оптимизация структурных свойств и морфологии поверхности метаморфного буферного слоя $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ с корневым профилем изменения состава ($x = 0.05–0.83$), выращиваемого методом молекулярно-пучковой эпитаксии на GaAs (001). *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(1): 127–132. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.01.45331.8626>
- Chen X., Gu Y., Zhang Y. Epitaxy and device properties of InGaAs photodetectors with relatively high lattice mismatch. *Epitaxy*. 2018: 203. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70259>
- Fewster P. F. Reciprocal space mapping. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. 1997;22(2): 69–110. <https://doi.org/10.1080/10408439708241259>
- Bellani V., Bocchi C., Ciabattini T., ... Trevisi G. Residual strain measurements in InGaAs metamorphic buffer layers on GaAs. *The European Physical Journal B*. 2007;56: 217–222. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2007-00105-8>
- Fewster P. F. X-ray diffraction from low-dimensional structures. *Semiconductor Science and Technology*. 1993;8(11): 1915. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/8/11/001>
- Васильевский И. С., Пушкарев С. С., Грехов М. М., Виниченко А. Н., Лаврухин Д. В., Коленцова О. С. Особенности диагностики метаморфных наногетероструктур InAlAs/InGaAs/InAlAs методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в режиме ω -сканирования. *Физика и техника полупроводников*. 2016;50(4): 567–573. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25668297>
- Lee D., Park M. S., Tang Z., Luo H., Beresford R., Wie C. R. Characterization of metamorphic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs buffer layers using reciprocal space mapping. *Journal of Applied Physics*. 2007;101(6):063523, <https://doi.org/10.1063/1.2711815>
- Алешин А. Н., Бугаев А. С., Ермакова М. А., Рубан О. А. Исследование МНЕМТ гетероструктуры с каналом $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$, выращенной методом МЛЭ на подложке GaAs, с помощью построения карт обратного пространства. *Физика и техника полупроводников*. 2015;49(8): 1065. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42087>
- Chauveau J.-M., Androussi Y., Lefebvre A., Persio J. Di, Cordier Y. Indium content measurements in metamorphic high electron mobility transistor structures by combination of X-ray reciprocal space mapping and transmission electron microscopy. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(7): 4219–4225. <https://doi.org/10.1063/1.1544074>

Информация об авторах

Василькова Елена Игоревна, аспирант, инженер, СПбАУ РАН им. Ж. И. Алферова (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0349-7134>
elenvasilkov@gmail.com

Пирогов Евгений Викторович, н. с., СПбАУ РАН им. Ж. И. Алферова (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7186-3768>
zzzavr@gmail.com

Е. И. Василькова и др.

Анализ кристаллического качества объемных слоев $\text{In}_{0.83}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}\dots$

Неведомский Владимир Николаевич, с. н. с., ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7661-9155>

vladimir.nevedomskiy@connector-optics.com

Баранцев Олег Вячеславович, студент, лаборант, СПбАУ РАН им. Ж. И. Алферова (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-6873-8488>

ovbarantsev@gmail.com

Воропаев Кирилл Олегович, начальник группы, АО «ОКБ Планета» (Великий Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6159-8902>

kirill.voropaev@novsu.ru

Васильев Андрей Андреевич, инженер-технолог, АО «ОКБ Планета» (Великий Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0009-2615-6795>

Wasiliew.andre@yandex.ru

Карачинский Леонид Яковлевич, д. т. н., гл. н. с., СПбАУ РАН им. Ж. И. Алферова и вед. н. с. Университета ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5634-8183>

karach@switch.ioffe.ru

Новиков Иннокентий Игоревич, к. ф.-м. н., с. н. с., СПбАУ РАН им. Ж. И. Алферова и с. н. с. Университета ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1983-0242>

novikov@switch.ioffe.ru

Соболев Максим Сергеевич, к. ф.-м. н., заведующей лабораторией, СПбАУ РАН им. Ж. И. Алферова (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>

sobolevsms@gmail.com

Поступила в редакцию 15.04.2024; одобрена после рецензирования 30.04.2024; принята к публикации 06.05.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12486>

Исследования сверхтонких взаимодействий в ферритах кобальта со структурой шпинели CoFe_2O_4 , легированных Hf, Lu и Yb, с использованием методов Мессбауэровской спектроскопии и возмущенных угловых $\gamma\gamma$ -корреляций

В. М. Вахтель^{4✉}, А. И. Величков^{1,2}, Д. В. Караиванов^{1,2}, М. М. Миланова³, Ю. Г. Сегал⁴,
Н. Т. Темербулатова^{1,5}, Д. В. Философов¹, М. П. Цветков³

¹Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри 6, Дубна 141980, Московская обл., Российская федерация

²Институт ядерных исследований и ядерной энергетики при Болгарской академии наук,
Бульвар „Цариградско шосе“ № 72, София 1784, Болгария

³Софийский университет,
бул. «Царь Освободитель», 15, София 1504, Болгария

⁴ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская федерация

⁵Институт ядерной физики,
ул. Ибрагимова 1, Алматы 050032, Казахстан

Аннотация

Методом Мессбауэровской спектроскопии (МС) на ядрах ^{57}Fe в кобальтовых ферритах со структурой шпинели (феррошпинель) - CoFe_2O_4 , легированных Lu, Yb и Hf (1 мас. %), изучены сверхтонкие взаимодействия (СТВ), вызывающие на существование (CoFe_2O_4 : Lu – 11 %, CoFe_2O_4 : Yb – 23.4%) и отсутствие (CoFe_2O_4 :Hf) дополнительных фаз. Установлено существенное изменение параметров СТВ на ядрах ^{57}Fe в октаэдрических позициях феррошпинелей, легированных Hf, Lu и Yb. При этом на ядра ^{57}Fe в тетраэдрических позициях относительное влияние примеси незначительное.

Методом возмущенных угловых $\gamma\gamma$ корреляций ($\gamma\gamma$ -ВУК) получены параметры сверхтонких полей на ядрах ^{172}Yb в ферритах кобальта. Ионы ^{172}Yb внедрялись в образец двумя способами: путем добавления изотопов ^{172}Hf и ^{172}Lu . Выявлено существенное отличие в параметрах СТВ для этих двух случаев. Локальное окружение ионов ^{172}Yb оказывается разным в двух вариантах внедрения изотопов в образец (Hf или Lu). Различие СТВ сохраняется в температурном интервале 300–1000 К.

Установлено что разное влияние, которые Hf и Lu оказывают на параметры (градиент электрического поля, магнитное поле, и изомерный сдвиг) СТВ в образце, выявляется обоими методами МС и ВУК независимо от количества легирующего элемента. Согласно МС Hf и Lu не приводят к существенным изменениям в параметрах СТВ тетраэдрических узлов («Sextet 1»), но оказывают существенно разное влияние на те же самые параметры в октаэдрических узлах («Sextet 2»). Подобная картина наблюдается и методом ВУК – замена Hf на Lu не выявляет изменение в параметрах СТВ в одном из узлов (это октаэдрический узел), но указывает на существенную разницу в другом узле.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, возмущённые корреляции, шпинели, оксиды, ферриты

Благодарности: Центру коллективного пользования Воронежского государственного университета за исследования методами порошковой рентгеновской дифракции.

✉ Вахтель Виктор Матвеевич, e-mail: vakhtel@phys.vsu.ru

© Вахтель В. М., Величков А. И., Караиванов Д. В., Миланова М. М., Сегал Ю. Г., Темербулатова Н. Т., Философов Д. В., Цветков М. П., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Вахтель В. М., Величков А. И., Караиванов Д. В., Миланова М. М., Сегал Ю. Г., Тембурлатова Н. Т., Философов Д. В., Цветков М. П. Исследования сверхтонких взаимодействий в ферритах кобальта со структурой шпинели CoFe_2O_4 , легированных Hf, Lu и Yb с использованием методов мессбауэровской спектроскопии и возмущенных угловых $\gamma\gamma$ -корреляций. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 96–103. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12486>

For citation: Vakhtel V. M., Velichkov A. I., Karaivanov D. V., Milanova M. M., Segal Yu. G., Temburlatova N. T., Filosofov D. V., Tsvetkov M. P. Study of hyperfine interactions in spinel cobalt ferrite CoFe_2O_4 doped with Hf, Lu, and Yb using Mössbauer spectroscopy and perturbed $\gamma\gamma$ angular correlation. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 96–103. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12486>

1. Введение

Ферриты – смешанные оксиды металлов с общей формулой MFe_2O_4 , где на месте металла (М) могут быть Fe, Ni, Co, Zn и др. Они имеют ряд свойств (большое значение удельного сопротивления, высокая магнитная проницаемость, глубина проникновения магнитного СВЧ-поля), способствующих их применению в различных областях [1–9]. Кобальтовый феррит (CoFe_2O_4) является одним из наиболее востребованных магнитных материалов. В современных технологиях применяется легирование ферритов, потому что даже небольшие ($\approx 1\%$) количества добавок сильно изменяют их свойства. В последнее время в качестве легирующих добавок рассматриваются редкоземельные элементы (RE) [6–15]. В случае модификации ионами RE^{3+} , учитывая их типичное окислительное состояние +3, можно ожидать замены ими Fe^{3+} [11–15]. С другой стороны, учитывая, что ионный радиус RE больше ионного радиуса Fe^{3+} такая замена затруднительна, и возможно образование дополнительной фазы [14]. Исследования ферромагнитных полупроводников со структурой шпинели CdCr_2Se_4 , CdCr_2S_4 методом ВУК проводились в Церне – ISOLDE Collaboration [16]. Но в работе не изучали ферриты, а кроме этого внедренные изотопы (^{111}In , $^{111\text{m}}\text{Cd}$, ^{111}Ag , ^{117}Cd , $^{199\text{m}}\text{Hg}$) не являются редкоземельными элементами. Исследования с редкоземельными примесями CoFe_2O_4 проводили методом Мессбауэровской спектроскопии в [17].

Целью работы было исследование методами Мессбауэровской спектроскопии (МС) и возмущенных угловых корреляций (ВУК) сверхтонких взаимодействий в кобальтовых ферритах со структурой шпинели (феррошпинель) – CoFe_2O_4 , легированных Lu, Yb и Hf.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез образцов

Для исследований были синтезированы образцы феррита кобальта CoFe_2O_4 добавлением во время синтеза легирующих добавок. В первом

случае (метод МС) добавляли природные Yb, Lu и Hf в количестве 1 мас. % от общего веса образца. Для измерений методом $\gamma\gamma$ -ВУК синтезировали CoFe_2O_4 с добавкой радионуклидов также во время синтеза.

Ферриты синтезировали из смешанных водных растворов солей Fe и Co в молярном соотношении 2:1 осаждением 1 М раствором NaOH до pH 11–12. Для модификации образцов стабильными Yb, Lu и Hf или радионуклидами к исходным водным растворам солей Fe(III) и M(II) (M = Co) добавляли растворы нитратов Yb, Lu или Hf, либо растворы радионуклидов ^{172}Lu или ^{172}Hf . Более подробно процедура описана в работах [13, 14, 15]. Получение радионуклидов описано в работе [18]. Окончательную промывку осадка проводили с помощью 50/50 по объему смеси вода/ацетон. Промытые образцы сушили при 80 °C в течение ночи, затем прокаливали при 750 °C на воздухе в течение 5 часов. Полученные смешанные оксиды металлов на основе CoFe_2O_4 обозначали как CFO.

2.2. Мессбауэровская спектроскопия

Измерения мессбауэровских спектров проводились на спектрометре MS-1104Em [20] в диапазоне масс образцов от 1 до 5 мг. Спектрометр работал в геометрии пропускания при комнатной температуре. Модулятор приводил в движение источник излучения ^{57}Co в режиме, при котором зависимость доплеровской скорости от времени имеет треугольную форму. В качестве резонансного источника γ -квантов использовался источник ^{57}Co в матрице Cr активностью 30 мКи производства ЗАО «Ритверц». Использовали сцинтилляционный детектор на основе сцинтиллятора NaI. Калибровка проводилась относительно металлического α -Fe. Скоростной режим: 12.11 мм/с, треугольная форма движения поглотителя использовалась для регистрации мессбауэровского спектра при прямом и обратном ходе. Мессбауэровские спектры аппроксимировали линиями лоренцевой формы в соответствии с критерием χ^2 .

2.3. Метод возмущенных угловых

$\gamma\gamma$ -корреляций

Метод $\gamma\gamma$ -ВУК, используемый в представленных исследованиях, основан на введении в образец радиоактивного изотопа, распад которого сопровождается испусканием каскадных γ -квантов [20, 21, 22]. Достоинством метода ВУК является очень малая концентрация ядер зонда, поэтому он не вызывает изменения свойств исследуемого образца. Для исследования методом $\gamma\gamma$ -ВУК, мы использовали изотопы ^{172}Lu (^{172}Yb) и ^{172}Hf (^{172}Lu (^{172}Yb)), дочерние нуклиды указаны в скобках.

Измерения ВУК проводились на 4-х детекторном (кристаллы BaF_2) спектрометре [22]. Детекторы размещали в одной плоскости под углами 90° друг к другу. Исследуемый образец помещают в центре между ними. Анизотропия угловой корреляции определяется формулой:

$$R(t) = A_2 G_2(t) Q_2 = 2 \frac{S(180^\circ, t) - S(90^\circ, t)}{S(180^\circ, t) + 2S(90^\circ, t)}, \quad (1),$$

где $S(90^\circ, t)$ – гамма-спектры задержанных совпадений, когда детекторы располагались под углом 90° (восемь возможных комбинаций из двух детекторов); $S(180^\circ, t)$ – спектры задержанных совпадений, когда детекторы располагались под углом 180° (четыре возможных комбинации из двух детекторов); Q_2 – геометрический фактор (соответствующий размерам и типу детекторов и источников). Максимальный интервал времени для получения спектров задержанных совпадений составляет 800 нс. Разрешение по време-

ни (^{60}Co , 1173–1332 кэВ) с сцинтиллятором BaF_2 составляло 400 пс.

Схема распада ^{172}Lu и использованных каскадов γ -квантов ^{172}Yb представлены на рис. 1. Поскольку ^{172}Hf распадается в ^{172}Lu [23], для исследования $\gamma\gamma$ -ВУК с изотопом ^{172}Yb в образце внедрялись либо ^{172}Lu либо ^{172}Hf .

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследования ферритов

с добавкой 1 % стабильных Hf, Yb и Lu

Исследовались порошковые образцы шпинели CFO (CoFe_2O_4), легированные Hf, Lu и Yb (1 мас. %). Далее будем их обозначать как $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Hf}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Yb}$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Lu}$. На рис. 2 представлены мессбауэровские спектры ^{57}Fe для данных образцов. Спектры измерены при комнатной температуре.

В кристаллической решетке феррита шпинели катионы железа в В-позиции (октаэдрическое окружение) находятся в степенях окисления +2 и +3, в то время как в А-позиции (тетраэдрическое окружение) – только в +3. Для каждой из позиций в спектре соответствует свой секстет («Sextet_1» – $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_\text{A}$ и «Sextet_2» – $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]_\text{B}$), который несёт информацию о магнитном дипольном и электрическим квадрупольным взаимодействиях. Оба секстета обозначены гладкими линиями фита на фоне спектра. Также на спектрах хорошо видно проявление примесного дублета (дополнительной фазы) в случаях примесей Lu и Yb. В случае Hf примесного дублета (фазы) нет. Все параметры обработки мессбауэровских спектров представлены в табл. 1. Рентгенографические исследования порошкообразных образцов $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Hf}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Yb}$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Lu}$ проведены на дифрактометре ДРОН-3 на линии $K\alpha\text{Mo}$ в режиме отражения [24]. При рентгенографии наших образцов удалось определить наличие дополнительной фазы только в случае $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Yb}$. Ранее в работе [15] при рентгенографических исследованиях образцов CoFe_2O_4 , легированных Lu и Hf, также не наблюдали второй фазы.

Анализ параметров мессбауэровских спектров показал, что образец $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Hf}$ содержит 100 % стандартные секстеты шпинели ($(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_\text{A}$ и $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]_\text{B}$), образец $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Lu}$ кроме стандартных секстетов содержит 11 % примесной фазы CoFe и образец $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Yb}$, содержит 23.4 % примесной фазы CoFe .

Данные для изомерных сдвигов на ^{57}Fe (рис. 3) в CoFe_2O_4 (1 мас. %) Hf, Lu и Yb указывают на сильное влияние примеси на ^{57}Fe в пози-

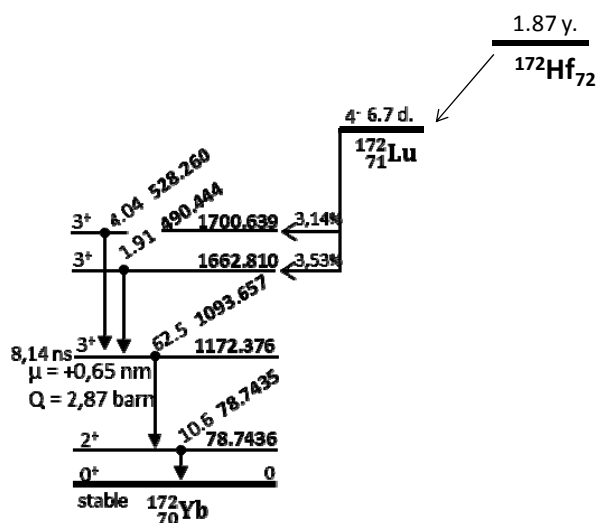


Рис. 1. Схемы распадов ^{172}Hf и ^{172}Lu в области интереса для измерений ВУК на ^{172}Yb [24]

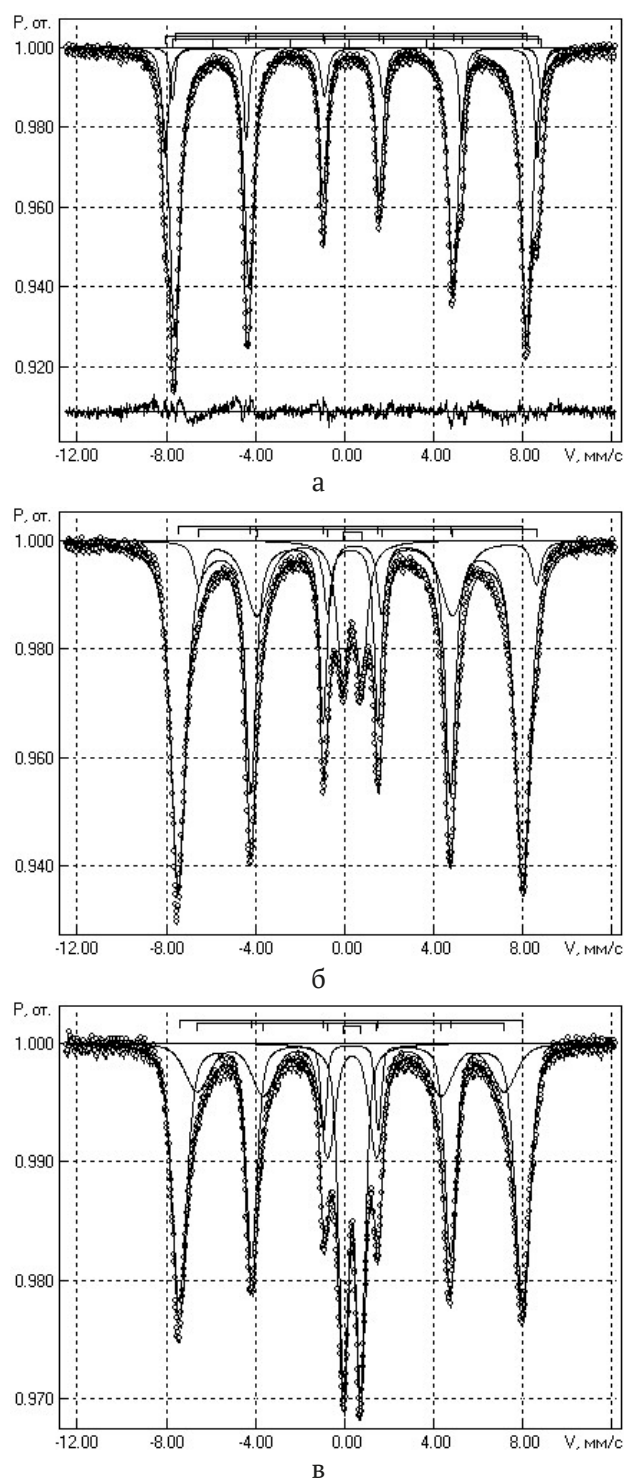


Рис. 2. Мессбауэровские спектры для ^{57}Fe в образцах: а) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:Hf}$; б) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:Lu}$ и в) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:Yb}$, измеренных при 298 К

ции В и незначительное влияние в позиции А.

Изучение квадрупольного состояния на ^{57}Fe в ферритах CoFe_2O_4 (1 мас. %) Hf, Lu и Yb (рис. 4) тоже дает интересный результат. Для ^{57}Fe в CoFe_2O_4 (1 мас. %) Lu наблюдается большое ква-

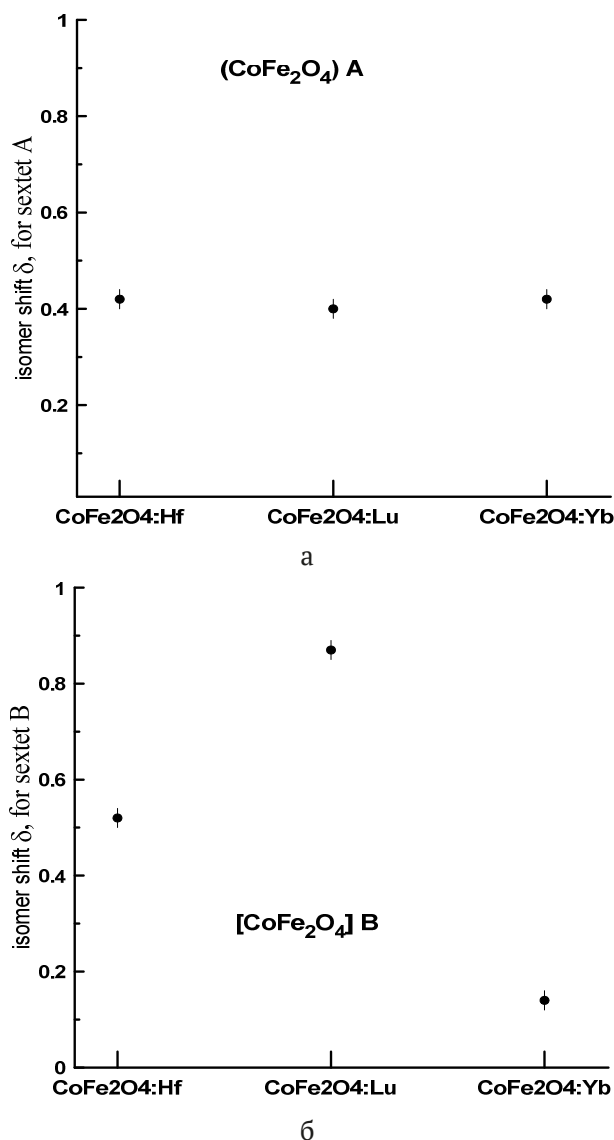


Рис. 3. Изомерный сдвиг на ^{57}Fe в CoFe_2O_4 (1 мас. %) Lu, Yb, Hf в позиции: а) $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)\text{A}$ и б) $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{B}$

друпольное расщепление относительно ферритов с внедренными Yb и Hf. Кроме этого квадрупольное расщепление на ^{57}Fe проявляется только в позиции $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{B}$.

Результаты для магнитного сверхтонкого поля на ^{57}Fe в CoFe_2O_4 (1 мас. %) Hf, Lu и Yb представлены на рис. 5а, б. Наблюдается большое изменение сверхтонкого поля на ^{57}Fe в позиции $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{B}$ в зависимости от примесного элемента. Влияние примесного элемента на ^{57}Fe в позиции $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{A}$ незначительное.

3.2. Исследования ферритов CoFe_2O_4 методом ВУК

Для исследования ВУК на ядрах ^{172}Yb мы можем добавлять в образец либо радиоактивный

Таблица 1. Мессбауэровские параметры образцов CoFe_2O_4 . δ – изомерный сдвиг, ΔE_Q^a – квадрупольное расщепление, Γ – ширина линии, H – магнитное поле Fe, A – площадь под спектром

| Образец | Составляющая | δ (мм/с) | ΔE_Q^a (мм/с) | Γ (мм/с) | H (кЭ) | A (%) | Компонента |
|--------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|-----------------|----------|---------|-------------------------------|
| CoFe_2O_4 +1 % Hf | «Sextet_1» | 0.42 | -0.00 | 0.56 | 490 | 77.40 | $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_A$ |
| | «Sextet_2» | 0.52 | -0.06 | 0.44 | 518 | 22.60 | $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]_B$ |
| CoFe_2O_4 +1 % Lu | «Sextet_1» | 0.40 | -0.00 | 0.80 | 480 | 68.50 | $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_A$ |
| | «Sextet_2» | 0.87 | 0.57 | 0.50 | 470 | 20.46 | $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]_B$ |
| | «Doublet_1» | 0.47 | 0.84 | 0.63 | | 11.04 | CoFe |
| CoFe_2O_4 +1 % Yb | «Sextet_1» | 0.42 | -0.00 | 0.79 | 478 | 48.83 | $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_A$ |
| | «Sextet_2» | 0.14 | -0.06 | 1.29 | 427 | 27.87 | $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]_B$ |
| | «Doublet_1» | 0.14 | 0.74 | 0.51 | | 23.39 | CoFe |

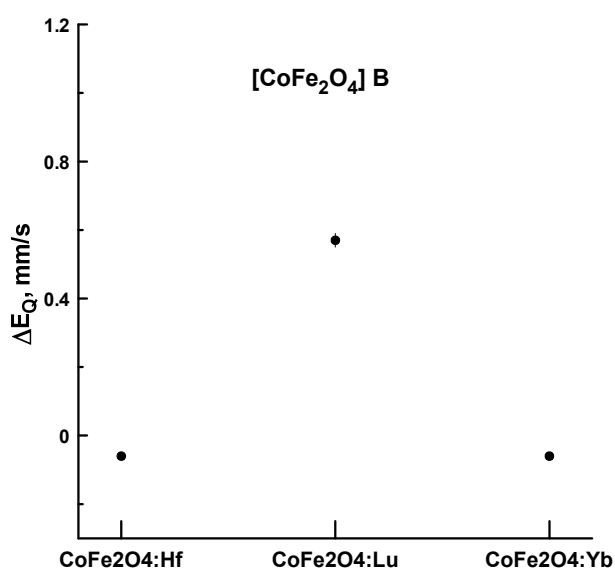


Рис. 4. Квадрупольное расщепление на ^{57}Fe в ферритах CoFe_2O_4 (1 мас. %) Hf, Lu и Yb

изотоп ^{172}Lu , либо ^{172}Hf . Надо отметить, что радиоактивные изотопы внедрялись без носителя. Важным допущением, по-видимому достаточно очевидным, является то, что положение пробного ядра в матрице образца совпадает с положением материнского ядра.

Изучение результатов при комнатной температуре (заметно ниже температуры Кюри) показали, что для феррита CoFe_2O_4 (CFO) с внедренным ^{172}Hf (рис. 6, сверху) мы наблюдаем для ^{172}Yb два состояния, характеризующиеся двумя магнитными полями $B_{\text{hf1}} = 14(1)$ Тл и $B_{\text{hf2}} = 17(1)$ Тл с отношением заселенностей $\sim 2:1$. В случае внедрения ^{172}Lu (рис. 6, внизу) обработка спектра указывает на наличие одного магнитного поля $B_{\text{hf}} = 18(1)$ Тл. Это существенное отличие можно объяснить предположением, что при комнатной температуре ^{172}Lu внедряется предпочтительно только в один тип узлов кристаллической решетки.

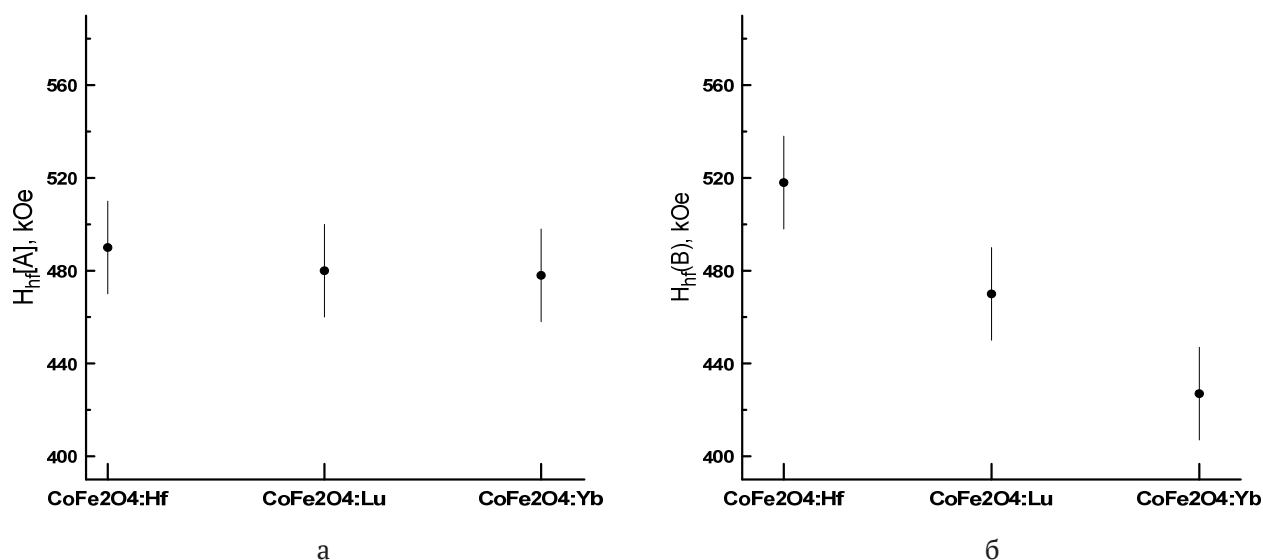


Рис. 5. Сверхтонкое магнитное поле на ^{57}Fe в ферритах CoFe_2O_4 (1 мас. %) Lu, Yb, Hf в позиции: а) $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]_A$ и б) $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]_B$

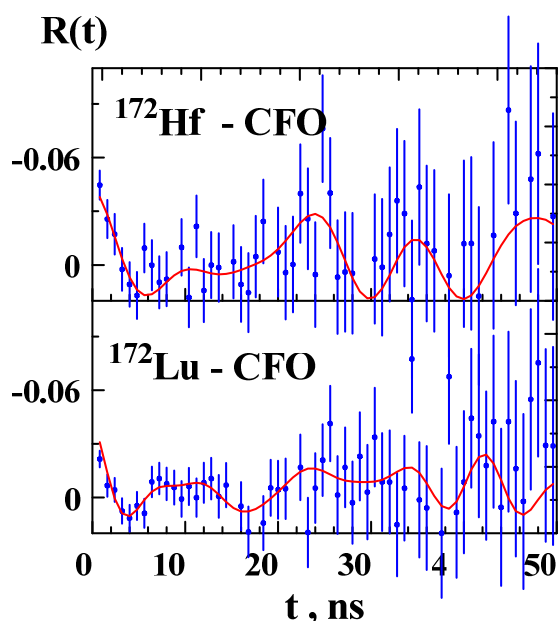


Рис. 6. Спектры $\gamma\gamma$ -ВУК для ^{172}Yb в феррит CoFe_2O_4 измеренные при 298K, после внедрении в образце ^{172}Hf (сверху) и ^{172}Lu (внизу)

Следует отметить, что ниже температуры Кюри сверхтонкое поле смешанное – магнитное дипольное и электрическое квадрупольное. Чтобы более четко выявить воздействие легирующих ионов (Hf и Lu) на электрическое квадрупольное взаимодействие (напрямую связано с положение легирующего иона в кристаллической решётке) мы провели измерения выше температуры Кюри (1000 K). В табл. 2 представлены полученные квадрупольные частоты, градиенты электрического поля и относительная заселенность узлов для ^{172}Yb в CoFe_2O_4 (CFO), после внедрении в образце ^{172}Lu или ^{172}Hf .

Наблюдаемое отличие параметров можно связать с предположением, что в два неэквивалентных узла решетки ионы ^{3+}Lu и ^{4+}Hf внедряются с разным распределением: помимо разных зарядов этих ионов, ион лютеция имеет больший ионный радиус.

Строго говоря, возможно проявление «после эффектов ядерного распада» на локальное окру-

жение ^{172}Yb в CFO. Однако в кристаллических фазах обычно не наблюдается значительного влияния данных эффектов на параметры СТБ.

4. Заключение

Методом Мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe исследовано сверхтонкие взаимодействия в ферритах CoFe_2O_4 , легированных Hf, Lu и Yb (1 мас. %). Показано, что легирование Lu и Yb приводит к образованию дополнительных немагнитных фаз (Lu – 11 % и Yb – 23.4 %). В феррите, легированном гафнием Hf, дополнительная фаза не наблюдается. Выявлено существенное изменение параметров СТБ на ^{57}Fe в октаэдрической позиции ферритов CoFe_2O_4 , легированных Hf, Yb или Lu соответственно. При этом на ^{57}Fe в тетраэдрической позиции относительное влияние примеси незначительное. Образование новой фазе в случае Yb и Lu можно соотнести с тем, что ионные радиусы Yb и Lu примерно на 14–13 % больше ионного радиуса Hf.

Методом $\gamma\gamma$ -ВУК получены параметры СТБ на ядрах ^{172}Yb в ферритах CoFe_2O_4 . Ионы ^{172}Yb внедрялись (10^{-7} – 10^{-8} мас. %) в образцы двумя способами: через ^{172}Hf (цепочка $^{172}\text{Hf} \rightarrow ^{172}\text{Lu} \rightarrow ^{172}\text{Yb}$) или через материнский ^{172}Lu . Выявлено существенное отличие в параметрах СТБ для этих двух случаев. Различие параметров СТБ сохраняется в температурном интервале 300–1000 K. Наблюдаемое отличие связано с различным распределением ^{3+}Lu и ^{4+}Hf по узлах решётки в следствие разных зарядов и ионных радиусов этих ионов.

Замечательно то, что разное влияние, которые Hf и Lu оказывают на параметры (градиент электрического поля, магнитное поле и изомерный сдвиг) СТБ в образце, выявляется обоими методами МС и ВУК независимо от количества легирующего элемента. А именно: согласно МС Hf и Lu не приводят к существенным изменениям в параметрах СТБ тетраэдрических узлов («Sextet 1»), но оказывают существенно разное влияние на те же самые параметры в октаэдрических узлах («Sextet 2»). Подобная картина наблюдается и методом ВУК – замена Hf на Lu не

Таблица 2. Параметры СТБ (выше температуры Кюри) для ^{172}Yb при внедрении ^{172}Lu или ^{172}Hf в CFO: квадрупольная частота ω_Q , градиент электрического поля V_{zz} и относительная заселенность узлов f

| | ω_Q , Мрад/с | V_{zz} , 10^{21} В/м ² | $f(\omega_1)$, % | ω_Q , Мрад/с | V_{zz} , 10^{21} В/м ² | $f(\omega_2)$, % |
|---|---------------------|---------------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------|
| $^{172}\text{Hf}(^{172}\text{Lu}(^{172}\text{Yb}))$ | 220(15) | 10.12(69) | 65(8) | 60(8) | 2.76(37) | 35(7) |
| $^{172}\text{Lu}(^{172}\text{Yb})$ | 231(5) | 10.63(56) | 55(7) | 108(9) | 4.97(41) | 45(8) |

выявляет изменение в параметры СТВ в одном из узлов (согласно работе [15] это октаэдрический узел), но указывает на существенную разницу (см. табл. 2) в другом узле.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Casbeer E., Sharma V. K., Li X.-Zh. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Separation and Purification Technology*. 2012;87: 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>
2. Tsoncheva T., Manova E., Velinov N., ... Mitov I. Thermally synthesized nanosized copperferrites as catalysts for environment protection. *Catalysis Communications*. 2010;12: 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.08.007>
3. Manova E., Tsoncheva T., Estournés Cl., ... Petrov L. Nanosized iron and iron–cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*. 2006;300(2): 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.005>
4. Behra Y., Singh N. B. Solid state properties of zinc ferrite in presence of dopants. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(7): 15451–15457. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.05.032>
5. Sun L., Zhang R., Ni Q., Cao E., Hao W., Zhang Y., Ju L. Magnetic and dielectric properties of $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites prepared by the sol-gel method. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;545: 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.05.030>
6. Wu X., Ding Z., Song N., Li L., Wang W. Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles. *Ceramics International*. 2016;42(3): 4246–4255. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.100>
7. Zhao X., Wang W., Zhang Y., Wu S., Li F., Liu J. P. Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red. *Chemical Engineering Journal*. 2014;250: 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.113>
8. Bulai G., Diamandescu L., Dumitru I., Gurlui S., Feder M., Caltun O. F. Effect of rare earth substitution in cobalt ferrite bulk materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015;390: 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.089>
9. Bulte J. W. M., Douglas T., Mann S., ... Frank J. A. Magnetoferritin: characterization of a novel superparamagnetic MR contrast agent. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*. 1994;4(3): 497–505. <https://doi.org/10.1002/jmri.1880040343>
10. Zipare K. V., Bandgar S. S., Shahane G. S. Effect of Dy-substitution on structural and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles. *Journal of Rare Earths*. 2018;36(1): 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.06.011>
11. Wu X., Chen W., Wu W., Wu J., Wang Q. Improvement of the magnetic moment of NiZn ferrites induced by substitution of Nd^{3+} ions for Fe^{3+} ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;453: 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.057>
12. Shoba M., Kaleemulla S. Structural, optical and dielectric studies of Er substituted zinc ferrite nanospheres. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017;111: 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.08.028>
13. Tsvetkov M., Milanova M., Pereira L. C. J., ... Mitov I. Magnetic properties of binary and ternary mixed metal oxides NiFe_2O_4 and $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with rare earths by sol-gel synthesis. *Chemical Papers*. 2016;70(12): 1600–1610. <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0097>
14. Tsvetkov M., Milanova M., Ivanova I., ... Abrashev M. Phase composition and crystal structure determination of cobalt ferrite, modified with Ce^{3+} , Nd^{3+} and Dy^{3+} ions by X-ray and neutron diffraction. *Journal of Molecular Structure*. 2019;1179: 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.083>
15. Temerbulatova N. T., Tsvetkov M. P., Karaivanov D. K., Velichkov A. I., Filosofov D. V., Milanova M. M. Rare earths doped ferrites, characterized by time differential $\gamma\gamma$ perturbed angle correlations method. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019;277: 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.029>
16. Samokhvalov V., Unterricker S., Burlakov I., ... The ISOLDE Collaboration. Investigation of ferromagnetic spinel semiconductors by hyperfine interactions of implanted nuclear probes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003;64(9–10): 2069–2073. [https://doi.org/10.1016/s0022-3697\(03\)00152-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3697(03)00152-5)
17. Sawatzky G. A., van der Woude F., Morris A. H. Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*. 1968;39: 1204. <https://doi.org/10.1063/1.1656224>
18. Dadakanov J. A., Lebedev N. A., Velichkov A. I., ... Filosofov D. V. $^{172}\text{Hf} \rightarrow ^{172}\text{Lu}$ radionuclide generator based on a reverse-tandem separation scheme. *Radiochemistry*. 2018;60(4): 415–426. <https://doi.org/10.1134/s1066362218040112>
19. Мессбауэровский спектрометр Ms-1104Em, производитель Научно-исследовательский институт физики ГОУ ВПО «Ростовский государственный университет». Режим доступа: https://www.sfedu.ru/www/stat_pages22.show?p=ELS/inf/D&x=ELS/-240
20. Abraham A., Pound R. V. Influence of electric and magnetic fields on angular correlations. *Phys. Rev.* 1953;92(4): 943. <https://doi.org/10.1103/physrev.92.943>
21. Brudanin V. B., Filosofov D. V., Kochetov O. I., ... Akselrod Z. Z. PAC spectrometer for condensed matter investigation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. 2005;547(2–3): 389–399. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.04.002>
22. Rinneberg H. H. Application of perturbed angular correlations to chemistry and related areas of solid state physics. *Atomic Energy Review*. 1979;17: 477.
23. *Table of isotopes*. Version 1.0. R. B. Fierstone, V. S. Shirley (eds.). New York: Wiley; 1996.

Информация об авторах

Вахтель Виктор Матвеевич, к. ф.-м. н., доцент, кафедра «Ядерная физика» Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

vakhtel@phys.vsu.ru

Величков Атанас Иванов, к. ф.-м. н., с. н. с. сектора №4 радиохимии, Научно-экспериментальный отдел ядерной спектроскопии и радиохимии, Объединенный институт ядерных исследований (Дубна, Московская обл., Российская Федерация).

aiv@jinr.ru

Караиванов Димитър Веселинов, к. ф.-м. н., с. н. с. сектора №4 радиохимии, Научно-экспериментальный отдел ядерной спектроскопии и радиохимии, Объединенный институт ядерных исследований (Дубна, Московская обл., Российская Федерация).

dvk@jinr.ru

Миланова Мария Милинова, д. н., профессор, кафедра «Неорганическая химия», Факультет химии и фармации, Софийский Университет «Св. Климент Охридски» (София, Болгария).

nhmm@chem.uni-sofia.bg

Сегал Юрий Гаврилович, заведующий лабораторией «Ядерной спектроскопии», кафедра «Ядерная физика» Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

ysemov@gmail.com

Темербулатова Наргиза, м. н. с. сектора № 4 радиохимии, Научно-экспериментальный отдел ядерной спектроскопии и радиохимии, Объединенный институт ядерных исследований (Дубна, Московская обл., Российская Федерация).

Философов Дмитрий Владимирович, к. н. х., начальник сектора №4 радиохимии, Научно-экспериментальный отдел ядерной спектроскопии и радиохимии, Объединенный институт ядерных исследований (Дубна, Московская обл., Российская Федерация).

filosofov@jinr.ru

Цветков Мартин Петров, д. н., доцент, кафедра «Неорганическая химия», Факультет химии и фармации, Софийский Университет «Св. Климент Охридски» (София, Болгария).

nhmt@chem.uni-sofia.bg

Поступила в редакцию 01.07.2024; одобрена после рецензирования 30.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.04.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>

Химическое газофазное осаждение эпитаксиальных пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, исследование их структуры и свойств в терагерцовом диапазоне

М. Н. Маркелова[✉], А. А. Хафизов, Ши Сяюй, И. Э. Грабой, М. С. Шанин, М. Р. Конникова, А. П. Шкуринов, А. Р. Кауль

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,
Ленинские горы, д. 1, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

В настоящей работе в целях поиска и разработки новых материалов спинтроники методом химического осаждения из паров металлоорганических прекурсоров (MOCVD) получены тонкие пленки феррограната $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на монокристаллических подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ – GGG и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(111)$ – YAG. Пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ были исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и терагерцовой (ТГц) импульсной спектроскопии.

Показан эпитаксиальный характер пленок, осажденных на подложки обоих типов. Обнаружено, что рост гранатной пленки в высокотемпературных вакуумных условиях MOCVD на подложке GGG осложнен испарением оксида галлия, что становится причиной внедрения оксида железа в приповерхностный слой подложки, обогащения примыкающего слоя пленки оксидом тулия и образования нестехиометрического граната с антиструктурными дефектами.

Сделан вывод о большей перспективности подложек YAG, поскольку гетероэпитаксия феррогранатов на них не имеет подобных осложнений.

Ключевые слова: тонкие пленки, феррогранаты, MOCVD, структура, антиструктурные дефекты, спектроскопия комбинационного рассеяния, терагерцовая спектроскопия

Источник финансирования: Работы по MOCVD получению пленок выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке Междисциплинарных научно-образовательных школ Московского университета (Проект № 24-Ш06-13).

Для цитирования: Маркелова М. Н., Хафизов А. А., Ши С., Грабой И. Э., Шанин М. С., Конникова М. Р., Шкуринов А. П., Кауль А. Р. Химическое газофазное осаждение эпитаксиальных пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, исследование их структуры и свойств в терагерцовом диапазоне. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 104–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>

For citation: Markelova M. N., Hafizov A. A., Shi X., Graboy I. E., Shanin M. S., Konnikova M. R., Shkurinov A. P., Kaul A. R. Chemical vapor deposition of $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ epitaxial films, investigation of their structure and properties in the terahertz range. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 104–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>

✉ Маркелова Мария Николаевна, e-mail: maria.markelova@gmail.com

© Маркелова М. Н., Хафизов А. А., Ши С., Грабой И. Э., Шанин М. С., Конникова М. Р., Шкуринов А. П., Кауль А. Р., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Успехи, достигнутые в последнее десятилетие в развитии новых направлений электроники – спинтроники и магноники, базируются на разработке и применении новых материалов, в том числе сочетающих в себе несколько функциональных свойств [1]. Одной из главных тенденций современной инженерии является миниатюризация электронных устройств, поэтому особый интерес вызывают исследования и разработки multifunctional материалов в форме тонких пленок. Это направление разработок особенно актуально для спинтроники и магноники, использующих в качестве основных материалов ферромагнетики со структурой граната в виде ультратонких (от единиц до десятков нанометров) эпитаксиальных пленок [1]. Для получения таких тонких пленок не может быть использован метод жидкофазной эпитаксии, долгое время являвшийся наиболее популярным методом синтеза гранатов (толщины получаемых пленок при этом составляют единицы микронметров [2,3]), поэтому требуются новые технологические подходы к получению тонких пленок феррогранатов. Одним из перспективных методов синтеза является метод химического осаждения из газовой фазы с использованием металлорганических прекурсоров, ставший основным при синтезе эпитаксиальных гетероструктур полупроводников [4]. С использованием в качестве летучих веществ бета-дикетонатов и алкоколятов этот метод (MOCVD – metal organic chemical vapor deposition), может быть вполне успешно использован также применительно к эпитаксии функциональных материалов на основе простых и сложных оксидов [5].

Структурный класс гранатов относят к пространственной группе $Ia\bar{3}d$. Кубическая объемноцентрированная элементарная ячейка граната содержит 8 одинаковых октантов, отвечающих формульному составу $\{\text{RE}\}_3[\text{Fe}]_2(\text{Fe})_3\text{O}_{12}$, где фигурные скобки $\{ \}$ обозначают додекаэдрические позиции редкоземельного элемента (RE), а скобки $[]$ и $()$ -, соответствуют октаэдрическим и тетраэдрическим позициям, занимаемым ионами Fe^{3+} . Таким образом, особенностями гранатов на основе ферритов являются: многоподрешеточная магнитная структура, широкие возможности варьирования элементного состава и, как следствие, разнообразие их магнитных свойств [6].

Феррогранаты редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают высоким сопротивлением и, соответственно, высокой прозрачностью в ви-

димом и ближнем ИК-диапазонах, что дает им преимущество перед металлическими ферромагнетиками (Fe, Ni и др.), поскольку позволяет применять методику накачка-зондирование при изучении сверхбыстрой динамики намагниченности [1,7]. Спиновая накачка является также способом возбуждения магноволн в магнитных системах. Недавно протекание спиновых волн в гетероструктуре лютециевый феррит-гранат/тяжелый металл ($\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Pt}$) продемонстрировано в работе [8]. Результаты подобных исследований, наряду с большим фундаментальным интересом, открывают перспективы создания сверхбыстродействующих устройств записи и обработки информации с использованием тонких пленок ферромагнетиков [9].

Спин-флип переходы некоторых редкоземельных феррогранатов осуществляются в диапазоне частот от 0.1 ТГц до 10 ТГц. Поэтому излучение терагерцового диапазона потенциально может воздействовать на спиновое состояние таких систем и с его помощью можно получить важные результаты при исследовании магнитной динамики под действием лазерного излучения [10], однако исследования в этом направлении находятся в начальной фазе своего развития. Большой интерес представляют систематические исследования спектральных свойств пленок феррогранатов в ТГц-диапазоне и их изменение по ряду РЗЭ.

Таким образом, целью данного исследования были MOCVD-синтез тонких пленок феррограната $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, сравнительный анализ результатов эпитаксии на изоморфных подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (111) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (111), исследование структуры полученных пленок методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также изучение их спектральных характеристик методом импульсной ТГц-спектроскопии с временным разрешением.

2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ синтезированы на монокристаллических подложках $\text{Ga}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) с ориентацией (111) методом химического осаждения из паров металлорганических соединений (MOCVD). В качестве летучих соединений (прекурсоров) использованы дипивалоилметанаты $\text{Tm}(\text{thd})_3$ и $\text{Fe}(\text{thd})_3$ (thd – 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат-анион). В нашей предыдущей работе подробно рассмотрен новый принцип дозирования пара прекурсоров в реактор, обеспечивающий плавное, хоро-

шо управляемое и воспроизводимое «питание» растущей пленки [11]. Схема модернизированной установки, использующей этот принцип и примененной в настоящей работе, показана на рис. 1. Работа системы основана на прохождении хлопчатобумажной нити, пропитанной органическим раствором прекурсора, через две раздельные вакуумные зоны – низкотемпературную зону испарения растворителя и зону более высокой температуры, где происходит сублимация прекурсоров. Пары растворителя (использован толуол) при этом конденсируются в азотной ловушке, а пары прекурсоров переносятся потоком газа-носителя (Ar) в вертикальный горячестеночный реактор, где происходит их окислительный термолиз с образованием оксидной пленки на нагретой подложке. Подложкодержатель с закрепленной на ней подложкой вращается вокруг вертикальной оси с целью повышения латеральной однородности пленок по толщине. Вакуум в системе создается форвакуумным насосом, снабженным клапаном для регулировки общего давления в зоне осаждения пленок. Температура горячих линий, по которым поступают пары прекурсоров, и температура подложкодержателя составляли 190 и 910 °C соответственно; общее давление – 10 мбар, парциальное давление кислорода – 1 мбар, скорость роста пленки –

3 нм/мин. После осаждения пленки установку заполняли кислородом до атмосферного давления и проводили окислительный отжиг при температуре напыления в течение 20 минут, после чего охлаждали установку. Толщина пленок составила 900 нм.

Соотношение Fe/Tm в полученных пленках определяли по данным рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO 50 SEM с PCMA-анализатором e2v Sirius SD IXRF. Фазовый состав и ориентацию полученных пленок определяли из данных рентгеновского θ -2 θ -сканирования при помощи дифрактометра Rigaku SmartLab (CuK α , вторичный графитовый монохроматор излучения). Съемку в режиме θ -2 θ -сканирования проводили в интервале углов 5–80° с шагом 0.02°, время накопления сигнала – 1 с. Фазовый анализ проводился с использованием базы данных ICDD PDF. Для определения ориентации пленок в плоскости подложки и подтверждения эпитаксиального роста проводили рентгеновское ϕ -сканирование.

КР спектры на длинах волн 532 и 785 нм получены с помощью спектрометра HORIBA Scientific Raman spectrometer and microscope. Диапазон измерений составлял от 80 до 2000 см^{-1} . КР спектроскопия проведена с 100х-кратным объекти-

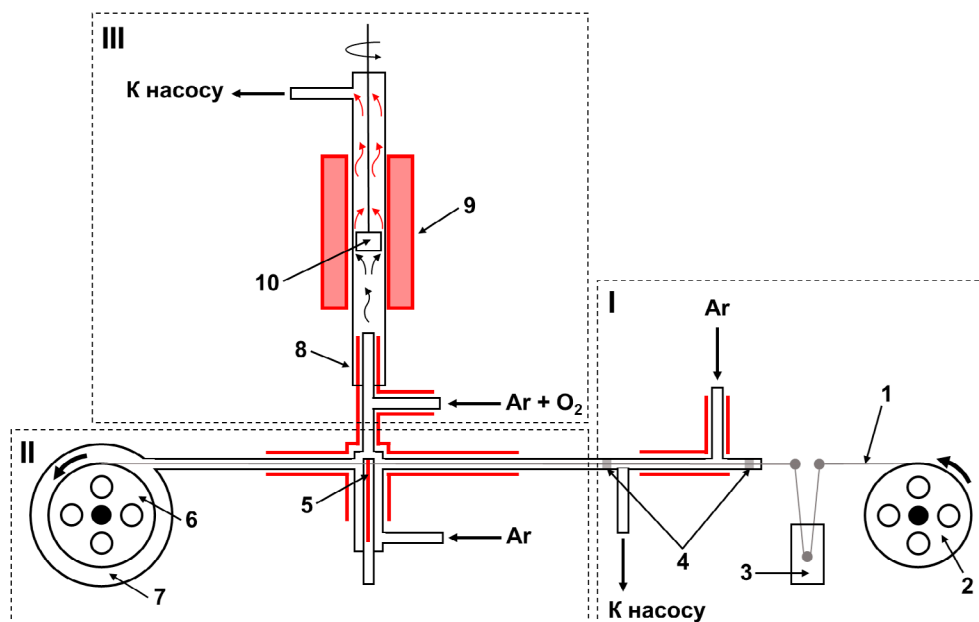


Рис. 1. Схема MOCVD-установки с нитепротяжным питателем. I – Блок подачи нити и испарения растворителя: 1 – хлопковая нить, 2 – подающая катушка, 3 – емкость для раствора прекурсоров, 4 – фильеры. II – Блок испарения прекурсоров: 5 – испаритель прекурсоров, 6 – приемная катушка, 7 – вакуумный кожух приемной катушки. III – Блок осаждения пленки: 8 – кварцевый реактор, 9 – печь реактора, 10 – вращающийся подложкодержатель. Красным обозначены нагреваемые линии

вом при интенсивности падающего излучения 140 Вт/см^2 для $\lambda = 532 \text{ нм}$ и $3.6 \times 10^5 \text{ Вт/см}^2$ для $\lambda = 785 \text{ нм}$. Выполнено по три независимых измерения, каждое из которых усреднялось по 30 сканам с временем накопления 0.5 с в каждой точке. Фоновая составляющая спектра вычиталась при помощи аппроксимации функцией Voight полученных спектров комбинационного рассеяния.

Терагерцовая спектроскопия в геометрии как на пропускание, так и на отражение проводилась с использованием коммерческого ТГц-спектрометра TeraSmart фирмы Menlo Systems GmbH, Германия. ТГц-импульсы с линейной р-поляризацией генерируются в фотопроводящей антенне с волоконным вводом (Fe:InGaAs/INASASAS) и измеряются двумя фотопроводящими детекторами (LT InGaAs/InAlAs), которые одновременно измеряют проходящий и отраженный ТГц-лучи. Динамический диапазон спектрометра составляет 95 дБ, спектральный диапазон 0.2–3.6 ТГц и окно сканирования 110 пс, что обеспечивает частотное разрешение 7.3 ГГц. Спектральный диапазон для измерений ограничен в низкочастотной области апертурой образца (4 мм), а в высокочастотной области (выше 3.6 ТГц) – собственными линиями поглощения детекторов. ТГц-излучение фокусировалось на образце двумя параболическими зеркалами, и размер ТГц-пучка на образце составлял около 500 мкм на уровне $1/e^2$. В данном исследовании угол падения составлял 35° . Чтобы уменьшить эффект поглощения водяного пара, эксперименты проводились с использованием системы сухого воздуха, которая обеспечивала относительную влажность воздуха в камере на уровне 20 %. Кроме того, для уменьшения систематической ошибки для каждого образца были проведены 3 независимых измерения по 1000 импульсов каждое, результаты которых были усреднены.

Методика получения коэффициента поглощения и показателя преломления для конфигурации пропускания приведена в работах [12,13]. Определение зависимости амплитуды прошедшего поля от частоты (ω) возможно с помощью преобразования Фурье (FFT) временного профиля ТГц импульса $E(t)$:

$$E_{\text{sample}}(\omega) = \text{FFT}(E(t)). \quad (1)$$

Коэффициент пропускания $T_w(\omega)$ образца рассчитывается как отношение амплитуды поля, прошедшей через образец, к амплитуде поля без образца (воздух):

$$T_w(\omega) = \frac{E_{\text{подложки}}(\omega)}{E_{\text{воздуха}}(\omega)}. \quad (2)$$

Отсюда показатель поглощения образца вычисляется, как:

$$\alpha(\omega) = \frac{-\ln(T_w(\omega)) + \ln(1 - R^2)}{d}, \quad (3)$$

$$n(\omega) = n_{\text{aver}} + \arg(T_w(\omega)) \frac{c}{\omega d}, \quad (4)$$

где d – толщина образца, $R = \frac{n_{\text{aver}} - 1}{n_{\text{aver}} + 1}$ – коэффициент отражения, $n_{\text{aver}} = 1 + \Delta t \cdot \frac{c}{d}$ – усредненный

показатель преломления, Δt – задержка импульса при прохождении через образец, c – скорость света.

3. Результаты и их обсуждение

Для осаждения пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ были выбраны две подложки со структурой граната – GGG(111) и YAG(111) с сильно различающимися параметрами элементарной ячейки (ЭЯ) (рис. 2), что приводит к различным значениям рассогласования параметров ЭЯ (ϵ) на границе раздела пленка/подложка. Значения ϵ , рассчитанные по формуле:

$$\epsilon = \frac{a_{\text{подложка}} - a_{\text{пленка}}}{a_{\text{подложка}}} \cdot 100 \%, \quad (5)$$

составляют 0.4 % и –2.8 % для пленок на GGG(111) и YAG(111) соответственно. Как видно из рассчитанных значений, при эпитаксии на YAG подложка сжимает пленку в плоскости контакта, а в случае GGG, наоборот, подложка растягивает пленку. Таким образом, при росте пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на этих подложках следовало ожидать

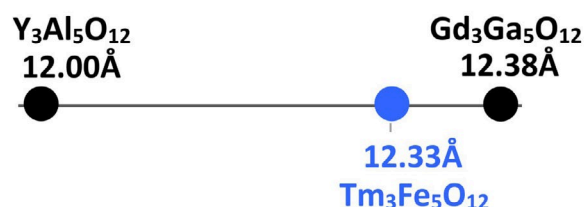


Рис. 2. Схематическая иллюстрация различия параметров элементарных ячеек гранатных подложек $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (111) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (111) и пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

значительных упругих напряжений в пленках, которые обычно приводят к изменению многих физических свойств, в частности, магнитных.

На рис. 3а показаны $\theta/2\theta$ -дифрактограммы пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных при одновременном осаждении на подложки GGG(111) и YAG(111). Видно, что в обеих дифрактограммах, кроме пиков подложек присутствуют пики от пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (444), однако на подложке GGG(111) присутствуют также дополнительные пики, обозначенные 2 и 3 (рис. 3а, б). Этот результат тождественен по своей природе тому, который наблюдался нами недавно при исследовании структуры пленок феррограната лютеция $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложках GGG [14]. В условиях МОСВД синтеза ($T_{\text{осаждения}} = 890\text{--}950^\circ\text{C}$ и низкое парциальное давление кислорода ~ 1 мбар) наблюдается поверхностная химическая неустойчивость подложки $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ по причине летучести оксида галлия Ga_2O_3 . Это приводит к образованию в подложке приповерхностного слоя $\text{Gd}_3(\text{Fe}_x\text{Ga}_{5-x})\text{O}_{12}$, возникающего в результате заполнения вакансий, образующихся при частичной потере галлия, ионами Fe^{3+} . Очевидно, что вакансии V_{Ga}''' , заселяемые ионами железа, образуются в первую очередь в октаэдрических позициях. Об образовании эпитаксиального слоя $\text{Gd}_3(\text{Fe}_x\text{Ga}_{5-x})\text{O}_{12}$ говорит дифракционный пик 2 на рис. 3. Рассчитанный параметр элементарной ячейки для слоя $\text{Gd}_3(\text{Fe}_x\text{Ga}_{5-x})\text{O}_{12}$ составил 12.46 \AA , что близко к параметру элементарной ячейки для $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} = 12.50 \text{ \AA}$.

Дифракционный пик 3 (рис. 3а, б) мы интерпретируем, как относящийся к промежуточному Tm-избыточному слою граната состава $\text{Tm}_3(\text{Tm}_x\text{Fe}_{5-x})\text{O}_{12}$, подобного $\text{Lu}_3(\text{Lu}_x\text{Fe}_{5-x})\text{O}_{12}$, наблюдавшемуся в [14] и образовавшемуся в результате частичного заселения октаэдрических позиций граната ионами Lu^{+3} и уменьшением их заселенности ионами Fe^{+3} . Поскольку ионный радиус Tm^{+3} (координационное число = 6) больше такового для Fe^{+3} (0.88 \AA и 0.65 \AA соответственно [15]), то такое замещение приводит к сильному увеличению параметра элементарной ячейки составов $\text{Tm}_3(\text{Tm}_x\text{Fe}_{5-x})\text{O}_{12}$ по мере увеличения значения x , что проявляется в смещении рентгеновского отражения граната (444) в область меньших углов. На возможность расположения ионов РЗЭ не только в додекаэдрических, но также и в октаэдрических позициях указывал еще Геллер в своем классическом труде 1967 года по кристаллографии гранатов [6]. Обращает на себя также внимание теоретическая работа [16], в которой подробно рассмотрены эти возможности и предложен алгоритм расчета степени заселения ионами РЗЭ кислородных октаэдров в монокристаллах гранатов, а также работа [17], в которой образование таких антиструктурных дефектов в ряде гранатов, исследованное методом EXAFS, рассматривается как причина понижения кубической симметрии гранатов. В то же время систематических и убедительных экспериментальных доказательств такого перераспределения ионов РЗЭ по позици-

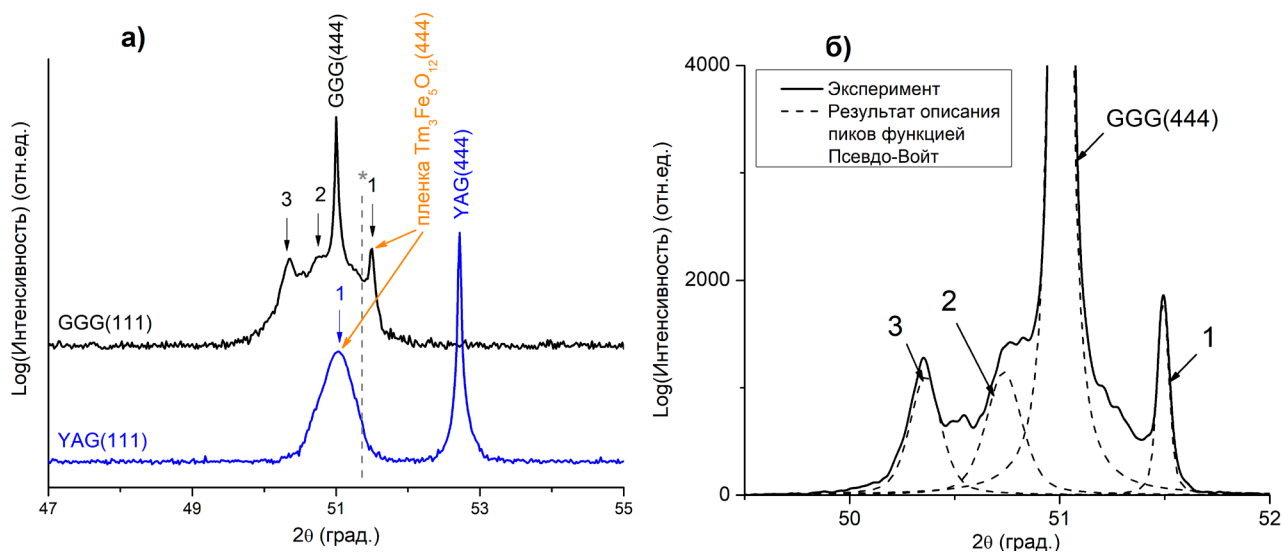


Рис. 3. Рентгенограммы пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, осажденных на подложках GGG(111) и YAG(111). Положение пика $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (444) в рентгенограмме порошка указано пунктирной линией. (б) Увеличенный фрагмент дифрактограммы пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, осажденной на GGG(111), с описанием функцией псевдо-Войта пиков пленки (пики 1 – 3) и пика подложки

ям, также как надежно установленных сведений об области нестехиометрии гранатов в системах «оксид РЗЭ – A_2O_3 ($\text{A} = \text{Al, Ga, Fe}$)» в литературе обнаружить не удастся. Кроме того, заметим, что возможности образования антиструктурных дефектов $[\text{RE}_{\text{Fe}}]^{3+}$ в гетероэпитаксиальных пленках и автономных фазах (порошках, монокристаллах) того же состава, могут существенно различаться, т. к. пленки в непосредственной близости от границы раздела с подложкой всегда в той или иной степени напряжены (растянуты или сжаты в плоскости подложки), что может в зависимости от знака деформации способствовать или противодействовать образованию пленок, обогащенных РЗЭ, с увеличенным параметром в плоскости границы раздела. При росте $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на GGG положительное значение величины ε , означающей растяжение пленки вдоль плоскости подложки, может приводить к росту пленки с увеличенным параметром, т. е. способствовать образованию антиструктурных дефектов $[\text{RE}_{\text{Fe}}]^{3+}$ и образованию слоя Tm – обогащенного граната.

Исходя из установленной последовательности роста промежуточных слоев, можно предполагать общую причину и диффузионный механизм их возникновения: удаление галлия из приповерхностного слоя подложки вызывает встречный диффузионный поток ионов железа в подложку из примыкающего тонкого слоя стехиометрического граната $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, что приводит к обогащению последнего редкоземель-

ным компонентом. Отметим, что оба промежуточных слоя имеют структуру граната и поэтому не нарушают эпитаксиального характера и ориентации нанесенного слоя, рассматриваемого на полной толщине. Эпитаксиальный характер пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложках GGG(111) и YAG(111) подтвержден методом рентгеновского ϕ -сканирования (рис. 4а, б): т. к. положение на ϕ -сканах отражений (800) пленки и подложки совпадают, то можно сделать вывод, что при росте пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ /GGG(111) и $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ /YAG(111) гетероэпитаксия происходит по типу «куб на куб».

Гранату «правильной стехиометрии» 3:5 на дифрактограмме образца $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ /GGG соответствует пик под номером 1 (рис. 3а, б). Он отвечает отражению от плоскости (444), а его положение отвечает ожидаемому на основе дифрактограммы порошка (положение пика $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (444) для порошка указано штриховой линией) с учетом описанного выше характера эпитаксиальных деформаций: растяжение вдоль плоскости подложки и вызванное им сокращение межплоскостных расстояний в направлении перпендикулярном подложке. Тот факт, что отклонение рефлекса (444) от линии для порошка сравнительно невелико, говорит о небольшой величине деформации пленки при гетероэпитаксии на подложке с сильно отличающимся параметром элементарной ячейки. В соответствии с теоретическими представлениями о гетероэпитаксии [18] частичное устранение упру-

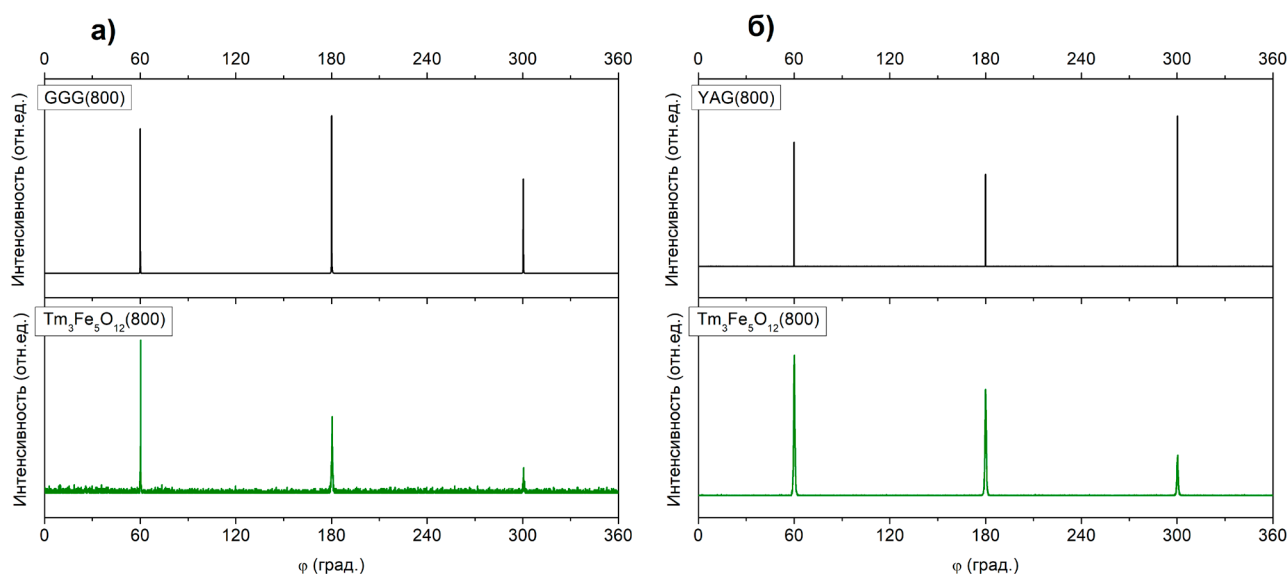


Рис. 4. Результаты рентгеновского ϕ -сканирования пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложках GGG(111) (а) и YAG(111) (б)

гих напряжений, возникающих вследствие параметрического различия пленки и подложки, происходит в данном случае за счет возникновения в пленке дислокаций несоответствия (ДН). Естественно предполагать, что в данном случае ДН образуются на границе Тм-избыточного слоя $\text{Tm}_3(\text{Tm}_{x-5-x}\text{Fe}_{5-x})\text{O}_{12}$ и стехиометрического слоя $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, наиболее сильно различающихся по параметру ЭЯ.

Результатом осаждения пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложку YAG(111), имеющую параметр ЭЯ меньший, чем у пленки, и большее параметрическое рассогласование, явилось получение сильно напряженной пленки, о чем говорит большое отклонение рефлекса (444) от его положения для порошкового образца (рис. 3а). В данном случае напряжение носит характер сжатия вдоль подложки, что в соответствии с упругим характером деформации приводит к растяжению пленки вдоль нормали к подложке (об этом говорит сдвиг пика пленки в сторону меньших углов относительно пика для порошка). Сильные упругие напряжения в пленке проявляются не только в большом сдвиге рефлекса (444), но и в его значительном уширении: ширина на полувысоте (FWHM) составляет 0.31° . Представляет интерес величина упругих напряжений σ , которая рассчитана нами из относительного изменения параметра ЭЯ пленки ε по сравнению с монокристаллом $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ по соотношениям:

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{пленки}} - a_{\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}}{a_{\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}}, \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon, \quad (7)$$

где $a_{\text{пленки}} = 12.391 \text{ \AA}$ (определенный из данных РФА параметр ЭЯ для пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) и $a_{\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}} = 12.327 \text{ \AA}$ (параметр ЭЯ для монокристалла $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона. Поскольку упругие постоянные для $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в литературе найти не удалось, то для расчета использованы значения $E = 187 \text{ ГПа}$ и $\nu = 0.29$ для иттрий-железного граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [19]. Определенная таким образом величина сжимающих напряжений составляет 1.4 ГПа . Очевидно, что несмотря на большое значение, эта величина характеризует лишь напряжение, оставшееся после того, как часть его была устранена появлением ДН на границе раздела пленка/подложка. Полная величина теоретически возможного упругого напряжения, возникающего в отсутствии дислокационного механизма ре-

лаксации, оценена по формуле:

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \frac{a_{\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}} - a_{\text{YAG}}}{a_{\text{YAG}}} \quad (8)$$

и составила $\sim 7 \text{ ГПа}$ ($a_{\text{YAG}} = 12.010 \text{ \AA}$). Таким образом становится понятным, что упругие напряжения на границе раздела $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с подложкой YAG на $\sim 80 \%$ устраняются дислокациями несоответствия.

Подводя итог обсуждению результатов рентгеновской дифракции, необходимо констатировать деградацию подложек на основе $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ в ходе газопазного осаждения, что приводит к образованию дополнительных фаз в составе пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и к невозможности использования подложек GGG(111) для получения феррогранатных пленок для прикладных исследований, в том числе для исследований их поведения в терагерцовой области. В этом отношении подложки YAG, вполне устойчивые в высокотемпературных условиях нанесения пленок вакуумными методами, несмотря на большее параметрическое несоответствие показывают существенное преимущество.

Исследования комбинационного рассеяния синтезированной пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{YAG}(111)$ и подложки YAG проведены при длинах волн $\lambda = 532 \text{ нм}$ (рис. 5а) и $\lambda = 785 \text{ нм}$ (рис. 5б). Феррогранаты принадлежат к пространственной группе $Ia\bar{3}d$ и согласно [20] имеют следующий набор колебательных мод:

$$\Gamma = 3A_{1g} + 6E_g + 9T_{2g} + 9T_{1u} \quad (1)$$

YAG принадлежит к той же пространственной группе, и, как показали исследования структуры YAG [21], ионы иттрия имеют 24 с-связи с додекаэдрической координацией, а ионы алюминия – 16 а-связей с октаэдрической координацией и 24 d-связи с тетраэдрической координацией кислорода. Эти 160 атомов (металлов и кислорода) в расчете на элементарную ячейку создают 18 фононных ветвей (17 оптических и 1 акустическую T_{1u}). Следует отметить, что для пространственной группы $Ia\bar{3}d$ в общем возможно наличие 18 КР-активных колебаний A_{1g} , E_g и T_{2g} , и 9 ИК-активных колебаний T_{1u} [22].

В нашем КР-исследовании показано, что лучшее разрешение колебательных мод пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на фоне монокристаллической подложки YAG наблюдается при $\lambda = 532 \text{ нм}$ (рис. 5а): в спектре разрешаются моды на $117 (T_{2g})$, 182 , 469 , 650 , 1114 , 1284 , 1817 , 1910 и 1960 см^{-1} . При менее энергетическом облучении с большей дли-

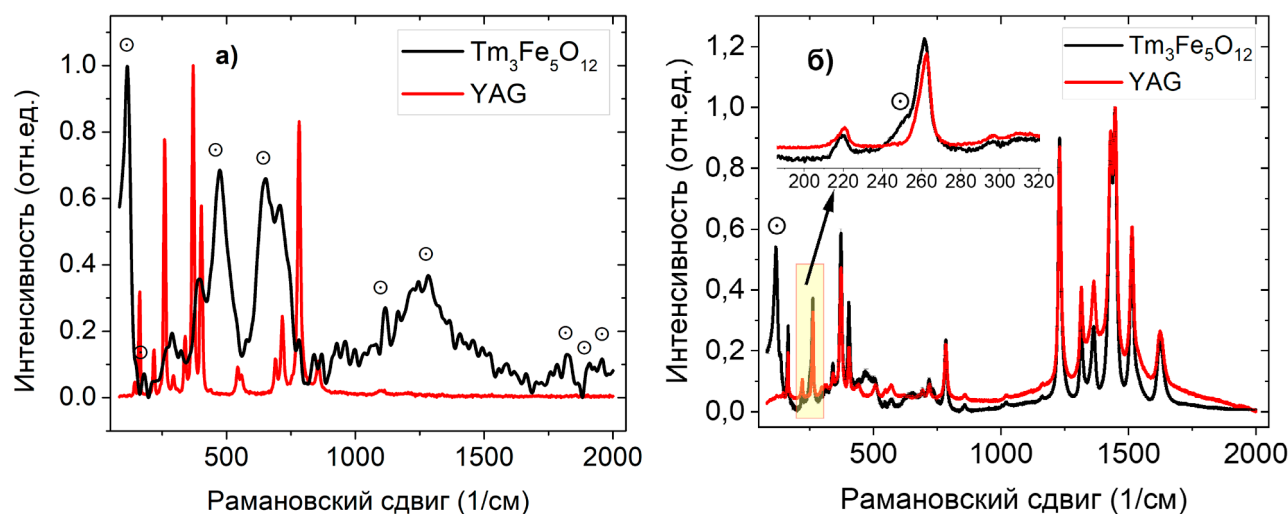


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке YAG(111) на длинах волн 532 нм (а) и 785 нм (б). ○ – колебательные моды, относящиеся к пленке $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

ной волны $\lambda = 785$ нм наблюдаются слабые различия между спектром подложки YAG и спектром пленки (рис. 5б): разрешаются лишь 2 колебательные моды на 116 (T_{2g}) и 251 см^{-1} (E_{2g}). Это связано с тем, что при уменьшении длины волны, начиная с 800 нм, поглощение редкоземельных феррогранатов значительно увеличивается. Это, в свою очередь, связано с интенсивными межзонными переходами и переходами с переносом заряда от O^{2-} к Fe^{3+} или к иону редкоземельного элемента RE^{3+} [23]. Полученные нами значения волновых чисел 116 и 251 см^{-1} согласуются с данными для пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной 20–300 нм на подложке замещенного галлий-гадолиниевого граната ($\text{Gd}_{2.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ga}_{4.1}\text{Mg}_{0.25}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_{12}$) с ориентацией (111), в спектрах КР которых наблюдали 2 моды – 130 и 250 см^{-1} при проведении съемки до 300 см^{-1} [24].

В [22] сообщается, что спектры КР имеют относительно низкое отношение сигнал/шум на частотах ниже нескольких терагерц (150 см^{-1}). В связи с этим, в качестве еще одного метода колебательной спектроскопии нами проведена ТГц-импульсная спектроскопия, которая позволяет восстанавливать диэлектрические характеристики различных материалов в диапазоне частот от 0.1 до 10 ТГц. В данной работе исследованы диэлектрические характеристики подложек GGG и YAG (с толщинами 513 мкм и 502 мкм соответственно) на основе измерений пропускания ТГц излучения (рис. 6). Эти измерения также свидетельствуют о большей перспективности подложки YAG(111) по сравнению с GGG(111), поскольку в характеризующем ее спектре не наблюда-

ется значительного поглощения в более широком диапазоне частот – от 0.25 до 3.0 ТГц, в то время, как подложки GGG имеют линию поглощения на частоте 2.5 ТГц, что уменьшает спектральный диапазон для анализа пленок до 0.2–2.2 ТГц. Таким образом, несмотря на напряженный характер пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных на подложке YAG(111), такие пленки представляются более перспективными для дальнейших терагерцовых исследований. Обнаружена мода резонансного поглощения для подложки YAG(111) на частоте 3.25 ТГц (108 см^{-1}). Наблюдаемая мода резонансного поглощения может быть объяснена двухфононным разностным процессом, в результате которого акустический фоновый переход переходит на оптическую ветвь [22].

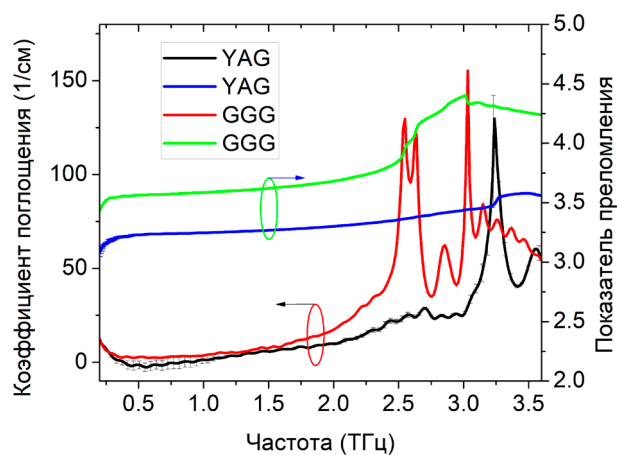


Рис. 6. Спектры коэффициента поглощения и показателя преломления подложек GGG(111) и YAG(111) в диапазоне частот от 0.2 до 3.6 ТГц

В виду малости толщины пленки по сравнению с длиной волны ТГц излучения, мы одновременно измеряем отраженное и прошедшее через пленку $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке YAG ТГц поля. Этот подход повышает точность восстановления ТГц-характеристик тонких пленок [25, 26]. На рис. 7а приведены спектры коэффициента пропускания/отражения подложки YAG(111) и пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на этой подложке. В результате восстановления ТГц характеристик [26] получены спектры коэффициента поглощения и показателя преломления пленки тулиевого феррограната на подложке YAG (см. рис. 7б). Коэффициент поглощения имеет тенденцию к медленному росту в области высоких частот. Показатель преломления пленки имеет большую дисперсию. На фиксированной частоте 2 ТГц коэффициент поглощения пленки имеет значение 13 см^{-1} , а показатель преломления 2.8, что характерно для материалов с низкой проводимостью.

4. Заключение

Тонкие пленки феррограната $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ получены на монокристаллических подложках GGG(111) и YAG(111) методом MOCVD. Установлено, что вследствие летучести оксида галлия (I) в условиях осаждения (910°C и $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ мбар}$) происходит внедрение оксида железа в приповерхностный слой подложки и обогащение примыкающего слоя пленки оксидом тулия, что приводит к образованию нестехиометрического граната $\text{Tm}_3(\text{Tm}_x\text{Fe}_{5-x})\text{O}_{12}$ с антиструктурными дефектами $[\text{Tm}_{\text{Fe}}^{3+}]$. Таким образом, эпитаксиальная пленка стехиометрического граната $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ растет на подложке GGG с двумя промежуточ-

ными слоями. На подложке YAG пленка феррограната тулия осаждается без химического взаимодействия на границе раздела, однако испытывает сильное напряжение сжатия со стороны подложки. С точки зрения потенциального применения в технике ТГц-диапазона пленки на подложке YAG, прозрачной до частоты 3.5 ТГц, имеют преимущество перед пленками на GGG. В результате восстановления ТГц-характеристик получены частотные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке YAG.

Заявленный вклад авторов

Маркелова М. Н. – научное руководство, концепция исследования, обработка результатов рентгеновской дифракции и написание текста. Хафизов А. А., Ши С. – проведение экспериментов по газопазному осаждению тонких пленок, обработка результатов рентгеновской дифракции. Грабой И. Э. – развитие методологии, написание текста. Шанин М. С., Конникова М. Р. – проведение экспериментов по спектроскопии комбинационного рассеяния и терагерцовой спектроскопии. Шкуринов А. П. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии. Кауль А. Р. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста.

Конфликт интересов

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

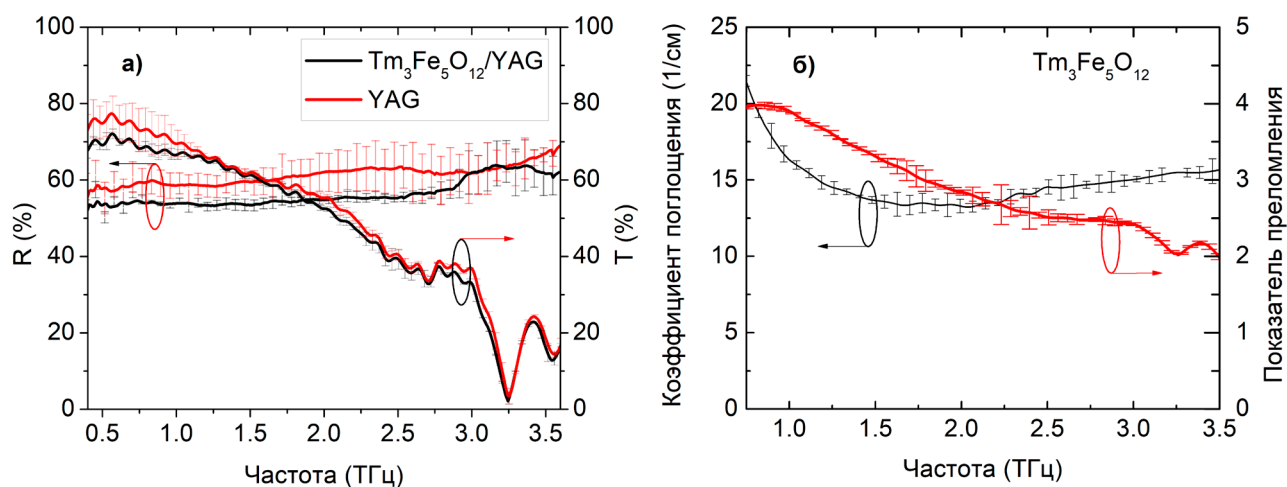


Рис. 7. Спектры пропускания, отражения (а), поглощения и показатель преломления пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (б) на подложке YAG в ТГц диапазоне частот. Среднеквадратичное отклонение рассчитано для трех независимых усреднений по 1000 накоплений каждое

Список литературы

1. Никитов С. А., Калябин Д. В., Лисенков И. В., ... Павлов Е. С. Магноника - новое направление спинтроники и спин-волновой электроники. *Успехи физических наук*. 2015;185: 1099–1128. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201510m.1099>
2. Robertson J. M. Liquid phase epitaxy of garnets. *Journal of Crystal Growth*. 1978;45: 233–242. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(78\)90441-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(78)90441-4)
3. Hibiya, T., Görnert, P. *Liquid phase epitaxy of garnets. Liquid phase epitaxy of electronic, optical and optoelectronic materials*. P. Capper and M. Mauk (eds.). John Wiley & Sons Limited, US; 2007. p. 305–339. <https://doi.org/10.1002/9780470319505.ch11>
4. Акчурун Р. Х., Мармалюк А. А. МOC-гидридная эпитаксия в технологии материалов фотоники и электроники. М.: Техносфера; 2018. 488 с.
5. Кауль А. Р., Горбенко О. Ю., Каменев А. А. Роль гетероэпитаксии в разработке новых тонкопленочных функциональных материалов на основе оксидов. *Успехи химии*. 2004;73(9): 932–953. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9083416> <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n09ABEH000919>
6. Geller S. Crystal chemistry of the garnets. *Zeitschrift für Kristallographie*; 1967;125: 1–47. <https://doi.org/10.1524/zkri.1967.125.16.1>
7. Blank T. G. H., Mashkovich E. A., Grishunin K. A., ... Kimel A. V. Effective rectification of terahertz electromagnetic fields in a ferrimagnetic iron garnet. *Physical Review B*. 2023;108: 094439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.094439>
8. Волков Д. А., Габриелян Д. А., Матвеев А. А., ... Никитов С. А. Спиновая накачка из $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2024;119(5): 348–354. <https://doi.org/10.31857/S1234567824050057>
9. Кудасов Ю. Б., Логунов М. В., Козаборанов Р. В., ... Светлов А. С. Магнитооптические свойства висмутзамещенных пленок ферритов-гранатов в сильных импульсных магнитных полях. *Физика твердого тела*. 2018;60(11): 2166–2169. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.11.46658.13NN>
10. Kirilyuk A., Kimel A. V., Rasing T. Ultrafast optical manipulation of magnetic order. *Reviews of Modern Physics*. 2016;88: 039904. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.039904>
11. Кауль А. Р., Нигаард Р. Р., Ратовский В. Ю., Васильев А. Л. TSF-MOCVD – новый способ осаждения оксидных тонких пленок и слоистых гетероструктур из газовой фазы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 396–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>
12. Nazarov M. M., Makarova S. A., Shkurinov A. P., Okhotnikov O. G. The use of combination of nonlinear optical materials to control terahertz pulse generation and detection. *Applied Physics Letters*. 2008;92: 021114. <https://doi.org/10.1063/1.2831658>
13. Coutaz J.-L., Garet F., Wallace V. *Principles of terahertz time-domain spectroscopy*. (1st ed.). New York: Jenny Stanford Publishing; 2018. 640 p. <https://doi.org/10.1201/b22478>
14. Хафизов А. А., Маркелова М. Н., Гу Ж., ... Кауль А. Р. Осаждение из газовой фазы, структура и ферромагнитный резонанс эпитаксиальных пленок граната $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. XIII Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы 2024»: Сборник трудов конференции, 16–20 сентября 2024, Санкт-Петербург. СПб.: Типография «НОВЫЙТИХИМ», 2024. с. 405.
15. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;A32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
16. Карбань О. В. Дефекты, кристаллографическое упорядочение, свойства оксидов со структурой граната. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Ижевск: 1999. 169 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/defekty-kristallograficheskoe-uporyadochenie-svoistva-oksidov-so-strukturoi-granata>
17. Dong J., Lu K. Non-cubic symmetry in garnet structures studied using extended x-ray absorption fine-structure spectra. *Physical Review B*. 1999;43(11): 8808–8821. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8808>
18. Ефимов А. Н., Лебедев А. О. Геометрические аспекты гетероэпитаксии. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2012. 110 с.
19. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. Л.: Энергия; 1968. 384 с.
20. Bilbao Crystallographic Server. Режим доступа: <https://www.cryst.ehu.es/>
21. McDevitt N. T. Infrared lattice spectra of rare-earth aluminum, gallium, and iron garnets. *Journal of the Optical Society of America*. 1969;59(9): 1240–1244. <https://doi.org/10.1364/josa.59.001240>
22. Gaume R., Steere D., Sundaram S. K. Effect of nonstoichiometry on the terahertz absorption of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ optical ceramics. *Journal of Materials Research*. 2014;29(19): 2338–2343. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.236>
23. Павлов В. В., Писарев Р. В., Fiebig M., Fröhlich D. Генерация оптических гармоник в эпитаксиальных пленках магнитных гранатов в области края фундаментального поглощения. *Физика твердого тела*; 2003;45(4): 630–637. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/4581>
24. Sharma A., Ciubotariu O. T., Matthes P., ... Salvan G. Optical and magneto-optical properties of pulsed laser-deposited thulium iron garnet thin films. *Applied Research*. 2024;3: e202200064. <https://doi.org/10.1002/appl.202200064>
25. Konnikova M. R., Tretyakov A. K., Shevchenko A. R., ... Shkurinov A. P. PCM for driving active THz modulators: frequency and polarization sensitivity. 2024 International Conference Laser Optics (ICLO), Saint Petersburg, Russian Federation, 2024: с. 326–326. <https://doi.org/10.1109/ICLO59702.2024.10624176>
26. Konnikova M., Tretyakov A., Kistenev Y., Ozheredov I., Coutaz J.-L., Shkurinov A. Novel method for extracting electromagnetic parameters of thin films based on dual-mode terahertz time-domain spectroscopy measurements. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*; 2024. (в печати)

Информация об авторах

Маркелова Мария Николаевна, к. х. н., н. с. химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1014-9437>

maria.markelova@gmail.com

Хафизов Абдувосит Абдувосефович, аспирант факультета наук о материалах, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-0740-8180>

abduvosithafizov220@gmail.com

Ши Сяюй, студентка магистратуры факультета наук о материалах, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0007-4025-9032>

s1169608828@gmail.com

Грабой Игорь Эдвинович, к. х. н., с. н. с. химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-7011-2200>

graboi@inorg.chem.msu.ru

Шанин Максим Сергеевич, аспирант физического факультета, м. н. с., Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); н. с., Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0007-7215-4024>

shaninms@my.msu.ru

Конникова Мария Руслановна, м. н. с. физического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); м. н. с., Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4701-6483>

konnikova.mr20@physics.msu.ru

Шкуринов Александр Павлович, д. ф.-м. н., член-корр. РАН, профессор кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6309-4732>

ashkurinov@physics.msu.ru

Кауль Андрей Рафаилович, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3582-3467>

arkaul@mail.ru

Поступила в редакцию 14.08.2024; одобрена после рецензирования 10.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 621.793.3:620.193

<http://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12489>

Топография и микрорельеф химически осажденных Ni-P покрытий при различных плотностях загрузки

И. В. Петухов[✉], Н. А. Медведева

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы являлось исследование процессов роста Ni-P-покрытий при различных плотностях загрузки ванны химического никелирования. Ni-P покрытия могут быть использованы для повышения термической и коррозионной стойкости оптического волокна, используемого для изготовления датчиков различных физических величин.

При осаждении покрытий на оптическое волокно важным параметром является плотность загрузки. В работе исследовано влияние плотности загрузки на топографию, микрорельеф, шероховатость и механизм роста Ni-P покрытий методом бесконтактной высокоразрешающей оптической профилометрии. Повышение плотности загрузки с 0.5 до 3.0 дм²/л не приводит к существенному изменению параметров шероховатости покрытий. В процессе роста покрытий на поверхности формируются сильно вытянутые в плоскости подложки «сфероиды». Анализ процессов роста проводился в рамках механизма слоистого роста. Проведена оценка скоростей роста сфероидов в нормальном и латеральном направлениях. Повышение плотности загрузки приводит к снижению роста сфероидов в нормальном направлении, тогда как скорость роста в латеральном направлении имеет максимальное значение при плотности загрузки 2 дм²/л. Статистический анализ размеров «сфероидов» показал, что их распределение отклоняется от нормального закона, что может быть связано с тем, что при расчетах учитываются не только отдельные сфероиды, а также их агрегаты. Другой причиной отклонения может быть снижение доли активной поверхности, на которой происходит осаждение покрытия по мере увеличения плотности загрузки.

Поскольку повышение плотности загрузки с 0.5 до 3.0 дм²/л не приводит к существенному изменению параметров шероховатости даже при толщинах покрытий ~ 8 мкм и более, осаждение покрытий толщиной не более 3.5 мкм на оптические волокна можно проводить при указанных плотностях загрузки с приемлемой шероховатостью поверхности.

Ключевые слова: оптическое волокно, Ni-P покрытия, химическое осаждение, бесконтактная профилометрия, топография, микрорельеф, шероховатость, механизм роста, «сфероиды», статистический анализ

Благодарности: исследование выполнено при поддержке Пермского научно-образовательного центра «РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ», 2023.

Для цитирования: Петухов И. В., Медведева Н. А. Влияние плотности загрузки на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 115–127. <http://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12489>

For citation: Petukhov I. V, Medvedeva N. A. Topography and microrelief electroless Ni-P coatings at different loading densities. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 115–127. <http://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12489>

✉ Петухов Игорь Валентинович, e-mail: petukhov-309@yandex.ru

© Петухов И. В., Медведева Н. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Химически осажденные Ni-P покрытия находят разнообразное применение в машиностроении, энергетике, электронике [1] благодаря возможности осаждать твердые, коррозионностойкие, термостойкие покрытия на изделия сложной конфигурации и также на диэлектрики [2–6].

В настоящее время оптическое волокно (ОВ) используется не только для передачи информации, но и для изготовления датчиков различных физических величин (температуры, напряжений, давления и т. д.) в нефтяной, газовой промышленности, атомной энергетике [7–10]. Условия эксплуатации датчиков могут включать в себя температуры до 600 °С, агрессивные среды. Обычно ОВ изготавливается с полимерным защитно-упрочняющим покрытием, которое защищает его от внешних механических воздействий и влаги [11–12]. Такое оптическое волокно может работать при температурах до 200 °С [13]. Для повышения рабочей температуры используют металлизированные ОВ, в которых защитно-упрочняющее покрытие из меди или алюминия наносится непосредственно в башне вытяжки из расплавленного металла. Рабочая температура таких волокон на воздухе составляет 350–400 °С. Однако медное покрытие недостаточно надежно защищает оптическое волокно при высоких температурах [14]. Оптическое волокно с никелевым покрытием имеет более высокую коррозионную стойкость [15].

Для повышения коррозионной стойкости и термостойкости можно поверх металлизированного слоя из меди наносить слой Ni-P покрытия [16–17]. Такие покрытия применялись при изготовлении датчиков давления [18]. Покрытие может быть двухслойным, тонкий слой Ni-P покрытия и более толстый слой электроосажденного никеля [19].

Важное значение имеет шероховатость покрытий [19–21], которая определяется условиями осаждения и составом раствора. Кроме того, чем ниже шероховатость покрытий, тем меньше вероятность образования полостей, вызванных напряжениями, возникающими из-за перепада температур [20].

Таким образом, нанесение никелевых покрытий на металлизированное оптическое волокно может быть осуществлено двумя способами – электрохимическим или химическим никелированием. В первом случае потребуется непрерывная протяжка волокна через ванну никелирования, во втором случае, благодаря особен-

ностям процесса, можно покрытие наносить на моток оптического волокна. Ранее было исследовано влияние ряда параметров на микрорельеф и процессы роста Ni-P покрытий [22–25]. При химическом осаждении одним из значимых факторов является плотность загрузки (отношение площади покрываемой поверхности к объему раствора). В данной работе исследовано влияние плотности загрузки на шероховатость и микрорельеф Ni-P покрытий на тщательно отполированных стальных образцах, которые являлись модельными объектами.

2. Экспериментальная часть

Покрытия осаждали на тщательно отполированные образцы из стали 20Х13 и оптическое волокно с диаметром кварцевой сердцевины 125 мкм и толщиной слоя меди 18 мкм. Слой меди осаждался на оптическое волокно из расплава непосредственно в колонне вытяжки волокна.

Механическая полировка стали проводилась с использованием полировальной машины марки «STRUERS LaboPol-2. Покрытия хорошо копируют микрорельеф подложки, поэтому для исключения влияния микрорельефа подложки на микрорельеф осаждаемых покрытий проводилась тщательная полировка подложки.

Первоначально полирование проводилось на шлифовальных кругах «Sic-Paper» класса 220÷1000, что соответствует размеру зерна 50÷10 мкм. Далее использовали алмазные суспензии DiaPro с размером частиц от 9 до 1 мкм (Struers). Для осаждения покрытий выбирались только те стальные образцы, значение R_a (шероховатость) которых не превышало 4 нм.

Для исследования топографии и микроструктуры Ni-P сплавов, покрытия осаждали на образцы из стали 20Х13. Размер образцов определялся плотностью загрузки, которая изменялась от 0.5 до 3.0 дм²/л.

Перед осаждением образцы обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и декапировали в HCl (1:1) в течение 30–60 с. Осаждение проводили при температуре 358 К в термостатируемых условиях из раствора следующего состава, (М): NiCl₂ – 0.12; NaH₂PO₄ – 0.114; CH₃COONa – 0.12. Температура поддерживалась с точностью ±1°, pH раствора 4.5. Реактивы для приготовления растворов имели квалификацию «хч» и «чда» (NaH₂PO₄) и были дважды перекристаллизованы. Необходимое значение pH устанавливалось добавлением HCl («осч»).

Толщина Ni-P покрытий на оптическом волокне составляла 3.5–4.0 мкм. При большей толщине покрытий снижалась пластичность оптического волокна.

Толщину покрытий определяли гравиметрически, принимая плотность покрытий для Ni-P осадков равной 8.0 г/см³ [1].

Рост покрытий и содержание в них фосфора изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N и бесконтактного профилометра “New View-7300” (Zygo). Анализировались следующие параметры: PV – максимальный перепад высот между самой верхней и самой нижней точками поверхности профиля; R_a – шероховатость, rms – среднее квадратичное отклонение от центральной линии, R_z – среднее абсолютное значение пяти самых высоких пиков и пяти самых глубоких впадин. Содержание фосфора в покрытиях определяли методом энергодисперсионного анализа.

Кроме того, непосредственно из полученных микропрофилей находили средние значения радиусов (\bar{r}), высот «сфероидов» (\bar{h}) и среднее значение отношения этих величин $\left(\frac{\bar{r}}{\bar{h}}\right)$. Анализ

полученных результатов проводился с использованием пакета MS Excel. При расчетах доверительных интервалов доверительная вероятность была принята равной 0.95.

3. Результаты и обсуждение

Никель-фосфорные покрытия, полученные химическим осаждением, на поверхности оптического волокна должны быть равномерными (рис. 1а), со сглаженной микроструктурой и низкой шероховатостью, что в свою очередь, задает-

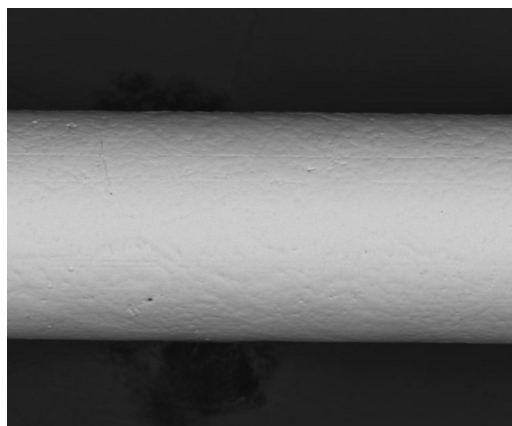
ся условиями осаждения, составом раствора химического никелирования и плотностью загрузки. Микрорельеф покрытий определяется наличием на поверхности «сфероидов» (рис. 1б). Это вытянутые в плоскости подложки образования с достаточно высоким соотношением отношения радиуса к высоте «сфероида» [22–23].

Обычно используемая на практике плотность загрузки при осаждении покрытий не превышает 2.0 дм²/л [1]. В работе было изучено влияние данного технологического параметра на процессы роста Ni-P покрытий.

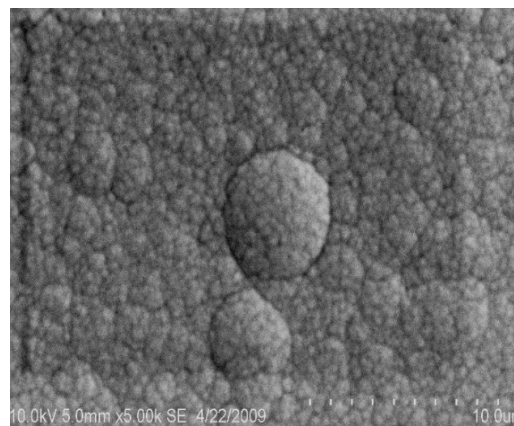
С увеличением плотности загрузки скорость осаждения имеет устойчивую тенденцию к снижению (табл. 1), что было описано ранее [1].

При увеличении плотности загрузки с 0.5 до 3.0 дм²/л скорость осаждения (табл. 1) снижается почти в два раза. Начиная с плотности загрузки 1.0 дм²/л снижение скорости осаждения с ростом плотности загрузки происходит практически линейно. Увеличение плотности загрузки вызывает быстрое снижение pH раствора химического никелирования (табл. 1), уменьшение концентрации ионов никеля и восстановителя, поэтому процесс осаждения через какое-то время почти прекращается. Об этом свидетельствует сравнение зависимостей толщин покрытий, полученных при временах осаждения 40 и 60 мин (рис. 2). При плотности загрузки 3.0 дм²/л толщины покрытий практически совпадают.

Подложка оказывает заметное влияние на топографию растущих покрытий, поскольку Ni-P покрытия точно копируют все детали рельефа поверхности подложки. Уменьшение времени осаждения приведет к снижению толщины покрытий, из-за чего микрорельеф подложки может оказывать влияние на топографию поверх-



а

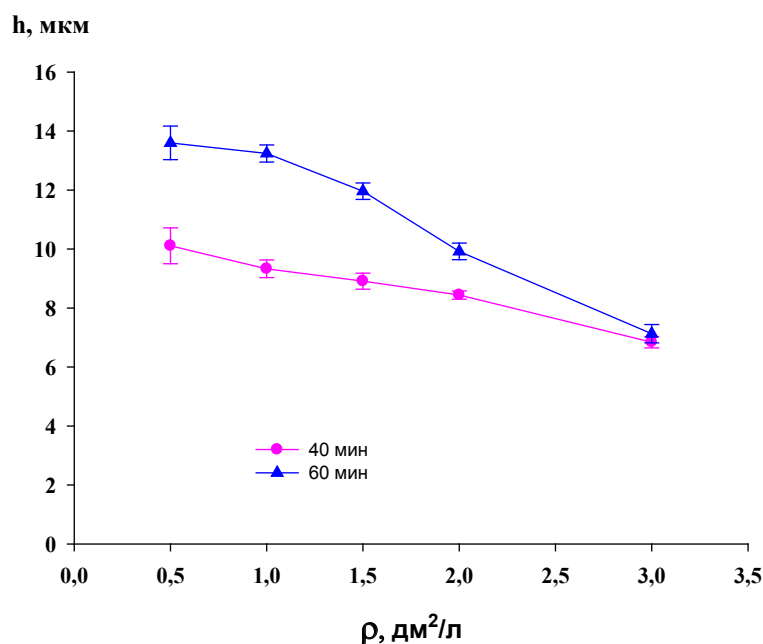


б

Рис. 1. Поверхность Ni-P покрытия, осажденного на оптическое волокно с Si защитно-упрочняющим покрытием (а), «сфероидная» структура покрытий (б). Увеличение: а – $\times 250$, б – $\times 5000$

Таблица 1. Скорость осаждения покрытий, содержание фосфора в покрытиях и изменение pH раствора химического никелирования (ΔpH) после осаждения при различных плотностях загрузки

| Плотность загрузки, $дм^2/л$ | Скорость осаждения, $мкм/ч$ | Содержание фосфора, мас. % | ΔpH |
|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|
| 0.5 | 13.6 ± 1.2 | 8.1 ± 0.4 | 0.24 ± 0.06 |
| 1.0 | 13.1 ± 0.5 | 8.7 ± 0.2 | 0.39 ± 0.04 |
| 1.5 | 11.9 ± 0.6 | 9.4 ± 0.2 | 0.48 ± 0.05 |
| 2.0 | 9.9 ± 0.5 | 9.8 ± 0.3 | 0.72 ± 0.07 |
| 3.0 | 7.5 ± 0.5 | 10.7 ± 0.4 | 0.85 ± 0.04 |

**Рис. 2.** Зависимость толщины покрытий от плотности загрузки

ности покрытий. С учетом этого, продолжительность осаждения в дальнейших исследованиях была выбрана равной 60 мин. Осаждение при минимальной плотности загрузки ($0.5 дм^2/л$) приводит к образованию типичного рельефа поверхности Ni-P покрытий (рис. 3). На поверхности покрытия присутствуют многочисленные «сфероиды», большая часть из которых перекрывается в агломераты различной формы. В то же время рельеф поверхности достаточно сглаженный, поскольку высота большинства «сфероидов» не превышает 30–40 нм.

Увеличение плотности загрузки качественно не изменяет топографию поверхности покрытий (рис. 4). На поверхности покрытия увеличивается количество «сфероидов», они становятся более мелкими и образуют агломераты различной формы. По этой причине выделение хорошо различимых сфероидов представляет сложную задачу.

На поверхности встречаются отдельные поры, вероятно, образовавшиеся в результате адсорбции пузырьков водорода, которые препятствуют осаждению покрытия на данном участке.

Имеющиеся на поверхности покрытия углубления линейной формы, вероятно, также могут быть связаны с путями удаления пузырьков водорода с поверхности покрытия. Другой причиной их возникновения может являться недостаточно качественная полировка стальной подложки.

Увеличение плотности загрузки до $2 дм^2/л$ приводит к увеличению радиусов «сфероидов», что можно заключить из сравнения микрофотографий (рис. 4 и 5). В то же время высота «сфероидов» становится меньше. При максимальной в нашей серии экспериментов плотности загрузки $3.0 дм^2/л$ топография и микрорельеф растущего покрытия принципиально не изменяется,

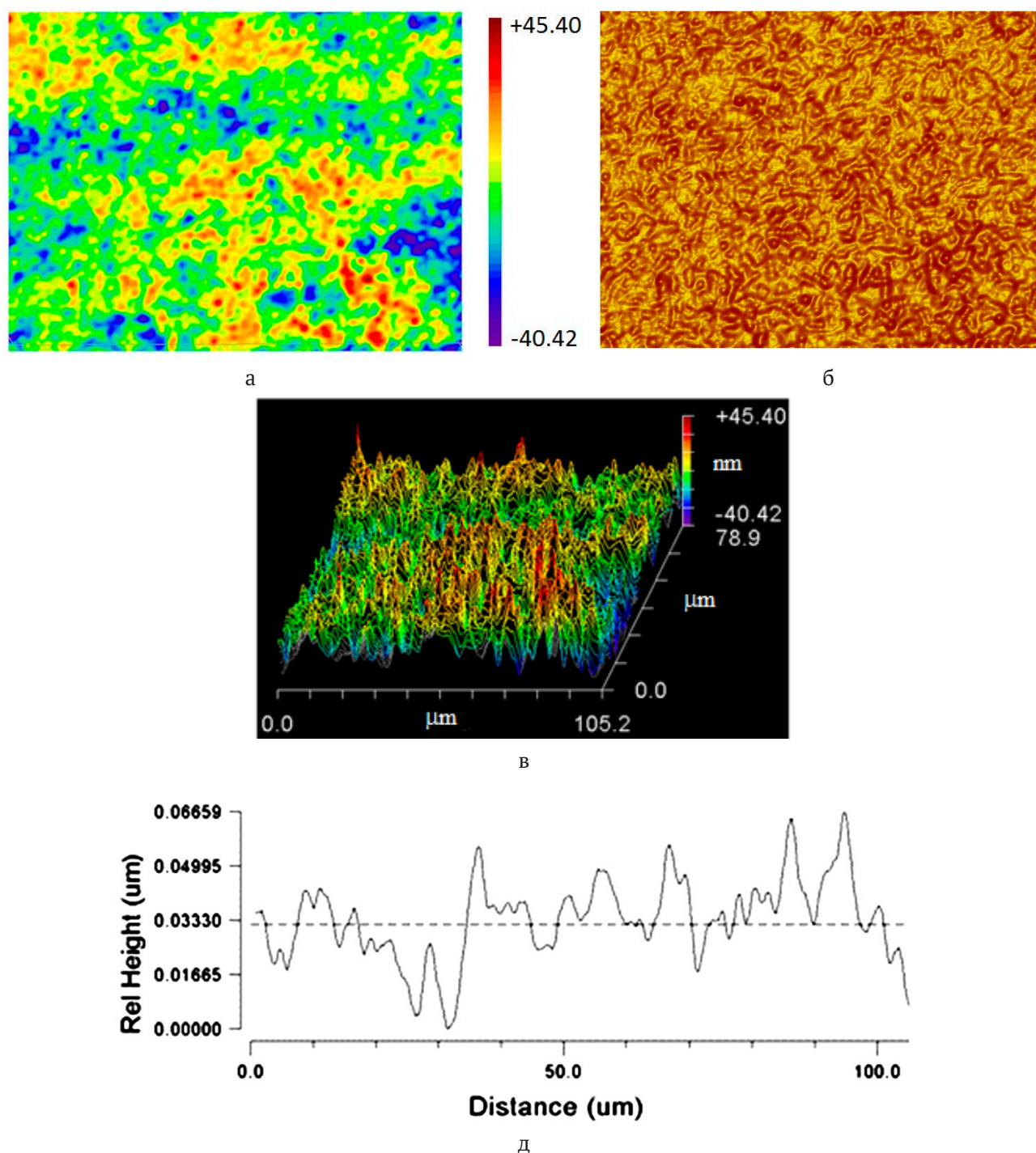


Рис. 3. Топография и микрорельеф покрытия: а – топографическая карта высот, б – карта градиентов; в – 3D изображение поверхности; г – микропрофиль вдоль выделенного направления. Плотность загрузки $0.5 \text{ дм}^2/\text{л}$

помимо «сфероидов» наблюдаются те же характерные элементы структуры – поры, линейные углубления.

Для более детального сравнения шероховатости были проанализированы параметры шероховатости покрытий, полученных при исследованных плотностях загрузки (табл. 2).

Сравнение параметров микрошероховатости покрытий указывает на то, что с ростом плотности загрузки шероховатость покрытий не имеет тенденции к увеличению. Более того, полученные при плотности загрузки $2.0 \text{ дм}^2/\text{л}$ параметры микрошероховатости покрытий являются минимальными в исследованной серии образцов.

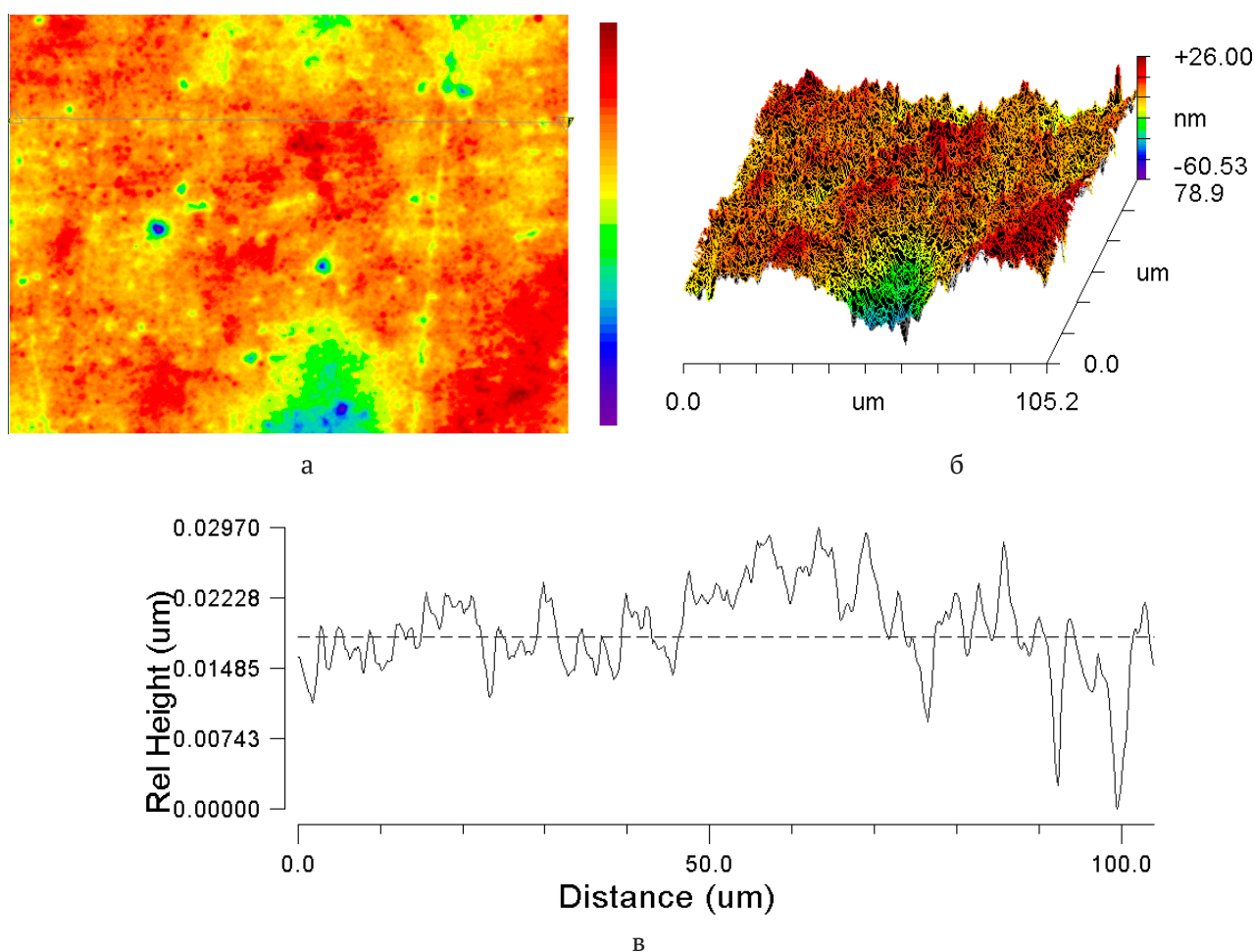


Рис. 4. Топография и микрорельеф покрытия: а – топографическая карта высот, б – 3D изображение поверхности; в – микропрофиль вдоль выделенного направления. Плотность загрузки 1.0 дм²/л

Таблица 2. Параметры микрошероховатости Ni-P покрытий, полученных при различной плотности загрузки

| Плотность загрузки, дм ² /л | R_a , нм | rms , нм | R_z , нм | PV , нм |
|--|------------|------------|------------|-----------|
| 0.5 | 8.5±2.1 | 10.8±2.6 | 54.7±23.9 | 81.1±17.4 |
| 1.0 | 7.1±1.4 | 9.3±1.5 | 62.5±4.9 | 95.6±12.6 |
| 2.0 | 4.7±1.2 | 6.2±1.6 | 26.8±1.3 | 50.3±7.4 |
| 3.0 | 5.2±1.3 | 7.4±0.3 | 51.3±16.6 | 72.5±25.0 |

При плотности загрузки 3.0 дм²/л параметры микрошероховатости также сравнительно малы. Некоторое их увеличение, возможно, связано с тем, что при данной плотности загрузки в конце осаждения происходит локализация роста покрытия. Это вызывает появление на поверхности покрытия образований неправильной формы высотой ~100 нм, выступающих над остальной гладкой поверхностью (рис. 6). Примерный диаметр таких образований 100–250 мкм.

Причина возникновения таких образований может быть связана с тем, что процесс осажде-

ния происходит с низкой скоростью, поверхность покрытия не успевает обновляться, и отравляется примесными соединениями, адсорбированными из раствора. Активными остаются только отдельные участки растущей поверхности, что и вызывает локализацию роста покрытия.

Поскольку процесс роста покрытия происходит путем образования «сфероидов», дальнейшая обработка результатов заключалась в нахождении средних значений высоты (\bar{h}), радиуса «сфероидов» (\bar{r}) и отношения этих параметров

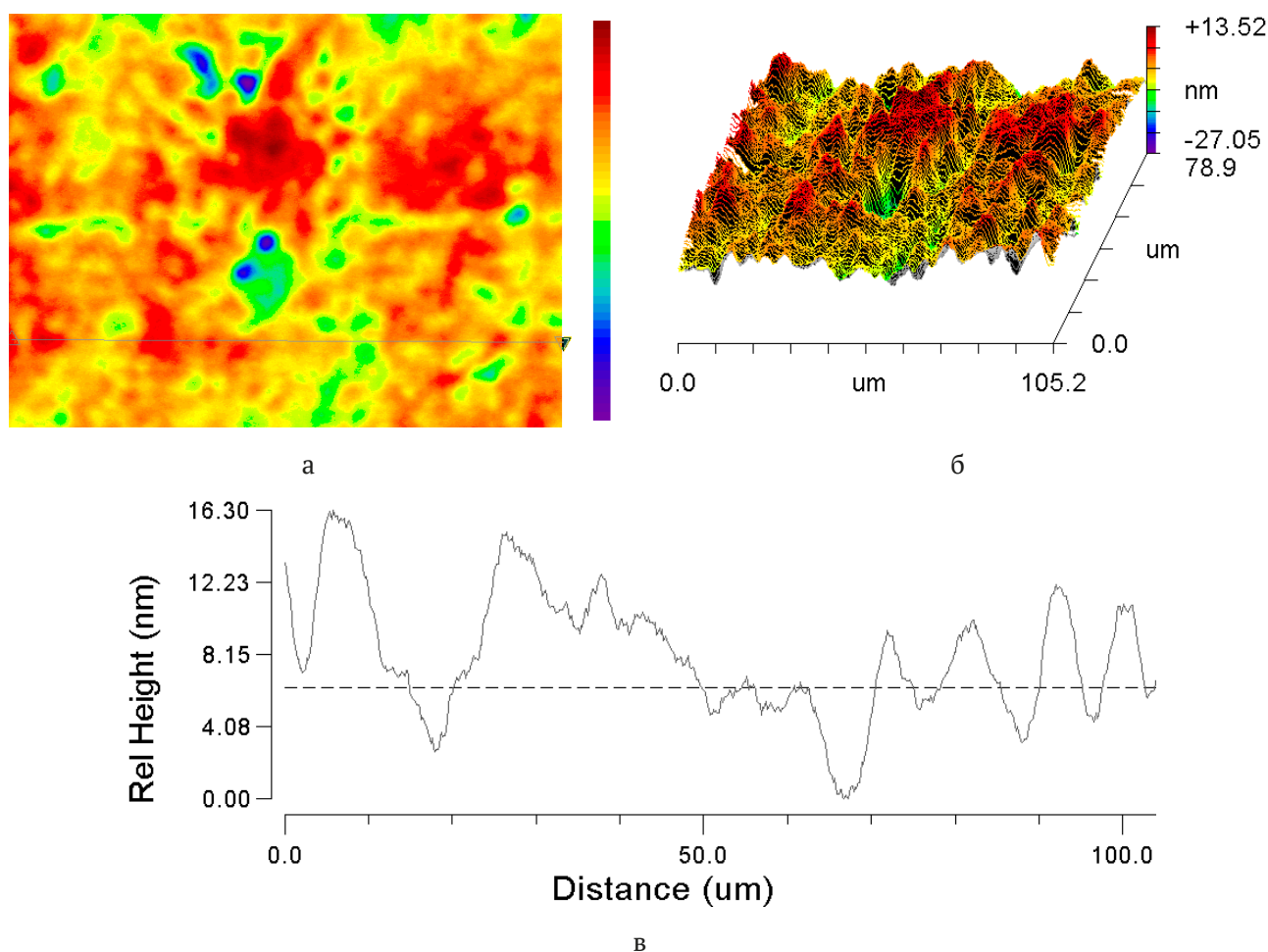


Рис. 5. Топография и микрорельеф покрытия: а – топографическая карта высот, б – 3D изображение поверхности; в – микропрофиль вдоль выделенного направления. Плотность загрузки 2.0 дм²/л

$\left(\frac{r}{h}\right)$ (рис. 7) из профилограмм. Для обработки использовали фрагменты профилограмм, где «сфероиды» явно не перекрываются.

Средние значения для каждой из плотностей загрузки были получены усреднением по нескольким образцам, на каждом из которых было получено от 70 до 200 экспериментальных значений. Результаты обработки представлены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что изменение параметров \bar{h} , \bar{r} и отношения $\left(\frac{r}{h}\right)$ носит немонотонный характер. С увеличением плотности загрузки до 1 дм²/л радиусы и высоты «сфероидов» уменьшаются, при этом отношение $\left(\frac{r}{h}\right)$ почти не изменяется. Последнее обстоятельство указывает на близкий характер роста покрытий. В то же время

снижение средних радиусов и высот «сфероидов» может быть связано с усилением пассивационных явлений в ходе роста покрытия. Более высокая плотность загрузки вызывает более интенсивное подкисление приэлектродного слоя раствора, снижение скорости осаждения, усиление ингибирования продуктами процесса осаждения.

Дальнейшее увеличение плотности загрузки до 2.0 дм²/л приводит к заметному увеличению радиусов «сфероидов» при незначительном уменьшении их высот. Эти противоположные тенденции в изменении параметров «сфероидов» приводят к значительному росту отношения $\left(\frac{r}{h}\right)$.

Одной из вероятных причин увеличения радиусов «сфероидов» может являться то, что метод интерференционной микроскопии и 3D профилографии не обладает достаточным разрешением для исследования тонкой структуры образующихся «сфероидов». Возможно, наблю-

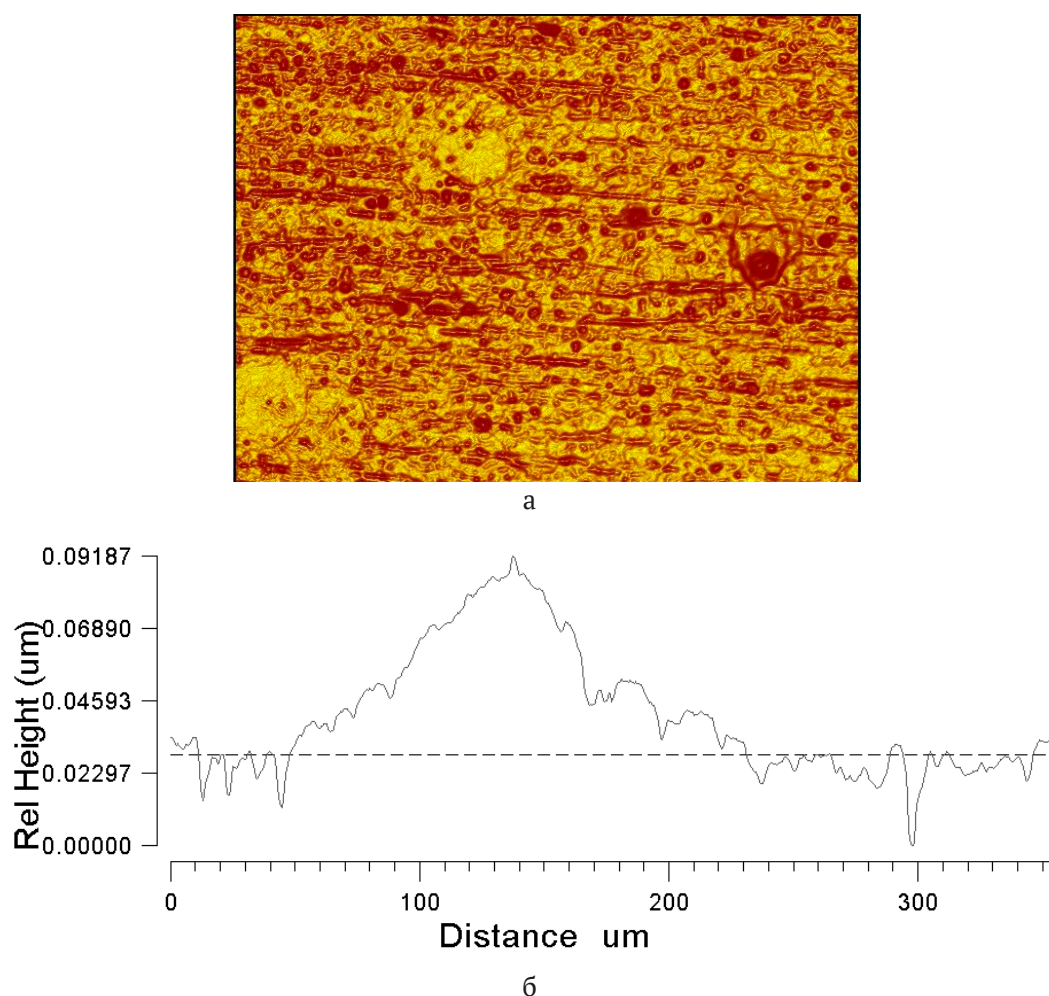


Рис. 6. Топография и микрорельеф Ni-P покрытий, полученных при плотности загрузки 3.0 дм²/л: а – карта градиентов, б – микропрофиль вдоль выделенного направления

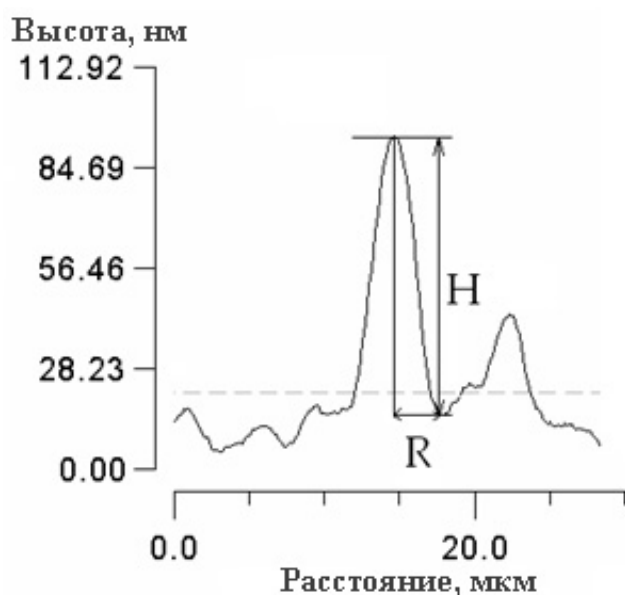


Рис. 7. Схема обработки профилограмм

даемые в данных условиях «сфероиды» представляют собой агрегаты из более мелких «сфероидов». На сложную структуру «сфероидов», в частности, указывают результаты, полученные методом АСМ [25–27]. В то же время нельзя исключать, что в условиях достаточно низкой каталитической активности растущего осадка и низкой скорости осаждения единственной возможностью продолжать рост является рост в горизонтальном направлении, позволяющий генерировать ювенильную поверхность осадка. Близкие явления наблюдались при росте покрытий в присутствии стабилизирующих добавок [23].

При плотности загрузки 3.0 дм²/л происходит уменьшение радиусов и отношения $\left(\frac{r}{h}\right)$ при сла-

бом изменении высоты «сфероидов» (табл. 3).

Несмотря на сложный характер изменения параметров «сфероидов», мы попытались ис-

Таблица 3. Параметры, характеризующие размеры сфероидов и скорости их роста в вертикальной плоскости (V_v) и плоскости подложки (V_s)

| Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$ | \bar{r} , мкм | \bar{h} , нм | $\left(\frac{r}{h}\right)$ | V_r , нм/с | V_b , нм/с |
|--|-----------------|------------------|----------------------------|----------------|-----------------|
| 0.5 | 2.77 ± 0.14 | 21.22 ± 1.46 | 143 ± 9 | 880 ± 46 | 6.74 ± 0.44 |
| 1 | 1.53 ± 0.08 | 11.1 ± 0.7 | 155 ± 9 | 994 ± 59 | 6.40 ± 0.01 |
| 2 | 3.63 ± 0.26 | 8.1 ± 0.7 | 478 ± 29 | 2319 ± 139 | 4.85 ± 0.01 |
| 3 | 2.35 ± 0.18 | 10.7 ± 1.4 | 264 ± 26 | 1073 ± 107 | 4.05 ± 0.01 |

пользовать механизм слоистого роста для описания процессов их роста [22–23, 25]. В рамках этого механизма были определены средние скорости роста «сфероидов» в латеральном (V_r) и нормальном направлениях (V_b) (табл. 3).

Анализ результатов табл. 3 указывает на то, что увеличение плотности загрузки приводит к замедлению скорости нормального роста. Следует отметить, что ее увеличение с 0.5 до 1.0 $\text{дм}^2/\text{л}$ оказывает достаточно слабое влияние на скорости роста как в нормальном, так и в латеральном направлениях.

Основная причина замедления нормального роста – это подкисление раствора химического никелирования в процессе осаждения покрытия (табл. 1). Еще в большей мере происходит подкисление приповерхностного слоя раствора [28]. Эти изменения состава раствора блокируют вертикальный рост.

Замедление нормального роста со снижением pH раствора отмечалось ранее [23]. Подкисление раствора с ростом плотности загрузки должно приводить и к замедлению латерального роста, однако результаты указывают на увеличение скорости роста «сфероидов» в данном направлении. Вероятно, это связано с тем, что в данном случае в результате профилометрических измерений мы регистрируем размеры не единичного «сфероида», а образования, состоящего из нескольких «сфероидов».

Дальнейшая обработка полученных результатов заключалась в статистическом анализе выборок радиусов и высот «сфероидов», отношения r/h для каждой из исследованных плотностей загрузок.

Для каждой плотности загрузки были получены гистограммы распределения сфероидов по размерам (отдельно были построены гистограммы распределения по r и h), и распределения отношения этих величин (r/h). На рис. 8–9 представлены гистограммы распределения величин r , h и отношений r/h для покрытий, полученных при разных плотностях загрузки.

Для того чтобы оценить соответствие полученных распределений нормальному закону, были рассчитаны значения коэффициентов асимметрии (γ_1^*), эксцесса (γ_2^*) и допустимые для нормального распределения значения этих коэффициентов [28]:

$$|\gamma_1^*| \leq \gamma_{1,\text{норм}}^* \quad (1)$$

$$|\gamma_2^*| \leq \gamma_{2,\text{норм}}^* \quad (2)$$

Максимальные допустимые значения коэффициентов асимметрии ($\gamma_{1,\text{норм}}^*$) и эксцесса ($\gamma_{2,\text{норм}}^*$) рассчитывали по следующим формулам:

$$\gamma_{1,\text{норм}}^* = 3\sqrt{D(\gamma_1^*)}, \quad (3)$$

$$\gamma_{2,\text{норм}}^* = 5\sqrt{D(\gamma_2^*)}, \quad (4)$$

где $D(\gamma_1^*)$ и $D(\gamma_2^*)$ – дисперсии этих величин, которые находили из следующих уравнений:

$$D(\gamma_1^*) = \frac{6(n-1)}{(n+1)(n+3)}, \quad (5)$$

$$D(\gamma_2^*) = \frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}. \quad (6)$$

В табл. 4–6 представлены результаты прове-

Таблица 4. Статистические параметры распределения «сфероидов» по радиусам

| Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$ | r , мкм | γ_1^* | γ_2^* | n | $\gamma_{1,\text{норм}}^*$ | $\gamma_{2,\text{норм}}^*$ |
|--|---------------|--------------|--------------|-----|----------------------------|----------------------------|
| 0.5 | 2.8 ± 0.1 | 1.76 | 0.81 | 142 | 0.60 | 1.94 |
| 1 | 1.5 ± 0.1 | 0.78 | 1.02 | 195 | 0.52 | 1.68 |
| 2 | 3.6 ± 0.3 | -0.11 | 0.46 | 82 | 0.78 | 2.46 |
| 3 | 2.4 ± 0.2 | 0.28 | 0.59 | 71 | 0.84 | 2.62 |

Таблица 5. Статистические параметры распределения «сфероидов» по высотам

| Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$ | h , нм | γ_1^* | γ_2^* | n | γ_1^* норм | γ_2^* норм |
|--|----------------|--------------|--------------|-----|-------------------|-------------------|
| 0.5 | 21.2 ± 1.5 | 1.10 | 0.90 | 142 | 0.60 | 1.94 |
| 1 | 11.1 ± 0.7 | 1.52 | 1.15 | 195 | 0.52 | 1.68 |
| 2 | 8.1 ± 0.7 | 1.64 | 0.95 | 82 | 0.78 | 2.46 |
| 3 | 10.7 ± 1.4 | 1.25 | 1.18 | 71 | 0.84 | 2.62 |

Таблица 6. Статистические параметры распределения «сфероидов» по отношениям r/h

| Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$ | r/h | γ_1^* | γ_2^* | n | γ_1^* норм | γ_2^* норм |
|--|--------------|--------------|--------------|-----|-------------------|-------------------|
| 0.5 | 143 ± 9 | 1.66 | 0.81 | 142 | 0.60 | 1.94 |
| 1 | 155 ± 9 | 22.2 | 3.69 | 195 | 0.52 | 1.68 |
| 2 | 478 ± 29 | 8.88 | 2.57 | 82 | 0.78 | 2.46 |
| 3 | 264 ± 26 | 0.11 | 0.51 | 71 | 0.84 | 2.62 |

денных расчетов для образцов, полученных при различных плотностях загрузки.

Сравнение коэффициентов асимметрии и эксцесса, рассчитанных для выборки экспериментальных значений параметров «сфероидов», с аналогичными коэффициентами для нормального распределения позволяет сделать вывод о том, что для большей части плотностей загрузки распределение «сфероидов» по размерам не подчиняется нормальному закону. Отклонения от нормального закона обусловлены повышенными значениями коэффициента асимметрии. Наиболее неоднородным является распределение параметра r/h . Это очевидно даже из внешнего вида гистограмм (рис. 8в, 9в) без дополнительной статистической обработки. Коэффициент эксцесса для большинства случаев соответствует нормальному распределению.

Соответствие распределения «сфероидов» по размерам нормальному закону может указывать на то, что все «сфероиды» растут по одному механизму. О возможной одновременной реализации механизмов нормального и слоистого роста упоминалось в работе [24]. В использованных нами условиях осаждения не наблюдалось «сфероидов» с малыми значениями отношения r/h , что характерно для механизма нормального роста. Поэтому отклонения от нормального распределения могут быть связаны с тем, что в ряде случаев вместо единичных сфероидов, мы регистрируем агрегаты из этих «сфероидов». Используемый нами метод не обладает необходимым разрешением по горизонтали. Для этого следует использовать метод атомно-силовой микроскопии, однако в виду трудоемкости метода получить аналогичный объем выборки будет затруднительно. Наличие отдельных «сфе-

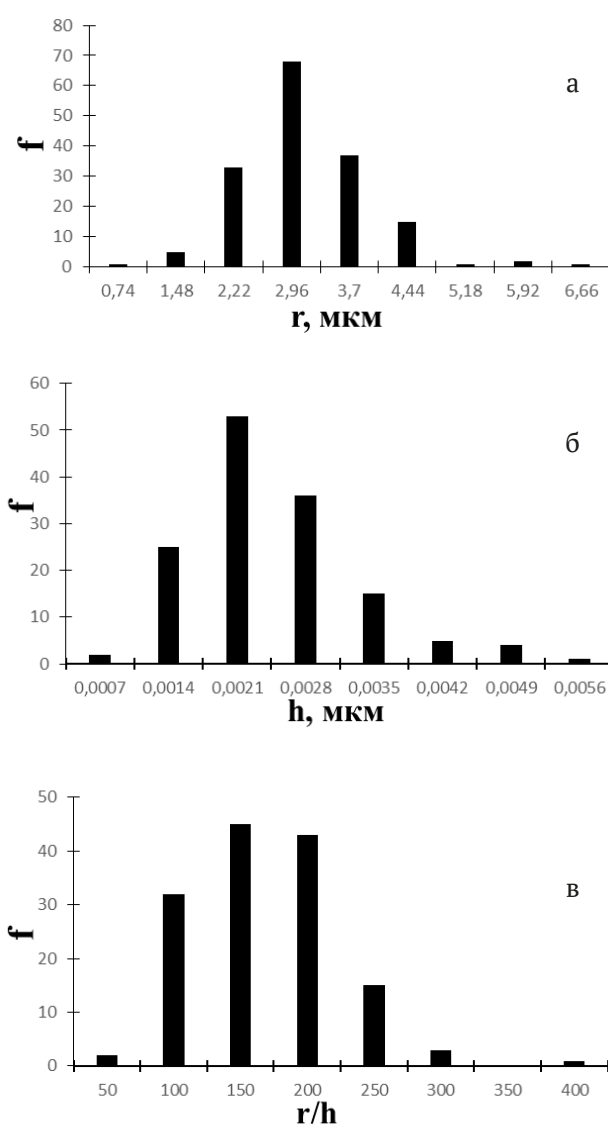


Рис. 8. Гистограмма распределения «сфероидов»: а – по r , б – по h , в – по отношению r/h , f – частота. Плотность загрузки $0.5 \text{ дм}^2/\text{л}$

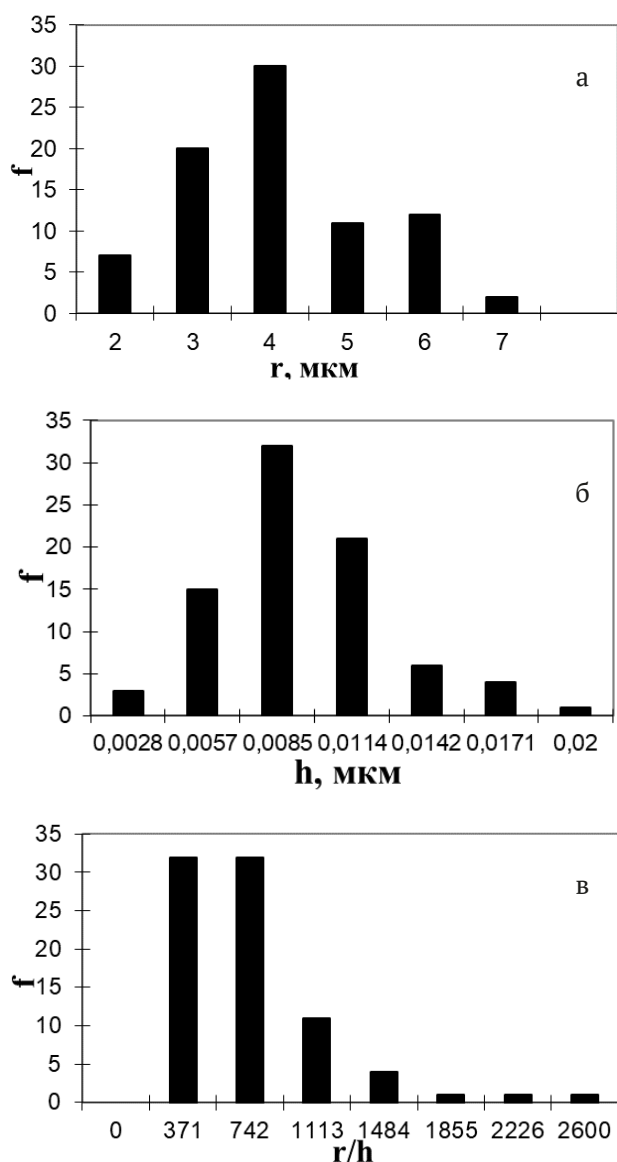


Рис. 9. Гистограмма распределения «сфероидов»: а – по r , б – по h , в – по отношению r/h , f – частота. Плотность загрузки $2,0 \text{ дм}^2/\text{л}$

роидов» и агрегатов из них в одной статистической выборке, возможно, приводит к отклонениям от нормального закона.

В то же время полученные результаты не противоречат механизму слоистого роста, поскольку в процессе осаждения покрытия происходит изменение pH электролита, снижение скорости осаждения, что может усилить пассивационные явления на растущей поверхности. Из-за этого движение отдельных атомных слоев, распространяющихся по поверхности, может быть заблокировано. По этой причине возникает несколько центров роста (несколько пакетов слоев роста). Эти вновь возникшие «сфероиды» рас-

тут до тех пор, пока они не перекрываются друг с другом (рис. 16). Таким образом, происходит структурирование растущего «сфероида». Округлая форма этих образований обусловлена тем, что при этом достигается минимальная поверхностная энергия на границе раздела «сфероид»-раствор, поскольку аморфная структура покрытий не требует кристаллической огранки. Полагая, что изменения механизма роста не происходит, можно предположить, что это не скажется существенным образом на результатах расчета, представленных в табл. 3.

4. Заключение

Таким образом, изучение процессов роста при плотностях загрузки от $0,5$ до $3,0 \text{ дм}^2/\text{л}$ позволяет сделать заключение о том, что увеличение плотности загрузки в исследованном интервале значений не приводит к повышению шероховатости покрытий. Вероятно, условием перехода к механизму нормального роста и соответствующему повышению шероховатости покрытий является достаточно высокая каталитическая активность поверхности одновременно с разрядом ионов никеля в диффузионном или диффузионно-кинетическом режиме, что может иметь место при повышении температуры раствора химического никелирования или при снижении концентрации ионов никеля [24].

Повышение плотности загрузки усиливает подкисление раствора химического никелирования в процессе осаждения, что способствует повышению содержания фосфора в покрытиях и, как следствие, снижению их каталитической активности в реакции окисления восстановителя (гипофосфита натрия), из-за чего скорость осаждения заметно падает.

В условиях низкой скорости осаждения (низкой каталитической активности покрытий), по-видимому, не создаются условия для разряда ионов никеля в диффузионном режиме и переходу к механизму нормального роста с образованием дендритных осадков. Поэтому при увеличении плотности загрузки могут формироваться покрытия со сглаженной поверхностью.

Некоторое дополнительное увеличение шероховатости происходит только тогда, когда скорость осаждения снижается почти до нуля, и процесс роста происходит только на отдельных активных участках поверхности покрытия.

Полученные результаты следует принимать во внимание при осаждении Ni-P покрытий на поверхность оптического волокна.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. *Electroless nickel plating: fundamentals to applications*. Delaunois F., Vitry V., Bonin L. (eds.). CRC Press. 2019: 446. <https://doi.org/10.1201/9780429466274>
2. Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;571(15): 183–204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>
3. Chintada V. B., Koona R., Raju Bahubalendruni M. V. A. State of art review on nickel-based electroless coatings and materials. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2021;7(4): 1–14. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00568-7>
4. Muraliraja R., Selvan R. A. S., ... Sudagar J. A review of electroless coatings on non-metals: Bath conditions, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;960: 170723. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170723>
5. Biswas P., Das S. K., Sahoo P. Investigation of tribological and corrosion performance of duplex electroless Ni-P/Ni-Cu-P coatings. *Materials Today: Preceedings*. 2023;80(2): 1122–1129. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.119>
6. Oh S., Kim D., Kim K. Ch., Kim D.-I., Chung W., Shin B.-H. Electrochemical properties of electroless Ni plated super duplex stainless in 3.5% NaCl solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2023;18(10): 100287. <https://doi.org/10.1016/j.ijeoe.2023.100287>
7. Lee B. Review of the present status of optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology*. 2023;9: 57–79. [https://doi.org/10.1016/S1068-5200\(02\)00527-8](https://doi.org/10.1016/S1068-5200(02)00527-8)
8. Engelbrecht R. Fiber Optic strain and temperature sensing: overview of principles. *Proceedings Sensor*. 2017: 255–260. <https://doi.org/10.5162/sensor2017/B6.1>
9. Li J., Sun X., Huang L., Stolov A. Optical fiber for distributed sensing in harsh environments. *Fiber Optic Sensors and Applications XV*, 13. 2017; 106540E. <https://doi.org/10.1117/12.2305433>
10. Liu H. H., Hu D. J. J., Sun Q., ... Shum P. P. Specialty optical fibers for advanced sensing applications. *Opto-Electronic Science*. 2023;2(2): 220025. <https://doi.org/10.29026/oes.2023.220025>
11. Salunkhe T. T., Kim I. T. Sequential dual coating with thermosensitive polymers for advanced fiber optic temperature sensors. *Sensors*. 2023;23(6): 2898. <https://doi.org/10.3390/s23062898>
12. Janani R., Majumder D., Scrimshire A., ... Bingham P. A. From acrylates to silicones: a review of common optical fibre coatings used for normal to harsh environments. *Progress in Organic Coatings*. 2023;180: 107557. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107557>
13. Popelka M., Stolov A. A., Hokansson A. S., Li J., Hines M. J. A new polyimide coating for optical fibers: demonstration of advantageous characteristics in harsh environments. *Optical Components and Materials XIX*. 2022;11997: 119970J. <https://doi.org/10.1117/12.2608322>
14. Popov S. M., Voloshin V. V., Vorobyov I. L., ... Chamorovski Y. K. Optical loss of metal coated optical fibers at temperatures up to 800 °C. *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. 2012;21(1): 45–51. <https://doi.org/10.3103/S1060992X12010080>
15. Lupi C., Vendittozzi C., Ciro E., Felli F., Pilone D. Metallurgical aspects of Ni-coating and high temperature treatments for FBG spectrum regeneration. *Materials*. 2023;16(8): 2943. <https://doi.org/10.3390/ma16082943>
16. Filas R. W. Metallization of silica optical fiber. *MRS Proceedings*. 1998;531: 263–268. <https://doi.org/10.1557/PROC-531-263>
17. Wysokiński K., Stańczyk T., Gibała K., ... Nasiłowski T. New methods of enhancing the thermal durability of silica optical fibers. *Materials*. 2014;7: 6947–6964. <https://doi.org/10.3390/ma7106947>
18. Rosolem J. B., Penze R. S., Bassan. F. R., ... Junior M. A. R. Electroless nickel-plating sealing in FBG pressure sensor for thermoelectric power plant engines applications. *Journal of Lightwave Technology*. 2019;37(18): 4791–4798. <https://doi.org/10.1109/JLT.2019.2920120>
19. Mei X., Jiang B. Thick nickel coating on surface of quartz optical fiber by electrochemical deposition method. *Applied Mechanics and Materials*. 2015;727-728: 51–55. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.727-728.51>
20. Shiuea Sh.-Ts., Yang C.-H., Chub R.-Sh., Yang Ts.-J. Effect of the coating thickness and roughness on the mechanical strength and thermally induced stress voids in nickel-coated optical fibers prepared by electroless plating method. *Thin Solid Films*. 2005;485: 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.024>
21. Huang L., Wang Zh., Li Zh., Deng W. Electroless nickel plating on optical fiber probe. *Chinese Optics Letters*. 2009;6: 472–474. <https://doi.org/10.3788/COL20090706.0472>
22. Петухов И. В. О механизме роста Ni-P покрытий, получаемых методом химического осаждения. *Электрохимия*. 2007;43(1): 36–43. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9464514>
23. Петухов И. В. Влияние компонентов раствора химического никелирования на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий. *Электрохимия*. 2008;44(2): 161–172. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9603578>
24. Петухов И. В., Медведева Н. А., Мушинский С. С., Набиуллина М. Р. Причины образования металлической фазы в растворах химического никелирования. *Журнал прикладной химии*. 2012;85(1): 32–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43912048>
25. Петухов И. В., Семенова В. В., Медведева Н. А., Обороин В. А. Влияние времени осаждения на процессы формирования Ni-P покрытий. *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*. 2011;3(3): 47–56. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17563299>
26. Wang J.-Y., Peng B., Xie H.-N., Cai W.-B. In situ ATR-FTIR spectroscopy on Ni-P alloy electrodes. *Electrochimica*

Acta. 2009;54(6): 1834–184. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.015>

27. Elansezhan R., Ramamoorthy B., Kesavan N. The influence of SDS and GTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni-P deposits. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009;209: 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.01.057>

28. Вашкялис П.-А. Ю. *Закономерности и механизм автокаталитического восстановления металлов в водных растворах*. Диссертация доктора химических наук. Вильнюс: 1982. 405 с.

29. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*. М: Высшая школа; 1978. 319 с.

Информация об авторах

Петухов Игорь Валентинович, к. х. н., доцент кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3110-668x>
petukhov-309@yandex.ru

Медведева Наталья Александровна, к. х. н., доцент, заведующая кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0042-5418>
nata-kladova@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.10.2023; одобрена после рецензирования 18.04.2024; принята к публикации 15.05.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.136

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12490>

Кулонометрический метод анализа для определения концентрации и степени окисления ванадия в электролите ванадиевой проточной батареи с использованием водородно-ванадиевой ячейки

Э. А. Петухова^{1,2✉}, В. С. Ершова¹, А. В. Терентьев^{1,2}, Е. А. Рубан¹, Р. Д. Пичугов^{2,3}, Д. В. Конев¹, А. А. Усенко^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Российская Федерация

²ООО «Инэнерджи»,
2-й Котляковский пер., 18, Москва 115201, Российская Федерация

³Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Миусская пл., 9, стр.1, Москва 125047, Российская Федерация

Аннотация

Определение содержания ванадия и средней степени окисления ионов ванадия в электролите является важнейшей задачей как при производстве и эксплуатации ванадиевых проточных батарей, так и в научных исследованиях, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик электролитов на протяжении всего их жизненного цикла. В данной статье рассматривается решение этой проблемы с помощью кулонометрического анализа образцов электролита, циркулирующих через ячейку с мембранно-электродным блоком, состоящим из газодиффузионного водородного электрода, протонообменной мембраны и жидкостного проточного электрода. Процедура кулонометрического анализа включает в себя окисление образца до наивысшей степени окисления ванадия с последующим восстановлением до степени окисления +4. Параметры процедуры (режимы поляризации и условия завершения) были установлены таким образом, чтобы свести к минимуму относительную погрешность определения концентрации ванадия до 5 % и среднюю степень окисления до 2 % на основе электролитов модельного состава с различными концентрациями и степенями окисления ванадия, включая серноокислые, а также смешанно-кислые ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$) составы.

Ключевые слова: ванадиевый электролит, ванадиевые проточные батареи, кулонометрия, водородный электрод, концентрация, степень окисления ванадия

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-00157.

Для цитирования: Петухова Э. А., Ершова В. С., Терентьев А. В., Рубан Е. А., Пичугов Р. Д., Конев Д. В., Усенко А. А. Кулонометрический метод анализа для определения концентрации и степени окисления ванадия в электролите ванадиевой проточной батареи с использованием водородно-ванадиевой ячейки. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 128–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12490>

For citation: Petukhova E. A., Ershova V. S., Terentyev A. V., Ruban E. A., Pichugov R. D., Konev D. V., Usenko A. A. Coulometric analysis method for determining the concentration and degree of oxidation of vanadium in the electrolyte of a vanadium flow battery using a hydrogen vanadium cell. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 128–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12490>

✉ Элина Азатовна Петухова, e-mail: ea.petukhova@yandex.ru

© Петухова Э. А., Ершова В. С., Терентьев А. В., Рубан Е. А., Пичугов Р. Д., Конев Д. В., Усенко А. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Окислительно-восстановительные проточные батареи являются перспективной электрохимической технологией для интеграции с возобновляемыми источниками энергии благодаря своей гибкости и масштабируемости [1–3]. Ванадиевые проточные батареи (ВПБ) стали неоспоримыми конкурентами в энергетике будущего, по всему миру реализованы десятки проектов, а также продолжается интеграция их в энергетические сети [4, 5]. Ванадиевые проточные батареи (ВПБ) состоят из резервуаров с электролитом, графитовых электродов, ионнообменных мембран и систем циркуляции для обеспечения эффективного хранения энергии. Значительная часть (от трети до половины) стоимости за киловатт-час (кВт·ч) энергии, накапливаемой по этой технологии, приходится на электролит на основе соединений ванадия [6]. Многочисленные исследования посвящены вопросам оптимизации состава ванадиевого электролита и способам приготовления, повышения эксплуатационных характеристик и их периодического контроля. Методы производства электролита и изучение протекающих в нем реакций постоянно развиваются и совершенствуются благодаря постоянным исследованиям [7–11].

Кроссовер соединений ванадия [12, 13] и возникновение побочных электродных реакции во время работы ВПБ [14–16] приводят к снижению емкости из-за нарушения баланса заряда между положительным и отрицательным электролитами (т. е. при равном объеме положительного и отрицательного электролита, одинаковой концентрации соединений ванадия в них и общей средней степени окисления двух электролитов в окрестности +3.5). Для решения этой проблемы разрабатываются различные подходы, включая пассивное и активное восстановление баланса (ребалансировка) положительной и отрицательной емкости электролита - гидравлическое шунтирование [17], градиент давления [18], введение восстановителей [19] и вспомогательных электрохимических устройств, которые восстанавливают ванадиевый электролит с помощью воды [20, 21] или окисления водорода [22].

Следует отметить, что производство электролита и его обслуживание в процессе эксплуатации требуют периодического контроля ключевых характеристик электролита - концентрации и средней степени окисления ионов ванадия. Для решения этой проблемы было предложено несколько методов. Например, в работах

[23–25] предлагается мониторинг средней степени окисления ванадиевого электролита с помощью потенциометрических измерений. Для определения общего содержания ванадия в образце электролита его следует дополнить другим аналитическим методом. В работе [26] предлагается добавление восстановителя или окислителя для перевода ванадия в заданное валентное состояние, при этом концентрация ванадия в каждом валентном состоянии рассчитывается на основе объема исходного образца и количества добавленного окислителя/восстановителя. Метод может быть дополнен измерениями спектра поглощения полученных растворов. Спектрофотометрический метод, описанный в [27, 28], также требует предварительной калибровки с использованием эталонов. Концентрации соединений ванадия в степенях окисления +3 и +4 в исследуемом образце определяются на основе этих калибровочных зависимостей. Для электролитов с концентрацией 1–2 М оптическое поглощение перестает линейно зависеть от концентрации, что усложняет процесс калибровки. Кроме того, изменения в составе электролита в отношении концентрации и кислотного состава могут вызвать сдвиги в характерных пиках поглощения соединений ванадия в степенях окисления +3, +4 и +5 из-за изменений кислотности раствора и появления новых полос поглощения из-за комплексных соединений ванадия, зависящих от концентрации [29, 30]. Использование микроэлектродов для амперометрических исследований представляется многообещающим, но его применимость была продемонстрирована только для обратимых окислительно-восстановительных пар ванадиевых электролитов низкой концентрации [31, 32].

Целью данного исследования является оценка применимости кулонометрического метода для определения характеристик электролита с использованием проточной ячейки с мембранно-электродным блоком (МЭБ) состава H_2 (PtC)//протонообменная мембрана// $V^{n(n-1)}/V^{n+1}$, где n колеблется от 3 до 5. Ранее МЭБ аналогичного состава (объединяющие газодиффузионные водородные и жидкостные проточные ванадил/ванадатные полуэлементы) были предложены для автономных систем накопления энергии [33, 34] и в качестве вспомогательных устройств для электрохимической ребалансировки [35]. Насколько нам известно, такие МЭБ не использовались в аналитических целях в отношении состава электролита ВПБ [36–38].

2. Экспериментальная часть

В испытаниях на определение степени окисления и концентрации ионов ванадия рассматривались 3 образца: 1 – сернокислый электролит с составом 1 М VO_2SO_4 в 4 М H_2SO_4 (степень окисления ванадия +4), 2 – сернокислый электролит с концентрацией ванадия 1.6 М и средней степенью окисления ванадия +3.5 в 2.4 М H_2SO_4 и 3 – смешанно-кислый электролит из коммерческого ванадиевого проточного аккумулятора.

В качестве образца 1 использовался сернокислый электролит, приготовленный из тригидрата ванадилсульфата $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ марки реагента (Reakhim, Россия) и серной кислоты (95 %, Сигматек, Россия) квалификации ХЧ. Навеска сульфата ванадила растворялась в предварительно приготовленном 4 М растворе серной кислоты до достижения заданного объема раствора.

Для образца 2 сернокислый электролит с известной концентрацией ванадия (1.6 М) и средней степенью окисления ванадия +3.5 в 2.4 М серной кислоте был приготовлен из пентаоксида ванадия V_2O_5 99.6 % (Sigma-Aldrich, США). Химическое восстановление пентаоксида ванадия V_2O_5 до степени окисления +4 проводилось при помощи щавелевой кислоты (дигидрат, ХЧ, VWR Chemicals, США) в 2.4 М растворе серной кислоты, с последующим электролизом разделенного на две порции сернокислого раствора ванадия в степени окисления +4 до степени окисления +3 и +5 соответственно [39].

Образец 3 представлял собой коммерческий смешанно-кислый электролит, который был синтезирован согласно полученному документу от компании LIAONING GREPALOFU NEW ENERGY CO.LTD по тем диапазонам содержания значений прекурсоров, которые предоставлены компанией: содержание сульфата ванадия (III) – 10–15 мас. %, сульфата ванадия (IV) – 8–12 мас. %, серной кислоты – 10–12 мас. %, воды – 50–60 мас. %, соляной кислоты – 10–12 мас. %. Согласно данному документу средние значения концентраций в образце 3 составляли: $C_v = 1.65$ М, $C(\text{SO}_4) = 2.7$ М, $C(\text{Cl}) = 3.014$ М. При этом концентрация ванадия в коммерческом образце может находиться в интервале от 1.32 до 1.98 М.

Также был изготовлен фоновый раствор электролита – раствор серной кислоты концентрацией 4 М.

Электрохимические измерения выполняли на установке, схема которой показана на рис. 1, резервуар для электролита (2), перистальти-

ческий насос (3) (BT100-1L, LongerPump, Китай). К резервуару (2) подсоединен гидрозатвор (4). Источником водорода является генератор водорода ГВЧ-36А (5) (НПП «Химэлектроника», Россия), водород увлажняли, пропуская через склянку Дрекселя, наполненную дистиллированной водой (6). Скорость подачи водорода на газодиффузионный электрод составляла 2 л/ч, циркуляция электролита через жидкостный проточный электрод была со скоростью 100 мл/мин. Электрохимические измерения проводили на гальваностате/потенциостате P-20X (Electrochemical Instruments) – (7). Потенциостат подключали к ячейке (1) по двухэлектродной схеме: рабочий электрод – жидкостный проточный электрод, противэлектрод – водородный газодиффузионный электрод. Описание использованных процедур электрохимических измерений приведено в разделе 3.1. *Параметры измерительной процедуры.*

Проточная электрохимическая ячейка, используемая для измерений (см. схему на рис. 2), состояла из титановых концевых пластин (1), прокладок из листового материала Viton (2), электропроводящих прокладок из фольги Graflex (3) (АО «НПО «Унихимтек», Россия), никелевых токосъемников (4), электродных графитовых пластин (5, 8), проточных рамок из тефлона (часть с выгравированными проточными каналами 6а и закрывающая часть 6б). Водородным

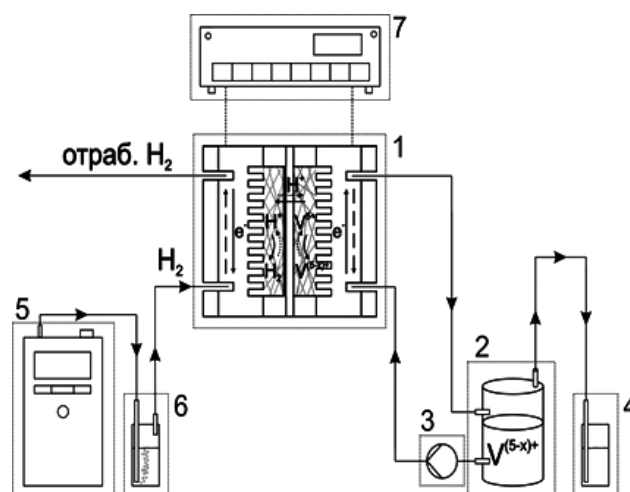


Рис. 1. Установка для определения концентрации и степени окисления ванадия в электролите, где 1 – проточная электрохимическая ячейка; 2 – резервуар для анализируемого раствора электролита; 3 – насос; 4 – гидрозатвор; 5 – генератор водорода; 6 – увлажнитель водорода; 7 – потенциостат/гальваностат

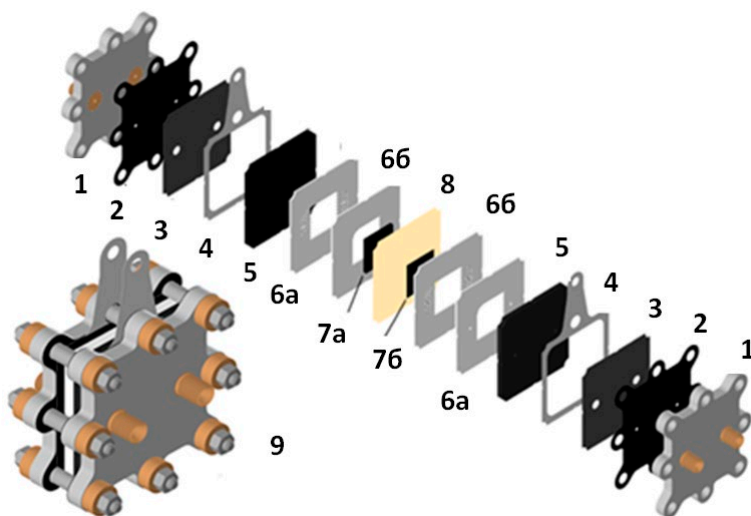


Рис. 2. Проточная электрохимическая ячейка с мембранно-электродным блоком, где 1 – концевые пластины с присоединениями для подачи электроактивных сред (водород и сернокислый водный раствор с пробой ванадиевого электролита); 2 – прокладки-изоляторы из резины; 3 – прокладка из углеродной фольги; 4 – металлический токоподвод; 5 – графитовая токосъемная пластина водородного электрода; 6 – рамка-ограничитель электродного пространства, состоящая из двух прокладок-изоляторов (6а, 6б), имеющих с внутренних сторон проточные каналы для подачи сред в электродные пространства; 7а – водородный газодиффузионный электрод; 7б – ванадиевый пористый проточный электрод; 8 – протонообменная мембрана-сепаратор; 9 – ячейка в сборе

газодиффузионным электродом (7а) служила углеродная бумага Freudenberg H23C8, покрытая Pt/C катализатором (0.516 мг/см^2), в качестве пористого проточного электрода использовался углеродный войлок (Sigracell GFD 4,65EATA, SGL GmbH, Германия) (7б), протонообменная мембрана (8) представляла собой перфторированную катионообменную мембрану IEM-N102 (Zhongding New Energy Co., Ltd, Китай).

2.1. Методика проведения измерений для определения значений концентрации и средней степени окисления ионов ванадия в ванадиевом электролите при помощи кулонометрического анализа

Для проведения анализа пробы используется установка, изображенная на рис. 1. Для проведения испытаний собирается мембранно-электродный блок (рис. 2). МЭБ подключается к потенциостату по двухэлектродной схеме таким образом, что рабочим электродом является углеродный войлок, а противоэлектродом – водородный газодиффузионный электрод с нанесенным каталитическим слоем Pt/C.

Необходимо включить подачу водорода на газодиффузионный электрод, для этого включается генератор водорода (5) (GVCh-36A (NPP

Khimelectronika, Russia)) и перистальтический насос, который осуществляет циркуляцию водорода через увлажняющий резервуар (6). Таким образом, в резервуаре поддерживается постоянное избыточное давление водорода ~20 мбар независимо от того, потребляется или генерируется водород на ячейке в ходе измерений.

Необходимо смочить углеродный войлок на катодной стороне фоновым электролитом 4 М H_2SO_4 . Для этого в резервуар (2) необходимо налить 20 мл фонового электролита и включить перистальтический насос (3). Процедура прокачки фонового электролита для только что собранного мембранно-электродного блока продолжается около 30 минут. Скорость прокачки водорода через газодиффузионный электрод составляет 2 л/ч, скорость прокачки электролита на углеродном войлоке составляет 100 мл/мин.

Если установка используется повторно, то перед анализом необходимо провести промывку углеродного войлока при помощи фонового раствора электролита. Для этого необходимо включить перистальтический насос (3), залить в резервуар (2) 20 мл фонового электролита, подождать 5-10 минут, слить этот электролит из резервуара. Повторить эту процедуру еще 2 раза.

Для определения зарядов Q_i^0 в резервуар (2) вносится проба фонового электролита, проводится процедура электрохимических измерений в 4 этапа, описанная в 3.1. *Параметры измерительной процедуры*. Фоновый электролит после проведения процедуры сливается.

Для проведения самого анализа необходимо внести в резервуар (2) 10 мл фонового электролита и 1 мл исследуемой пробы. Ванадиевый электролит имеет свойство оставаться на стенках пипетки, при помощи которой идет отбор 1 мл пробы. Поэтому для уменьшения погрешности при анализе рекомендуется при помощи пипетки ввести исследуемую пробу, затем после перемешивания пробы с раствором фонового электролита набрать в эту пипетку разбавленный раствор пробы и слить ее обратно в резервуар. Повторить это 3 раза. Таким образом, можно смыть остатки ванадиевого электролита со стенок пипетки. После этого проводится процедура электрохимических измерений, описанная в главе 3.1. *Параметры измерительной процедуры* для определения значений зарядов Q_i .

2.2. Методология кулонометрического анализа

Предлагаемый метод основан на переводе пробы электролита с соединениями ванадия, имеющими неизвестную общую концентрацию C_v и среднюю степень окисления OS , в полностью окисленное состояние в степени окисления +5, а затем в состояние со степенью окисления +4. Баланс зарядов, которые затрачиваются на этап окисления и восстановления, отражает рис. 3. Заряд на этапе окисления, Q_{ox} , связан с объемом пробы электролита, V , и неизвестной средней степенью окисления ванадия в нем, OS , следующим соотношением:

$$Q_{ox} = (5 - OS) \cdot C_v \cdot F \cdot V, \quad (1)$$

где C_v – концентрация всех форм ванадия в пробе, F – постоянная Фарадея. Заряд, пропускае-

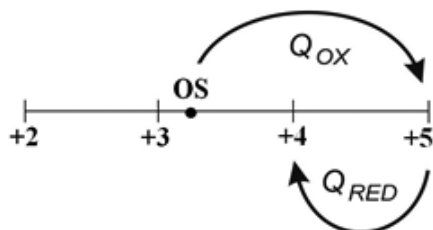


Рис. 3. Схема кулонометрического определения степени окисления и концентрации ванадия

мый на этапе восстановления, Q_{red} , можно рассчитать по формуле:

$$Q_{red} = C_v \cdot F \cdot V. \quad (2)$$

Следовательно, обе неизвестных, C_v и OS , определяются из решения системы уравнений (1), (2):

$$OS = 5 - Q_{red} / Q_{ox} \quad (3)$$

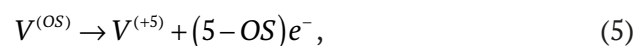
$$C_v = Q_{red} / (F \cdot V). \quad (4)$$

Таким образом, задача отыскания C_v и OS сводится к измерению Q_{ox} и Q_{red} . А для этого, в свою очередь, требуется выбрать условия, обеспечивающие единственность протекания электрохимических реакций преобразования редокс-форм ванадия, а также определить условия проведения и окончания этапов окисления и восстановления. Это требует применения подходящей кулонометрической ячейки, разработки процедуры измерения и ее апробации на модельных составах с известными C_v и OS . Этому посвящен следующий раздел.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Параметры измерительной процедуры

В водородно-ванадиевой ячейке с мембранно-электродным блоком состава $H_2(Pt-C)|IEM|V^{(n-1)+}/V^{n+}$, где n варьируется от 3 до 5, в процессе измерения протекают реакции:



т. е. для изменения степени окисления ванадия используется выделение/окисление водорода на газодиффузионном электроде. Контроль потенциала жидкостного проточного электрода необходим для определения полноты протекания реакций (5, 6). В свою очередь, возможность контролировать потенциал ванадиевого проточного электрода по заданному напряжению ячейки существует, если обеспечить условия, в которых водородный электрод будет мало поляризуемым. Этому способствует высокий ток обмена реакции (7) по сравнению с обеими реакциями (5, 6). Для более надежного выполнения условия малой поляризуемости газодиффузионного электрода в ходе всего измерения на него подается увлажненный при комнатной температуре водород, а проба ванадиевого электролита перед измерением дополнительно разбавляется

кислым фоновым электролитом в соотношении 1:10. Такое разбавление, помимо снижения поляризации водородного электрода из-за уменьшения протекающих токов, позволяет существенно снизить число переноса по ионам ванадия вследствие увеличения отношения концентраций H^+ и катионов ванадия.

Для выбора напряжений ячейки, отвечающих полному окислению ванадия до степени окисления +5 и его восстановлению до степени окисления +4, и при этом исключающих протекание побочных реакций (окисления компонентов электролита или материала электрода в первом случае и более глубокому восстановлению ванадия во втором), была проведена регистрация вольтамперограмм в условиях, когда на жидкостный проточный электрод подавали фоновый электролит 4 М H_2SO_4 и ванадиевый электролит со степенью окисления +4 (рис. 4а, б).

Участок малых токов на фоновой кривой рис. 4 (а) вплоть до 1.3 В, позволяет считать, что при напряжениях меньше 1.3 В протекающий через ячейку с ванадиевым электролитом ток будет главным образом определяться процессами преобразования соединений ванадия (т. е. фоновый ток будет минимален). Судя по кривой рис. 5б, нежелательный процесс восстановления ванадия (+4) с заметной скоростью начнется при напряжении менее 0.4 В. Таким образом, для обеспечения максимального выхода по току первой

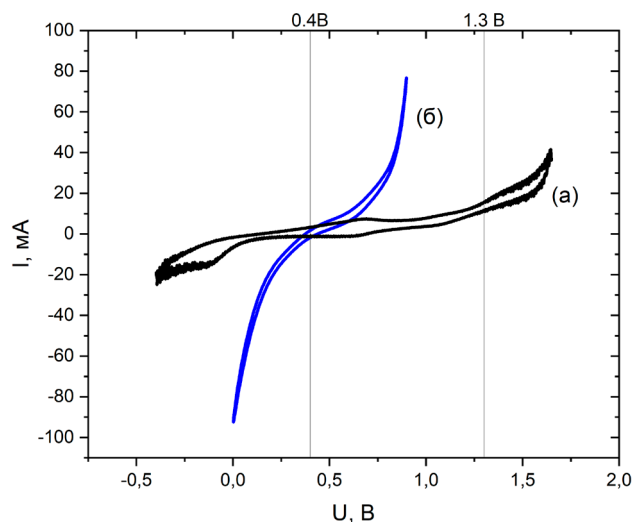


Рис. 4. Вольтамперограммы ячейки рис. 2, полученные при наложении развертки напряжения со скоростью 20 мВ/с и подаче на водородный электрод увлажненного водорода, а на жидкостный электрод (а) – раствора серной кислоты 4 М; (б) – модельный электролит со степенью окисления ванадия +4

из реакций (4) не следует превышать $U_{max} = 1.3$ В, а избыточного восстановления соединений ванадия до степени окисления ниже +4 удастся избежать, если второй этап кулонометрии проводить при напряжениях не ниже $U_{min} = 0.4$ В.

Для обеспечения наименьшей продолжительности анализа пробы логично проводить этапы окисления и восстановления в потенциостатическом режиме, задавая на соответствующих этапах измеренные выше U_{max} и U_{min} . Однако наложение таких больших скачков напряжения будет сопровождаться высокими импульсными токами. Оценка величины этих токов может быть произведена на основании данных об удельном сопротивлении ячейки, полученных методом электрохимического импеданса. Эта величина, найденная по высокочастотной отсечке годографа, составляет около 0.4 Ом·см², что дает плотность импульсного тока в момент переключения U_{max} на U_{min} : $(U_{max} - U_{min}) / 0.4 \text{ Ом·см}^2 = 2.25 \text{ А/см}^2$. Рабочая площадь поверхности МЭБ (рис. 2) составляет 4 см², то есть плотность импульсного тока для такого МЭБ ~ 9 А/см². Так как необходимо точно зарегистрировать полный пропущенный заряд, измерение таких токов (больших вначале каждого этапа и близких к нулю в кон-

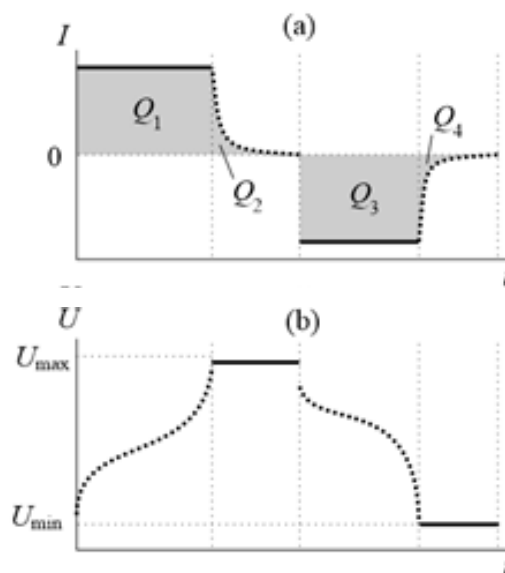


Рис. 5. Схематические зависимости тока (а) и напряжения (б) от времени в ходе двухэтапной процедуры полного окисления и частичного восстановления соединений ванадия с разбивкой каждого этапа на гальваностатический и потенциостатический шаги. Сплошными линиями отмечены накладываемые на ячейку характеристики, пунктирными – измеряемые

це) очень сильно повышает требования к потенциостату в составе установки. Чтобы обойти эту проблему, каждый из этапов окисления и восстановления разбит на два шага – гальваностатический, с условием завершения по достижению предельного напряжения, и потенциостатический – поддержание предельного напряжения до достижения малого стационарного тока соответствующего направления. Данная схема двухэтапной поляризации ячейки с разбиением каждого этапа на 2 шага приведена на рис. 5, где отдельно показаны зависимости тока (а) и напряжения (б) от времени. Измеряемые на каждом из четырех шагов заряды Q_i (где i – номер шага) связаны с Q_{RED} и Q_{OX} следующим образом: $Q_{\text{OX}} = Q_1 + Q_2$, а $Q_{\text{RED}} = Q_3 + Q_4$.

Также необходимо учесть, что при переключении направления тока происходит перезарядка двойного электрического слоя (ДЭС) на электродах с развитой поверхностью, а также электрохимическое преобразование электроактивных соединений, не входящих в аликвоту анализируемого электролита (т. е. примеси, содержащиеся в фоновом электролите, материалах МЭБ и проточных контурах установки, главным образом – результаты анализа предыдущей порции электролита при многократном повторении измерения). Для снижения вносимых вышеперечисленными факторами погрешностей ввели предварительный этап измерения, заключающийся в применении такой же схемы поляризации ячейки (рис. 5), когда в ее жидкостном контуре циркулирует только фоновый электролит. В резуль-

тате определяются величины Q_i^0 . Эти величины используются для коррекции зарядов Q_i , измеренных в ходе анализа ванадиевого электролита. Таким образом, итоговые формулы для расчета средней степени окисления OS и концентрации C_v пробы ванадиевого электролита выглядят следующим образом:

$$OS = 5 - \frac{(Q_3 - Q_3^0) + (Q_4 - Q_4^0)}{(Q_1 - Q_1^0) + (Q_2 - Q_2^0)}, \quad (8)$$

$$c_v = \frac{(Q_3 - Q_3^0) + (Q_4 - Q_4^0)}{FV}. \quad (9)$$

В соотношения (8) и (9) входят абсолютные значения зарядов Q_i и Q_i^0 .

На рис. 6 показаны результаты применения такой последовательности измерений к образцу 1. В качестве условия прекращения потенциостатических шагов 2 и 4 выбрали снижение абсолютного значения тока до 3 мА/см² – эта величина была установлена экспериментально – такое значение принимает стационарный ток, компенсирующий изменение степени окисления соединений ванадия в результате кроссовера на анод. Поскольку эта величина определяется транспортными характеристиками мембраны и каталитического слоя анода в отношении соединений ванадия, ее уточнение необходимо для каждой новой сборки МЭБ с материалами другой марки.

В табл. 1 даны значения зарядов Q_i по данным рис. 6, а также величины Q_i^0 на подготови-

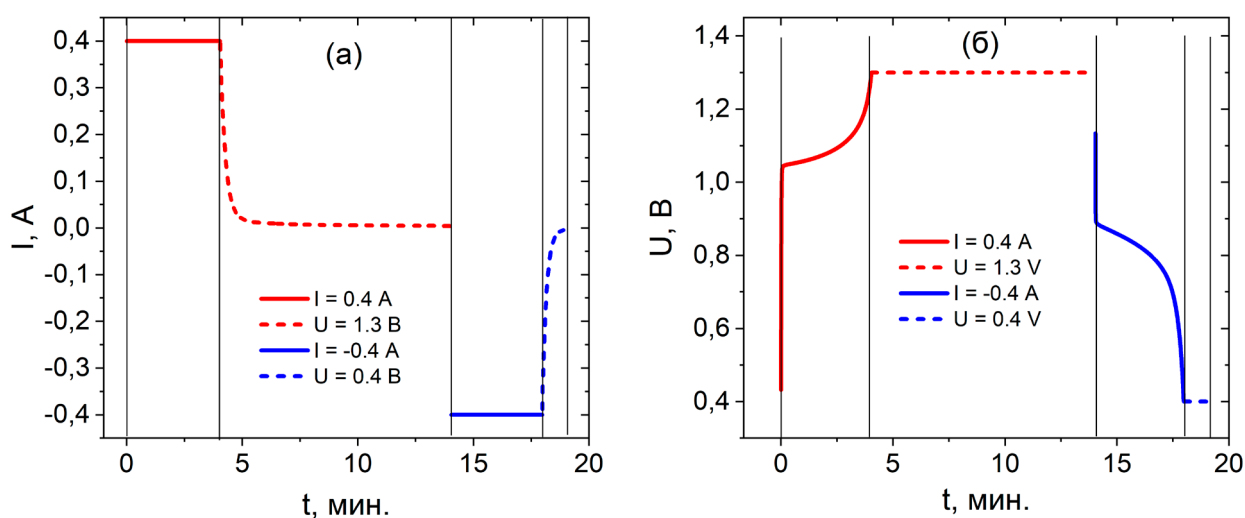


Рис. 6. Зависимости тока (а) и напряжения (б) от времени в ходе анализа образца 1. Сплошной линией показаны гальваностатические участки, пунктиром – потенциостатические. В легенде отмечены параметры, задаваемые на каждом из 4-х шагов

Таблица 1. Величины зарядов, полученные в ходе анализа образца 1 и фонового электролита 4 М H_2SO_4

| Номер шага процедуры (<i>i</i>) | Образец 1 | |
|-----------------------------------|--------------|------------|
| | Q_i^0 , Кл | Q_i , Кл |
| 1 | 0.13 | 78.71 |
| 2 | 0.05 | 24.28 |
| 3 | 0.27 | 99.56 |
| 4 | 0.03 | 2.56 |

тельном этапе анализа фонового электролита.

Исходя из значений зарядов, указанных в табл. 1, была рассчитана концентрация ионов ванадия C_v по формуле (9), она составила 1.05 М, а также была рассчитана по формуле (8) средняя степень окисления ванадия OS , она составила 3.99.

3.2. Воспроизводимость результатов измерений

Для оценки воспроизводимости методики были проведены серии измерений на образце 1 и на образце 2. Результаты этих измерений указаны в табл. 2 и 3 соответственно.

Для увеличения точности измерений концентраций и степеней окисления все эксперименты проводились на одной сборке МЭБ. Увеличение отклонения средней концентрации для образца 1 и образца 2 с номером эксперимента не происходит, оно случайное, что является погрешностью отбора аликвоты. При этом отклонение значений средней степени окисления во всех экспериментах для образца 1 и образца 2, составляет менее 1 %.

Также в процессе проведения экспериментов каждый раз заново измерялись корректировочные значения зарядов на фоновом электролите

Таблица 2. Сопоставление результатов измерения средней степени окисления и концентрации ванадия в образце 1 в результате проведения 4 экспериментов

| № анализа | Образец 1 | |
|------------------------|-----------|-------------|
| | C_v , М | OS |
| 1 | 1.05 | 3.990 |
| 2 | 1.02 | 3.993 |
| 3 | 1.07 | 3.994 |
| 4 | 1.01 | 3.990 |
| Среднее значение | 1.04 | 3.992 |
| Станд. отклон. | 0.014 | 0.001 |
| Доверительный интервал | 1.04±0.04 | 3.992±0.003 |

$Q_{(i)}^0$, при этом возрастание зарядов $Q_{(i)}^0$, которое могло бы свидетельствовать о загрязнении и/или деградации материалов МЭБ, не наблюдалось. Поэтому можно ожидать, что у разработанной ячейки достаточно большой ресурс.

3.3. Анализ смешанно-кислого электролита

Для оценки работоспособности предлагаемого метода измерения средней степени окисления и концентрации ванадиевого электролита для других составов ванадиевых электролитов в отношении минеральных кислот, был выбран смешанно-кислый ванадиевый электролит, который используется в коммерческих ванадиевых проточных батареях – образец 3.

Для проведения исследования пробы смешанно-кислого электролита была собрана новая ячейка с МЭБ, где были заменены электродные материалы и мембрана. Фоновый электролит, применяющийся для разбавления пробы 1:10, был подготовлен согласно анионному составу исследуемого смешанно-кислого электролита.

Было проведено 3 эксперимента по определению средней степени окисления и концентрации смешанно-кислого ванадиевого электролита. В табл. 4 указаны рассчитанные по результатам измерений значения средней степени окис-

Таблица 3. Результаты определения C_v и OS для образца 2

| № анализа | Образец 2 | |
|------------------------|-------------|-------------|
| | C_v , М | OS |
| 1 | 1.610 | 3.51 |
| 2 | 1.597 | 3.49 |
| 3 | 1.602 | 3.49 |
| 4 | 1.612 | 3.49 |
| Среднее значение | 1.605 | 3.495 |
| Станд. отклон. | 0.004 | 0.005 |
| Доверительный интервал | 1.605±0.011 | 3.495±0.016 |

Таблица 4. Результаты определения C_v и OS для образца 3

| № анализа | Образец 3 | |
|------------------------|-----------|-------------|
| | C_v , М | OS |
| 1 | 1.440 | 3.38 |
| 2 | 1.460 | 3.39 |
| 3 | 1.480 | 3.39 |
| Среднее значение | 1.460 | 3.39 |
| Станд. отклон. | 0.011 | 0.003 |
| Доверительный интервал | 1.46±0.04 | 3.387±0.011 |

ления и концентрации ванадиевого электролита для образца 3.

Среднее значение концентрации ионов ванадия в смешанно-кислом электролите, рассчитанное по предлагаемой методике, составило 1.46 М, что входит, согласно методике, в диапазон допустимых концентраций ванадия.

Разброс результатов определения концентрации ванадия для всех трех образцов, хотя и не превышает 3 % от среднего значения определяемого параметра, тем не менее значительно превышает разброс результатов измерения OS (менее 0.3 %). Этот параметр определяется с более высокой точностью и воспроизводимостью, поскольку для его расчета используются только кулонометрические данные, тогда как погрешность определения C_v включает в себя ошибку при отборе аликвоты.

4. Выводы

Мы предложили метод определения основных характеристик электролита ВПРБ, позволяющий получать значения средней степени окисления OS и концентрации ионов ванадия C_v с относительным отклонением от среднего на уровне 3 % для концентрации и 0.3 % для степени окисления, продолжительностью одного измерения от единиц до нескольких десятков минут, и при этом требующий наличия в лаборатории достаточно простого и недорогого оборудования: источника водорода, перистальтического насоса производительностью 20–100 мл/мин и потенциостата, работающего с токами диапазона 1 мА – 0.5 А, а также измерительной ячейки с МЭБ площадью несколько см². Данный метод окажется востребованным на участках производства электролита ВПРБ, а также в исследовательских лабораториях, занимающихся развитием тематики ПРБ: необходимые для его реализации приборы, установки и материалы входят в базовое оснащение либо легкодоступны, методика выполнения измерений и обработка результатов проста, а аналитические характеристики, по меньшей мере, не уступают наиболее часто применяемому для анализа электролита спектрофотометрическому методу. Принцип метода, его экспериментальное оформление и разработанные процедуры (с небольшими вариациями) могут быть обобщены на токообразующие реакции с другими электроактивными веществами в водных электролитах, поскольку опираются на их базовую характеристику – способность к редокс-превращению на электродах

с приближенным к 100 % выходом по току в известном интервале потенциалов.

Заявленный вклад авторов

Конев Д. В. – концепция исследования, развитие методологии, научное руководство. Петухова Э. А. – проведение исследования, написание текста. Рубан Е. А., Ершова В. С. – проведение экспериментов. Терентьев А. В. – написание обзора. Пичугов Р. Д. – научное редактирование текста. Усенко А. А. – администрирование проекта.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Lourenssen K., Williams J., Ahmadpour F., Clemmer R., Tasnim S. Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*. 2019;25: 100844. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100844>
2. Aluko A., Knight A. A review on vanadium redox flow battery storage systems for large-scale power systems application. *IEEE Access*. 2023;11: 13773–13793. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2023.3243800>
3. Daniel M., Byron N. P., Krowne C. M. Harnessing redox flow batteries for industrial applications: Opportunities and future directions. *Journal of Power Sources*. 2024;591: 233889. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233889>
4. Jiang H. R., Sun J., Wei L., Wu M. C., Shy W., Zhao T. S. A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery. *Energy Storage Materials*. 2020;24: 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.005>
5. Li J., Wang Q., Zhang J. Design and development of large-scale vanadium redox flow batteries for engineering applications. *Journal of Power Sources*. 2024;591: 233855. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233855>
6. Minke C., Turek T. Techno-economic modelling and evaluation of flow batteries. In: *Flow batteries: from fundamentals to applications. Volume 2*. C. Roth, J. Noack, M. Skyllas-Kazacos (eds.). Wiley, VCH GmbH; 2023. p. 463–485. <https://doi.org/10.1002/9783527832767.ch20>
7. Sum E., Skyllas-Kazacos M. A study of the V (II)/V (III) redox couple for redox flow cell applications. *Journal of Power Sources*. 1985;15(2-3): 179–190. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(85\)80071-9](https://doi.org/10.1016/0378-7753(85)80071-9)
8. Rahman F., Skyllas-Kazacos M. Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions. *Journal of Power Sources* 1998;72(2): 105–110. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02692-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02692-X)
9. Li W., Zaffou R., Sholvin C. C., Perry M. L., She Y. Vanadium redox-flow-battery electrolyte preparation with reducing agents. *ECS Transactions*. 2013;53(7): 93. <https://doi.org/10.1149/05307.0093ecst>
10. Skyllas-Kazacos M., Cao L., Kazacos M., Kausar N., Mousa A. Vanadium electrolyte studies for the vanadium

redox battery—a review. *ChemSusChem*. 2016;9(13): 1521–1543. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600102>

11. Fenton A. M., Jha R. K., Neyhouse B. J., ... Brushett F. R. On the challenges of materials and electrochemical characterization of concentrated electrolytes for redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2022;10(35): 17988–17999. <https://doi.org/10.1039/D2TA00690A>

12. Lei Y., Zhang B. W., Zhang Z. H., Bai B. F., Zhao T. S. An improved model of ion selective adsorption in membrane and its application in vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*. 2018;215: 591–601. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.042>

13. Cecchetti M., Toja F., Casalegno A., Zago M. A comprehensive experimental and modelling approach for the evaluation of cross-over fluxes in vanadium redox flow battery. *Journal of Energy Storage*. 2023;68: 107846. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107846>

14. Sun C. N., Delnick F. M., Baggetto L., Veith G. M., Zawodzinski T. A. Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*. 2014;248: 560–564. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.125>

15. Wei L., Zhao T. S., Xu Q., Zhou X. L., Zhang Z. H. In-situ investigation of hydrogen evolution behavior in vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*. 2017;190: 1112–1118. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.039>

16. Schilling M., Zeis R. Investigating the V (II)/V (III) electrode reaction in a vanadium redox flow battery – a distribution of relaxation times analysis. *Electrochimica Acta*. 2024;477: 143771. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141058>

17. Bhattarai A., Ghimire P. C., Whitehead A., Schweiss R., Scherer G. G., Wai N., Hng H. H. Novel approaches for solving the capacity fade problem during operation of a vanadium redox flow battery. *Batteries*. 2018;4(4): 48. <https://doi.org/10.3390/batteries4040048>

18. Yan L., Li D., Li S., Xu Z., Dong J., Jing W., Xing W. Balancing osmotic pressure of electrolytes for nanoporous membrane vanadium redox flow battery with a draw solute. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;8(51): 35289–35297. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12068>

19. Cao L., Skyllas-Kazacos M., Menictas C., Noack J. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Chemistry*. 2018;27(5): 1269–1291. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2018.04.007>

20. Loktionov P., Konev D., Pichugov R., Petrov M., Antipov A. Calibration-free coulometric sensors for operando electrolytes imbalance monitoring of vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*. 2023;553: 232242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232242>

21. Noack J., Roznyatovskaya N., Pinkwart K., Tübke J. Vanadium proton exchange membrane water electrolyser. *Journal of Power Sources*. 2017;349: 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.039>

22. Feng W., Zeng Y., Deng F., Yang P., Dai S. A hydrogen-vanadium rebalance cell based on ABPBI membrane operating at low hydrogen concentration to restore the capacity of VRFB. *Journal of Energy Storage*. 2023;74: 109363. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109363>

23. Kim B. G., Lee S. J. Method for preparing electrolyte for vanadium redox flow battery using vanadium oxide. Патент US: № 9406961B2. Опубл. 02.08.2016.

24. Rudolph S., Schröder U., Bayanov I. M. On-line controlled state of charge rebalancing in vanadium redox flow battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013;703: 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.05.011>

25. Haisch T., Ji H., Weidlich C. Monitoring the state of charge of all-vanadium redox flow batteries to identify crossover of electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2020; 36: 135573. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135573>

26. Li L., Liu Y., Sun C. Methods for determining and/or adjusting redox-active element concentrations in redox flow batteries. Патент US: № 9846116B2. Опубл. 17.12.2019.

27. Wu H., Liu S., Liu C. Method for online detection of concentration of electrolyte of vanadium battery. Патент CN: № 102621085B. Опубл. 06.11.2013.

28. Wu X., Wang J., Liu S., Wu X., Li S. Study of vanadium (IV) species and corresponding electrochemical performance in concentrated sulfuric acid media. *Electrochimica Acta*. 2011;56(27): 10197–10203. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.006>

29. Agarwal H., Florian J., Goldsmith B. R., Singh N. V2+/V3+ redox kinetics on glassy carbon in acidic electrolytes for vanadium redox flow batteries. *ACS Energy Letters*. 2019;4(10): 2368–2377. <https://doi.org/10.1021/acsenrgylett.9b01423>

30. Petchsingh C., Quill N., Joyce J. T., ... Buckley D. N. Spectroscopic measurement of state of charge in vanadium flow batteries with an analytical model of VIV-VV absorbance. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;163(1): A5068. <https://doi.org/10.1149/2.0091601jes>

31. Stolze C., Meurer J. P., Hager M. D., Schubert U. S. An amperometric, temperature-independent, and calibration-free method for the real-time state-of-charge monitoring of redox flow battery electrolytes. *Chemistry of Materials*. 2019;31(15): 5363–5369. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02376>

32. Neyhouse B. J., Tenny K. M., Chiang Y. M., Brushett F. R. Microelectrode-based sensor for measuring operando active species concentrations in redox flow cells. *ACS Applied Energy Materials*. 2021;4(12): 13830–13840. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02580>

33. Yufit V., Hale B., Matian M., Mazur P., Brandon N. P. Development of a regenerative hydrogen-vanadium fuel cell for energy storage applications. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013;160(6): A856. <https://doi.org/10.1149/2.086306jes>

34. Hsu N. Y., Devi N., Lin Y. I., ... Chen Y. S. Study on the effect of electrode configuration on the performance of a hydrogen/vanadium redox flow battery. *Renewable Energy*. 2022;190: 658–663. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.03.151>

35. Pichugov R., Loktionov P., Pustovalova A., ... Antipov A. Restoring capacity and efficiency of vanadium redox flow battery via controlled adjustment of electrolyte composition by electrolysis cell. *Journal of Power Sources*. 2023;569: 233013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233013>

36. Nolte O., Volodin I. A., Stolze C., Hager M. D., Schubert U. S. Trust is good, control is better: a review on monitoring and characterization techniques for flow battery electrolytes. *Materials Horizons*. 2021;8(7): 1866–1925. <https://doi.org/10.1039/D0MH01632B>

37. Zhao X., Nam J., Jung H. Y., Jung S. Real-time state of charge and capacity estimations of vanadium redox flow battery based on unscented Kalman filter with a forgetting factor. *Journal of Energy Storage*. 2023;74: 109146. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109146>

38. Puleston T., Serra M., Costa-Castelló R. Vanadium redox flow battery capacity loss mitigation strategy based on a comprehensive analysis of electrolyte imbalance effects. *Applied Energy*. 2024;355: 122271. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122271>

39. Конев Д. В., Локтионов П. А., Пичугов Р. Д., ... Кашин А. М. Способ получения электролита для ванадиевой проточной редокс-батареи. Патент РФ: № 2803292С1. Опул. 12.09.2023, бюл. № 26.

Информация об авторах

Петухова Элина Азатовна, инженер-исследователь, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2875-0324>
ea.petukhova@yandex.ru

Ершова Валерия Сергеевна, лаборант, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-8261-3475>
ershova.vs@yandex.ru

Терентьев Александр Владимирович, инженер, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7591-9973>
terentev.alxndr@yandex.ru

Евгений Андреевич Рубан, м. н. с., Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3832-1611>
evgeny.ruban991@gmail.com

Пичугов Роман Дмитриевич, к. ф.-м. н., доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7353-2938>
pichugov.r.d@muctr.ru

Дмитрий Владимирович Конев, к. х. н., с. н. с., Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2188-9254>
dkfrvzh@yandex.ru

Андрей Александрович Усенко, к. ф.-м. н., н. с., Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4119-5292>
andy4uday@gmail.com

Поступила в редакцию 23.04.2024; одобрена после рецензирования 03.05.2024; принята к публикации 06.05.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 665.9; 674-419.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12719>

Роль нанонаполнителей различной природы в морфологических изменениях полимерного связующего для производства фанеры

Е. В. Ющенко¹✉, Л. И. Бельчинская¹, А. В. Костюченко², Д. А. Жукалин³

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова»,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

³ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Наномодификация клеевой композиции является одним из перспективных методов повышения качества древесных слоистых материалов. Морфологические изменения наноструктур позволяют управлять функциональными характеристиками получаемых нанокомпозиций. Методом атомно-силовой микроскопии изучены форма и распределение частиц наноцеллюлозы и многостенных углеродных нанотрубок в карбамидоформальдегидной смоле, используемой для получения фанеры. Микрорельеф поверхности отвержденного связующего при наличии многостенных углеродных нанотрубок характеризуется равномерно распределенными включениями размером 50 нм – 1 мкм; и включениями размером 70 нм – 2 мкм в случае модификации смолы нанокристаллической целлюлозой. Исследован фазовый состав и кристаллическая структура наночастиц биологического и углеродного наполнителей связующего. Данные о качественном и количественном составе, структурном состоянии нанокристаллической целлюлозы и многостенных углеродных нанотрубок, а также отвержденной смолы в исходном и модифицированном виде получены методом рентгеновской дифрактометрии. Немодифицированная карбамидоформальдегидная смола характеризуется низкой степенью кристалличности: размер кристаллитов 10 нм. При модификации смолы многостенными углеродными нанотрубками размер кристаллов увеличивается до 18 нм, и при модификации нанокристаллической целлюлозой – до 15 нм. Наиболее вероятный тип решетки исследуемой смолы – примитивная кубическая с параметром $a = 0.840$ нм. Наблюдается увеличение объема элементарной кристаллической ячейки смолы, модифицированной многостенными углеродными нанотрубками ($a = 0.844$ нм) и нанокристаллической целлюлозой ($a = 0.842$ нм). Повышение размера кристаллических областей в смоле, а также увеличение объема элементарной кристаллической ячейки смолы в результате применения наномодификаторов может способствовать улучшению эксплуатационных характеристик фанеры.

Ключевые слова: кристаллическая решетка, карбамидоформальдегидная смола, многостенные углеродные нанотрубки, нанокристаллическая целлюлоза, модификация

Благодарности: Авторы благодарят рецензентов за вклад в экспертную оценку статьи.

Для цитирования: Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И., Костюченко А. В., Жукалин Д. А. Роль нанонаполнителей различной природы в морфологических изменениях полимерного связующего для производства фанеры. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 139–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12719>

For citation: Yushchenko E. V., Belchinskaya L. I., Kostyuchenko A. V., Zhukalin D. A. The role of nanofillers of various nature in the morphological changes of the polymer binder for plywood production. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 139–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12719>

✉ Ющенко Екатерина Викторовна, e-mail: katerina.vgltu@yandex.ru

© Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И., Костюченко А. В., Жукалин Д. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Россия относится к числу лидеров среди стран-производителей и экспортеров фанеры [1]. Необходимость производства фанеры обусловлена широким спектром её применения в различных сферах производства [2]. Актуальным направлением в фанерном производстве является использование нанотехнологий для повышения качества слоистых материалов [3, 4]. В отличие от других термореактивных смол карбамидоформальдегидная смола имеет кристаллическую структуру, что позволяет усилить структуру полимерной матрицы и улучшать её механические характеристики [5]. Кристаллические области благоприятны для гидролитической стабильности фанеры [6]. Наномодификация КФС способна влиять на размер и дисперсию кристаллических областей в смоле и комплексно улучшать эксплуатационные характеристики материала [5]. Известно, что состав КФ-смолы влияет на степень кристалличности и морфологию кристаллов в структуре связующего [6]. Кристалличность смолы сохраняется при отверждении КФС, находящейся в контакте со шпоном древесины, однако упорядоченность кристаллической решетки нарушается [7]. Для исследования выбраны био- и углеродный наномодификаторы карбамидоформальдегидного связующего для производства фанеры: наноцеллюлоза и многостенные углеродные нанотрубки. Морфологические изменения наноструктур позволяют управлять их функциональными характеристиками.

Таким образом, целью данной работы является анализ методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской дифрактометрии (РД) морфологии наноструктуры карбамидоформальдегидной смолы (КФС) при введении в нее наноцеллюлозы (НКЦ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

2. Объекты и методы

Объектом исследования является связующее на основе КФС марки КФ-Ж-Ф, модифицированное многостенными углеродными нанотрубками и нанокристаллической целлюлозой.

Для проведения эксперимента в качестве полимерной матрицы использовали карбамидоформальдегидную смолу марки КФ-Ж-Ф (ПАО «Уралхимпласт», г. Н.Тагил, Россия). Нанонаполнителями выступали МУНТ со средним диаметром 9.5 нм, длиной 1.5 мкм (Nanocyl Technology, Sambreville, Belgium) и НКЦ со средним размером частиц (ширина × длина): 10–20 × 300–

900 нм (Nanografi Nano Technology, Ankara, Turkey). Активной подложкой служил лущеный шпон березы (*Betula pendula* L.), произведенный ООО «ГаличЛес» (г. Галич, Россия), пассивной – стекло. В качестве отвердителя смолы применяли хлористый аммоний (ООО «Компонент-Реактив», г. Москва, Россия).

Суспензию МУНТ в водном растворе лаурилсульфата – поверхностно активного вещества (ПАВ) получали методом ультразвукового диспергирования при постоянном охлаждении в течение 30 минут на ультразвуковом диспергаторе УЗД-0.1/22 мощностью 100 Вт, частотой 22 кГц. Концентрация дисперсной фазы в суспензии составляла 4.5%.

Для получения клеевой композиции КФС/МУНТ компоненты механически смешивали в течении 10 минут с добавлением МУНТ в концентрации 1.25 мас. %. Ультразвуковое диспергирование клеевой композиции в системе смола – наполнитель осуществляли при постоянном охлаждении в течение 3 минут в ультразвуковой установке УЗК 1.3 частотой 24 кГц, мощностью 80 Вт. Охлаждение проводилось на водяной бане до температуры 20 °С во избежание полимеризации клеевой композиции. Отвердитель добавляли в количестве 1 мас. %. Клеевую композицию КФС/НКЦ получали аналогично, добавляя НКЦ концентрацией 2 мас. %.

Затем образцы модифицированной и немодифицированной смолы отверждали в камере сушильного шкафа на инертной подложке – стекле, и активной подложке – шпоне при температуре 115 °С, после чего выдерживали 24 часа при комнатной температуре и влажности 65±5 % для завершения процесса полимеризации.

Форма и распределение в смоле нанонаполнителей изучены с помощью сканирующего зондового микроскопа марки NT-MDT в режимах топологии и фазового контраста. Получены изображения поверхности, отвержденного на активной подложке (шпоне) немодифицированного связующего, а также связующего, модифицированного МУНТ или НКЦ.

Фазовый состав и кристаллическую структуру исходных порошков МУНТ и НКЦ исследовали методом дифракции электронов в режиме «на просвет» на электронографе ЭГ-100М. Пробоподготовку осуществляли ультразвуковым диспергированием исследуемого материала в ПАВ с последующим нанесением на предметную сетку и сушкой при температуре 20 °С до полного высыхания.

Фазовый (качественный и количественный) состав и структурное состояние нанонаполнителей, отвержденной смолы в чистом и модифицированном виде определяли методом рентгеновской дифрактометрии, используя рентгеновский дифрактометр Burken D2-Phaser (Германия). Рентгенограммы образцов получали с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 7 до 70° . В процессе съемки образцы располагались на кремниевой пластине с «нулевым» фоном. Для определения параметров решетки кристаллических фаз и оценки среднего размера кристаллитов профили рентгеновских дифрактограмм анализировали по методу Ритвельда в программе HighScore Plus.

3. Результаты и обсуждения

Методом атомно-силовой микроскопии в режимах топографии и фазового контраста получены изображения поверхности отвержденного на активной подложке (шпон) связующего, модифицированного МУНТ.

го, модифицированного МУНТ (рис. 1) или НКЦ (рис. 2).

Микрорельеф поверхности смолы, модифицированной МУНТ, представлен неоднородностями размером около 1 мкм (рис. 1а). На АСМ-скане, полученном в режиме топографии (рис. 1б), наблюдаются наноразмерные неоднородности в виде выступов с латеральным размером около 50 нм. На изображении, полученном в режиме фазового контраста (рис. 1в), присутствуют более темные по сравнению с фоном неоднородности округлой формы размером до 70 нм (указаны стрелками на рис. 1в). Отсутствие соответствующих неоднородностей на изображении, полученном в режиме топографии поверхности, указывает на то, что темные неоднородности являются нановключениями с иными по сравнению с матрицей полимера механическими свойствами. Наноразмерные неоднородности, весьма вероятно, соответствуют расположению МУНТ.

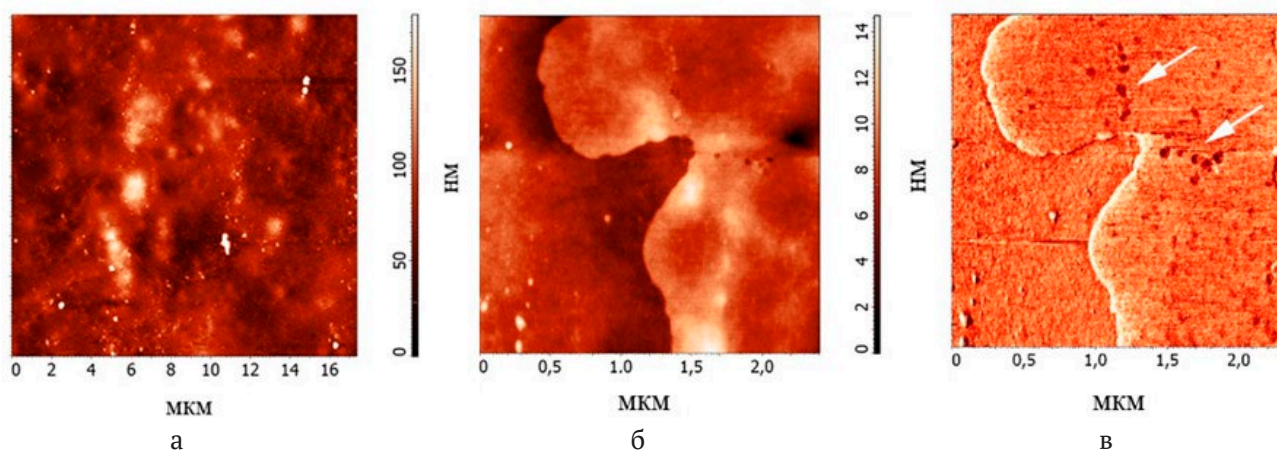


Рис. 1. Изображения поверхности отвержденного на активной подложке (шпон) связующего, модифицированного МУНТ

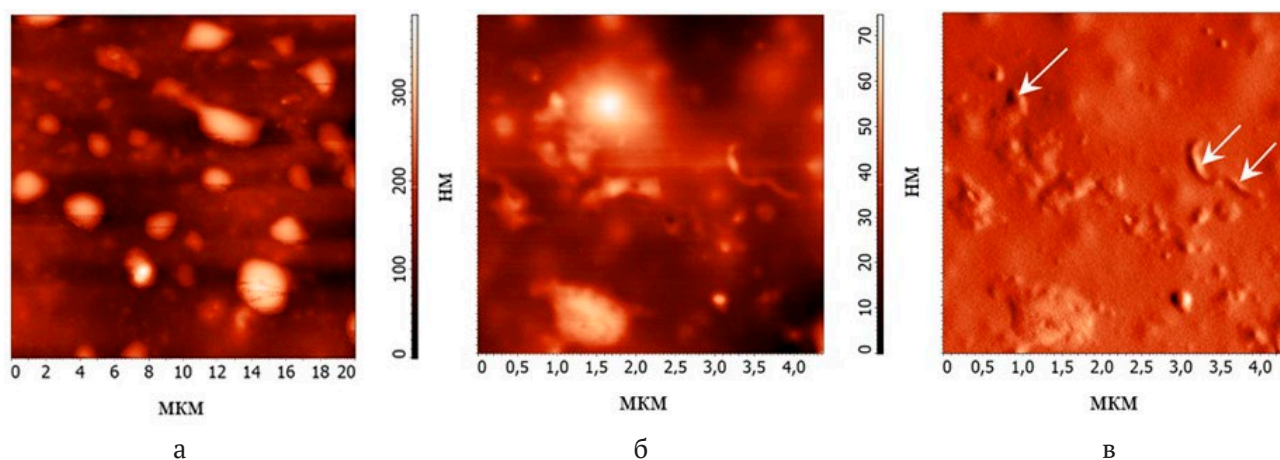


Рис. 2. Изображения поверхности отвержденного на активной подложке (шпоне) связующего, модифицированного НКЦ

Микрорельеф поверхности смолы, модифицированной НКЦ (рис. 2а), представлен крупными, равномерно распределенными неоднородностями с латеральным размером 0.5–2 мкм и высотой до 0.5 мкм. Между неоднородностями микрорельеф слабо развит. Рельеф второго уровня в областях между крупными неоднородностями представлен неоднородностями неправильной формы размером 70–300 нм (указаны стрелками на рис. 2в), очевидно, соответствующими включениям в виде волокон (рис. 2б, в). Выраженный фазовый контраст от включений не наблюдается, что можно объяснить близкими упругопластическими характеристиками НКЦ и смолы.

На рис. 3 представлены электронограммы исходных компонентов: порошков МУНТ (а) и НКЦ (б).

На электронограмме (рис. 3а) наблюдается полный набор отражений, соответствующий МУНТ [8]. На электронограмме (рис. 3б) все наблюдаемые отражения соответствуют кристаллической решетке целлюлозы [9].

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы (РД) порошка НКЦ (рис. 4, кривая 1); порошка МУНТ после диспергирования в ПАВ (лаурилсульфат натрия (ЛСН)) и последующей сушки (рис. 4, кривая 2); смеси НКЦ и МУНТ, диспергированной в ПАВ с последующей сушкой (рис. 4, кривая 3).

МУНТ после диспергирования в ПАВ и последующей сушки (рис. 4, кривая 3).

На РД порошка НКЦ (рис. 4, кривая 1) наблюдаются весьма размытые максимумы, положение которых совпадает со спектром отражений от кристаллической решетки целлюлозы. Ширина максимумов указывает на нанокристаллическую структуру целлюлозы.

На РД МУНТ+ЛСН (рис. 4, кривая 2) наблюдаются все отражения, соответствующие кристал-

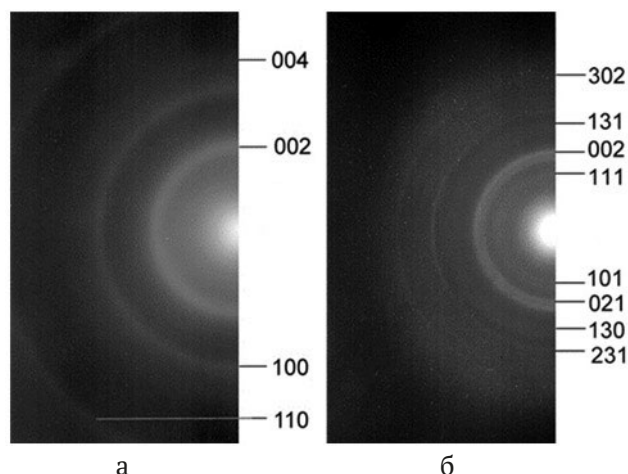


Рис. 3. Электронограммы порошков МУНТ (а) и НКЦ (б)

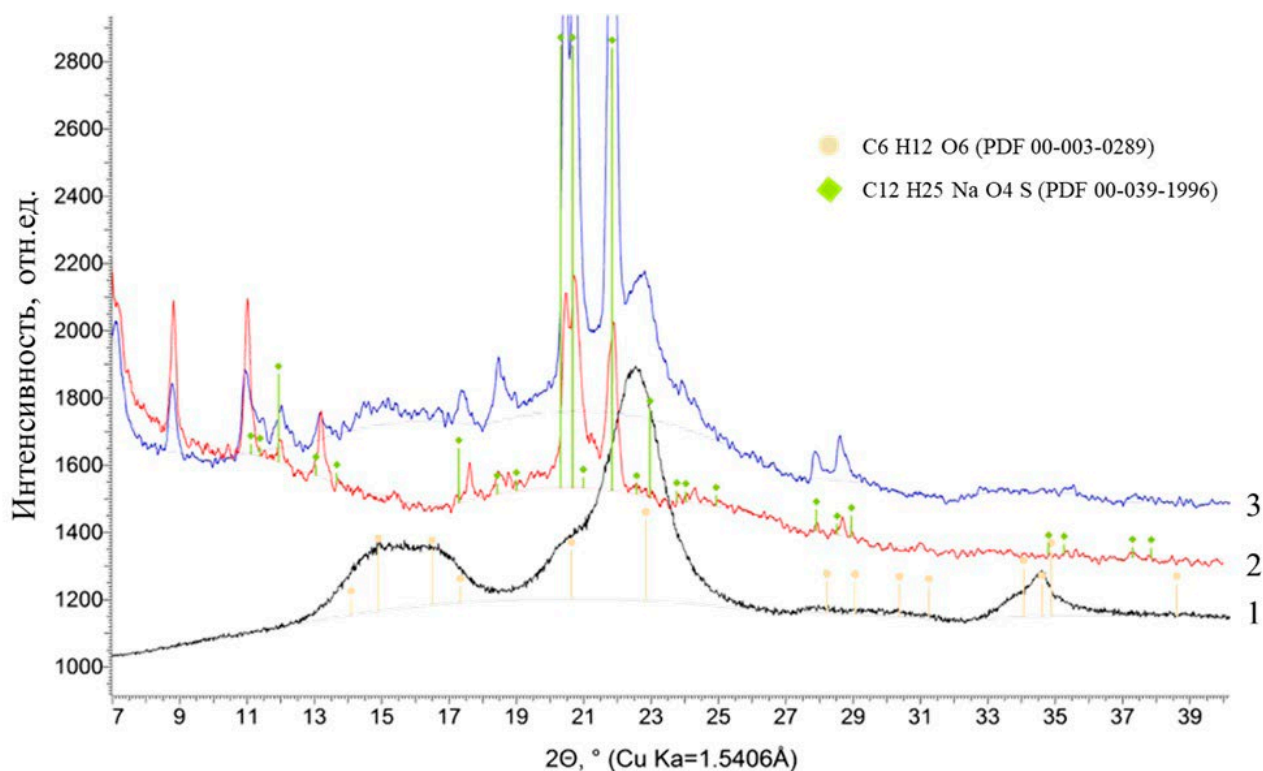


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошка НКЦ (1); порошка МУНТ, диспергированного в ПАВ с последующей сушкой (2); смеси НКЦ и МУНТ, диспергированной в ПАВ с последующей сушкой (3)

лическому ЛСН. Отсутствие отражений, соответствующих МУНТ обусловлено как низкоразмерным характером нанотрубок, так и сравнительно малым их количеством.

На РД от МУНТ+НКЦ+ЛСН (рис. 4, кривая 3) наблюдаются все отражения, присутствующие на первых двух дифрактограммах. Отражения, связанные с иными кроме НКЦ и ЛСН фазами, не наблюдаются, что указывает на отсутствие в образце кристаллических продуктов реакции МУНТ с НКЦ.

На рис. 5 приведены рентгеновские дифрактограммы (РД) немодифицированного связующего (рис. 5, кривая 1) и связующего, модифицированного НКЦ (рис. 5, кривая 2) и МУНТ (рис. 5, кривая 3).

РД немодифицированной смолы (рис. 5, кривая 1) представлена широкими максимумами в виде гало, наиболее интенсивный среди которых в диапазоне углов $2\theta = 18-28^\circ$. На фоне указанного гало наблюдается малоинтенсивный пик с вершиной $2\theta = 21.11^\circ$. Характер наблюдаемых на дифрактограмме максимумов указывает на низкую степень кристалличности смолы.

В композиционном связующем, содержащем МУНТ (рис. 5, кривая 3), помимо гало наблюдается 2 выраженных максимума с верши-

ной $2\theta = 21.03^\circ$ и 23.6° . Более высокая интенсивность первого максимума по сравнению с РД смолы без наполнителя и появление второго максимума указывают на повышение степени кристалличности смолы с наполнителем из МУНТ (увеличением размера и доли кристаллитов). Отражения, характерные для МУНТ, на РД не наблюдаются, вероятно, в силу их малой объемной доли в связующем.

Дифрактограммы, аналогичные РД немодифицированной и модифицированной УНТ карбаминоформальдегидной смолы, описаны в работе для формальдегидной смолы с разным молярным соотношением. [10]. Появление выраженных пиков на дифрактограммах смолы авторы объясняют повышением степени кристалличности полимера за счет образования водородных связей между линейными молекулами [10].

На РД смолы, модифицированной НКЦ (рис. 5, кривая 2), наблюдается гало, аналогичное немодифицированной смоле. Также наблюдается максимумы с вершиной $2\theta = 21.08^\circ$ и 34.8° . Эти максимумы, согласно работе [11], соответствуют отражениям от кристаллической решетки целлюлозы.

Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния), рассчитанный в результате профиль-

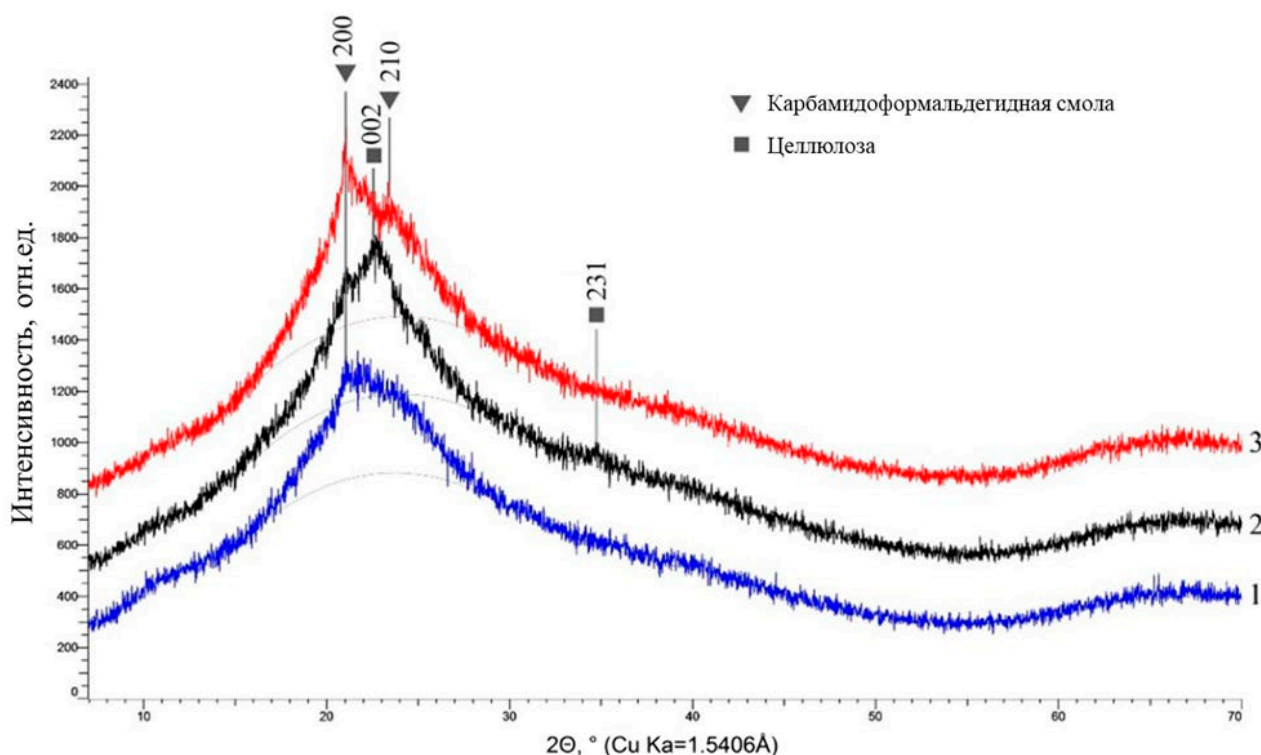


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы немодифицированного связующего (1) и связующего, модифицированного НКЦ (2) и МУНТ (3)

ного анализа рентгеновских дифрактограмм в области максимума с вершиной 21.1° , составил около 10 нм для смолы без наполнителя, 15 нм для смолы с наноцеллюлозой, 18 нм для смолы с МУНТ. Влияние увеличения размеров кристаллитов на прочностные характеристики получаемой нанокомпозитной фанеры подтверждается экспериментальными данными. Так, предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры, модифицированной МУНТ, возрастает на 76 % (с 0.68 МПа до 1.2 МПа), модифицированной НКЦ – на 194 % (с 0.68 МПа до 2 МПа) по сравнению с немодифицированной фанерой [12].

Таким образом, на основе сравнительного дифракционного анализа образцов немодифицированной и модифицированной смолы можно отметить следующее: смола, содержащая активированные ультразвуком МУНТ [12], после отверждения имеет большую степень кристалличности сравнительно с немодифицированной смолой. Модификация НКЦ смолы, активированной ультразвуком [13], приводит к менее выраженному повышению степени ее кристалличности.

Наиболее вероятный тип решетки смолы – примитивная кубическая. Постоянная a кубической решетки составила для чистой смолы, КФС/МУНТ и КФС/НКЦ, соответственно, 0.840, 0.844 и 0.842 нм. Наблюдается слабо выраженная тенденция – увеличение объема элементарной ячейки при использовании МУНТ в качестве наномодификатора смолы КФ-Ж-Ф. Для смолы с НКЦ индексы наблюдаемых отражений: 200 и 210. Такой набор отражений может указывать на фактически одномерное упорядочение волокон полимера параллельно друг другу с относительно произвольным радиальным поворотом. Индексы отражений 002 и 231 характерны для порошка НКЦ, что подтверждается данными электронограммы (рис. 3б).

4. Заключение

Микрорельеф поверхности отвержденно-го на активной подложке модифицированного связующего КФС/МУНТ характеризуется наличием равномерно распределенных нановключений МУНТ размером 50 нм – 1 мкм. На микрорельефе поверхности смолы, модифицированной НКЦ, отмечается наличие равномерно распределенных включений наноцеллюлозы размером 70 нм – 2 мкм. Наборы отражений, наблюдаемые на электронограммах наномодификаторов соответствуют МУНТ и НКЦ.

Данные рентгеновской дифрактометрии немодифицированной смолы свидетельствуют о низкой степени ее кристалличности. Модификация связующего как МУНТ, так и НКЦ сопровождается повышением степени кристалличности полимера. Размер кристаллитов смолы без наполнителя составляет 10 нм; смолы, модифицированной наноцеллюлозой – 15 нм; смолы, наномодифицированной МУНТ – 18 нм. Повышение размера кристаллитов в смоле может привести к увеличению ее плотности, прочности, твердости материала и химической стойкости.

Определен наиболее вероятный тип решетки КФ-смолы – примитивная кубическая с параметром $a = 0.840$ нм. Постоянная кубической решетки смолы с МУНТ и НКЦ составляет, соответственно, 0.844 и 0.842 нм, т. е. наблюдается слабо выраженное увеличение объема элементарной ячейки смолы КФ-Ж-Ф, модифицированной МУНТ.

Таким образом, данные атомно-силовой микроскопии позволяют сделать вывод о равномерном распределении армирующих компонентов (МУНТ, НКЦ) в полимерной матрице. Данные АСМ по морфологии поверхности композитов с НКЦ очевидно коррелируют с данными РД: согласно первому методу наблюдаются морфологические признаки присутствия волокон, согласно второму – признаки кристаллической решетки НКЦ. Для МУНТ данные АСМ по морфологии коррелируют с данными электронографии. Электронография подтверждает, что армирующий материал имеет кристаллическую структуру МУНТ. А АСМ выявляет наличие в полимере включений с иными упруго-пластичными свойствами. В совокупности оба метода указывают на то, что включения в матрице – это именно МУНТ. Рентгеновская дифрактометрия в случае МУНТ оказалась малочувствительной.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Назаренко И. Н., Назаренко М. В. Состояние и перспективы развития фанерного производства. *Управ-*

ленческий учет. 2022;1-2: 299–310. <https://doi.org/10.25806/uu1-22022299-310>.

2. Чуркина А. В. Анализ использования фанеры как сырья. *Форум молодых ученых*. 2019;2(30): 1645–1648. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38693672>

3. Dorieh A., Selakjani P. P., Shahavi M. H., ... Aghaei R. Recent developments in the performance of micro/nanoparticle-modified urea-formaldehyde resins used as wood-based composite binders: a review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2022;114: 103106. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103106>

4. Кантеева Е. В., Пономаренко Л. В., Томина Е. В., Томенко Д. К. Влияние наноразмерного оксида кремния на эксплуатационные характеристики фанеры. *Системы. Методы. Технологии*. 2022;3(55): 129–134. <https://doi.org/10.18324/2077-5415-2022-3-129-134>

5. Liu M., Rooban Venkatesh K. G. Thirumalai, Wu Y., Wan H. Characterization of the crystalline regions of cured urea formaldehyde resin. *RSC Advances*. 2017;7: 49536–49541. <https://doi.org/10.1039/C7RA08082D>

6. Singh A. P., Causin V., Nuryawan A., Park B-D. Morphological, chemical and crystalline features of urea-formaldehyde resin cured in contact with wood. *European Polymer Journal*. 2014;56: 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.04.014>

7. Ferra J. M. M., Mendes A. M., Costa M. R. N., Carvalho L. H., Magalhães F. D. A study on the colloidal nature of urea-formaldehyde resins and its relation with adhesive performance. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;118(4): 1956–1968. <https://doi.org/10.1002/app.31112>

8. Farbod M., Khajehpour Tadavani S., Kiasat A. Surface oxidation and effect of electric field on dispersion and colloids stability of multiwalled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;384: 685–690. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.041>

9. Database: JCPDS, Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Compounds, Publication SMA - 27, Published by the JCPDS International Center for Diffraction Data

10. Li J., Zhang Y. Morphology and crystallinity of urea-formaldehyde resin adhesives with different molar ratios. *Polymers*. 2021;13: 673. <https://doi.org/10.3390/polym13050673>

11. Yudhanto F., Yudha V., Ridzuan M., ... Sudarisman. Morphology, crystallinity and thermal properties of

nanocrystalline cellulose isolated of sisal fiber by acid hydrolysis-ultrasonication. *International Journal of Nanoelectronics and Materials (IJNeaM)*. 2024;2(17): 180–188. <https://doi.org/10.58915/ijneam.v17i2.657>

12. Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И., Жужукин К. В., Жукалин Д. А. Модифицированная многостенными углеродными нанотрубками и ультразвуком карбамидоформальдегидная смола: преимущества использования для производства магнитообработанной композитной фанеры. *Лесотехнический журнал*. 2024;14(3): 238–259. <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2024.3/14>

13. Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И., Жужукин К. В. Нанокompозитная эко-фанера: морфологическое, экологическое, ИК-спектроскопическое обоснования получения. *Лесотехнический журнал*. 2024;14(3): 260–283. <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2024.3/15>

Информация об авторах

Ющенко Екатерина Викторовна, аспирант кафедры древесиноведения, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4827-2756>

katerina.vglu@yandex.ru

Бельчинская Лариса Ивановна, д. т. н., профессор, гл. н. с. научно-исследовательского отдела, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0003-3921-8018>

e-mail: belbom@mail.ru

Костюченко Александр Викторович, к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-0049-3664>

e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Жукалин Дмитрий Алексеевич, к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-0754-4989>

d.zhukalin@mail.ru.

Поступила в редакцию 17.10.2024; одобрена после рецензирования 13.12.2024; принята к публикации 16.12.2024; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.915

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12492>

Теоретическое и экспериментальное исследование электронной структуры диоксида ниобия

М. Д. Манякин✉, С. И. Курганский, Ю. С. Какулия, С. С. Титова, О. А. Чувенкова, С. Ю. Турищев

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

В работе проводится исследование электронно-энергетического строения диоксида ниобия. Методом линейаризованных присоединенных плоских волн выполнено компьютерное моделирование электронного строения NbO_2 с кристаллической структурой рутила. Рассчитаны энергетическая зонная структура, полная и парциальные плотности электронных состояний.

С использованием синхротронного и лабораторного источников рентгеновского излучения проведены экспериментальные исследования электронного строения образца NbO_2 . Зарегистрированы рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной области и субвалентных состояний NbO_2 и спектр ближней тонкой структуры К-края поглощения рентгеновского излучения атома кислорода в NbO_2 .

Проведено моделирование спектров ближней тонкой структуры К-края поглощения рентгеновского излучения атомов ниобия и кислорода. Вычисленные спектры позволяют надежно интерпретировать данные синхротронного эксперимента. Показано, что для NbO_2 спектр, рассчитанный для основного энергетического состояния без применения метода моделирования суперъячейки и остоной дырки, демонстрирует высокое согласие с экспериментом.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, диоксид ниобия, электронная структура, плотность состояний, XANES, XPS, остоная дырка, рутил

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-00145, <https://rscf.ru/project/22-72-00145/>.

Для цитирования: Манякин М. Д., Курганский С. И., Какулия Ю. С., Титова С. С., Чувенкова О. А., Турищев С. Ю. Теоретическое и экспериментальное исследование электронной структуры диоксида ниобия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 146–153. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12492>

For citation: Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Kakuliia I. S., Titova S. S., Chuvenkova O. A., Turishchev S. Yu. Theoretical and experimental study of the niobium dioxide electronic structure. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 146–153. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12492>

✉ Манякин Максим Дмитриевич, e-mail: manyakin@phys.vsu.ru

© Манякин М. Д., Курганский С. И., Какулия Ю. С., Титова С. С., Чувенкова О. А., Турищев С. Ю., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Материалы, в которых наблюдается фазовый переход металл-полупроводник, могут использоваться для создания различных электронных, оптических и других устройств: элементов памяти, нейроморфных аппаратных устройств, «умных окон», устройств для выработки и хранения энергии и т. д. [1–4]. К подобным материалам относится диоксид ниобия NbO_2 [3, 5, 6]. Выше температуры фазового перехода (для NbO_2 $T_c \approx 808^\circ\text{C}$) этот материал обладает кристаллической структурой типа классического рутила (пр. гр. симметрии $P4_2/mnm$) и является проводником электрического тока [7, 8]. Ниже указанной температуры кристаллическая структура NbO_2 изменяется на искаженную структуру рутила (пространственная группа симметрии $I4_1/a$), что сопровождается изменением характера проводимости на полупроводниковый [7, 8].

В настоящей работе с целью изучения особенностей электронно-энергетического строения диоксида ниобия проводится всестороннее исследование, включающее применение методов *ab initio* компьютерного моделирования, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) и спектроскопии ближней тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения (X-ray absorption near edge structure – XANES).

2. Методика расчетов

Высокотемпературная фаза диоксида ниобия имеет кристаллическую структуру рутила, относится к тетрагональной сингонии и характеризуется пространственной группой симметрии $P4_2/mnm$ [3, 7, 9]. В расчете использовались приведенные в табл. 1 экспериментальные значения параметров кристаллической структуры NbO_2 [10], аналогично другим работам [9, 11, 12]. Внешний вид элементарной ячейки NbO_2 и соответствующая ей первая зона Бриллюэна приведены на рис. 1а, б.

Расчеты электронной структуры были выполнены методом линеаризованных присоединенных плоских волн с использованием программного пакета Wien2k [13]. Для учета обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation – GGA) [14]. Радиусы muffin-tin сфер атомов R_{mt} , выраженные в атомных единицах длины (численно равных Боровскому радиусу a_0), были равны 1.98 а.е.д. для атома Nb и 1.79 а.е.д. для атома O. Величина $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$, определяющая величину базисного набора плоских волн, была равна 6.0. При интегрировании по зоне Бриллюэна использовалось 5000 k -точек при расчете элементарной ячейки и 200 k -точек при расчете суперъячейки.

Моделирование спектров XANES проводилось как для элементарной ячейки в основном энергетическом состоянии, так и для суперъячейки $2 \times 2 \times 3$ с применением метода остовой дырки. Формализм этого метода подробно описан в нашей предыдущей работе [15]. Ранее метод был успешно апробирован при расчете спектров XANES различных оксидных материалов [16, 17].

3. Методика эксперимента

Экспериментальная часть работы состояла в проведении исследований образца коммерческого порошка NbO_2 производства Sigma-Aldrich [18] методами рентгеновской спектроскопии XPS и XANES. Проведение рентгенофазового анализа образца показало, что он обладает кристаллической структурой искаженного рутила (пр. гр. симметрии $I4_1/a$).

Эксперименты проводили в НИЦ «Курчатовский институт» на станции синхротронного излучения НАНОФЭС [19], включая модуль ЭСХА. Давление в аналитических камерах спектрометров рабочей станции НАНОФЭС составляло $\sim 10^{-10}$ Торр, использовали анализаторы энергий электронов Specs Phoibos 250 и Phoibos 150. При использовании лабораторного монохроматизированного источника энергия возбуждения составила 1486.6 эВ.

Использовали стандартный подход к калибровке данных, основанный на регистрации сигнала C 1s-линии углеводородных загрязнений [20]. Для анализа основных особенностей XPS спектров использовали известные базы данных, из которых были выбраны наиболее актуальные данные [20, 21].

Таблица 1. Кристаллические параметры NbO_2

| Группа симметрии | $P4_2/mnm$ | | |
|-----------------------------|------------|--------|-------|
| параметр $a, b, \text{\AA}$ | 4.8464 | | |
| параметр $c, \text{\AA}$ | 3.0316 | | |
| координаты атомов | x/a | y/b | z/c |
| Nb_1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Nb_2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| O_1 | 0.2925 | 0.2925 | 0.0 |
| O_2 | 0.7075 | 0.7075 | 0.0 |
| O_3 | 0.2075 | 0.7925 | 0.5 |
| O_4 | 0.7925 | 0.2075 | 0.5 |

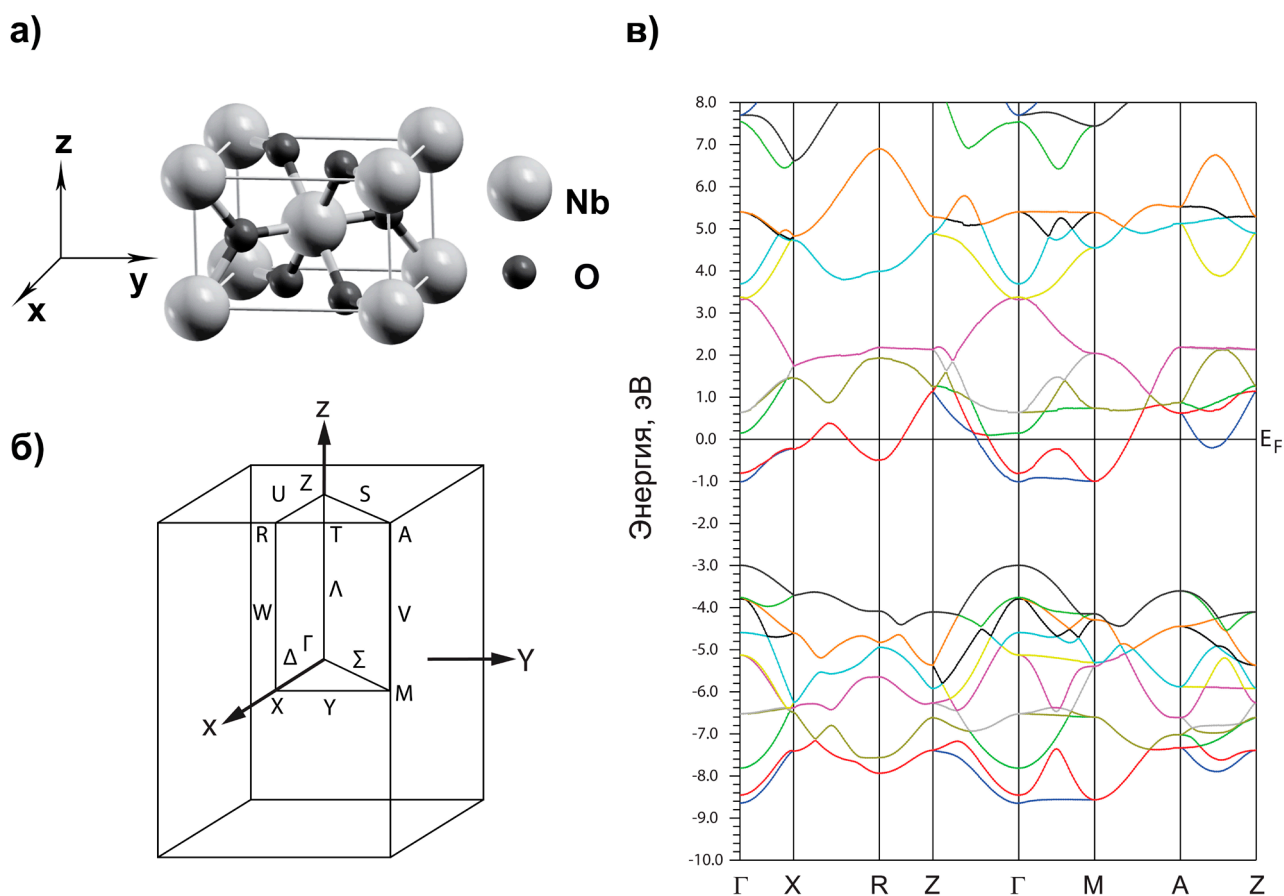


Рис. 1. Элементарная ячейка NbO_2 с кристаллической структурой рутила (а). Первая зона Бриллюэна NbO_2 (б). Зонная структура NbO_2 (в)

4. Результаты и обсуждение

Зонная структура NbO_2 приведена на рис. 1в. За начало отсчета энергий выбрано положение уровня Ферми (E_F). Нижняя часть валентной полосы состоит из 12 зон, происходящих преимущественно из $2p$ -состояний кислорода с небольшой примесью $4d$ -состояний ниобия (см. рис. 2в, г), имеет ширину 5.65 эВ и располагается в энергетическом интервале $-8.65 \dots -3.0$ эВ. Выше потолка этой группы зон присутствует щель запрещенных энергий шириной 1.98 эВ. Еще выше по энергии расположена группа из 10 зон, происходящих в основном из $4d$ -состояний атомов ниобия с некоторой долей $2p$ -состояний атомов кислорода. Согласно теории кристаллического поля, в силу октаэдрического окружения атома ниобия атомами кислорода в NbO_2 $4d$ -состояния Nb расщепляются на 6 низкоэнергетических зон с симметрией t_{2g} и 4 высокоэнергетические зоны с симметрией e_g [9]. Эти две группы $4d$ зон хорошо разделены на зонной структуре, за исключением окрестности точки Γ , в которой они немного перекрываются [22].

Сравнение результатов выполненных расчетов с данными [8, 9, 11, 22] показывает достаточно высокое согласие, что свидетельствует в пользу их достоверности. В то же время наблюдается ряд отличий. По сравнению с результатами [11] заметна разница в поведении самой верхней t_{2g} -зоны в направлениях Z-A и Z-R, соединяющих соответственно центр верхней грани зоны Бриллюэна Z с ее вершиной A и серединой ее ребра R. В обоих случаях зоны имеют практически плоский характер, но в нашем расчете эта зона в указанных направлениях лежит на ~ 1 эВ ниже (при энергии ~ 2.2 эВ выше E_F), чем в [11]. При этом полученная нами картина зонной дисперсии самой верхней t_{2g} -зоны наиболее близка к результатам [9]. Однако в расчете [9], как и в [8], но в отличие от [11, 22], присутствует щель запрещенных энергий, отделяющая верхнюю t_{2g} -зону от низшей e_g зоны. В нашем же расчете эти две группы зон смыкаются в окрестности точки Γ , аналогично результатам [11, 22].

В нашем расчете щель запрещенных энергий, разделяющая валентную полосу на две ча-

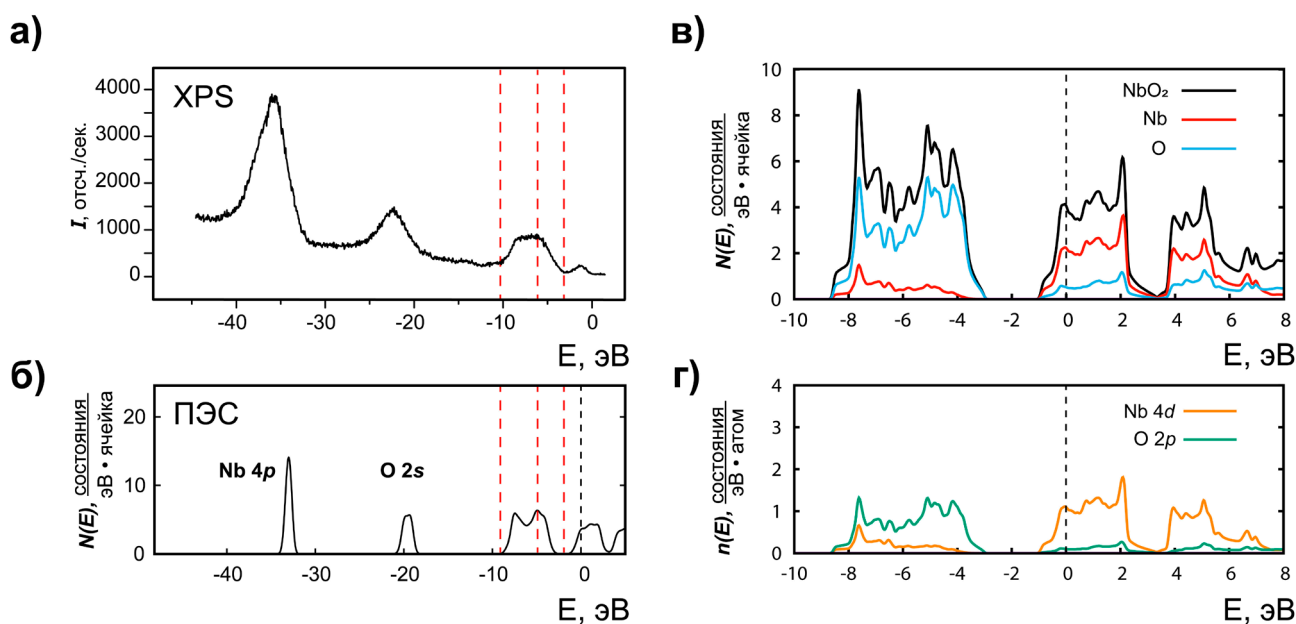


Рис. 2. XPS спектр образца NbO_2 (а). Спектр полной ПЭС NbO_2 (б). Спектр полной ПЭС кристалла и атомов Nb и O в валентной области и вблизи дна зоны проводимости (в). Парциальные ПЭС атомов Nb и O (г)

сти, имеет ширину 1.98 эВ. Это меньше значений, полученных в других работах: 6.1 эВ [8], 4.1 эВ [22], ~ 3 эВ [9].

В целом NbO_2 обладает зонной структурой, типичной для рутилоподобных оксидов переходных металлов. Важнейшей характеристикой, определяющей необычные свойства NbO_2 является положение уровня Ферми, которое объясняется следующими соображениями. У свободного атома ниобия на валентной оболочке имеются пять электронов, занимающие $4d^4 5s^1$ -состояния. При кристаллизации в структуру рутила электроны из валентной оболочки ниобия переходят к более электроотрицательным атомам кислорода. Формально атом ниобия в рутилоподобном NbO_2 имеет степень окисления Nb^{+4} , заполнение d -подоболочки составляет $4d^1$ [23]. В результате энергетические зоны, образованные из d -состояний атомов ниобия, оказываются занятыми электронами частично. Уровень Ферми пересекает группу зон, образованную Nb $4d$ -состояниями, которая выступает в роли зоны проводимости, а NbO_2 проявляет металлический тип электропроводности.

Важную информацию об особенностях занятых электронных состояний дают результаты XPS спектроскопии NbO_2 . На рис. 2а приведен рентгеновский фотоэлектронный спектр образца NbO_2 , зарегистрированный в интервале энергий связи от -45 до 0 эВ. В рассматриваемом

энергетическом диапазоне наблюдаются 4 области занятых состояний, аналогично результатам [24], и экспериментальный спектр в целом согласуется с результатами [11, 24–28]. Спектр XPS был сопоставлен с результатами расчета полной плотности состояний в том же энергетическом интервале путем совмещения по положению валентной области на энергетической шкале (рис. 2б). При этом начало отсчета экспериментальной и расчетной шкал не совпадают. Из рис. 2а, б видно хорошее согласие результатов, что позволяет объяснить наблюдаемые в XPS спектре особенности. Интенсивному пику при -35.8 эВ в экспериментальном спектре соответствует пик плотности Nb $4p$ -состояний при энергии -33.0 эВ расчетной шкалы, где за начало отсчета взято положение уровня Ферми. Экспериментальному пику при -22.25 эВ соответствует пик плотности O $2s$ -состояний при энергии -19.5 эВ расчетной шкалы. Положение пиков Nb $4p$ - и O $2s$ -состояний в расчете оказывается сдвинутым по сравнению с экспериментом ближе к уровню Ферми. При этом расстояние между пиками в расчете составляет 13.5 эВ, что отлично согласуется с экспериментальным значением 13.55 эВ.

Структурные особенности в области энергий -10...0 эВ описывают строение валентной зоны. Эта область, а также дно зоны проводимости, в увеличенном масштабе приведены на рис. 2в, г. Показаны полная плотность электронных состо-

яний (ПЭС) кристалла NbO_2 , полные атомные ПЭС для атомов Nb и O, а также парциальные ПЭС Nb 4*d*- и O 2*p*-состояний, доминирующих в рассматриваемой области энергий. Как говорилось выше, валентная полоса состоит из двух областей. Ее нижняя часть от -8.65 до -3.0 эВ образована преимущественно 2*p*-состояниями кислорода. В верхней части валентной зоны и у дна зоны проводимости в области от -1 до $+6$ эВ доминируют Nb 4*d*-состояния. При этом видно, что присутствует вклад O 2*p*-состояний в две верхние группы зон и Nb 4*d*-состояний в нижнюю группу, соответственно, что указывает на ковалентную составляющую химической связи [9]. В низкоэнергетической группе состояний имеются локальные максимумы у дна и потолка рассматриваемой области, а в ее центре наблюдается локальный минимум. Уровень Ферми располагается вблизи локального максимума ПЭС, что может свидетельствовать о нестабильности такой электронной структуры и способствовать фазовому переходу металл–полупроводник, наблюдаемому в NbO_2 . Рассчитанные спектры ПЭС находятся в хорошем согласии с результатами работ [11, 22].

На рис. 3 показано сравнение экспериментально зарегистрированного спектра XANES O

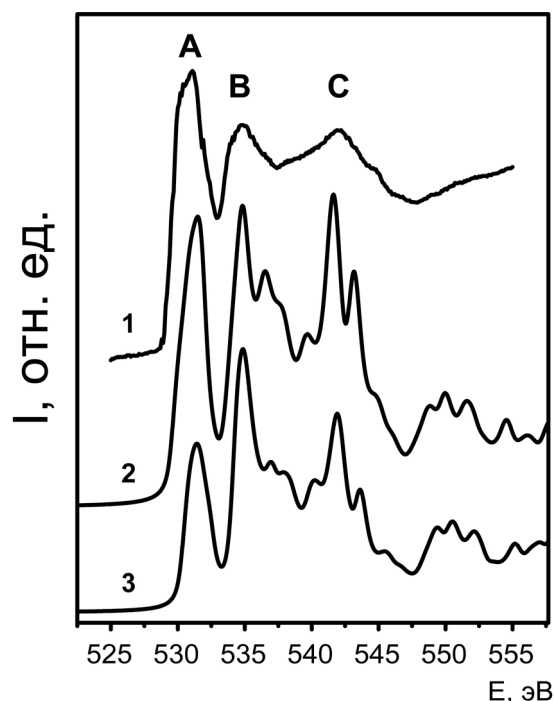


Рис. 3. XANES спектр O К-края. 1 – эксперимент, 2 – расчет для элементарной ячейки без остовной дырки, 3 – расчет для суперъячейки с остовной дыркой

К-края со спектрами, рассчитанными для элементарной ячейки в основном энергетическом состоянии (без моделирования остовной дырки) и для суперъячейки размера $2 \times 2 \times 3$ методом остовной дырки. Экспериментальный спектр содержит три максимума, обозначенные A, B, C при энергиях 531.1, 534.8, 542.0 эВ соответственно. Максимум A обладает наибольшей интенсивностью. Интенсивности максимумов B и C приблизительно равны. Экспериментальные спектры O К-края с таким же соотношением интенсивностей между максимумами были получены в [27] методом XANES для тонких пленок NbO_2 и в [12] методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS) для коммерческого образца производства Alfa Aesar. В [29] для коммерческих образцов производства Aldrich и в [30] для образцов Alfa Aesar методом EELS были получены спектры, в которых относительная интенсивность пика A меньше интенсивности пика B, но больше интенсивности пика C. Можно заключить, что представленные в литературе данные являются неоднозначными и, вероятно, зависят от условий проведения эксперимента, а также последующей математической обработки результата.

Расчетные спектры, приведенные на рис. 3, сопоставлялись с экспериментальным по положению максимума B при энергии 534.8 эВ. В нашем расчете, выполненном для элементарной ячейки в основном энергетическом состоянии, все три максимума имеют близкую интенсивность, но у максимума A ее значение наименьшее, а у максимума C наибольшее. Известны работы [12, 27], в которых также были проведены расчеты O К-края поглощения с использованием программного пакета Wien2k. В [27] получено такое же соотношение интенсивностей максимумов A и B, как у нас, но, в отличие от нашего результата в [27] максимум C имеет наименьшую интенсивность. В [12] максимум A наиболее интенсивный, затем следует максимум B и C – наименее интенсивный. Таким образом, во всех трех расчетах, включая настоящий, полученные результаты немного отличаются по соотношению интенсивностей основных особенностей спектра. При этом наблюдается хорошее согласие расчетных спектров с экспериментальным по количеству максимумов и их положению на энергетической шкале, что позволяет однозначно интерпретировать данные эксперимента.

Применение метода остовной дырки при расчете не приводит к изменению числа особен-

ностей в спектре или их положения на энергетической шкале. Однако заметно снижается относительная интенсивность максимумов А и С. Понижение интенсивности первого пика в расчетном спектре XANES O K-края в оксидах переходных металлов при использовании метода остовой дырки является известным эффектом [31]. Согласно нашему и [23, 31] расчетам в оксидах переходных металлов наблюдается гибридизация незанятых O $2p$ -электронных состояний и незанятых состояний атомов переходного металла. Согласно такому подходу тонкая структура спектра O K объясняется следующим образом. Пик А в спектре отражает плотность $2p$ -состояний кислорода, гибридизованных с t_{2g} состояниями ниобия, пик В – с e_g состояниями ниобия. Пик С отражает гибридизацию O $2p$ -состояний и $5s$ -, $5p$ -состояний металла. Таким образом, проведение моделирования остовой дырки приводит к систематической недооценке интенсивности первого пика, связанного с состояниями t_{2g} -симметрии [31].

На примере XANES O K спектра мы приходим к выводу, что расчет для элементарной ячейки NbO_2 без учета остовой дырки дает результаты, лучше согласующиеся с экспериментом. Поэтому для Nb K-края поглощения был выполнен расчет только для элементарной ячейки. Результат в сравнении с экспериментальным спектром [32] представлен на рис. 4. Расчетный спектр воспроизводит все основные особенности тонкой структуры края поглощения, присутствующие в экспериментальном спектре, что свидетельствует о правильности выбранного метода моделирования и достоверности полученного результата.

5. Выводы

Методом линеаризованных присоединенных плоских волн исследована электронная структура диоксида ниобия. Рассчитаны зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний. Спектр ПЭС позволяет надежно интерпретировать результаты XPS спектроскопии.

Представлены результаты расчетов XANES спектров Nb K-, O K-края поглощения. Для спектра O K-края поглощения показано, что расчет для основного энергетического состояния, без применения метода моделирования суперъячейки и остовой дырки, демонстрирует высокое согласие с синхротронным экспериментом.

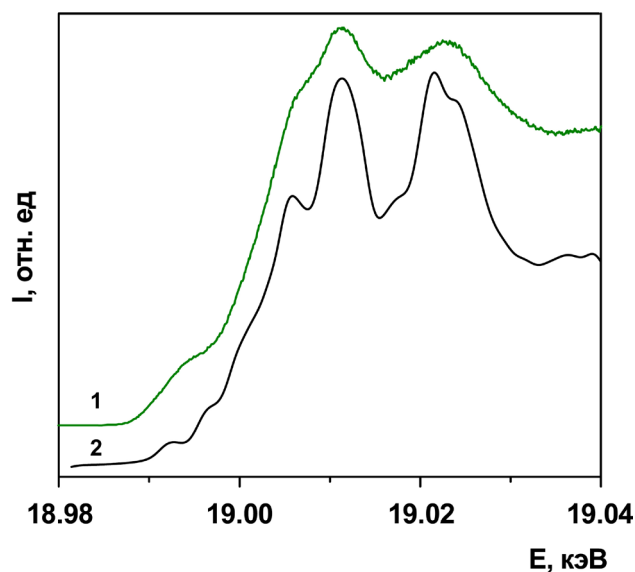


Рис. 4. XANES спектр Nb K-края. 1 – эксперимент [32], 2 – наш расчет

Полученные результаты могут быть использованы при анализе экспериментально исследуемых образцов системы Nb – O.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Zhou Y., Ramanathan S. Mott memory and neuromorphic devices. *Proceedings of the IEEE*. 2015;103(8): 1289–1310. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2015.2431914>
2. Joshi T., Cirino E., Morley S. A., Lederman D. Thermally induced metal-to-insulator transition in NbO_2 thin films: modulation of the transition temperature by epitaxial strain. *Physical Review Materials*. 2019;3: 124602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.124602>
3. Music D., Krause A. M., Olsson P. A. T. Theoretical and experimental aspects of current and future research on NbO_2 thin film devices. *Crystals*. 2021;11: 217. <https://doi.org/10.3390/cryst11020217>
4. Manning T. D., Parkin I. P., Pemble M. E., Sheel D., Vernardou D. Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide. *Chemistry of Materials*. 2004;16(4): 744–749. <https://doi.org/10.1021/cm034905y>
5. Fajardo G. J. P., Howard S. A., Evlyukhin E., ... Piper L. F. J. Structural phase transitions of NbO_2 : bulk versus surface. *Chemistry of Materials*. 2021;33: 1416–1425. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04566>

6. Park J., Hadamek T., Posadas A. B., Cha E., Demkov A. A., Hwang H. Multi-layered $\text{NiO}_y/\text{NbO}_x/\text{NiO}_y$ fast drift-free threshold switch with high $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ratio for selector application. *Scientific Reports*. 2017;7: 4068. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04529-4>
7. Shapiro S. M., Axe J. D., Shirane G., Raccach P. M. Neutron scattering study of the structural phase transition in NbO_2 . *Solid State Communications*. 1974;15: 377–381. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90780-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90780-7)
8. Posternak M., Freeman A. J., Ellis D. E. Electronic band structure, optical properties, and generalized susceptibility of NbO_2 . *Physical Review B*. 1979;19: 6555–6563. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.6555>
9. Eyert V. The metal-insulator transition of NbO_2 : an embedded Peierls instability. *Europhysics Letters*. 2002;58: 851–856. <https://doi.org/10.1209/epl/i2002-00452-6>
10. Bolzan A. A., Fong C., Kennedy B. J., Howard C. J. Structural studies of rutile-type metal dioxides. *Acta Crystallographica*. 1997;B53: 373–380. <https://doi.org/10.1107/S0108768197001468>
11. O'Hara A., Nunley T. N., Posadas A. B., Zollner S., Demkov A. A. Electronic and optical properties of NbO_2 . *Journal of Applied Physics*. 2014;116: 213705. <https://doi.org/10.1063/1.4903067>
12. Jiang N., Spence J. C. H. Electron energy-loss spectroscopy of the O K edge of NbO_2 , MoO_2 , and WO_2 . *Physical Review B*. 2004;70: 245117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245117>
13. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G. K. H., Marks L. D. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*. 2020;152: 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>
14. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996;77: 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
15. Манякин М. Д., Курганский С. И. Электронное строение диоксида германия со структурой рутила по данным ab initio компьютерного моделирования. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 587–593. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11478>
16. Manyakin M. D., Kurganskii S. I. Electronic structure of stishovite SiO_2 . *Journal of Physics: Conference Series*. 2019;1352: 012032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1352/1/012032>
17. Turishchev S., Schleusener A., Chuvankova O., ... Sivakov V. Spectromicroscopy studies of silicon nanowires array covered by tin oxide layers. *Small*. 2023;19(10): 2206322. <https://doi.org/10.1002/sml.202206322>
18. <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en>
19. Лебедев А. М., Меньшиков К. А., Назин В. Г., Станкевич В. Г., Цетлин М. Б., Чумаков Р. Г. Фотоэлектронный канал “НАНОФЭС” Курчатовского источника синхротронного излучения. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2021;10: 44–49. <https://doi.org/10.31857/S1028096021100125>
20. Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics Division. Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation; 1992. 261 p.
21. Crist B. V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra: the elements of native oxides*. Mountain View: Wiley; 2000. 500 p.
22. Xu J. H., Jarlborg T., Freeman A. J. Self-consistent band structure of the rutile dioxides NbO_2 , RuO_2 , and IrO_2 . *Physical Review B*. 1989;40: 7939–7949. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.7939>
23. Frati F., Hunault M. O. J. Y., de Groot F. M. F. Oxygen K-edge X-ray absorption spectra. *Chemical Reviews*. 2020;120(9): 4056–4110. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00439>
24. Кузнецов М. В., Разинкин А. С., Шалаева Е. В. Фотоэлектронная спектроскопия и дифракция поверхностных наноразмерных структур $\text{NbO}/\text{Nb}(110)$. *Журнал структурной химии*. 2009;50(3): 536–543. Режим доступа: <https://elibrary.ru/mbzuxn>
25. Beatham N., Orchard A. F. X-ray and UV photoelectron spectra of the oxides NbO_2 , MoO_2 and RuO_2 . *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1979;16: 77–86. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(79\)85006-9](https://doi.org/10.1016/0368-2048(79)85006-9)
26. Fujiwara K., Tsukazaki A. Formation of distorted rutile-type NbO_2 , MoO_2 , and WO_2 films by reactive sputtering. *Journal of Applied Physics*. 2019;125: 085301. <https://doi.org/10.1063/1.5079719>
27. Wahila M. J., Paez G., Singh C. N., ... Piper L. F. J. Evidence of a second-order Peierls-driven metal-insulator transition in crystalline NbO_2 . *Physical Review Materials*. 2019;3: 074602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.074602>
28. Berman S., Zhussupbekova A., Boschker J. E., ... Zhussupbekov K. Reconciling the theoretical and experimental electronic structure of NbO_2 . *Physical Review B*. 2023;108: 155141. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.155141>
29. Arnold A., Tao R., Klie R. F. Comparison of FEFF9 results of metallic niobium and niobium oxides to EELS. *Journal of Undergraduate Research*. 2012;5(1): 38–41. <https://doi.org/10.5210/JUR.V5I1.7508>
30. Bach D., Schneider R., Gerthsen D., Verbeeck J., Sigle W. EELS of niobium and stoichiometric niobium-oxide phases – part I: plasmon and near-edges fine structure. *Microscopy and Microanalysis*. 2009;15(6): 505–523. <https://doi.org/10.1017/S143192760999105X>
31. Liang Y., Vinson J., Pemmaraju S., Drisdell W. S., Shirley E. L., Prendergast D. Accurate X-ray spectral predictions: an advanced self-consistent-field approach inspired by many-body perturbation theory. *Physical Review Letters*. 2017;118: 096402. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.118.096402>
32. Sahiner M. A., Nabizadeh A., Rivella D., Cerqueira L., Hachlica J., Morea R., Gonzalo J., Woicik J. C. Subtle local structural variations in oxygen deficient niobium germanate thin film glasses as revealed by x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016;712: 012103. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012103>

Информация об авторах

Манякин Максим Дмитриевич, к. ф.-м. н., н. с. в области физики совместной научно-образовательной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», *Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)*.

<https://orcid.org/0000-0003-2260-6233>

manyakin@phys.vsu.ru

Курганский Сергей Иванович, д. ф.-м. н., профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (*Воронеж, Российская Федерация*).

<https://orcid.org/0000-0002-4202-0953>

kurganskii@phys.vsu.ru

Какулия Юлия Сергеевна, преподаватель кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (*Воронеж, Российская Федерация*).

<https://orcid.org/0000-0002-0953-9024>

kakuliia@phys.vsu.ru

Титова София Сергеевна, преподаватель кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (*Воронеж, Российская Федерация*).

<https://orcid.org/0000-0001-6860-401X>

titova@phys.vsu.ru

Чувенкова Ольга Александровна, к. ф.-м. н., с. н. с., совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (*Воронеж, Российская Федерация*).

<https://orcid.org/0000-0001-5701-6909>

chuvenkova@phys.vsu.ru

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет (*Воронеж, Российская Федерация*).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>

tsu@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 23.04.2024; принята к публикации 08.05.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Краткое сообщение

Краткое сообщение

УДК 691.33

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12493>

Моделирование межфазной адгезии между геополимерным вяжущим и минеральными заполнителями методом Монте-Карло

Я. М. Ермолов¹, А. А. Васильченко^{2✉}, В. Б. Мищенко²

¹ЮРГПУ (НПИ) им. М. И. Платова,
ул. Просвещения 132, Новочеркасск 346428, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения»,
пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2, Ростов-на-Дону 344038, Российская Федерация

Аннотация

В последнее время растет интерес к использованию силикоалюмофосфатных и щелочных алюмосиликатных геополимеров в качестве экологической альтернативы традиционными портландцементными вяжущими в строительном индустрии. Передача напряжения от матрицы к заполнителю в бетонах на основе геополимерных вяжущих осуществляется через межфазную границу. Адгезия геополимерной матрицей и минерального заполнителя определяется преимущественно химической природой компонентов границы раздела «заполнитель-геополимер». Однако до настоящего времени этот аспект остается малоизученным. Для заполнения данного пробела, в работе моделированием методом Монте-Карло изучено адсорбционное поведение и механизм межфазного взаимодействия алюмосиликатного олигомера кольцевого типа, формирующего структуру геополимерного геля, с минеральными заполнителями.

Установлены равновесные низкоэнергетические конфигурации структуры адсорбированного олигомера на поверхностях кварца, кальцита, альбита и микроклина, а также рассчитаны энергии адсорбции.

Ключевые слова: геополимер, межфазная адгезия, минеральный заполнитель, кварц, кальцит, альбит, микроклин, метод Монте-Карло

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10266, <https://rscf.ru/project/19-79-10266/>.

Для цитирования: Ермолов Я. М., Васильченко А. А., Мищенко В. Б. Моделирование межфазной адгезии между геополимерным вяжущим и минеральными заполнителями методом Монте-Карло. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 154–159. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12493>

For citation: Ermolov Y. M., Vasilchenko A. A., Mischenko V. B. Monte Carlo simulation of interfacial adhesion between geopolymer binders and mineral aggregates. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 154–159. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12493>

✉ Васильченко Андрей Александрович, e-mail: zmandr@mail.ru

© Ермолов Я. М., Васильченко А. А., Мищенко В. Б., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Силикоалюмофосфатные и щелочные алюмосиликатные геополимеры [1] в последние годы рассматриваются в качестве экологичной альтернативы традиционным портландцементным вяжущим для строительной индустрии [2–4], а также перспективных специальных видов вяжущих [5, 6]. Регулируемая микропористая структура геополимеров определяет их возможные применения для тепло-, звуко- и виброизоляции [7–9]. Высокие барьерные свойства позволяют рассматривать геополимерные материалы в качестве матрицы для захоронения и утилизации радиоактивных отходов [10–12]. Благодаря сравнительно высоким связующим свойствам, геополимеры демонстрируют перспективы применения в качестве ремонтных смесей для восстановления бетонных и железобетонных конструкций [13, 14].

В бетонах и строительных растворах на основе геополимерных вяжущих передача напряжения от матрицы к заполнителю, а соответственно и реализация механических характеристик последнего, осуществляется через межфазную границу раздела. Ее свойства в значительной степени влияют на параметры деформирования геополимерных материалов, разрушение которых, как правило, начинается в межфазном слое. Низкая межфазная адгезия между геополимерным вяжущим и минеральным заполнителем зачастую препятствует достижению требуемых механических свойств [15]. Степень адгезии между минеральным заполнителем и геополимерной матрицей определяется силами трения на границе раздела «заполнитель-гео-

полимер», а также химической природой этих компонентов. При этом второй фактор оказывает преобладающее влияние на итоговую величину адгезии. Однако до настоящего времени этот аспект остается малоизученным.

В настоящей работе посредством моделирования методом Монте-Карло изучено адсорбционное поведение и механизм межфазного взаимодействия алюмосиликатного олигомера кольцевого типа, формирующего структуру геополимерного геля, с характерными минералами в структуре неорганического заполнителя (α - SiO_2 , β - SiO_2 , кальцит, альбит и микроклин). Определены равновесные низкоэнергетические конфигурации алюмосиликатного олигомера на поверхностях рассмотренных минералов и проведена сравнительная оценка энергий адсорбции.

2. Экспериментальная часть

Для исследования процесса межфазового взаимодействия геополимера, получаемого в результате низкотемпературной щелочной активации алюмосиликатов [16], с агрегатами минеральных заполнителей использован алюмосиликатный олигомер кольцевого типа (АОКТ) с соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 3$, представленным на рис. 1а. Оптимизация структуры АОКТ проводилась с помощью программы DMol3 [17]. Расчет выполнен в приближении обменно-корреляционного гибридного функционала с использованием потенциала Пердью–Берка–Эрнзерхофа (PBE) [18]. Электронная плотность была получена с использованием набора числовых базисных функций двойной поляризации (DNP+) [19]. Для учета дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса

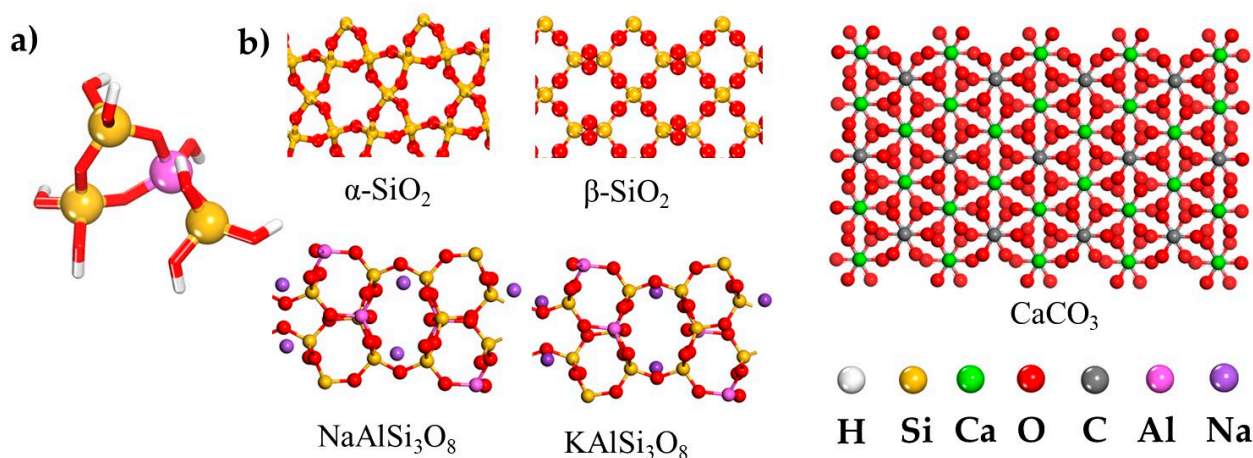


Рис. 1. (а) модель алюмосиликатного олигомера кольцевого типа, формирующая структуру геополимерного N-A-S-H геля; (б) модели поверхностей: (100) α - SiO_2 ; (100) β - SiO_2 ; (010) CaCO_3 ; (100) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; (100) KAlSi_3O_8

был использован корректирующий функционал DFT-D по методу Гримма [20, 21].

Для моделирования адсорбционного поведения АОКТ выбраны следующие минеральные поверхности: (100) кварц (α - SiO_2) [22]; (100) кварц (β - SiO_2) [23], (010) кальцит (CaCO_3) [24], (100) альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) [25], (100) микроклин (KAlSi_3O_8) [26], представленные на рис. 16. При построении модели минеральной поверхности для исключения влияния атомных слоев, связанных с периодическими граничными условиями, наложенными на модель, в модели использован вакуумный слой размером 40 Å. Моделирование выполнено методом Монте-Карло в газовой фазе с использованием программного модуля Adsorption Locator [17]. Вычислительная схема основана на алгоритме Метрополиса с использованием процедуры имитации отжига с 20 циклами изменения температуры и 2×10^5 шагов для каждого цикла [27]. Для расчета энергий использовалось силовое поле COMPASS [28]. Энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса была рассчитана с использованием атомного метода. Расстояние отсечки для взаимодействия Леннарда–Джонса было определено равным 14 Å. Для описания электростатического взаимодействия использован метод Эвальда [29].

3. Результаты и обсуждение

Оценка межфазной адгезии между геополимерным вяжущим и заполнителем выполнена на основе результатов моделирования адсорбции АОКТ на выбранных минеральных поверхностях методом Монте-Карло (МК). Выполнена оценка наиболее стабильных адсорбционных конфигураций АОКТ и его энергии адсорбции.

Энергия адсорбции (E_{ads}) определялась по следующей формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Total}} - (E_{\text{Adsorbate}} + E_{\text{Surface}}),$$

где E_{ads} – это энергия конфигурации «минеральная поверхность-адсорбат», $E_{\text{Adsorbate}}$ и E_{Surface} – энергия АОКТ и минеральной поверхности соответственно.

Полученные в результате МК моделирования равновесные низкоэнергетические конфигурации структуры адсорбированного АОКТ на минеральных поверхностях (α - SiO_2 , β - SiO_2 , CaCO_3 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8) показаны на рис. 2. Видно, что АОКТ в результате адсорбции ориентируются параллельно минеральной поверхности. Данная пространственная конформация АОКТ позволяет максимизировать количество взаимодействий с минеральной поверхностью. Для определения основных типов взаимодействия «адсорбат-минеральная поверхность» выполнен анализ длин связей. Кратчайшие расстояния между поверхностными атомами минералов и ближайшими атомами алюминия и кремния адсорбированного олигомера в равновесном состоянии, представлены в табл. 1. Расстояния были рассчитаны на основе разницы декартовых координат. Для подсчета числа связей между поверхностными атомами кислорода и гидроксильными группами олигомера использовался геометрический критерий, согласно которому расстояние между атомами, образующими водородную связь, не может превышать 2.45 Å [30]. Практически все кратчайшие длины связей в данном исследовании были менее 2.5 Å, что указывает на образование прочной связи между хемосорбированными олигомерами и минеральной поверхностью.

На рис. 3 приведены рассчитанные значения E_{ads} для всех исследуемых систем. Большие отрицательные значения E_{ads} характеризуют сис-

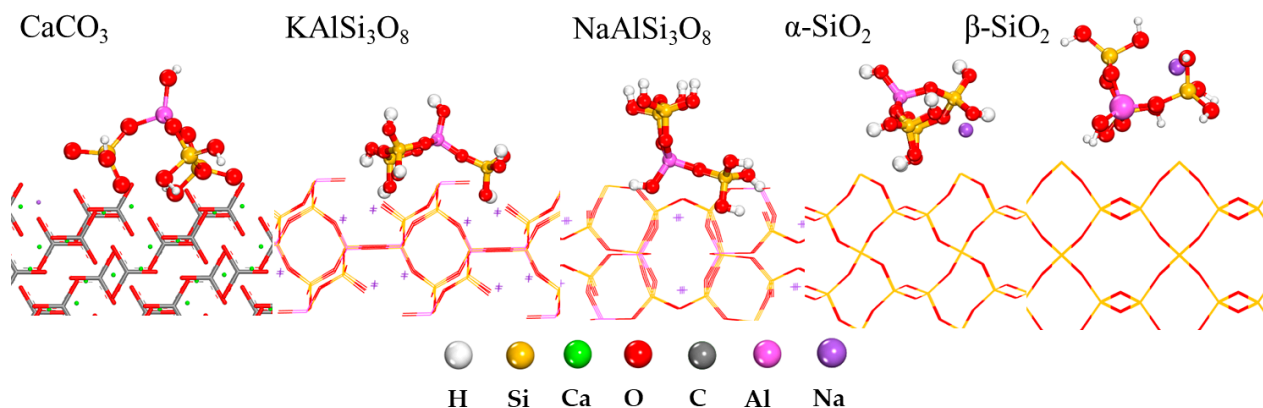
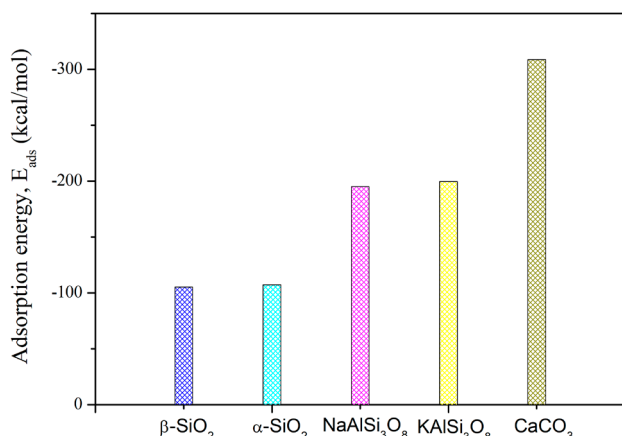


Рис. 2. Наиболее стабильные низкоэнергетические конфигурации олигомера, рассчитанные с помощью МК моделирования, на минеральных поверхностях заполнителя

Таблица 1. Расстояние (Å) между слоем приповерхностных атомов и атомами олигомер, а также число возникающих связей, рассчитанное методом Монте-Карло

| Минеральный наполнитель | Al | Si | Si | Si | Число связей |
|------------------------------------|------|------|------|------|--------------|
| CaCO ₃ | 3.22 | 5.72 | 3.36 | 3.09 | 5 |
| KAlSi ₃ O ₈ | 2.78 | 1.99 | 2.52 | 4.83 | 4 |
| NaAlSi ₃ O ₈ | 5.07 | 2.04 | 5.32 | 5.67 | 3 |
| α-SiO ₂ | 3.89 | 1.49 | 6.61 | 2.97 | 2 |
| β-SiO ₂ | 2.52 | 4.31 | 2.05 | 4.31 | 2 |

**Рис. 3.** Энергии адсорбции, полученные в результате моделирования методом Монте-Карло для адсорбции олигомера на минеральных поверхностях наполнителя в газовой фазе

темы с наиболее устойчивой и сильной адсорбцией. Из рис. 3 видно, что абсолютные величины энергии адсорбции АОКТ на рассматриваемых минеральных поверхностях уменьшаются в следующем порядке: CaCO₃ > KAlSi₃O₈ > NaAlSi₃O₈ > α-SiO₂ > β-SiO₂. Данная закономерность коррелирует с наблюдаемым количеством возникающих ОН-связей (табл. 1). Рассчитанные значения E_{ads} показывают, что наилучшая адгезия возникает при взаимодействии АОКТ с кальцитом, что подтверждается экспериментальными исследованиями [31,32].

4. Заключение

В настоящей работе методом Монте-Карло изучено адсорбционное поведение и механизм взаимодействия алюмосиликатного олигомера кольцевого типа и минеральных наполнителей в области межфазного связывания. Установлены равновесные низкоэнергетические конфигурации структуры адсорбированных олигомеров на поверхностях (100) α-SiO₂, (100) β-SiO₂, (010) CaCO₃, (100) NaAlSi₃O₈, (100) KAlSi₃O₈, а также рассчитаны энергии адсорбции. Моделирование показало, что алюмосиликатный олигомер коль-

цевого типа может адсорбироваться посредством хемосорбции. Абсолютные значения энергии адсорбции алюмосиликатного олигомера на исследованных поверхностях характеризуется следующей последовательностью: CaCO₃ > KAlSi₃O₈ > NaAlSi₃O₈ > α-SiO₂ > β-SiO₂. Это согласуется с количеством возникающих у алюмосиликатного олигомера с минеральной поверхностью ОН-связей. Наилучший адгезионный эффект наблюдается для кальцита.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017;8(3): 335–350. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00038>
2. Jwaida Z., Dulaimi A., Mashaan N., Othuman Mydin M. A. Geopolymers. The green alternative to traditional materials for engineering applications. *Infrastructures*. 2023;8(6): 98. <https://doi.org/10.3390/infrastructures8060098>
3. Ansari M. A., Shariq M., Mahdi F. Geopolymer concrete for clean and sustainable construction – a state-of-the-art review on the mix design approaches. *Structures*. 2023;55: 1045–1070. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2023.06.089>
4. Martínez A., Miller S. A. A review of drivers for implementing geopolymers in construction: codes and constructability. *Resources, Conservation and Recycling*. 2023;199: 107238. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107238>
5. Manzoor T., Bhat J. A., Shah A. H. Performance of geopolymer concrete at elevated temperature – a critical review. *Construction and Building Materials*. 2024;420: 135578. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135578>
6. Goryunova K., Gahramanli Y., Muradkhanli V., Nadirov P. Phosphate-activated geopolymers: advantages

- and application. *RSC Advances*. 2023;13(43): 30329–30345. <https://doi.org/10.1039/d3ra05131e>
7. Matakah F., Ababneh A., Aqel R. Synthesis of calcined kaolin-based geopolymer foam: assessment of mechanical properties, thermal insulation, and elevated temperature stability. *Ceramics International*. 2023;49(6): 9967–9977. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.174>
8. Liu X., Hu C., Chu L. Microstructure, compressive strength and sound insulation property of fly ash-based geopolymeric foams with silica fume as foaming agen. *Materials*. 2020;13(14): 3215. <https://doi.org/10.3390/ma13143215>
9. Ettahiri Y., Bouargane B., Fritah K., ... Novais R. M. A state-of-the-art review of recent advances in porous geopolymer: applications in adsorption of inorganic and organic contaminants in water. *Construction and Building Materials*. 2023;395: 132269. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132269>
10. Liu J., Xu Y., Zhang W., Ye J., Wang R. Solidification performance and mechanism of typical radioactive nuclear waste by geopolymers and geopolymer ceramics: a review. *Progress in Nuclear Energy*. 2024;169: 105106. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2024.105106>
11. Kasprzhitskii A., Ermolov Y., Mischinenko V., Vasilchenko A., Yatsenko E. A., Smoliy V. A. Mechanism of Cs immobilization within a sodalite framework: the role of alkaline cations and the Si/Al Ratio. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023;24(23): 17023. <https://doi.org/10.3390/ijms242317023>
12. Zhu Y., Zheng Z., Deng Y., Shi C., Zhang Z. Advances in immobilization of radionuclide wastes by alkali activated cement and related materials. *Cement and Concrete Composites*. 2022;126: 104377. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104377>
13. Wang Y. S., Peng K. D., Alrefaei Y., Dai J. G. The bond between geopolymer repair mortars and OPC concrete substrate: Strength and microscopic interactions. *Cement and Concrete Composites*. 2021;119: 103991. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103991>
14. Tan J., Dan H., Ma Z. Metakaolin based geopolymer mortar as concrete repairs: Bond strength and degradation when subjected to aggressive environments. *Ceramics International*. 2022;48(16): 23559–23570. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.004>
15. Xu F., Chen G., Li K., ... Zhang X. Interfacial bond behavior between normal OPC concrete and self-compacting geopolymer concrete enhanced by nano-SiO₂. *Construction and Building Materials*. 2024;411: 134617. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134617>
16. Guan X., Jiang L., Fan D., Garcia Hernandez, A., Li B., Do H. Molecular simulations of the structure-property relationships of N-A-S-H gels. *Construction and Building Materials*. 2022;329: 127166. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127166>
17. BIOVIA, Dassault Systemes, Materials Studio, 2020, San Diego: Dassault Systemes, 2020.
18. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996;77: 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
19. Inada Y., Orita H. Efficiency of numerical basis sets for predicting the binding energies of hydrogen bonded complexes: evidence of small basis set superposition error compared to Gaussian basis sets. *Journal of Computational Chemistry*. 2008;29(2): 225–232. <https://doi.org/10.1002/jcc.20782>
20. Wu X., Vargas M. C., Nayak S. Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems. *Chemical Physics*. 2001;115(19): 8748–8757. <https://doi.org/10.1063/1.1412004>
21. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*. 2006;27(15): 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
22. Lombard C. J., van Sittert C. G. C. E., Mugo J. N., Perry C., Willock D. J. Computational investigation of α -SiO₂ surfaces as a support for Pd. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023;25 (8): 6121–6130. <https://doi.org/10.1039/d2cp04722e>
23. Wang C., Guo X., Wang H. Elastic, electronic and thermodynamic properties of β -SiO₂ doped by Ar: a first-principles investigation. *Materials Today Communications*. 2023;36: 106610. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106610
24. Graf D. L. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates Locality: synthetic. *American Mineralogist*. 1961;46: 1283–1316.
25. Harlow G. E., Brown G. E. Low albite: an X-Ray and neutron diffraction study. *American Mineralogist*. 1980;65: 986–995.
26. Bailey S. W. Refinement of an intermediate microcline structure. *American Mineralogist*. 1969;54: 1540–1545.
27. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines. *Chemical Physics*. 1953;21(6): 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>
28. Sun H. Compass: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications - Overview with details on alkane and benzene compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(38): 7338–7364. <https://doi.org/10.1021/jp980939v>
29. Yeh I. C., Berkowitz M. L. Ewald summation for systems with slab geometry. *Chemical Physics*. 1999;111(7): 3155–3162. <https://doi.org/10.1063/1.479595>
30. Luzar A., Chandler D., Structure and hydrogen bond dynamics of water-dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations. *The Journal of Chemical Physics*. 1993;98: 8160–8173. <https://doi.org/10.1063/1.464521>
31. Chindapasirt, P., Rattanasak, U. Calcium wastes as an additive for a low calcium fly ash geopolymer. *Scientific Reports*. 2023;13(1): 16351. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-43586-w>
32. Yip C. K., Provis J. L., Lukey G. C., van Deventer J. S. J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cement and Concrete Composites*. 2008;30(10): 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.07.004>

Информация об авторах

Ермолов Яков Михайлович, к. т. н., инженер лаборатории рециклинга отходов топливной энергетики, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова (Новочеркасск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2065-6168>
mr.yak.erm@gmail.com

Васильченко Андрей Александрович, заведующий научно-исследовательской испытательной лабораторией «Испытания и мониторинг в гражданском и транспортном строительстве», Ростовский государственный университет путей сообщения (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6336-4379>
zmandr@mail.ru

Мищенко Василий Борисович, ассистент кафедры «Транспортные машины и триботехника», Ростовский государственный университет путей сообщения (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9799-0519>
m.vasbor@bk.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 03.05.2024; принята к публикации 15.05.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Правила для авторов – редакция 2025 года

Статьи представляются в текстовом редакторе **Microsoft Word 2003** версии.

Шрифт набора – Times New Roman (не рекомендуется использовать другие шрифты, кроме шрифта Symbol), размер шрифта – 12 кегль, обычный, межстрочный интервал – 1.5, отступ – 1.25 см. Десятичные дроби (0.1; 0.9; 2.3) необходимо писать через точку

Журнал “Конденсированные среды и межфазные границы” принимает статьи на русском и английском языках. Для первоначального рассмотрения от российских авторов принимаются статьи на русском языке. К русскоязычной статье обязательно должна быть представлена информация на английском языке — название, аффилиация, аннотация, ключевые слова, информация об авторах.

Договор с авторами заключается после принятия положительного решения о публикации статьи

Научная статья / Обзорная статья / Краткое сообщение (*оставить тип своей рукописи*)

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/000>

Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта

(*заголовки и подзаголовки – равнение по левому краю*)

Н. Н. Афонин^{1✉}, В. А. Логачева²

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет»,

ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

(*официальное название без сокращений и адрес с сайта организации*)

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,

Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

(*на русском языке*)

Рекомендуемый объем аннотации – 200–250 слов. В ней должны быть четко обозначены следующие составные части:

Цель статьи: актуальность, формулировка научной проблемы, цель статьи.

Экспериментальная часть: даются сведения об объекте, конкретных методах исследования.

Выводы: излагается краткая формулировка результатов исследования, основные положения, практическая и научная ценность.

Ключевые слова: должны отражать основные положения, результаты, терминологию научного исследования.

(*рекомендуемое количество ключевых слов – 5–10 без точки в конце предложения*)

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта №_____.

Благодарности: Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

(*в этом разделе указывают организации, оказавшие финансовую поддержку, и людей, помогавших автору подготовить настоящую статью*)

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/000>

For citation: 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. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/000>

✉Афонин Николай Николаевич, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru (автор, ответственный за переписку)

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., 2025

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Review/Research article/Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/000>

Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt

(первое слово заглавия статьи приводят с прописной буквы, остальные слова – со строчной буквы, кроме собственных имён, общепринятых аббревиатур и т. п.)

N. N. Afonin^{1✉}, V. A. Logacheva²

¹Voronezh State Pedagogical University,
86 ul. Lenina, Voronezh 394043, Russian Federation
(адрес берется с английского сайта организации)

²Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

(переводится на английский язык текст аннотации)

Purpose:

Experimental:

Conclusions:

Keywords: Modelling, Interdiffusion reaction, Kirkendall effect, Interphases, Polycrystalline Films, Complex oxides

Funding: The study was funded by the Russian Science Foundation, research project No. ____.

Acknowledgements: The DTATGA, XRD and SEM studies were performed on the equipment of the Engineering Center of Saint Petersburg State Institute of Technology.

The author is grateful to A. V. Naumov, A. I. Popov, V. V. Gusarov for discussing the problem, A. A. Alexandrov and A. A. Luginina for conducting the experiments.

For citation: 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. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/000>

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/000>

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

© Afonin N. N., Logacheva V. A., 2025

The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

СТРУКТУРА СТАТЬИ (IMRAD)

Введение

(1–2 стр.) – постановка научной проблемы, ее актуальность, связь с важнейшими задачами, которые нужно решить. Необходимо обозначить проблемы, не решенные в предыдущих исследованиях, которые призвана решить данная статья. Необходимо описать основные современные исследования и публикации, на которые опирается автор. Желательно рассмотреть 20–30 источников, из которых не менее 30 % являются научными статьями из ядра РИНЦ, не более 20 % являются собственными работами, не менее 50 % источников, в том числе зарубежные, опубликованы в последние пять лет. Важно провести сравнительный анализ с зарубежными публикациями по заявленной проблематике. **Цель статьи** вытекает из постановки научной проблемы.

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Пример оформления:

Монокристаллы дифторидов щелочноземельных металлов широко применяются в качестве материалов фотоники [1–3], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами [4, 10].

Ссылаться нужно **только** на оригинальные источники из научных журналов, включенных в глобальные индексы цитирования. Следует указать фамилии авторов, название статьи, название журнала, год издания, том (выпуск), номер, страницы, DOI (Digital Object Identifier <https://search.crossref.org/>). В списке литературы обязательно указывать этот идентификатор или адрес доступа в сети Интернет. Ссылки на авторефераты диссертаций на соискание ученой степени допускаются при наличии их электронных версий. Интересующийся читатель должен иметь возможность найти указанный литературный источник в максимально сжатые сроки. Ссылки на источники, неопубликованные в сети Интернет, недопустимы.

Экспериментальная часть

(2–3 стр.) – в данном разделе описываются процесс организации эксперимента, примененные методики, использованная аппаратура; даются подробные сведения об объекте исследования; указывается последовательность выполнения исследования и обосновывается выбор используемых методов.

Результаты и обсуждение

(6–8 стр.) – результаты исследования должны быть изложены кратко, но при этом содержать достаточно информации для оценки сделанных выводов. Также должно быть обосновано, почему для анализа были выбраны именно эти данные. Все названия, подписи и структурные элементы графиков (размерность величин на осях указывается после запятой), таблиц, схем, единицы измерений и т. д. оформляются на русском и **отдельно** английском языках. **Формулы набираются только средствами Microsoft Office Equation 3 или Math Type** по левому краю без абзаца. Латинские буквы набирают курсивом; русские, греческие буквы, цифры и химические символы, критерии подобия – прямым шрифтом.

Подзаголовки в разделах набираются курсивом.

Пример оформления:

2.1. Рентгенодифракционные исследования

Пример оформления подписи в тексте: рис. 1, кривая 1, рис. 2б.

Список подписей на русском и английском языках размещается в конце статьи после сведений об авторах.

Рисунки и таблицы не ставятся в текст статьи, размещаются на отдельной странице. Дополнительно рисунки на **русском и английском языках** представляются отдельными файлами в формате *.tif, *.jpg, *.cdr, *.ai. с разрешением **не менее 300 dpi**. Каждый файл именуется по фамилии первого автора и номеру рисунка.

Выводы или Заключение

(1 абзац) – заключение содержит краткую формулировку результатов исследования. Повторы излагаемого материала недопустимы. В этом разделе необходимо сопоставить полученные результаты с обозначенной в начале работы целью. В заключении делаются выводы, обобщения и рекомендации, вытекающие из работы, подчеркивается их практическая значимость, а также определяются основные направления для дальнейшего исследования в этой области.

Заявленный вклад авторов

После фамилии и инициалов автора в краткой форме описывается его личный вклад в написание статьи – идея, написание статьи, научное редактирование текста, исполнитель гранта и т. д.

Пример 1:

Афонин Н. Н. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Логачева В. А. – проведение исследования, написание обзора и редактирование текста.

Пример 2:

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

(библиографическое описание документов оформляется в соответствии с Vancouver Style. Включаются только рецензируемые источники)

Примеры оформления:**Статьи в научных журналах**

1. Bahadur A., Hussain W., Iqbal S., Ullah F., Shoaib M., Liu G., Feng K. A morphology controlled surface sulfurized CoMn_2O_4 microspike electrocatalyst for water splitting with excellent OER rate for binder-free electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;20(9): 12255–12264. <https://doi.org/10.1039/D0TA09430G>

2. Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Лысакова Е. И., Фёдоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

3. Копейченко Е. И., Миттова И. Я., Перов Н. С., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Алехина Ю. А., Фам В. Синтез, состав и магнитные свойства нано-порошков феррита лантана, допированного кадмием. *Неорганические материалы*. 2021;57(4): 388–392. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040072>

Книги и монографии

4. Накамото К. *Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир; 1991. 441 с.

5. Barker M. G. *Inorganic chemistry of the main group elements*. Volume 3. C. C. Addison (ed.). Royal Society of Chemistry, UK; 2007. 550 p. <https://doi.org/10.1039/9781847556400>

6. *Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике* / под ред. В. А. Мошниковой, О. А. Александровой. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2017. 266 с.

Материалы конференции

7. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства функциональных нанокристаллических тонкопленочных систем на основе сложных оксидов железа и титана. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сборник трудов IX международной конференции, 7–10 июля 2014, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство Политехнического университета; 2014. с. 356–357.

Интернет ресурс

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Режим доступа: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

Патент

9. Чеканов В. В., Кандаурова Н. В., Рахманина Ю. А., Чеканов В. С. *Индикатор ультразвука* 2. Патент РФ: № 2446384. Оpubл. 27.03.2012, бюл. № 9.

Диссертации и авторефераты

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

References**Примеры оформления:****Journal article**

1. Bahadur A., Hussain W., Iqbal S., Ullah F., Shoaib M., Liu G., Feng K. A morphology controlled surface sulfurized CoMn₂O₄ microspike electrocatalyst for water splitting with excellent OER rate for binder-free electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;20(9): 12255–12264. <https://doi.org/10.1039/D0TA09430G>

2. Alexandrov A. A., Mayakova M. N., Voronov V. V., Pominova D. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Fedorov P. P. Synthesis upconversion luminophores based on calcium fluoride. *Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

3. Kopeychenko E. I., Mittova I. Y., Perov N. S., Alekhina Y. A., Nguyen A. T., Mittova V. O., Pham V. Synthesis, composition and magnetic properties of cadmium-doped lanthanum ferrite nanopowders. *Inorganic Materials*. 2021;57(4): 367–371. <https://doi.org/10.1134/S0020168521040075>

Book: print

4. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: John Wiley; 1986. 479 p.

5. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. P. Capper (ed.). Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. Ltd.; 2005. pp. 339–356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>

6. *Nanostructured oxide materials in modern micro-, nano- and optoelectronics*. V. A. Moshnikov, O. A. Aleksandrova (eds.). Saint Petersburg: Izd-vo SPbGETU “LETI” Publ., 2017. 266 p. (in Russ.)

Conference proceeding: individual paper

7. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. Synthesis and properties of functional nanocrystalline thin-film systems based on complex iron and titanium oxides. In: *Amorphous and microcrystalline semiconductors: Proc. 9th Int. Conf., 7–10 July 2014*. St. Petersburg: Polytechnic University Publ.; 2014. p. 356–357. (In Russ.)

Website

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Available at: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

Patent

9. Chekanov V. V., Kandaurova N. V., Rakhmanina Yu. A., Chekanov V. S. *Ultrasound indicator 2**. Patent RF: No. 2446384. Publ. 27.03.2012, bull. No. 9. (In Russ.)

Thesis and extended abstract of thesis

Pashkov A. I. *Research and development of technology for obtaining alloys of the Cu-Mn-Ni system by mechanical alloying for high-temperature soldering**. Cand. tech. sci. diss. Abstr. Moscow: 2009. 28 p. (In Russ.). Available at: <https://www.dissercat.com/content/issledovanie-i-razrabotka-tehnologii-polucheniya-splavov-sistemy-cu-mn-ni-metodom-mekhanich>

Если нет переведенной версии, дается английский перевод названия статьи (книги) без транслитерации. Чаще всего перевод названия статьи можно найти на странице журнала в сети Интернет, или на странице журнала в РИНЦ на сайте <http://elibrary.ru/>. Если такое название не удастся найти, то Вы можете перевести ее название на английский язык самостоятельно, после такого перевода необходимо поставить звездочку* и в конце списка оставить примечание:

*Перевод названий источников выполнен автором статьи / Translated by author of the article.

Звездочка ставится после каждого названия, переведенного лично автором статьи. Если перевод названия был найден в верифицированных источниках, звездочку ставить не надо. Транслитерируются только фамилии авторов и русскоязычные названия издательств. Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <https://www.translit.ru> (стандарт транслитерации BSI – настройка перед транслитерацией). Если статья опубликована только на русском языке, указать в конце библиографической ссылки перед DOI (In Russ., abstract in Eng.).

Информация об авторах

(приводится на русском и английском языках)

Полные фамилия, имя и отчество авторов; степень, звание, должность, место работы, официальное название организации без сокращений, город, страна. ORCID (зарегистрировать ORCID <https://orcid.org/register>) и электронная почта указываются на следующей строке.

Пример оформления:

Афонин Николай Николаевич, д. х. н., с. н. с., профессор кафедры технологических и естественно-научных дисциплин, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>

nafonin@vspu.ac.ru

Nikolay N. Afonin, Dr. Sci. (Chem.), Research Fellow, Professor at the Department of Science and Technology Studies, Voronezh State Pedagogical University (Voronezh, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>

nafonin@vspu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>

kcmf@main.vsu.ru

Vera A. Logachova, Cand. Sci. (Chem.), Research Fellow at the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University (Voronezh, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>

kcmf@main.vsu.ru

Воронов Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>

voronov@lst.gpi.ru

Valery V. Voronov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>

voronov@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию __.__.2025; одобрена после рецензирования __.__.2025; принята к публикации __.__.2025; опубликована онлайн __.__.2025.

На следующем листе предоставляются названия рисунков и таблиц на русском и английском языках.

Пример оформления:

Рис. 1. Зависимости параметров a и c тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления $T_{\text{ок}}$: 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

Fig. 1. Dependences of the parameters a and c of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature $T_{\text{ок}}$: 1 – single-phase PdO films, 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

Таблица 1. Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) некоторых химических элементов [30] и доля ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях состава АВ, образованных этими элементами

Table 1. The values of relative electronegativity (ENE) of some chemical elements [30] and the proportion of the ionic component of the chemical bond in binary compounds of the AB composition formed by these elements

Пример оформления рисунков:

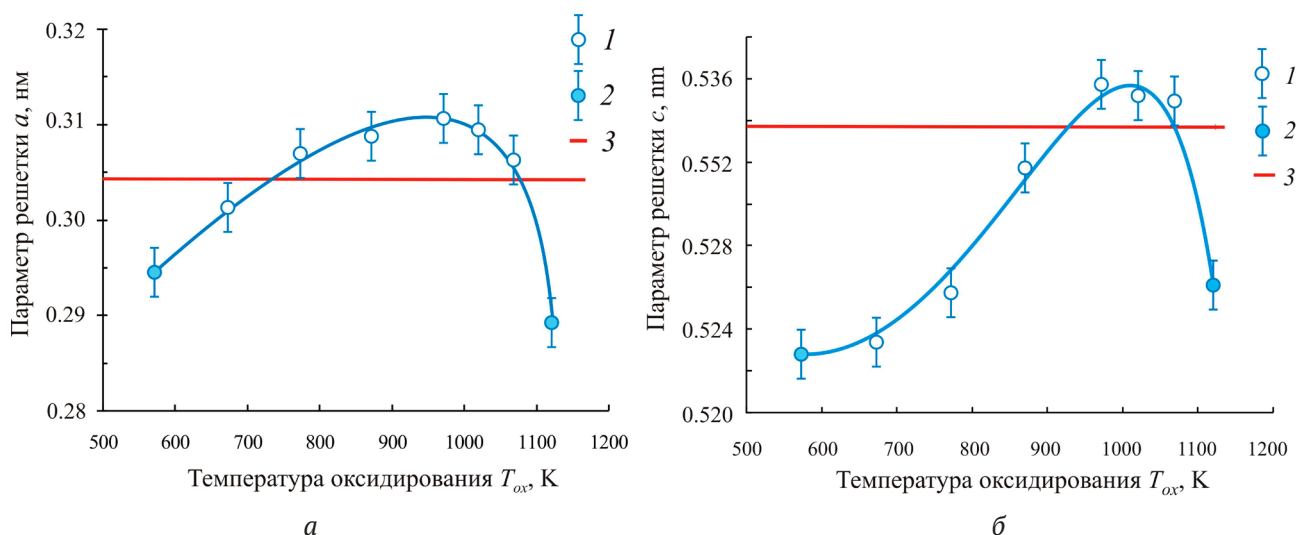


Рис. 1. Зависимости параметров a и c тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления T_{ox} : 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

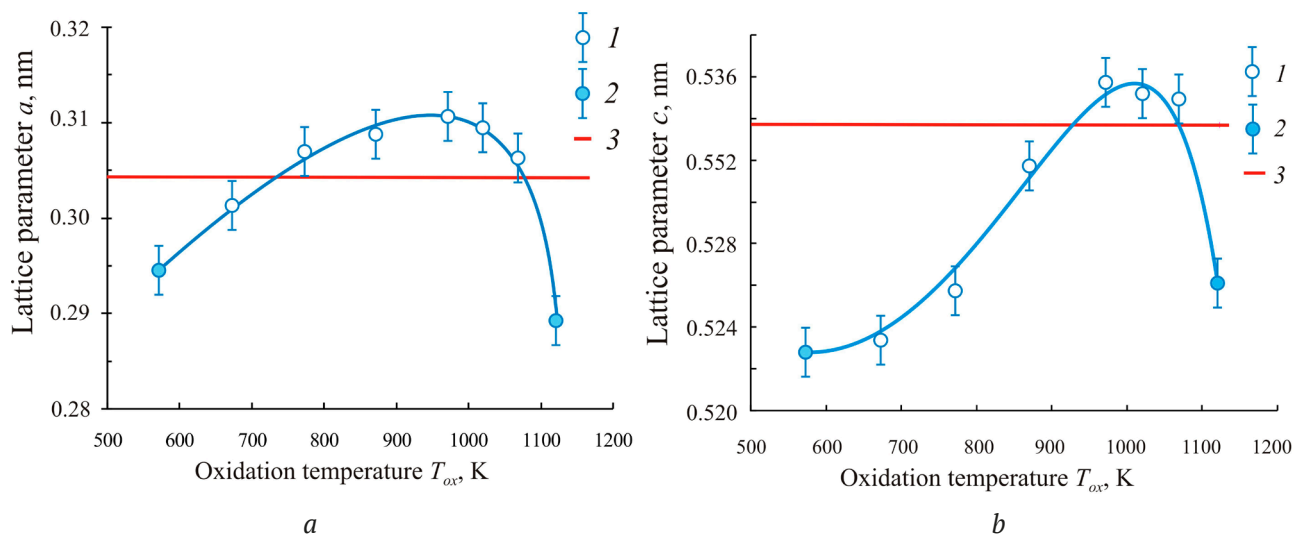


Fig. 1. Dependences of the parameters a and c of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature T_{ox} : 1 – single-phase PdO films; 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22,23]

Пример оформления таблиц:**Таблица 1.** Значения ионных радиусов палладия Pd^{2+} и кислорода O^{2-} [30–32]

| Ион | Координационное число КЧ | Координационный многогранник | Значения ионных радиусов R_{ion} , нм |
|------------------|--------------------------|------------------------------|---|
| Pd^{2+} | 4 | Квадрат (прямоугольник) | 0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32] |
| O^{2-} | 4 | Тетрагональный тетраэдр | 0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32] |

* Значения ионного радиуса получены на основании квантово-механических расчетов.

Table 1. Values of palladium Pd^{2+} and oxygen O^{2-} ionic radii [30 – 32]

| Ion | Coordination number CN | Coordination polyhedron | Values of ionic radii R_{ion} , nm |
|------------------|------------------------|-------------------------|---|
| Pd^{2+} | 4 | Square (rectangular) | 0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32] |
| O^{2-} | 4 | Tetragonal tetrahedron | 0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32] |

*The values of ionic radius were obtained on the basis of quantum mechanical calculations.

ПЕРЕВОД СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК

При положительном решении о принятии статьи к публикации и утверждения финального оригинал-макета авторы **в течение 7 дней** предоставляют англоязычную версию статьи. Для подтверждения качества авторам необходимо либо предоставить сертификат качества от компании Elsevier (<https://webshop.elsevier.com/language-editing/>), либо получить положительное решение от редактора журнала, являющегося носителем английского языка. **Технический перевод (допускается использование только американского языка) осуществляется за счет авторов.** Есть возможность воспользоваться услугами дипломированного переводчика по языковому редактированию и научному переводу, рекомендованного журналом “Конденсированные среды и межфазные границы” (координаты можно узнать в редакции). При подготовке перевода необходимо руководствоваться опубликованными Европейской ассоциацией научных редакторов рекомендациям EASE (European Association of Science Editors) для авторов и переводчиков научных статей: <https://ease.org.uk/publications/author-guidelines-authors-and-translators/>

СОПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

1. Сопроводительное письмо, служащее официальным направлением от учреждения. Должно содержать следующую информацию: статья соответствует научной специальности ВАК (из перечисленных на сайте журнала), рукопись не находится на рассмотрении в другом издании; не была ранее опубликована; все авторы ее читали и одобрили; авторы несут ответственность за достоверность представленных в рукописи материалов (PDF файл).

2. Заключение о возможности открытого опубликования (PDF файл).

3. Экспертное заключение комиссии внутреннего экспортного контроля (PDF файл).

4. Лицензионный договор <https://journals.vsu.ru/kcmf/Licensingcontract>, подписанный всеми авторами, **пересылается почтой на адрес редакции**: 394018 Воронеж, Университетская пл., 1, Воронежский государственный университет, химический факультет, к. 351, редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы».

5. Рукопись.

КОРРЕКТУРА

После набора статья направляется авторам на корректуру и должна быть выслана в редакцию не более чем **в трехдневный срок**. В авторской корректуре допускаются лишь исправления опечаток, допущенных при наборе, и незначительные изменения в тексте и таблицах. Исправления вносятся в pdf файл статьи, **выбрав** инструменты «выделение» и «комментарии и пометки».



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Аннотации на английском языке

Special issue of the journal "Condensed Matter and Interphases": "Physicochemical Analysis in Materials Science" (continued)

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12483>

Features of synthesis and properties of new materials based on monoisotopic silicon and germanium. Review

A. D. Bulanov¹, V. A. Gavva¹, O. Yu. Troshin¹

¹G. G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences, 49 Tropinina st., Nizhny Novgorod 603951 Russian Federation

Abstract

This paper reviews scientific works on the preparation and properties of isotopically enriched silicon and germanium, along with their compounds. It covers the technological aspects and peculiarities of synthetic methods with the deep purification processes for obtaining isotopically enriched silicon and germanium compounds. The review also discusses the production of polycrystalline and single-crystal samples with varying degrees of isotopic and chemical purity. The results of a study investigating the physicochemical characteristics of both simple and complex substances derived from isotopically enriched silicon and germanium are presented. These studies indicate that the isotopic composition of silicon and germanium significantly affects heat capacity, thermal conductivity, and light absorption processes. Finally, the paper explores current applications of substances and materials based on isotopically enriched silicon and germanium.

Keywords: Silicon, Germanium, Isotopes, Hydrides, Materials

Funding: The study was supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation within the framework of the government order, FFSR-2022-0003.

For citation: Bulanov A. D., Gavva V. A., Troshin O. Yu. Features of synthesis and properties of new materials based on monoisotopic silicon and germanium. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12483>

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12482>

Advanced methods for preparing especially pure glasses based on germanium and gallium chalcogenides. Part 1.

Synthesis via volatile and low-melting compounds. Review

A. P. Velmuzhov, M. V. Sukhanov, E. A. Tyurina, V. S. Shiryaev

G. G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences, 49 Tropinina st., Nizhny Novgorod 603951 Russian Federation

Abstract

Glasses based on germanium and gallium chalcogenides are promising optical materials for the near and mid-infrared (IR) regions. They are used to develop fiber-optic sensors, sources of supercontinuum, luminescent and laser radiation, glass-ceramic materials with improved mechanical properties, memory cells, and other optical and optoelectronic devices. The most important characteristic of chalcogenide glasses is the content of limiting impurities that have the most negative effect on their optical properties. Conventional methods for producing these materials include melting simple substances with getters in evacuated silica-glass ampoules and then distilling the melt. These methods do not allow achieving extremely low concentrations of impurities that do not affect optical transparency of glasses. Therefore, new approaches need to be developed.

The purpose of the review is to systematize the scientific information related to the methods for preparing especially pure chalcogenide glasses which have been developed over the past 15 years at the Institute of Chemistry of High Purity Substances of the Russian Academy of Sciences. The methods discussed in the first part of the paper include: 1) synthesis of *p*-element chalcogenides via volatile iodides; 2) preparing a batch by thermal decomposition of germanium sulfide and selenide iodides; 3) synthesis and deep purification of germanium monochalcogenides. The developed methods made it possible to reduce the content of hydrogen, oxygen, and carbon impurities and heterogeneous inclusions in chalcogenide glasses by 1–2 orders of magnitude as compared to conventional methods. In conclusion, the article discusses the possibilities for further reduction of the content of impurities in glasses based on germanium and gallium chalcogenides to achieve extremely low optical losses.

Keywords: Chalcogenide glasses, Especially pure substances, Optical materials, Synthesis, IR spectrometry, Chemical transport reactions

Funding: The research was carried out with the financial support of the national project "Science and Universities" at the laboratory "Ultra-pure chalcogenide glasses for mid-infrared photonics", state order FFSR-2024-0001 and the Research and Education Centre of the Nizhny Novgorod Region within the framework of the "Technoplatfrom 2035" project.

For citation: Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Tyurina E. A., Shiryaev V. S. Advanced methods for preparing especially pure glasses based on germanium and gallium chalcogenides. Part 1. Synthesis via volatile and low-melting compounds. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 16–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12482>

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12484>

Phases with layered (AB) and “defective” (A_2B_3) structures in A^{III} – B^{VI} systems. Part 2. Phase diagrams and approaches to some problems of reproducible synthesis in A^{III} – B^{VI} systems. Review

A. Yu. Zavraznov¹, N. Yu. Brezhnev², I. N. Nekrylov¹, A. V. Kosyakov¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Agricultural University,

1 Michurin st., Voronezh 394087, Russian Federation

Abstract

The paper analyzes phase diagrams of A^{III} – B^{VI} systems and phase equilibria involving crystalline compounds formed in these systems. The location of each solid binary phase mainly related to mono- and sesquisulfides families and selenides of aluminum, gallium, and indium on T - x -diagrams is discussed in detail. The homogeneity regions of these phases were also analyzed if the necessary data were available. For polymorphic (or close to them) transformations, the nature of the occurring structural transformations was described and the temperature stability of various modifications of similar composition was analyzed. Using examples of several systems, it was shown how, by changing the experimental conditions, it is possible to reproducibly obtain compounds with the required structure (even for different polytypes of structures with very similar structures of individual layers) and the required composition (including those within the regions of phase homogeneity). Various methods of reproducible inorganic synthesis were considered, taking into account the features of the phase diagram and phase equilibria. In conclusion, current and partially still unresolved issues concerning the characteristics of the $A_2^{III}B_3^{VI}$ and $A_1^{III}B_1^{VI}$ compounds were analyzed.

Keywords: Chalcogenides, $A(III)B(VI)$, Stoichiometric vacancies, Phase diagrams, Phase equilibria

For citation: Zavraznov A. Y., Brezhnev N. Y., Nekrylov I. N., Kosyakov A. V. Phases with layered (AB) and “defective” (A_2B_3) structures in A^{III} – B^{VI} systems. Part 2. Phase diagrams and approaches to some problems of reproducible synthesis in A^{III} – B^{VI} systems. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;26(1): 29–47. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12484>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12485>

Thermodynamic study of zinc antimonides by the electromotive force measurements

A. R. Aghayeva¹, S. H. Mammadova², D. M. Babanly^{1,3}, Ya. I. Jafarov⁴, D. B. Tagiyev³

¹French-Azerbaijani University, Azerbaijan State Oil and Industry University,

Nizami 183, Baku, Azerbaijan

²Institute of Charles Sadron of CNRS,

Strasbourg 67200, France

³Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry,

113 H. Javid ave., Baku, AZ-1143, Azerbaijan

⁴Baku State University,

23 Z. Khalilov, Baku Az-1048, Azerbaijan

Abstract

Zinc antimonides and phases based on them are of great interest as earth-abundant, low-cost, and environmentally friendly thermoelectric materials. The present work demonstrates the results of a thermodynamic study of the $ZnSb$ and Zn_4Sb_3 compounds by a low-temperature electromotive force (emf) method with a glycerol electrolyte in the 300–430 K temperatures range.

Measurements were performed using equilibrium samples from the $ZnSb+Sb$ and $ZnSb+Zn_4Sb_3$ two-phase regions of the Zn - Sb binary system. The phase compositions of prepared samples were controlled by means of the powder X-ray diffraction (PXRD) method. Using the least square method, the linear equations of temperature dependences of the emf data were obtained.

Based on these equations and relevant thermodynamic expressions, the partial molar Gibbs free energy, enthalpy, and entropy of zinc in alloys were calculated. Utilizing the phase diagram of the Zn - Sb system, the virtual-cell reactions for both binary compounds were determined, based on which their standard thermodynamic functions of formation and standard entropies were calculated. A comparative analysis of the obtained results with available literature data was carried out.

The results of the current work are highly accurate and can be considered a new contribution to the thermodynamics of zinc antimonides.

Keywords: $ZnSb$, Zn_4Sb_3 , emf method, Electrochemical cells, Glycerol electrolyte, Thermodynamic functions

For citation: Aghayeva A. R., Mammadova S. H., Babanly D. M., Jafarov Ya. I., Tagiyev D. B. Thermodynamic study of zinc antimonides by the electromotive force measurements. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 48–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12485>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12487>

Refinement of the phase diagram of the $MnSe$ – In_2Se_3 system and the crystal structures of $MnIn_4Se_4$ and $Mn_2In_2Se_5$ compounds

F. M. Mammadov^{1,2}, S. Z. Imamaliyeva¹, E. N. Ismailova¹, I. R. Amiraslanov³, E. I. Akhmedov⁴, M. B. Babanly^{1,4}

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry,

113 H. Javid av., Baku AZ-1143, Azerbaijan

²Pedagogical University,

68 Uzeyir Hajibeyov st., Baku AZ-1000, Azerbaijan

³Institute of Physics of Azerbaijan National Academy of Sciences,

131 G. Javid ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan

⁴Baku State University,

23 Z. Khalilov st., Baku AZ-1148, Azerbaijan

Abstract

Complex chalcogenides based on transition elements, in particular ternary compounds of the AB_2X_4 type ($M = Mn, Fe, Co, Ni$; $B = Ga, In, Sb, Bi$; $X = S, Se, Te$) are among the important functional materials. Compounds of this class exhibit the phenomena of electronically or

optically controlled magnetism and are very promising for the creation of lasers, light modulators, photodetectors, and other functional devices controlled by a magnetic field. Recent studies demonstrated that these compounds can also find application in photocatalysis, photovoltaics, and thermoelectric converters.

The study presents new data on phase equilibria in the $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ system, obtained by differential thermal analysis, X-ray phase analysis, and scanning electron microscopy. Two ternary compounds, MnIn_2Se_4 with congruent melting at 1193 K and $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$, melting incongruently at 1196 K, were formed in the system. The first is a phase of variable composition and has a 5–6 mol. % homogeneity region towards an excess of In_2Se_3 . Based on powder diffraction data, the Rietveld method was used to refine the crystal structures and lattice parameters of both ternary compounds.

Keywords: Manganese-indium selenides, Phase equilibria, Homogeneity region, Crystal structure, Rietveld method

Funding: This work is supported by the Azerbaijan Science Foundation – Grant No AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

For citation: Mammadov F. M., Imamaliyeva S. Z., Ismailova E. N., Amiraslanov I. R., Akhmedov E. I., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ system and the crystal structures of MnIn_2Se_4 and $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ compounds. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 57–66. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12487>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491>

A universal algorithm for the calculation of vapor-liquid equilibrium diagrams in quasi-simple multicomponent systems

N. A. Charykov^{1,2,3}, A. V. Rummyantsev¹, V. A. Keskinov², K. N. Semenov^{1,4,5}, V. P. German¹, N. A. Kulenova², M. V. Charykova⁴, M. V. Keskinova¹, M. Yu. Arshinov¹

¹St. Petersburg State Institute of Technology,

26 Moskovsky pr., Saint Petersburg 190013, Russian Federation

²D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Center of Excellence “VERITAS”,

69. A. K. Protosanova ul., Ust-Kamenogorsk 070004, Republic of Kazakhstan

³St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”,

5 Professora Popova ul., Saint Petersburg 197022, Russian Federation

⁴St. Petersburg State University,

7/9 Universitetskaya Embankment, Saint Petersburg 199034, Russian Federation

⁵Pavlov First Saint Petersburg State Medical University,

6 - 8 L'va Tolstogo st., Saint Petersburg 197022, Russian Federation

Abstract

The purpose of the study was to consider isothermal vapor-liquid diagrams of quasi-simple systems and to develop a universal algorithm for the calculation of isothermal vapor-liquid diagrams of these systems independent of the type of valence of the electrolyte, the number of components in the system, and the types of solid solutions. The suggested analogues of the three Gibbs–Konovalov and Gibbs–Roozeboom laws are true when moving along the univariant equilibrium lines on the solubility diagrams of systems with a random number of components.

The study did not involve any experiments. The suggested algorithm was applied for the description of solubility (solid-liquid) diagrams and vapor-liquid equilibrium diagrams of three- and four-component systems with one, two, or three volatile components. In all the cases, the results of thermodynamic first-principles calculations agreed well with the experimental data presented in the literature.

Both the experimental data presented in the literature and the results of the thermodynamic first-principles calculation performed by the authors are also in good agreement with the suggested analogues of the Gibbs–Konovalov and Gibbs–Roozeboom laws.

Keywords: Zdanovskii's rule, Quasi-simple systems, Vapor-liquid equilibrium diagrams, Partial molar Gibbs energy, Analogues, Gibbs–Konovalov's laws, Gibbs–Roozeboom rules

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-23-00064 (<https://rscf.ru/project/23-23-00064>).

For citation: Charykov N. A., Rummyantsev A. V., Keskinov V. A., Semenov K. N., German V. P., Kulenova N. A., Charykova M. V., Keskinova M. V., Arshinov M. Yu. A universal algorithm for the calculation of vapor-liquid equilibrium diagrams in quasi-simple multicomponent systems. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 67–85. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491>

Articles of issue 1

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12624>

Analysis of the crystalline quality of bulk $\text{In}_{0.85}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}$ layers formed on metamorphic InAlAs/InP buffer layers with linear and nonlinear composition gradients

E. I. Vasilkova^{1,2}, E. V. Pirogov¹, V. N. Nevedomsky³, O. V. Barantsev¹, K. O. Voropaev⁴, A. A. Vasiliev⁴, L. Ya. Karachinsky^{1,5}, I. I. Novikov^{1,5}, M. S. Sobolev^{1,2,5}

¹Alferov University,

8/3 Khlopina st., Saint Petersburg 194021, Russian Federation

²St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”,

5 Professora Popova ul., Saint Petersburg 197022, Russian Federation

³Ioffe Institute,

26 Politekhnicheskaya st., Saint Petersburg 194021, Russian Federation

⁴JSC “OKB-Planeta”,

13a, room 1n Bolshaya Moskovskaya st., Velikiy Novgorod 173004, Russian Federation

⁵LLC “Connector Optics”,

16 litera B Domostroitel'naya ul., Saint Petersburg 194292, Russian Federation

Abstract

This paper investigates the effectiveness of metamorphic InAlAs buffer layers with linear and root-like dependence of the In mole fraction in the composition for the growth of bulk $\text{In}_{0.85}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ layers on InP substrates. The analysis of the X-ray diffraction reciprocal space maps showed that in both cases $\text{In}_{0.85}\text{Ga}(\text{Al})_{0.17}\text{As}$ layers were partially strain-free. One of the mechanisms of strain relaxation during the

growth of the linearly graded buffer layer is the rotation of the crystal lattice, while the mechanism of strain relaxation during the growth of the convex-graded buffer layer is a 0.82° tilt of the crystal lattice without any rotation. According to the images obtained by transmission electron microscopy, the density of threading dislocations in the upper InGaAs layers grown on the buffer layer with a linear composition gradient is $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Keywords: Metamorphic buffer layers, Reciprocal space mapping of X-ray diffraction intensity, Transmission electron microscopy, Molecular beam epitaxy

Funding: The study was funded by the Russian Science Foundation, research project No. 22-79-00146.

For citation: Vasilkova E. I., Pirogov E. V., Nevedomsky V. N., Barantsev O. V., Voropaev K. O., Vasiliev A. A., Karachinsky L. Ya., Novikov I. I., Sobolev M. S. Analysis of the crystalline quality of bulk $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ layers formed on metamorphic InAlAs/InP buffer layers with linear and nonlinear composition gradients. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 86–95. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12624>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12486>

Study of hyperfine interactions in spinel cobalt ferrite CoFe_2O_4

doped with Hf, Lu, and Yb using Mössbauer spectroscopy and perturbed γ - γ angular correlation

V. M. Vakhtel¹, A. I. Velichkov^{1,2}, D. V. Karaivanov^{1,2}, M. M. Milanova³, Yu. G. Segal⁴, N. T. Temerbulatova^{1,5}, D. V. Filosofov¹, M. P. Tsvetkov⁵

¹Joint Institute for Nuclear Research,

6 Joliot-Curie st., Dubna 141980, Moscow Region, Russian Federation

²Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy of the Bulgarian Academy of Sciences,

72 72 Blvd. "Tsarigradsko Shose", Sofia 1784, Bulgaria

³Sofia University "St. Kliment Ohridski",

15 Tzar Osvoboditel Blvd., Sofia 1504, Bulgaria

⁴Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

⁵Institute of Nuclear Physics,

1 Ibragimov st., Almaty 050032, the Republic of Kazakhstan

Abstract

We studied hyperfine interactions (HFI) in spinel cobalt ferrite (ferrospinel) CoFe_2O_4 doped with Lu, Yb, and Hf (1 wt. %) by Mössbauer spectroscopy (MS) on ^{57}Fe nuclei. The interactions indicate the presence ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:Lu} - 11\%$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:Yb} - 23.4\%$) and the absence ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:Hf}$) of additional phases. The study revealed a significant change in the HFI parameters on ^{57}Fe nuclei in the octahedral sites in ferrospinel doped with Hf, Lu, and Yb. However, the relative influence of the impurity on ^{57}Fe nuclei in the tetrahedral sites was insignificant. The parameters of hyperfine fields on ^{172}Yb nuclei in cobalt ferrite were obtained by the method of perturbed γ - γ angular correlations (PAC). The ^{172}Yb ions were introduced into the sample using two methods: by adding ^{172}Hf and ^{172}Lu isotopes. A significant difference in the HFI parameters for these two cases was revealed. The local environment of ^{172}Yb ions appears to be different in the two variants of isotope introduction into the sample (Hf or Lu). The difference in the HFI parameters persisted in the temperature range of 300 - 1000 K.

It was determined that the different effects of Hf and Lu on the parameters (electric field gradient, magnetic field, and isomer shift) of the HFI in the sample are revealed by both MS and PAC methods, irrespective of the amount of the dopant. According to the MS data, Hf and Lu do not lead to significant changes in the HFI parameters in the tetrahedral sites ("Sextet 1"), but have a significantly different effect on the same parameters in the octahedral sites ("Sextet 2"). A similar pattern was observed using the PAC method: replacing Hf with Lu did not reveal any changes in the HFI parameters in one of the sites (the octahedral site), but indicated a significant change in the other site.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, Perturbed correlations, Spinel, Oxides, Ferrites

Acknowledgements: The authors are grateful to the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University for research using X-ray powder diffraction.

For citation: Vakhtel V. M., Velichkov A. I., Karaivanov D. V., Milanova M. M., Segal Yu. G., Temerbulatova N. T., Filosofov D. V., Tsvetkov M. P. Study of hyperfine interactions in spinel cobalt ferrite CoFe_2O_4 doped with Hf, Lu, and Yb using Mössbauer spectroscopy and perturbed γ - γ angular correlation. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 96–103. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12486>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>

Chemical vapor deposition of $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ epitaxial films, investigation of their structure and properties in the terahertz range

M. N. Markelova, A. A. Hafizov, Shi Xiaoyu, I. E. Graboy, M. S. Shanin, M. R. Konnikova, A. P. Shkurinov, A.R. Kaul

¹Lomonosov Moscow State University,

1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

In this study, for the search and development of new spintronic materials, thin films of $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ iron garnet were obtained by the metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) on single-crystal $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111) - \text{GGG}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(111) - \text{YAG}$ substrates. The $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films were investigated using X-ray diffraction, Energy dispersive X-Ray microanalysis, Raman spectroscopy and terahertz (THz) pulsed spectroscopy.

The epitaxial nature of films deposited on substrates of both types demonstrated. It was found that the growth of garnet film under the high-temperature vacuum conditions of MOCVD on a GGG substrate is complicated by the evaporation of gallium oxide, which causes the introduction of iron oxide into the surface layer of the substrate, enrichment of the adjacent layer of the film with thulium oxide and the formation of non-stoichiometric garnet with antisite defects.

It was concluded that YAG substrates are more promising, since the heteroepitaxy of iron garnets on them does not have such complications.

Keywords: Thin films, Iron garnets, MOCVD, Structure, Antisite defects, Raman spectroscopy, Terahertz spectroscopy

Funding: Work on MOCVD film production was carried out using equipment purchased using funds from the Moscow University Development Program. The study was carried out with the financial support of the Interdisciplinary Scientific and Educational Schools of Moscow University (Project No. 24-III06-13).

For citation: Markelova M. N., Hafizov A. A., Shi X., Graboy I. E., Shanin M. S., Konnikova M. R., Shkurinov A. P., Kaul A. R. Chemical vapor deposition of $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ epitaxial films, investigation of their structure and properties in the terahertz range. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 104–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>

Research article

<http://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12489>

Topography and microrelief electroless Ni-P coatings at different loading densities

I. V. Petukhov, N. A. Medvedeva

Perm State University,

15 ul. Bukireva, Perm 614990, Russian Federation

Abstract

The aim of this study was to investigate the growth processes of Ni-P coatings at different loading densities of the electroless nickel plating bath. The Ni-P coatings can be used to improve the thermal and corrosion resistance of optical fiber used to manufacture sensors of various physical quantities.

When depositing coatings on optical fiber, the loading density is an important parameter. The study investigated the influence of loading density on the topography, microrelief, roughness, and growth mechanism of Ni-P coatings using non-contact high-resolution optical profilometry. An increase in loading density from 0.5 to 3.0 dm^2/l did not lead to a significant change in the roughness parameters of the coatings. During the growth of coatings, “spheroids” strongly elongated in the plane of the substrate were formed on the surface. An analysis of growth processes was carried out within the framework of the layered growth mechanism. The growth rates of spheroids in normal and lateral directions were assessed. An increase in the loading density led to a decrease in the growth of spheroids in the normal direction, while the growth rate in the lateral direction was maximal at a loading density of 2 dm^2/l . Statistical analysis of the sizes of the “spheroids” showed that their distribution deviated from the normal law, which may be due to the fact that not only individual spheroids, but also their aggregates were considered in calculations. Another reason for the deviation may be a decrease in the proportion of the active surface on which the coating is deposited as the loading density increases.

Since increasing the loading density from 0.5 to 3.0 dm^2/l did not lead to a significant change in the roughness parameters even with coating thickness of ~ 8 μm or higher; deposition of coatings with the thickness up to 3.5 μm thick on optical fibers can be carried out at the specified loading densities with acceptable surface roughness.

Keywords: Optical fiber, Ni-P coatings, Electroless deposition, Non-contact profilometry, Topography, Microrelief, Roughness, Growth mechanism, “Spheroids”, Statistical analysis

Acknowledgements: The research was supported by the PERM SCIENTIFIC AND EDUCATIONAL CENTER “RATIONAL SUBSOIL USE”, 2023.

For citation: Petukhov I. V., Medvedeva N. A. Topography and microrelief electroless Ni-P coatings at different loading densities. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 115–127. <http://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12489>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12490>

Coulometric analysis method for determining the concentration and degree of oxidation of vanadium in the electrolyte of a vanadium flow battery using a hydrogen vanadium cell

E. A. Petukhova^{1,2}, V. S. Ershova¹, A. V. Terentyev^{1,2}, E. A. Ruban¹, R. D. Pichugov^{2,3}, D. V. Konev¹, A. A. Usenko^{1,2}

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,*

1 Academician Semenov ave., Chernogolovka 142432, Russian Federation

²*InEnergy LLC,*

2-nd Kotlyakovskiy Lane 18, Moscow 115201, Russian Federation

³*D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,*

9 Miusskaya pl., Moscow 125047, Russian Federation

Abstract

Determining the vanadium content and the average degree of oxidation of vanadium ions in an electrolyte is a highly important task, both in the production and operation of vanadium flow batteries and in scientific research aimed at improving the performance characteristics of electrolytes throughout their entire life cycle. This article proposes a solution to this issue using the coulometric analysis of electrolyte samples circulating through a cell with a membrane-electrode unit consisting of a gas diffusion hydrogen electrode, a proton exchange membrane, and a liquid flow electrode. The coulometric analysis involves the oxidation of the sample to the highest degree of vanadium oxidation with further reduction to an oxidation state of +4. The parameters of the procedure (polarization modes and completion conditions) were chosen in order to minimize the relative error in determining the concentration of vanadium up to 5% and the average degree of oxidation up to 2% based on model composition electrolytes with different concentrations and degrees of vanadium oxidation, including sulfuric acid, as well as mixed acid ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$) compositions.

Keywords: Vanadium electrolyte, Vanadium flow batteries, Coulometry, Hydrogen electrode, Concentration, Degree of oxidation of vanadium

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-73-00157.

For citation: Petukhova E. A., Ershova V. S., Terentyev A. V., Ruban E. A., Pichugov R. D., Konev D. V., Usenko A. A. Coulometric analysis method for determining the concentration and degree of oxidation of vanadium in the electrolyte of a vanadium flow battery using a hydrogen vanadium cell. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 128–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12490>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12490>

The role of nanofillers of various nature in the morphological changes of the polymer binder for plywood production

E. V. Yushchenko¹, L. I. Belchinskaya¹, A. V. Kostyuchenko², D. A. Zhukalin³

¹Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov,

8 ul. Timiryazeva, Voronezh 394087, Russian Federation

²Voronezh State Technical University,

84 ul. 20 let Oktyabrya, Voronezh 394006, Russian Federation

³Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Nanomodification of the adhesive composition is one of the promising methods for improving the quality of wood laminated materials. Morphological changes in nanostructures make it possible to control the functional characteristics of the resulting nanocomposites. The shape and distribution of nanomodifiers of nanocellulose and multi-walled carbon nanotubes of urea-formaldehyde resin used to produce plywood have been studied by atomic force microscopy. The phase composition and crystal structure of biological and carbon nanofillers of the binder are investigated. Data on the qualitative and quantitative composition, structural state of nanocrystalline cellulose and multi-walled carbon nanotubes, as well as cured resin in pure and modified form, were obtained by X-ray diffractometry. The microrelief of the surface of the cured binder in the presence of multi-walled carbon nanotubes is characterized by uniformly distributed nanoclusions of 50 nm – 1 µm; and nanoclusions of 70 nm – 2 µm in the case of resin modification with nanocrystalline cellulose. Unmodified urea-formaldehyde resin is characterized by a low degree of crystallinity: the crystallite size is 10 nm. When modifying the resin with multi-walled carbon nanotubes, the crystal size increases to 18 nm, and when modified with nanocrystalline cellulose - up to 15 nm. The most probable type of lattice of the resin under study is a primitive cubic one with a parameter $a = 0.840$ nm. An increase in the volume of the unit cell of resin modified with multi-walled carbon nanotubes ($a = 0.844$ nm) and nanocrystalline cellulose ($a = 0.842$ nm) is observed. An increase in the size of the crystalline regions in the resin, as well as an increase in the volume of the resin unit cell as a result of the use of nanomodifiers, can help improve the performance of plywood.

Keywords: Crystal lattice, Urea-formaldehyde resin, Multi-walled carbon nanotubes, Nanocrystalline cellulose, Modification

Acknowledgments: Authors thank the reviewers for their contribution to the peer review.

For citation: Yushchenko E. V., Belchinskaya L. I., Kostyuchenko A. V., Zhukalin D. A. The role of nanofillers of various nature in the morphological changes of the polymer binder for plywood production. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 139–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12719>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12492>

Theoretical and experimental study of the niobium dioxide electronic structure

M. D. Manyakin, S. I. Kurganskii, I. S. Kakuliia, S. S. Titova, O. A. Chuvenkova, S. Yu. Turishchev

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The investigation of the niobium dioxide electron-energy structure is presented in the paper. The electronic structure computer modeling of the NbO₂ with a rutile crystal structure has been performed using linearized augmented plane wave method. The energy band structure as well as total and partial densities of electronic states are calculated.

Experimental studies of the NbO₂ sample electronic structure were carried out using synchrotron and laboratory X-rays sources. The X-ray photoelectron spectrum of the valence band and subvalent states of NbO₂ and the spectrum of the X-ray absorption near edge structure near K-edge of the oxygen atom in NbO₂ have been recorded.

The spectra of the X-ray absorption near edge structure of the oxygen and niobium atoms K-edges are modeled. The calculated spectra make it possible to reliably interpret the data from the synchrotron experiment. It is shown that for NbO₂ the spectrum calculated for the ground energy state without using the supercell and core hole modeling method demonstrates high agreement with the experiment.

Keywords: Computer modeling, Niobium dioxide, Electronic structure, Density of states, XANES, XPS, Core hole, Rutile

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant no. 22-72-00145, <https://rscf.ru/project/22-72-00145/>.

For citation: Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Kakuliia I. S., Titova S. S., Chuvenkova O. A., Turishchev S. Yu. Theoretical and experimental study of the niobium dioxide electronic structure. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 146–153. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12492>

Short communication

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12493>

Monte Carlo simulation of interfacial adhesion between geopolymer binders and mineral aggregates

Y. M. Ermolov¹, A. A. Vasilchenko², V. B. Mischinenko²

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI),

132 Prosveshcheniya st., Novocherkassk 346428, Russian Federation

²Rostov State Transport University,

2 Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya sq., Rostov-on-Don 344038, Russian Federation

Abstract

Silico-aluminophosphate and alkali-aluminosilicate geopolymers are increasingly popular as a green alternative to traditional Portland cement concrete used in the construction industry. In geopolymer concretes and mortars, the aggregate-matrix interface plays a major role in the fracture mechanisms. The adhesion strength between the mineral aggregate and the geopolymer matrix is mainly determined by the chemical nature of the components of the aggregate-geopolymer interface. However, this aspect remains insufficiently studied. Therefore, we used a Monte Carlo simulation to investigate adhesive behavior and interfacial interaction mechanisms of a cyclic aluminosilicate oligomer forming the structure of a geopolymer gel with mineral aggregates.

The study determined the low-energy equilibrium configurations of the structure of oligomers adsorbed on the surface of quartz, calcite, albite, and microcline, as well as the adsorption energies.

Keywords: Geopolymer, Interfacial adhesion, Mineral aggregate, Quartz, Calcite, Albite, Microcline, Monte Carlo method

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 19-79-10266, <https://rscf.ru/project/19-79-10266/>.

For citation: Ermolov Y. M., Vasilchenko A. A., Mischinenko V. B. Monte Carlo simulation of interfacial adhesion between geopolymer binders and mineral aggregates. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 154–159. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12493>



- ✓ лабораторное оборудование
- ✓ лабораторная мебель
- ✓ химические реактивы
- ✓ лабораторная посуда



Вектон-Центр исполнит любой каприз для вашей лаборатории

Общество с ограниченной ответственностью «Вектон-Центр» было основано в 2007 году как представительство крупнейшей компании ЗАО «ВЕКТОН», г. Санкт-Петербург, которая уже более 20 лет занимается производством химических реактивов.

Первоначально основным направлением работы компании была поставка химических реактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий. Сейчас мы занимаемся комплексным оснащением лабораторий практически во всех отраслях Российской промышленности, образования и науки. Мы готовы предоставить широкий ассортимент лабораторной мебели и оборудования различного назначения для применения в пищевой, тяжелой и легкой промышленности, а так же в нефтегазовой отрасли.

Современные потребности лабораторий предъявляют высокие требования к качеству используемого оборудования, химических реактивов и расходных материалов. Компания «Вектон-Центр» готова предложить лучшую продукцию для осуществления поставленных задач. Мы предъявляем высокие требования не только к поставляемой продукции, но и к работающему персоналу.

Сотрудники компании могут оказать профессиональную консультацию при подборе лабораторного оборудования, лабораторной мебели, химреактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий.

6 причин для сотрудничества с нами



С нами надежно и спокойно
мы не исчезнем завтра с рынка - с 2007 года стабильно растем и развиваемся



С нами удобно
это действительно удобно, когда можно купить все необходимое в одном месте



Разные варианты оплаты
предоплата по договору в размере 100%, 50/50, 30/70 или отсрочка



С нами выгодно
предлагаем оптимальные цены, работаем по прайсам производителей



Любые варианты доставки
самовывоз, транспортная компания или с помощью наших машин



Система скидок и поощрений для наших постоянных клиентов

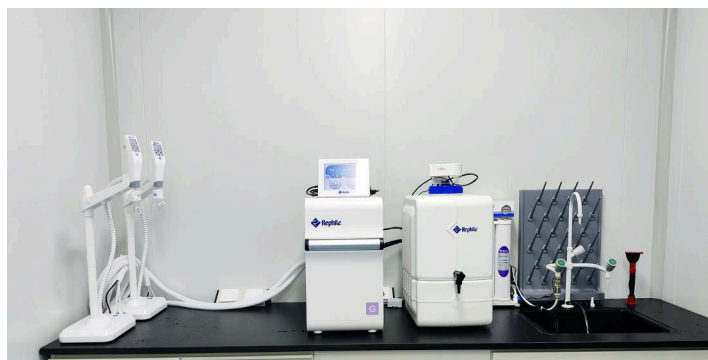
Для вас и за вас решим даже самые сложные задачи по комплексному оснащению лабораторий, созданию лабораторий под ключ, подбору оптимального оборудования под ваши цели с учетом технических требований.



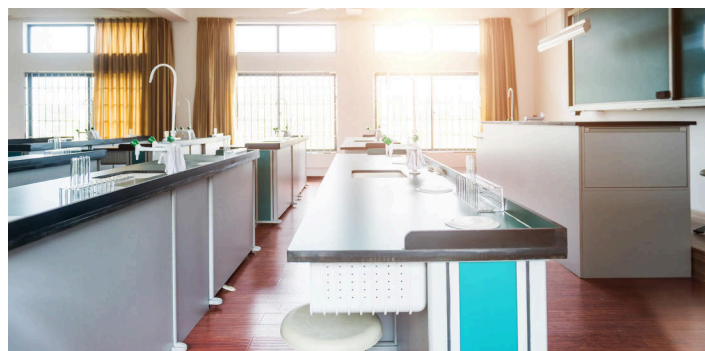
Простые и сложные химические соединения, наборы



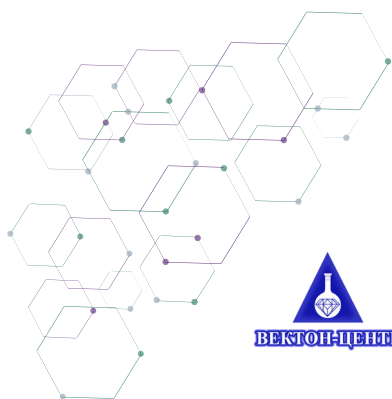
Лабораторный пластик, стекло, принадлежности



Общелабораторное и аналитическое оборудование



Лабораторная мебель различных конфигураций и цветов



Если вы согласны с тем, что время - деньги, приходите к нам за решением своих задач по оснащению лаборатории!

Задать вопросы или оставить заявку вы можете любым удобным способом:

по телефонам +7 (473) 260-20-54, +7 (473) 232-40-49
или по электронной почте vektionvm@list.ru

Подробную информацию о нас вы найдете на сайте www.vektionvm.ru
Адрес офиса: г. Воронеж, 394026, проспект Труда, 48/5, 2 этаж



комплексное оснащение и
снабжение лабораторий

- оборудование
- мебель
- посуда
- расходные материалы

Компания «ПроЛаб-Трейд» с 2013 года помогает решать различные задачи по оснащению химических лабораторий на производствах, в образовательных учреждениях и науке. Найти оптимальное решение, сочетающее в себе приемлемую цену без потери качества, - главная цель нашей работы.



Больше 10 лет мы занимаемся как комплексным оснащением новых лабораторий, так и дооснащением существующих. Огромный опыт и знания, накопленные за все время работы, позволяют нам четко выполнять обязательства и экономить ваш бюджет.

Многолетнее партнерство с ведущими Российскими и зарубежными производителями дает возможность нашим заказчикам получать необходимое лабораторное оборудование, мебель, посуду и расходные материалы по ценам производителей, а также гарантирует качество поставляемых товаров, подтвержденное соответствующей документацией.

Заказать в одном месте все, что нужно для вашей лаборатории, - это удобно!



грамотный подбор
оборудования
от специалистов с
опытом работы
10+ лет



доставка в любой
регион России



собственное производство
лабораторного
оборудования и посуды
OmnisLab



официальные дилеры и
представители
производителей (ЛОИП, Simple
PRO, Смоленское СКТБ СПУ,
BIOSAN, Mettler Toledo, Unico,
Минимед и др.)



постоянный
участник
Госзакупок



ПроЛаб-Трейд



ПОДБЕРЕМ ДЛЯ ВАС



Лабораторное оборудование

- весовое оборудование
- термостаты
- сушильные шкафы
- муфельные печи
- шейкеры
- мешалки магнитные
- оборудование для хроматографии
- анализаторы влажности
- спектрометры и спектрофотометры
- ламинарные боксы
- стерилизаторы и многое другое



Лабораторная мебель

- вытяжные шкафы
- столы специализированные
- столы-мойки
- столы на опорных тумбах
- стеллажи к столам
- тумбы хранения
- шкафы хранения
- зонты вытяжные
- технологические стойки к лабораторным столам
- вспомогательное оборудование и многое другое



Лабораторная посуда из стекла и пластика

- колбы конические, круглодонные, мерные и др.
- воронки лабораторные
- воронки делительные
- стаканы высокие и низкие
- банки из светлого и темного стекла с винтовыми и притертыми крышками
- пипетки
- чашки Петри и многое другое

Поделитесь с нами своей задачей по оснащению лаборатории и мы обязательно поможем вам сэкономить время, деньги и нервы!

Открыты для общения с Пн по Пт с 9.00 до 18.00 по мск времени.

Наш офис в Москве

г. Москва, ул. Кольская, д. 1
+7 (495) 210-34-35
info@plt-lab.ru



ПроЛаб-Трейд

www.plt-lab.ru

Наш офис в Краснодаре

г.Краснодар, ул. Уральская, д.126Б
+7 (861) 248-88-01
prolabtrejd.3@list.ru