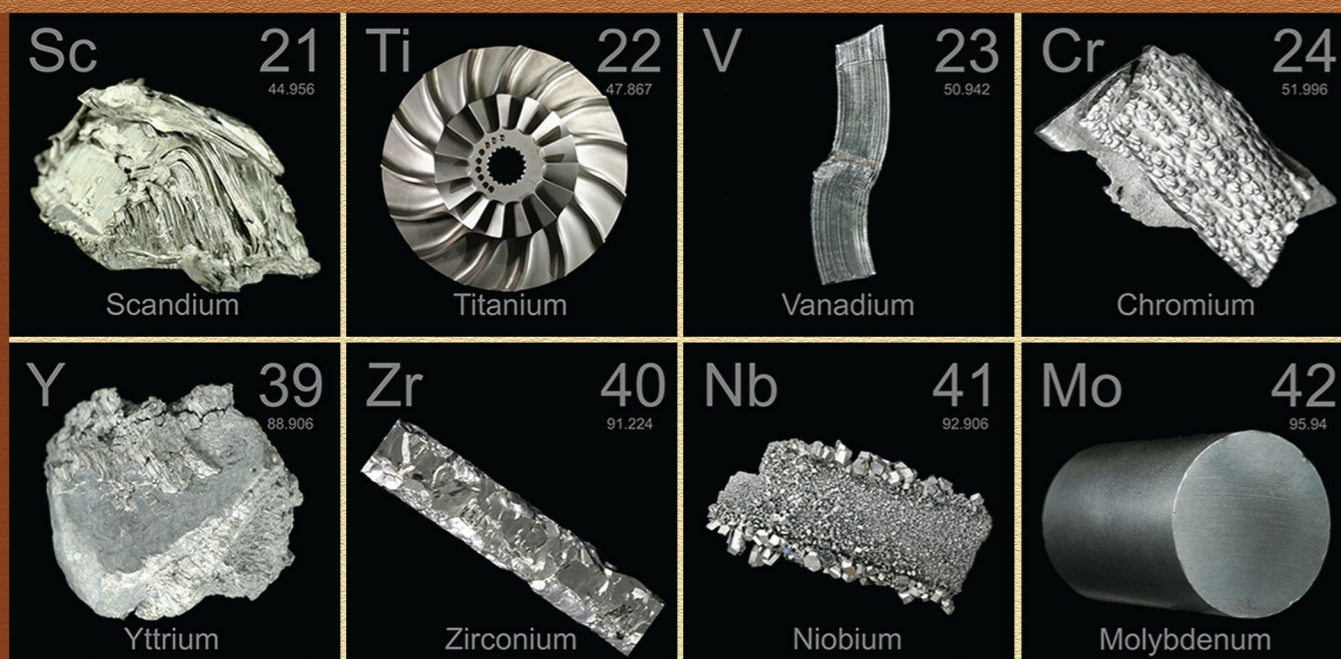


КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

CONDENSED MATTER AND INTERPHASES

ТОМ 21, № 4
2019 г.



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

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

Научный журнал
Выпускается 4 раза в год

Том 21, № 4, 2019

ISSN 1606-867X

УЧРЕДИТЕЛИ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государствен-
ный университет»

ФГАОУ ВО «Белгородский государствен-
ный национальный исследовательский
университет»

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

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

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

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

Индексируется и архивируется:
РИНЦ, RSCI, Chemical Abstract,
EBSCO, DOAJ

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

Дата выхода в свет 25.12.2019

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 20,1.
Тираж 50 экз. Заказ 808

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

Цена – свободная

Подпись по объединенному каталогу
«Пресса России», подписной индекс 80568

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

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



© Воронежский государственный
университет, 2019

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

В. А. Кецко, д-р хим. наук (Москва)

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

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Е. А. Тутов, д-р хим. наук, (Воронеж)

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

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

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

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

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

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

Т. Беллеце, д-р наук (Анкона, Италия)

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

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

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

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

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

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

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

В. Сиваков, д-р наук (Йена, Германия)

Ответственный секретарь

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

Condensed Matter and Interphases (Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy)

Peer-reviewed scientific journal

Issued quarterly

Volume 21, No. 4, 2019

ISSN 1606-867X

FOUNDERS:

Voronezh State University
Belgorod State University

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

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

Certificate of registration
ПН No ФС 77-28318 from 15.06.2007

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

Condensed Matter and Interphases is indexed and archived in:
Science Index, RSCI,
Chemical Abstract
EBSCO, DOAJ

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

The price – free.

Date of publication 25.12.2019.

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

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



© Voronezh State University, 2019

EDITOR-IN-CHIEF

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

DEPUTY-EDITORS-IN-CHIEF:

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

EDITORIAL BOARD:

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

International members of editorial board:

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

Responsible secretary

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

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ	ORIGINAL ARTICLES
Авилов С. В., Битюцкая Л. А., Домашевская Э. П. Топологическая модель структуры и нелинейная модель формирования тетраподов ZnO	Avilov S. V., Bityutskaya L. A., Domashevskaya E. P. A Topological Structure Model and Nonlinear Formation Model of ZnO Tetrapods
458	
Атлуханова Л. Б., Долбин, Козлов Г. В. Характеристики нанонаполнителя и межфазных областей в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей	Atlukhanova L. B., Dolbin I. V., Kozlov G. V. The Physical Characteristics of Nanofiller and Interfacial Regions in Nanocomposites with Polymer/Carbon Nanotubes and Elastomeric Vitreous Matrix
471	
Бордонский Г. С., Гурулев А. А. О физико-химических превращениях с участием воды вблизи температуры -45°C	Bordonskiy G. S., Gurulev A. A. Regarding Physical and Chemical Transformations with the Involvement of Water Near -45°C
478	
Гапанович М. В., Тихонина Н. А., Кокovina Т. С., Варсеев Д. Н., Ракитин В. В., Reddivari М., Babu P., Ramakrishna Reddy К.Т., Новиков Г. Ф. Влияние температуры химического осаждения на структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок сульфида кадмия	Gapanovich M. V., Tikhonina N. A., Kokovina T. S., Varseev D. N., Rakitin V. V., Reddivari M., Babu P., Ramakrishna Reddy K. T., Novikov G. F. Influence of Bath Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Cadmium Sulfide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition
490	
Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С. Строение специальных межкристаллитных границ в двухкомпонентных кристаллах	Darinsky B. M., Efanova N. D., Prizhimov A. S. Structure of the Special Intercrystalline Boundaries in Two Component Crystals
498	
Зайончковский В. С., Аунг Чжо Чжо, Миляев И. М., Перов Н. С., Прохоров И. А., Климов А. А., Андреев А. В. Тонкие металлические пленки с дисперсионно- твердеющими магнитными слоями сплава Fe–Cr–Co	Zayonchkovskiy V. S., Aung Kyaw Kyaw, Milyaev I. M., Perov N. S., Prokhorov I. A., Klimov A. A., Andreev A. V. Thin Metal Films with Dispersion-Hardening Magnetic Layers of Fe–Cr–Co Alloy
505	
Косяков А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Березин С. С., Малыгина Е. Н., Завражнов А. Ю. Т-х-диаграмма системы Ga – Se в диапазоне составов 48.0 – 61.5 мол. % Se по данным термического анализа	Kosyakov A. V., Nekrylov I. N., Brezhnev N. Yu., Beresin S. S., Malygina E. N., Zavrazhnov A. Yu. The T-x Diagram of the Ga – Se System in the Composition Range from 48.0 to 61.5 mol % Se According to Thermal Analysis Data
519	
Крысанова Т. А., Котова Д. Л., Мохаммед Т. Бестун Равновесие в системе глауконит – водный раствор гидрохлорида цефепима	Krysanova T. A., Kotova D. L., Mohammed T. Bestoon Equilibrium in the System of Glaucconite – Aqueous Solution of Cefepime Hydrochloride
528	
Леньшин А. С., Барков К. А., Скопинцева Н. Г., Агапов Б. Л., Домашевская Э. П. Влияние режимов электрохимического травления при одностадийном и двухстадийном формировании пористого кремния на степень окисления его поверхностных слоев в естественных условиях	Lenshin A. S., Barkov K. A., Skopintseva N. G., Agapov B. L., Domashevskaya E. P. Influence of Electrochemical Etching Modes under One Stage and Two Stage Formation of Porous Silicon on the Degree of Oxidation of its Surface Layer under Natural Conditions
534	
Рзагулуев В. А., Керимли О. Ш., Аждарова Д. С., Мамедов Ш. Г., Алиев О. М. Фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$	Rzaguluyev V. A., Kerimli O. Sh., Azhdarova D. S., Mammadov Sh. H., Aliyev O. M. Phase Equilibria in $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Cu}_2\text{SnS}_3$ and $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ Systems
544	
550	

<i>Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Проскурина Е. Ю., Товарушкина Л. В., Лукин А. Н., Никитин Л. Н.</i> Оптические свойства активированных ионами меди и серебра пленок системы CdS–ZnS, осажденных при различных температурах	552	<i>Samofalova T. V., Semenov V. N., Proskurina E. Yu., Tovarushkina L. V., Lukin A. N., Nikitin L. N.</i> Optical Properties of Copper and Silver Ion-Activated Films of a Cds–ZnS System, Deposited at Different Temperatures
<i>Шабанова И. Н., Решетников С. М., Наймушина Е. А., Теребова Н. С., Исупов Н. Ю.</i> Рентгеноэлектронное исследование защитных поверхностных слоев нитрованного масла на армко-железе	561	<i>Shabanova I. N., Reshetnikov S. M., Naimushina E. A., Terebova N. S., Isupov N. Yu.</i> XPS Investigation of the Protective Layers of Nitrated Oil on the Armco-Iron Surface
<i>Шматко В. А., Мясоедова Т. Н., Михайлова Т. А., Яловега Г. Э.</i> Особенности электронной структуры и химических связей в композитах на основе полианилина, полученных бескислотным синтезом	569	<i>Shmatko V. A., Mysoedova T. N., Mikhailova T. A., Yalovega G. E.</i> Features of the Electronic Structure and Chemical Bonds of Polyaniline-Based Composites Obtained by Acid-Free Synthesis
<i>Козенков О. Д., Жукалин Д. А., Бакланов И. О., Косырева Л. Г., Климов А. Ю., Обозный И. С.</i> Модель роста нитевидных кристаллов, контролируемого гетерогенной химической реакцией, с учетом размерного эффекта	579	<i>Kozenkov O. D., Zhukalin D. A., Baklanov I. O., Cosycreva L. G., Klimov A. Y., Obozny I. S.</i> Growth Model of Whisker Controlled by Heterogeneous Chemical Reaction Considering the Size Effect
<i>Домашевская Э. П.</i> Итоги XXIII Всероссийской конференции с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» РЭСХС-2019	590	<i>Domashevskaya E. P.</i> Results of the XXIII All-Russian Conference with International Participation «X-ray and electron spectra and chemical bond»
К юбилею Ирины Яковлевны Миттовой	592	To the Anniversary of Irina Ya. Mittova

**Топологическая модель структуры
и нелинейная модель формирования тетраподов ZnO**
по материалам XXIII Всероссийской конференции с международным участием
«Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»
(Воронеж, 1–4 октября 2019)

©2019 С. В. Авилов[✉], Л. А. Битюцкая, Э. П. Домашевская

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

Аннотация. В работе предложена модель формирования морфологии тетраподов ZnO, основанная на описании процесса полиморфного перехода от октаэдрических кластеров с кристаллической структурой сфалерита *B3* к четырем стержневым кристаллам со структурой вюрцита *B4* как разрыва топологического пространства роста на наномасштабе. При моделировании предкристаллизационного этапа формирования тетраподов в условиях динамического хаоса частиц методом системы итерированных функций используются параметры отображений, задающих ориентацию топологических пространств роста кристаллических элементов иерархической структуры тетрапода.

Ключевые слова: топологическое пространство, полиморфизм кристаллов, иерархия, динамический хаос, самоорганизация, системы итерированных функций, фрактал, аффинные отображения.

ВВЕДЕНИЕ

Управление многомерной геометрией наноматериалов в настоящее время является одним из важных методов получения материалов с новыми свойствами. Топологические деформации, такие как закручивание планарного кристалла, могут существенно изменить его физические свойства через изменения пространственной симметрии кручением, трансляцией, изменением хиральности [1].

В течение многих лет активно исследуется наноформа мультиподов ZnO, особенностью которых является наличие растущих из единого центра стержневых кристаллов с гексагональной структурой вюрцита *B4* [2]. Наиболее стабильно воспроизводимой мультиподной модификацией ZnO являются тетраподы t-ZnO, состоящие из четырех кристаллов *B4*, растущих по четырем направлениям [0001] из общего центра симметрично к вершинам тетраэдра (рис. 1). Ширина, длина, форма стержневых кристаллов могут меняться, инвариантами остаются связность че-

тырехэлементной структуры и наличие симметрии направлений роста четырех кристаллов из центра тетрапода.

Технологической средой формирования t-ZnO является динамический хаос взаимодействующих кластеров, обусловленный высокими экстремальными значениями параметров температуры ~ 1300 K [3], давления паров цинка P_{Zn} , концентрации частиц n_{Zn} и скоростью окисления цинка кислородом R_{ZnO} [4], что повышает вероятность флуктуационных нелинейных процессов и полиморфных переходов в растущих кластерах ZnO.

Фазовые переходы между метастабильной кубической фазой сфалерита *B3* и равновесной гексагональной фазой вюрцита *B4* могут служить причиной предсказуемых изменений симметрии при формировании нанокристаллов в неравновесных условиях и образования морфологии иерархической структуры t-ZnO [5, 6].

Структурная неоднородность и воспроизводимость характерной морфологии, хорошая электронная проводимость в сочетании с высокой химической стойкостью делают t-ZnO перспективным материалом для применения в газо-

✉ Авилов Святослав Владимирович,
e-mail: sviatoslavavilov@gmail.com



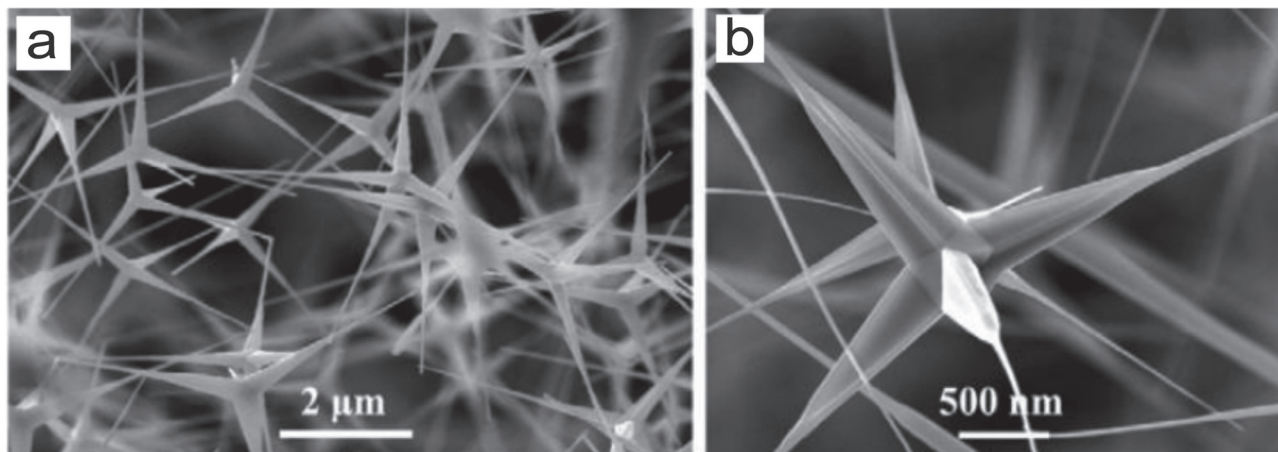


Рис. 1. Тетраподы ZnO. *a, b* – разные увеличения [2]
[Fig. 1. ZnO tetrapods. *a, b* – different magnifications [2]]

вых и жидкостных сенсорах [7], датчиках УФ-излучения [8], в световых и ультрафиолетовых излучателях и сенсорах [9], лазерах [10], элементах солнечных батарей [11].

Несмотря на то что полное кристаллическое строение *t*-ZnO хорошо изучено, до сих пор отсутствует единое представление о механизме его формирования и обобщенная модель роста в условиях газотранспортного синтеза (ГТС) [12, 13].

Целью работы является построение модели формирования морфологии тетраподов ZnO, основанной на описании процесса полиморфного перехода от октаэдрических кластеров с кристаллической структурой сфалерита *B3* к четырем стержневым кристаллам со структурой вюрцита *B4* как разрыва топологического пространства роста на наномасштабе.

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Иерархичность структурной организации выявляется составной природой вышестоящих уровней по отношению к нижестоящим [17]. Таким образом, единичный *t*-ZnO является простейшей иерархической кристаллической системой с двумя уровнями структурной организации:

1. Монокристалл с гексагональной структурой *B4*.

2. Наноформа *t*-ZnO, представляющая собой разрывное симметричное объединение дискретных разделенных одномерных монокристаллов со структурой *B4*, объединенных посредством общего ядра с симметрией тетраэдра *B3*.

Структурирование *t*-ZnO на уровне наноформы, хотя и связано с кристаллическим строением стержневых кристаллов, подчиняется законам формирования, отличным от законов, управля-

ющих ростом одиночных нитевидных кристаллов. Таким образом, проявляется принцип невозможности полной редукции в иерархических системах: сведения методов описания и свойств высших иерархических уровней к языку описания и свойствам низших иерархических уровней [14]. Границы каждого кристалла в зоне их соприкосновения являются разрывами в континууме трансляционного роста, и возникает правило запрета на возможные направления роста, порожденное структурной организацией на более высоком уровне иерархии.

В нашей предыдущей работе [15] определены единственные среди теоретически исследованных полиэдрических кластеров стабильные формы ядра *t*-ZnO, кинетически устойчивые в условиях газотранспортного синтеза – октаэдры $Zn_{85}O_{80}$ и $Zn_{146}O_{140}$ со структурой *B3*. Таким образом, найдено дополнительное подтверждение модели образования *t*-ZnO из октаэдрического ядра со структурой *B3* [8]. В таком случае, на уровне наноструктуры параметрами порядка, передаваемыми от высшего уровня иерархии к низшему и определяющими взаимные направления роста в ногах на начальном этапе морфогенеза *t*-ZnO, являются не свойства кристалла равновесной модификации *B4*, а морфологические свойства октаэдрического ядра, порождающего слабосвязанные взаимно ориентированные стержневые кристаллы *B4* первого поколения иерархического роста (рис. 2).

Стержневые монокристаллы, формирующие *t*-ZnO, как элементы низшего уровня иерархии, могут легко разделяться по плоскостям двойникования, возникающим в центре *t*-ZnO из-за несовместимостей взаимоориентированных в сложившихся конфигурационных условиях ре-

шеток $B4$ [16]. Так как с математической точки зрения структура t -ZnO объединяет четыре пространства роста кристалла $B4$, в каждом из которых действуют независимые внутренние законы кристаллического структурирования, то к ней применимо топологическое описание пространства роста t -ZnO.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ТЕТРАПОДА ОКСИДА ЦИНКА

Изолированный от массива тетрапод формируется в трехмерном метрическом пространстве действительных чисел \mathbb{R}^3 с обычной топологией. Однако по признакам разделенности кристаллических ног, установленным морфологическим анализом и дифрактометрическими исследованиями [17], каждая из них растет в собственном пространстве роста кристалла $B4$.

Таким образом, на этапе образования ядра в топологическом пространстве (ТП) роста сфалеритного кристалла (X_{B3}) положения атомов определяются множеством возможных положений атомов в кристалле сфалерита $B3$, растущем с равной вероятностью по приоритетным кристаллографическим направлениям [111] (рис. 2). Разбиение [18] X_{B3} на элементарные кубические ячейки кристаллической решетки $B3$ фиксирует возможные положения для атомов в ядре. Предельной и стабильной формой ядра тетрапода принимается октаэдр $Zn_{146}O_{140}$ [15], квантово-химически неоптимизированное строение которого эквивалентно замкнутому подмножеству

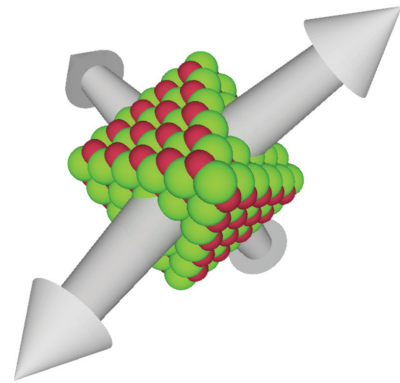


Рис. 2. Направления [0001] роста кристаллов $B4$ из октаэдрического ядра $Zn_{146}O_{140}$ со структурой $B3$ [18]. Светлые атомы — цинк, темные атомы — кислород

[Fig. 2.] [0001] crystal growth directions in four $B4$ crystals forming on the $B3$ octahedral $Zn_{146}O_{140}$ nucleus. Bright atoms – Zn, dark atoms – O]

ву $Z_{B3} \subset X_{B3}$ (рис. 3а).

При дальнейшем росте ТП X_{B3} разрывается вокруг сохраняющегося ядра Z_{B3} на четыре области роста вюрцитного кристалла $X_{B4|i}$, $i = 1, \dots, 4$. Здесь и в дальнейшем для разделения подстрочных индексов в тексте используется символ «|».

С точки зрения теории графов, структура, включающая октаэдрическое ядро и четыре кристалла, растущие перпендикулярно его непассивированным граням (111), является ориентированным нециклическим графом [18, 19]

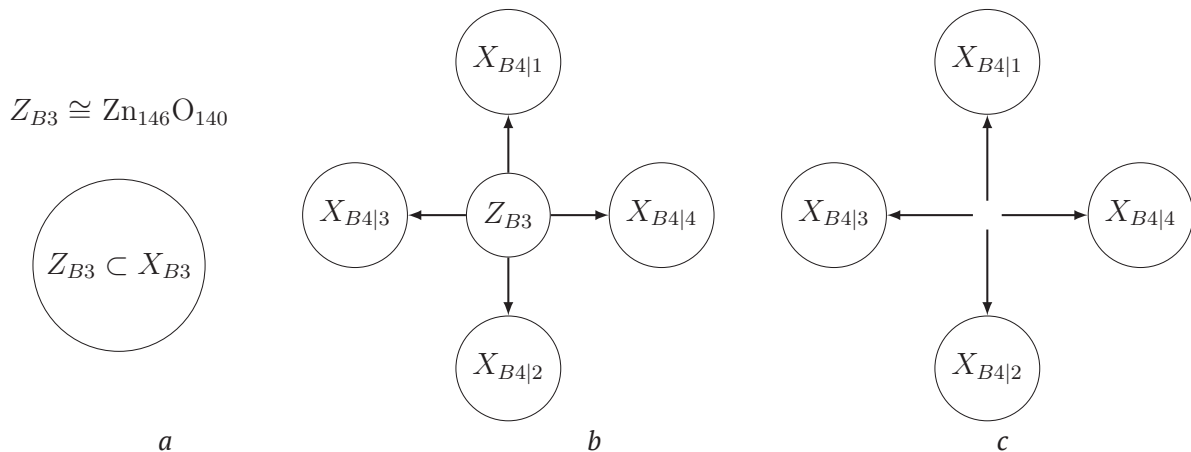


Рис. 3. Графы, отражающие эволюцию строения t -ZnO на этапах: a – образования октаэдрического ядра Z_{B3} ; b – формирование на гранях ядра пространств роста кристаллов со структурой $B4$ $\{X_{B4|i}, i = 1, \dots, 4\}$; c – истощение и исчезновение ядра с сохранением взаимной ориентации направлений [0001] в ТП $\{X_{B4|i}, i = 1, \dots, 4\}$

[Fig. 3.] Graphs reflecting the t -ZnO structure evolution. a – formation of the Z_{B3} octahedral nucleus; b – formation of the $B4$ crystal growth topological spaces $\{X_{B4|i}, i = 1, \dots, 4\}$ on the facets of the $Zn_{146}O_{140}$ nucleus; c – dissolution of the nucleus and preservation of the configuration of four [0001] $B4$ crystal growth directions in $\{X_{B4|i}, i = 1, \dots, 4\}$

с центральным узлом – ядром со структурой $B3$, смежными вершинами – кристаллами $B4$ и смежными направленными ребрами графа – заданными ядром направлениями роста в кристаллах $B4$ от центра к вершинам (рис. 3b). На этом этапе роста ТП представляет собой топологическую дизъюнктивную сумму $(Z_{B3} \cup X_{B41} \cup X_{B42} \cup X_{B43} \cup X_{B44})$ из попарно непересекающихся ТП $\{X_{B4i}, i = 1, \dots, 4\}$ и множества Z_{B3} .

Возможные положения атомов в каждом ТП $\{X_{B4i}, i = 1, \dots, 4\}$ задаются симплициальным разбиением на тетраэдры, формирующие ГПУ решетку $B4$. Так как кристаллическая структура оксида цинка состоит из атомов двух типов – Zn и O , каждое пространство X_{B4i} разделяется на два подмножества $X_{B4i|Zn}$ и $X_{B4i|O}$, задаваемых трансляцией позиций атомов Zn и O в кристаллической структуре $B4$.

Так как число атомов в октаэдрическом ядре, как диагностируемое экспериментально, так и рассчитанное в модельном ядре $Zn_{146}O_{140}$, много меньше числа атомов в вюрцитных ногах тетрапода, $|Z_{B3}| \div |X_{B4i}| \approx 10^{-9}$ или равно нулю, при моделировании структуры $t-ZnO$ октаэдрическим ядром можно пренебречь, что повлияет на структуру графа (рис. 3c) и ТП роста $t-ZnO$ при моделировании. Тогда атомы Zn и O будут занимать допустимые положения, согласно пространству:

$$X_{t-pod} = \bigcup_{i=1}^4 X_{B4i} \quad (1)$$

Каждое из пространств X_{B4i} задано непрерывным отображением компактного пространства

роста конечного вюрцитного кристалла X_{B40} , и существует система функций отображения:

$$F_{t-pod} = \{f_1, \dots, f_i\} : X_{B40} \rightarrow X_{t-pod} \quad (2)$$

действием каждой из которых на X_{B4} задается взаимное расположение отображенных пространств из X_{t-pod} в соответствии с симметрией непассивированных поверхностей ядра Z_{B3} (рис. 4).

При наличии заданного конечномерного исходного стержневого кристалла X_{B40} со структурой вюрцита, центрированного в начале декартовых координат $(0,0,0)$ и ориентированного так, чтобы $\mathbf{r}_{[0001]} \parallel \mathbf{r}_z$, где $\mathbf{r}_{[0001]}$ – кристаллографическое направление $[0001]$ в X_{B40} и \mathbf{r}_z – направление оси координат z , каждая из функций f_i может быть задана последовательным действием функций трансляции и поворота.

В реальных условиях направление роста $[0001]$ в каждом из кристаллов $B4$ структуры $t-ZnO$ является приоритетным, и каждый из кристаллов $B4$ вырастает «вытянутым» от центра и «сжатым» по боковым граням. Тогда, при добавлении предварительных отражений сжимающего скейлинга, полный вид функций аффинных отображений из системы:

$$F_{aff} = \{f_{aff1}, \dots, f_{affi}\} : X_R \rightarrow X_{aff}$$

где $X_R \subset \mathbb{R}^3$, примет вид

$$\forall f_i = [f_{rotli} \circ f_{trli} \circ f_{scji}] : X_R \rightarrow X_{affi} \quad (3)$$

где f_{scji} , f_{trli} и f_{rotli} – отражения скейлинга, трансляции и поворота, соответственно.

Тогда в оптимизированном матричном виде:

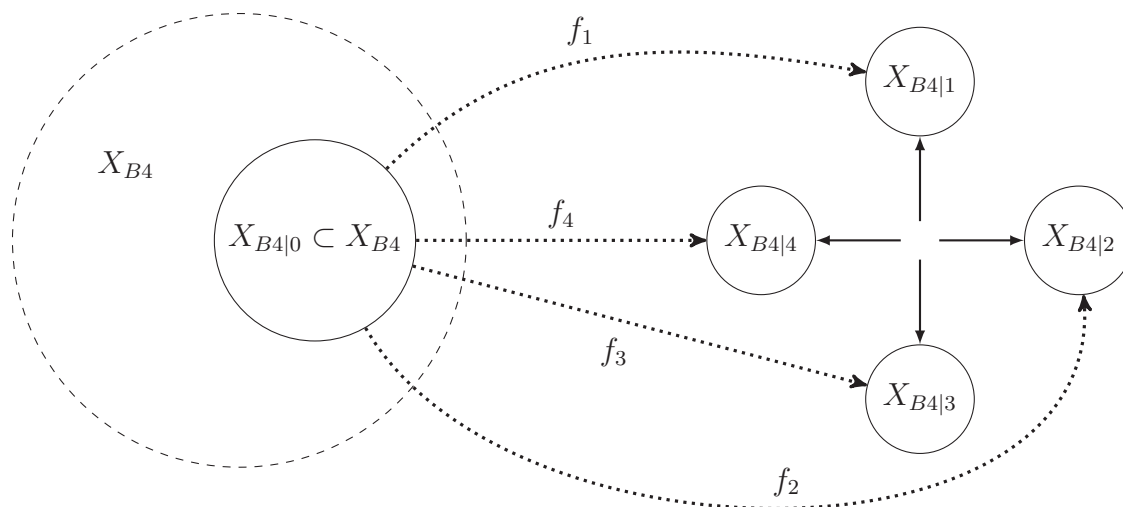


Рис. 4. Задание ТП $\{X_{B4i}, i = 1, \dots, 4\}$ через действие отображений (2) на ТП X_{B40} роста кристалла со структурой $B4$

[Fig. 4. Defining the topological space $\{X_{B4i}, i = 1, \dots, 4\}$ as maps of an initial X_{B40} $B4$ crystal growth topological space]

$$\forall f_{affi}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \times \begin{bmatrix} s_x \\ s_x \\ s_z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ (a \cdot s_z) / 2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \psi_i & -\sin \psi_i \\ 0 & \sin \psi_i & \cos \psi_i \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos \varphi_i & \sin \varphi_i & 0 \\ -\sin \varphi_i & \cos \varphi_i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

где ψ_i и φ_i – параметры поворота, s_x и s_z – параметры скейлинга относительно осей координат x и z , соответственно, a – размер исходного пространства X_{B4i0} , а $a \cdot \frac{s_z}{2}$ – параметр трансляции по оси z , позиционирующий отражения X_{B4i} основанием в начале координат.

Полный набор параметров функций из (2) для получения конфигурации тетрапода указан в табл. 1. Действие отображений (4) с параметрами из табл. 1 на множество X_{B4i0} , обозначенное большим кубом, показано на рис. 5а.

Из-за искажений скейлинга будет происходить сжатие и растяжение параметров решетки В4. Для сохранения физического смысла пространств роста кристалла В4 рассматривается множество:

$$X_{t-ZnO} = \bigcup_{i=1}^4 (f_{affi}(X_{Ri0}) \cap X_{B4i}),$$

где X_{Ri0} – подмножество пространства \mathbb{R}^3 размера a исходного кристалла X_{B4i0} , позиционированное центром в начале координат.

Пример множества X_{t-ZnO} , полученного для кристалла X_{B4i0} с формой гексагональной призмы с использованием параметров из табл. 1, показан на рис. 5б. Для наглядности параметр s_x увеличен до 0.54.

Таблица 1. Параметры поворота ψ_i и φ_i и параметры скейлинга s_x и s_z для функций вида (4), задающие X_{t-ZnO}

[Table 1. Rotation parameters ψ_i , φ_i and scaling parameters s_x and s_z for functions of the type (4) defining X_{t-ZnO}]

i	ψ_i	φ_i	s_x	s_z
1	0	0	0.15	0.8
2	0	$\pi - \arcsin \frac{2\sqrt{2}}{3}$		
3	$\frac{2\pi}{3}$			
4	$-\frac{2\pi}{3}$			

НЕЛИНЕЙНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕТРАПОДОВ ОКСИДА ЦИНКА

Самопроизвольное образование иерархических структур t-ZnO указывает на системный и эволюционный процесс, включающий переход цинка к хаотической системе газа при испарении и выход окисленного цинка из хаотической системы с образованием t-ZnO. Внешние параметры порядка – открытая система газотранспортного синтеза ZnO и непрерывное поступление вещества в зону реакции – в совокупности с внутренними свойствами кристаллического структурирования и кинетики формирования ZnO создают необходимые условия для поддержания функционирования системы генерации t-ZnO как программы стремления к конечному эталону, или гомеостаза. Такую суммарную цель-эталон системы, к которой будет стремиться пространство ее возможных состо-

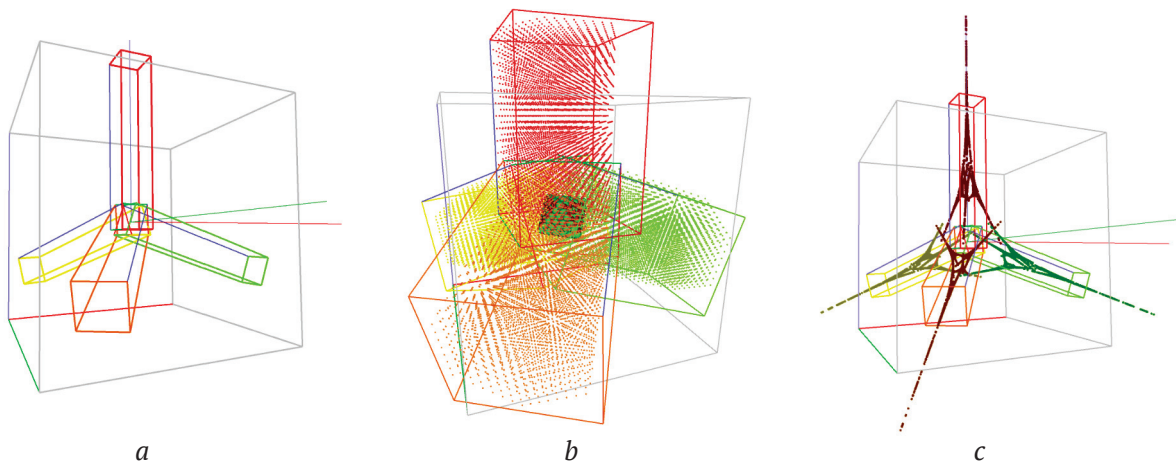


Рис. 5. а – Отображения X_{aff} топологического пространства X_{Ri0} , обозначенного большим кубом; б – множество X_{t-ZnO} , в – аттрактор A_{t-ZnO} , порожденный \mathcal{F}_{t-ZnO}

[Fig. 5. а – X_{aff} maps of the X_{Ri0} topological space. X_{Ri0} is depicted as the larger cube; б – X_{t-ZnO} growth topological space; в – A_{t-ZnO} attractor yielded by \mathcal{F}_{t-ZnO} . Dots related to different topological spaces of crystallisation are marked with different colour]

яний, определяют взаимовлияния компонентов внутри системы генерации тетраподов. Для диссипативных систем, рассеивающих энергию и информацию, к которым относится высокотемпературная среда формирования t-ZnO, такой эталон описывается аттрактором – множеством размерностей меньшей, чем пространство диссипативной системы, к которому со временем притягиваются близлежащие состояния взаимодействующей среды [14].

Моделирование формообразования иерархических структур t-ZnO, распределенного во времени и зависящего от температуры в области синтеза, причинно-следственных связей между этапами формирования иерархических уровней, полиморфных превращений ZnO, находится за пределами возможностей метода трансляционного описания континуума кристалла группами симметрий Федорова и квантово-химических методов, которые рассматривают аттрактор диссипативной системы как статическое однозначно-определенное состояние, не взаимодействующее с окружающей средой.

Взаимодействие октаэдрических кластеров в реакционной среде, приводящее к образованию кристаллических структур, описывается в приближении 3D-механизма Фолмера–Вебера кристаллизации тонких пленок в условиях слабой адгезии с подложкой, описываемого этапами образования массива островков-зародышей, их соединения в разреженную перколяционную структуру и последующего заполнения пустот и кристаллизации [6]. Принимая $Zn_{146}O_{140}$ со структурой B3 единственно возможными стабильными островками-зародышами, формирующими разреженную перколяционную систему, кристаллизующуюся с полиморфным переходом из неравновесной фазы B3 в равновесную фазу B4, процесс спонтанной кристаллизации с образованием самоорганизованного дискретного массива тетраподов t-ZnO в условиях динамического хаоса частиц в реакционном объеме проточного реактора ГТС определяется как технологический цикл со следующими этапами:

1. Газотранспортный синтез ZnO.
2. Образование нанокристаллических ядер тетрапода со структурой B3.
3. Формирование динамических самоорганизованных предкристаллизационных перколяционных структур из октаэдрических ядер.
4. Трансформация перколяционных структур в иерархические наноформы, состоящие из объединенных и ориентируемых общим октаэдрическим ядром кристаллических элементов со

структурой равновесной полиморфной модификации вюрцита B4.

5. Образование дискретного однородного массива тетраподных кристаллических структур.

Разница в энергии образования и структурные различия полиморфных модификаций B3 и B4 не позволяют им существовать совместно в равновесных условиях [20]. Однако в высокотемпературной зоне ГТС вероятность их образования становится близкой, и появляется возможность их неравновесного сосуществования. Также несмотря на наличие причинно-следственных связей между этапами формирования иерархических уровней, экстремальные условия реакции окисления при $T \approx 1273$ К, малые времена взаимодействия наночастиц и плотность газовой фазы в зоне синтеза приводят к тому, что процессы окисления и образования наночастиц в хаотическом процессе системно совмещаются во времени и могут происходить повсеместно в зоне синтеза. Таким образом, параметризация по времени при моделировании должна производиться неклассическими методами, совмещающая пошаговость фазовых превращений и непредсказуемость событий в хаосе высокотемпературной газовой фазы.

Структура газовой фазы системы октаэдрических ядер и молекул ZnO в приближении бесконечного числа пренебрежимо малого размера частиц является бесструктурным множеством движущихся по хаотическим траекториям точек. ТП X_R такой системы блуждающих по множеству \mathbb{R}^3 частиц в приближении бесконечной по размеру реакционной среды линейно связно [21]. Тогда динамическое состояние перколяционной системы соответствует переходному состоянию между линейно связным ТП X_R хаоса взаимодействующих частиц и несвязными ТП иерархической кристаллической структуры X_{t-ZnO}

$$X_R \rightarrow X_{t-ZnO},$$

объединяющему свойства обеих систем и характеризующимся кинетической нестабильностью [22].

Так как система ГТС t-ZnO является термодинамически открытой, с притоком материала в зону синтеза непрерывно увеличивается число частиц в газовой реакционной среде и количество вариантов их расположения в пространстве с течением времени не уменьшается, что поддерживает состояние динамического хаоса.

Вместо линейного перебора всех вариантов положения в пространстве и поворота каждого из октаэдрических ядер, расчета межатом-

ных потенциалов и оценки электростатических взаимодействий в каждый момент времени при эволюции хаотической динамической системы в зоне высокотемпературного синтеза, что практически неосуществимо при помощи существующих компьютерных средств расчета, предлагается оптимизация модели формообразования t-ZnO через принятие приближений, учитывающих реальные условия ГТС t-ZnO:

1. Непрерывное поступление в открытую систему ГТС исходных компонентов Zn и O₂.

2. Высокая плотность реакционной среды, приводящая к нуклеации ядер ZnO.

3. Наиболее вероятной формой ядра является октаэдр Zn₁₄₆O₁₄₀ со структурой B3.

4. Наличие тетраэдрической симметрии ядер, определяющей их наиболее вероятное относительное расположение при соединении в предкристаллизационные перколяционные системы по механизму Фолмера–Вебера.

5. Повсеместная трансформация каждого ядра при росте в четыре пространства образования кристалла B4.

6. Наличие сил притяжения между ядрами.

7. Моментальный рост образовавшихся кристаллов B4 в приоритетном направлении [0001] от центра перпендикулярно тетраэдрически взаимориентированным неактивированным плоскостям (111) ядра со структурой B3.

8. Наиболее вероятные сценарии структурообразования из-за высокой степени хаотичности в среде являются единственно возможными.

9. Размеры ядер и частиц в реакционной среде пренебрежимо малы и могут быть представлены точками.

10. Каждый тетрапод в однородном массиве формируется по одинаковым принципам.

Наличие притяжения между трансформирующимися и притягивающимися по тетраэдрической симметрии ядрами в массиве обуславливает появление системы аттракторов – множеств положений, к которым притягивается пространство равновесных состояний взаимодействующей динамической системы [14].

Развивающимся методом описания динамических систем, обоснованным фундаментальной теоремой динамических систем Дугласа Нортон [26], является итерационное действие функций отражения компактных множеств в метрическом пространстве [27]. Для сложных стохастических систем с нелинейной динамикой наиболее разработанным методом определения их аттракторов является метод системы итерированных функций (СИФ) [25]:

$$\mathcal{F} = \{X, f_1, f_2, \dots, f_N\}, \quad (5)$$

где $\{f_1, f_2, \dots, f_N\}$ – функции непрерывного отображения на топологическом пространстве X. СИФ, состоящую из функций вида (4) с параметрами из табл. 1, в дальнейшем будет обозначаться \mathcal{F}_{t-ZnO} .

Используя алгоритм «игры хаоса» (*chaos game*) [26] для системы функций \mathcal{F}_{t-ZnO} , формируется образ аттрактора A_{t-ZnO} , который будет являться образом стягивающейся динамической перколяционной системы, в каждой точке которой с физической точки зрения происходит формирование октаэдрического ядра и его трансформация в четыре тетраэдрически ориентированные и коррелированные с глобальной симметрией области формирования кристаллов B4 (рис. 5с).

Так как согласно принятым приближениям ядра в реакционной среде синтеза t-ZnO моментально трансформируются в четыре тетраэдрически ориентированные области, каждая точка в моделируемом аттракторе трансформирующейся динамической системы будет обозначать область сингулярности, в которой происходит разрыв ТП роста ядра X_{B3} и его превращение в ТП X_{t-ZnO} роста четырех кристаллов B4, образующих структуру тетрапода:

$$X_{B3} \rightarrow X_{t-ZnO}. \quad (6)$$

Такие точки обозначают области переходных состояний между кристаллическими образованиями со структурами, определяемыми топологическими пространствами X_{B3} и X_{t-ZnO} , и не имеют инвариантно определенной формы или внутреннего строения. Перестроение ТП является аналогом управляемого наномасштабной симметрией полиморфного перехода, и будет далее называться *наномасштабным полиморфным топологическим переходом*.

При постоянном притоке в зону реакции реагентов концентрация частиц возрастает, пустоты перколяционной структуры заполняются согласно механизму Фолмера–Вебера, и система кристаллизуется в топологическом пространстве X_{t-ZnO} . На этом этапе моделирования точки приобретают физический смысл атомарных кластеров, атомы которых занимают ближайшие и граничащие с растущим ядром положения в кристаллических решетках B4 в соответствии с разбиением пространства X_{t-ZnO} на позиции атомов Zn или O. Таким образом, аттрактор $A_{t-ZnO} \subset \mathbb{R}^3$ вырождается в подмножества дискретных топологических пространств из X_{t-ZnO} , формируя модель морфологии t-ZnO и его иерархической кристаллической структуры.

Установлено **правило принадлежности** сгенерированной точки x_n в аттракторе СИФ \mathcal{F} (5) области притяжения топологического пространства X_i в соответствии с породившей ее функцией отображения f_i (4): чтобы определить, к какому из топологических пространств кристаллизации $\{X_i, i = 1, \dots, N\}$ принадлежит сгенерированная итерационным процессом «игры хаоса» [25] точка, ей в соответствие ставится породившее ее аффинное преобразование из массива $\{f_i, i = 1, \dots, N\}$:

$$x_n \rightarrow (x_n, i), \quad (7)$$

где i – индекс функции $f_i \in \mathcal{F}$, породившее точку x_n . Применение правила к A_{t-ZnO} проиллюстрировано на рис. 5с, где каждая область аттрактора выделена отдельным цветом.

Несмотря на то, что в модели формирования перколяционной системы непосредственно отсутствуют элементы, соответствующие атомам Zn и O, процессом ее формирования управляют установленные экспериментально или теоретическими квантово-химическими расчетами характеристики нанокристаллов ZnO, кинетические особенности их роста и полиморфных превращений, соответствующие термодинамическим условиям в зоне синтеза. Таким образом, замена области X_{B3} на X_{B4} при использовании параметров из табл. 1 и функций отображения (4) при переходе:

$$X_{B3} \xrightarrow{\mathcal{F}_{t-ZnO}} X_{t-ZnO} \quad (8)$$

для описания этапа формирования перколяционной системы при формировании t-ZnO методом построения аттрактора СИФ обоснована. В образующихся четырех новых областях формообразования благодаря действию трансформации скейлинга заранее задано свойство анизотропии роста кристаллов $B4$.

Стохастичность процесса производства аттрактора СИФ делает его подобным естественному. Численные ошибки при вычислении не играют роли, так как независимо от координаты отражаемой точки, продолжается процесс схождения к аттрактору A_{t-ZnO} с каждой следующей итерацией.

Углы между областями формирования аттрактора могут отклоняться от идеальной симметрии тетраэдра, создавая более реалистичные модели [27].

Оптимизация расчетов заменой многоэлементного отражаемого множества при итерационном процессе формирования аттрактора СИФ [25] одноточечным множеством позволяет снизить требования к вычислительной тех-

нике, генерируя массив со скоростью порядка 10^5 – 10^6 точек в секунду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природа процесса формирования перколяционной структуры как стохастического вызвана флуктуационным характером изменения параметров локального давления, концентрации и температуры в зоне реакции. С другой стороны, реплицируемость процесса превращения (8) объясняется оптимизированными термодинамическими условиями, в которых при ГТС нуклеация и трансформация образующихся нанокристаллов ZnO в силу свойства полиморфизма и параметров кристаллических решеток $B3$ и $B4$ может происходить только в соответствии с наномасштабным полиморфным топологическим переходом (8). Таким образом, процессы полиморфных превращений нанокристаллических структур ZnO в хаосе высокотемпературной газовой фазы приводят к коллективному синергетическому процессу формирования самоорганизованных структур t-ZnO.

Топологический подход открывает возможности для моделирования более сложных дендритных структур, состоящих из монокристаллических элементов, также классифицируемых как структуры ориентированного присоединения [28], и фрактальных наносистемы [29, 30].

Таким образом, разработана топологическая модель тетраподов ZnO и произведена математическая идентификация иерархической структуры тетрапода как четырех связанных топологических пространств роста кристалла $B4$. Топологические пространства формирования тетрапода задаются аффинными отображениями пространства роста вюрцитного кристалла $B4$. Переход от роста октаэдрического ядра со структурой $B3$ к росту четырех кристаллов $B4$, образующих иерархическую структуру тетрапода, рассматривается как разрыв топологического пространства роста кристалла $B3$ на наномасштабе.

Определен нанотехнологический цикл самоорганизации тетраподов оксида цинка хаос – ядро – перколяционная система – кристалл, в котором наблюдается топологический переход от линейно связанного топологического пространства газовой среды к несвязным ТП иерархической кристаллической структуры тетрапода.

Разработан метод моделирования формообразования иерархических наноструктур построением аттрактора СИФ. Управлением параметрами аффинных отображений СИФ осуществим переход от динамического хаоса массива класте-

ров к модели перколяционной системы с заданным законом трансформации и притяжения элементов массива. При моделировании предкристаллизационного этапа формирования t-ZnO методом СИФ используются параметры аффинных отображений, задающие ориентацию топологических пространств роста кристаллических элементов структуры тетрапода.

Установлено правило принадлежности точки в аттракторе нелинейной стохастической динамической системы топологическому пространству кристаллизации в соответствующей самоорганизованной иерархической кристаллической структуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Близнякова Н. М. за ценные консультации и участие в обсуждении.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsuneta T., Tanda S. Formation and growth of NbSe₃ topological crystals // *Journal of Crystal Growth*, 2004, v. 264(1–3), pp. 223–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.12.020>
2. Liu Y., Chen Z., Kang Z., Bello I., Fan X., Ismathullakhan Shafiq, Zhang W., Lee S.-T. Self-catalytic synthesis of ZnO tetrapods, nanotetrapikes, and nanowires in air at atmospheric pressure // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, v. 112(25), pp. 9214–9218. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp800907g>
3. Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Min C., Ivkov S. A., Avilov S. V. Effect of the gas transport synthesis temperature on the ZnO crystal morphology // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2016, v. 18(4), pp. 513–520.
4. Palumbo R., Lédé J., Boutin O., Elorza-Ricart E., Steinfeld A., Müller S., Weidenka A., Fletcher E. A., Bielicki J. The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process – I. The scientific framework for the process // *Chemical Engineering Science*, 1998, v. 53(14), pp. 2503–2517. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00063-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00063-3)
5. Lazzarini L., Salviati G., Fabbri F., Zha M., Calestani D., Zappettini A., Sekiguchi T., Dierre B. Unpredicted nucleation of extended zinc blende phases in wurtzite ZnO nanotetrapod arms // *ACS Nano*, 2009, v. 3(10), pp. 3158–3164. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn900558q>
6. Wu Y., Zhang X.-H., Xu F., Zheng L.-S., Kang J. A Hierarchical lattice structure and formation mechanism of ZnO nano-tetrapods // *Nanotechnology*, 2009, v. 20(32), p. 325709. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/32/325709>
7. Thepnurat M., Chairuangri T., Hongsith N., Ruankham P., Choopun S. Realization of interlinked ZnO Tetrapod Networks for UV Sensor and Room-Temperature Gas Sensor // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, v. 7(43), pp. 24177–24184. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07491>
8. Thepnurat M., Chairuangri T., Hongsith N., Ruankham P., Choopun S. The effect of morphology and functionalization on UV detection properties of ZnO networked tetrapods and single nanowires // *Vacuum*, 2019, v. 166, pp. 393–398. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.046>
9. Diep V.M., Armani A.M. Flexible light-emitting nanocomposite based on ZnO nanotetrapods // *Nano Letters*, 2016, v. 16(12), pp. 7389–7393. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02887>
10. Zalamai V.V., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Burlacu A., Rusu E.V., Klingshirn C., Fallert J., Sartor J., Kalt H. Impact of size upon lasing in ZnO microtetrapods // *Applied Physics B*, 2009, v. 99(1/2), pp. 215–222. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3868-2>
11. Yan L., Uddin A., Wang H. ZnO tetrapods: synthesis and applications in solar cells // *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2015, v. 5, p. 19. DOI: <https://doi.org/10.5772/60939>
12. Shiojiri, M., Kaito C. Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique // *Journal of Crystal Growth*, 1981, v. 52, pp. 173–177. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90189-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90189-5)
13. Kudera S., Carbone L., Manna L., Parak W. J. Growth mechanism, shape and composition control of semiconductor nanocrystals // *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Springer Vienna, 2008, pp. 1–34. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1_1
14. Буданов В. Г. *Методология синергетики в постнеклассической науке и в образовании*. М.: ЛКИ, 2007, 2007, 242 с.
15. Avilov S. V., Tuchin A. V., Shebanov A. N., Domashevskaya E. P. Influence of the crystal structure of the nucleus on the morphology of T-ZnO tetrapods // *Crystallography Reports*, 2019, v. 64(2), pp. 212–215. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774519020032>
16. Wang B.-B., Xie J.-J., Yuan Q., Zhao Y.-P. Growth mechanism and joint structure of ZnO tetrapods // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, v. 41(10), p. 102005. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/10/102005>
17. Hongsith N., Chairuangri T., Phaechamud T., Choopun S. Growth kinetic and characterization of tetrapod ZnO nanostructures // *Solid State Communications*, 2009, v. 149(29/30), pp. 1184–1187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.04.029>

18. Фоменко А. Т. *Наглядная геометрия и топология: Математические образы в реальном мире*. М.: Издательство Московского университета, 1998, 416 с.
19. Харари Ф. *Теория графов*. М.: УРСС, 2003, 300 с.
20. Jaffe J. E., Hess A. C. Hartree–Fock study of phase changes in ZnO at high pressure // *Physical Review B*, 1993, v. 48(11), p. 7903. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>
21. Борисович Ю. Г., Израилевич Я. А., Близняков Н. М., Фоменко Т.Н. *Введение в топологию*. М.: Ленанд, 2015, 416 с.
22. Заславский Г., Сагдеев Р. *Введение в нелинейную физику. От маятника до турбулентности и хаоса*. М.: Наука, 1988, 368 с.
23. Norton D. E. The fundamental theorem of dynamical systems // *Comment. Math. Univ. Carolin*, 1995, v. 36(3), pp. 585–597.
24. Collet P., Eckmann J.-P. *Iterated maps on the interval as dynamical systems*. Boston: Birkhäuser Boston, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-8176-4927-2>
25. Barnsley M., Vince A. Developments in fractal geometry // *Bulletin of Mathematical Sciences*, 2013, v. 3(2), pp. 299–348. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13373-013-0041-3>
26. Barnsley M., Vince A. The chaos game on a general iterated function system // *Ergodic theory and dynamical systems*, 2011, v. 31(4), pp. 1073–1079.
27. Avilov S. V., Zhukalin D. A., Bitutskaya L. A., Domashevskaya E. P. “3-D modelling of fractal nano-clusters using the iterated affine transformations systems method”. *Recent Advances in Mathematics, Statistics and Economics, (Pure Mathematics – Applied Mathematics (PM-AM '14))*, v. 1, March 15–17, 2014, Venice, Italy, 2014, pp. 128–130.
28. Zhang, Q., Liu S.-J., Yu S.-H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future // *J. Mater. Chem.*, 2009, v. 19(2), pp. 191–207. DOI: <https://doi.org/10.1039/B807760F>
29. Битюцкая Л. А., Головинский П. А., Жукалин Д. А., Алексеева Е. В., Авилов С. В., Лукин А. Н. Фрактальная коагуляция полидисперсных гидратированных систем, допированных УНТ // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15(1), с. 59–64.
30. Avilov S., Lamon L., Hristozov D., Marcomini A. Improving the prediction of environmental fate of engineered nanomaterials by fractal modelling // *Environment International*, 2017, v. 99, pp. 78–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.11.027>

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2357>

Received 13.11.2019

Accepted 15.12.2019

ISSN 1606-867X

A Topological Structure Model and a Nonlinear Formation Model of ZnO Tetrapods

based on the materials of the XXIII All-Russian Conference
with International Participation
“X-ray and electron spectra and chemical bonding”
(Voronezh, October 1–4, 2019)

©2019 S. V. Avilov[✉], L. A. Bityutskaya, E. P. Domashevskaya

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

Abstract

Objectives. Development of a generalised mathematical model of zinc oxide tetrapod hierarchical nanocrystals formation under the conditions of dynamic chaos of particles during vapor transport synthesis.

Methods and methodology. Topological analysis of nanoscale polymorphic transformations, nonlinear dynamics of self-assembled structures formation in stochastic media. An algorithm to construct an attractor of an affine iterated function system with parameters determined by experimental diagnostic methods: electron microscopy, diffraction studies, and numerical methods of quantum-chemical calculations for nuclei of hierarchical nanoforms.

Results. The classification of tetrapods as hierarchical structures was established; the chaos – nucleus – percolation system – crystal technological cycle of zinc oxide tetrapods formation was

✉ Avilov Sviatoslav Vladimirovich, email: sviatoslavavilov@gmail.com

defined; the tetrapod structure was mathematically identified as four linked topological spaces of *B4* crystal growth; the zinc oxide tetrapod formation modelling method was developed by yielding an attractor an iterated function system; the *rule of relation* linking a dot in the nonlinear stochastic dynamic system model attractor with the topological crystallisation space of the self-assembled hierarchical crystal structure was established.

A theoretical approach for modelling 3-D hierarchical crystal structures characterised by novel physical and topological properties as opposed to a monocrystal was developed. The model allows interactive shape modifications and classifies structures by topological and symmetrical properties.

Conclusion. The crystallisation of zinc oxide tetrapods occurs in four linked topological spaces modelled as continuous maps of a *B4* crystal growth space. The transition from the zinc blende core growth to the growth of four wurtzite crystals that constitute the tetrapod hierarchical structure is considered as a topological space transformation during a nanoscale polymorphic change. The topological approach coupled with the affine iterated function system method may be applied to modelling precristallisation stages of multipods, as well as dendritic crystal structures and fractal nanocomposites, and has the capacity to predict their morphology and characterise their structural properties.

Keywords: topological space, crystal polymorphism, hierarchy, dynamic chaos, self-assembly, IFS, fractal, affine transformations.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Bliznyakov N. M. for valuable consultations and participation in the discussion.

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Tsuneta T., Tanda S. Formation and growth of NbSe₃ topological crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2004, v. 264(1–3), pp. 223–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2003.12.020>
2. Liu Y., Chen Z., Kang Z., Bello I., Fan X., Ismathullakhan Shafiq, Zhang W., Lee S.-T. Self-catalytic synthesis of ZnO tetrapods, nanotetrapikes, and nanowires in air at atmospheric pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, v. 112(25), pp. 9214–9218. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp800907g>
3. Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Min C., Ivkov S. A., Avilov S. V. Effect of the gas transport synthesis temperature on the ZnO crystal morphology. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2016, v. 18(4), pp. 513–520.
4. Palumbo R., Lédé J., Boutin O., Elorza-Ricart E., Steinfeld A., Müller S., Weidenka A., Fletcher E. A., Bielicki J. The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process – I. The scientific framework for the process. *Chemical Engineering Science*, 1998, v. 53(14), pp. 2503–2517. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00063-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00063-3)
5. Lazzarini L., Salviati G., Fabbri F., Zha M., Calestani D., Zappettini A., Sekiguchi T., Dierre B. Unpre-
dicted nucleation of extended zinc blende phases in wurtzite ZnO nanotetrapod arms. *ACS Nano*, 2009, v. 3(10), pp. 3158–3164. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn900558q>
6. Wu Y., Zhang X.-H., Xu F., Zheng L.-S., Kang J. A Hierarchical lattice structure and formation mechanism of ZnO nano-tetrapods. *Nanotechnology*, 2009, v. 20(32), p. 325709. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/32/325709>
7. Thepnurat M., Chairuangri T., Hongsith N., Ruankham P., Choopun S. Realization of interlinked ZnO tetrapod networks for UV sensor and room-temperature gas sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, v. 7(43), pp. 24177–24184. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07491>
8. Thepnurat M., Chairuangri T., Hongsith N., Ruankham P., Choopun S. The effect of morphology and functionalization on UV detection properties of ZnO networked tetrapods and single nanowires. *Vacuum*, 2019, v. 166, pp. 393–398. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.046>
9. Diep V. M., Armani A. M. Flexible light-emitting nanocomposite based on ZnO nanotetrapods. *Nano Letters*, 2016, v. 16(12), pp. 7389–7393. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02887>
10. Zalamai V. V., Ursaki V. V., Tiginyanu I. M., Burlacu A., Rusu E. V., Klingshirn C., Fallert J., Sartor J., Kalt H. Impact of size upon lasing in ZnO microtetrapods. *Applied Physics B*, 2009, v. 99(1/2), pp. 215–222. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3868-2>
11. Yan L., Uddin A., Wang H. ZnO tetrapods: synthesis and applications in solar cells. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2015, v. 5, p. 19. DOI: <https://doi.org/10.5772/60939>
12. Shiojiri, M., Kaito C. Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique.

Journal of Crystal Growth, 1981, v. 52, pp. 173–177. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90189-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90189-5)

13. Kudera S., Carbone L., Manna L., Parak W. J. Growth mechanism, shape and composition control of semiconductor nanocrystals. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Springer Vienna, 2008, pp. 1–34. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1_1

14. Budanov V. G. *Metodologiya sinergetiki v postneklassicheskoy nauke i v obrazovanii* [Methodology of synergetics in postnonclassical science and education]. Moscow, LKI Publ., 2007, 242 p. (in Russ.)

15. Avilov S. V., Tuchin A. V., Shebanov A. N., Domashevskaya E. P. Influence of the crystal structure of the nucleus on the morphology of T-ZnO tetrapods. *Crystallography Reports*, 2019, v. 64(2), pp. 212–215. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774519020032>

16. Wang B.-B., Xie J.-J., Yuan Q., Zhao Y.-P. Growth mechanism and joint structure of ZnO tetrapods. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, v. 41(10), p. 102005. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/10/102005>

17. Hongsith N., Chairuang Sri T., Phaechamud T., Choopun S. Growth kinetic and characterization of tetrapod ZnO nanostructures. *Solid State Communications*, 2009, v. 149(29/30), pp. 1184–1187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.04.029>

18. Fomenko A. T. *Naglyadnaya geometriya i topologiya: Matematicheskie obrazy v real'nom mire* [Visual geometry and topology: Mathematical images in the real world]. Moscow, Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta Publ., 1998, 416 p. (in Russ.)

19. Harari F. *Teoriya grafov* [Graph theory]. Moscow, URSS Publ., 2003, 300 p. (in Russ.)

20. Jaffe J. E., Hess A. C. Hartree–Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 1993, v. 48(11), p. 7903. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>

21. Borisovich Yu. G., Izrailevich Ya. A., Bliznyakov N. M., Fomenko T. N. *Vvedenie v topologiyu* [Introduction to topology]. Moscow, Lenand Publ., 2015, 416 p. (in Russ.)

22. Zaslavskiy G., Sagdeev R. *Vvedenie v nelineynuyu fiziku. Ot mayatnika do turbulentnosti i khaosa* [Introduction to nonlinear physics. From pendulum to turbulence and chaos]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 368 p. (in Russ.)

23. Norton D. E. The fundamental theorem of dynamical systems. *Comment. Math. Univ. Carolin.*, 1995, v. 36(3), pp. 585–597.

24. Collet P., Eckmann J.-P. *Iterated maps on the interval as dynamical systems*. Boston: Birkhäuser Boston, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-8176-4927-2>

25. Barnsley M., Vince A. Developments in fractal geometry. *Bulletin of Mathematical Sciences*, 2013, v. 3(2), pp. 299–348. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13373-013-0041-3>

26. Barnsley M., Vince A. The chaos game on a general iterated function system. *Ergodic theory and dynamical systems*, 2011, v. 31(4), pp. 1073–1079.

27. Avilov S. V., Zhukalin D. A., Bitutskaya L. A., Domashevskaya E. P. “3-D modelling of fractal nano-clusters using the iterated affine transformations systems method”. *Recent Advances in Mathematics, Statistics and Economics, (Pure Mathematics – Applied Mathematics (PM-AM '14))*, v. 1, March 15–17, 2014, Venice, Italy, 2014, pp. 128–130.

28. Zhang, Q., Liu S.-J., Yu S.-H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. *J. Mater. Chem.*, 2009, v. 19(2), pp. 191–207. DOI: <https://doi.org/10.1039/B807760F>

29. Bitutskaya L. A., Golovinsky P. A., Zhukalin D. A., Alexeeva E. V., Avilov S. A., Lukin A. N. Fractal coagulation of polydisperse hydrated mineral systems doped by CNTs. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2013, v. 15(1), pp. 59–64. (in Russ.)

30. Avilov S., Lamon L., Hristozov D., Marcomini A. Improving the prediction of environmental fate of engineered nanomaterials by fractal modelling. *Environment International*, 2017, v. 99, pp. 78–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.11.027>

Авилов Святослав Владимирович – аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sviatoslavavilov@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3929-1293>.

Битюцкая Лариса Александровна – к. х. н, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lab55fm@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0767-2614>.

Sviatoslav V. Avilov – postgraduate student, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sviatoslavavilov@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3929-1293>.

Larisa A. Bityutskaya – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: lab55fm@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0767-2614>.

Домашевская Эвелина Павловна – д. ф.-м. н, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.

Evelina P. Domashevskaya – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; email: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.

Характеристики нанонаполнителя и межфазных областей в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей

©2019 Л. Б. Атлуханова¹, И. В. Долбин², Г. В. Козлов^{2✉}

¹Дагестанский государственный медицинский университет
пл. Ленина, д. 1, 367000 Махачкала, Российская Федерация

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова
ул. Чернышевского, д. 173, 360004 Нальчик, Российская Федерация

Аннотация. Целью настоящей работы является раздельное определение модуля упругости компонент нанокompозитов полидициклопентандиен/многослойные углеродные нанотрубки, а именно, нанонаполнителя и межфазных областей. Для достижения этой цели использована микромеханическая модель.

Выполненные оценки продемонстрировали, что модуль упругости углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита, т. е., их агрегатов, приблизительно на два порядка меньше номинальной величины этого параметра для отдельной углеродной нанотрубки, тогда как модуль упругости межфазных областей примерно в два раза выше модуля упругости матричного полимера. Эти данные ясно демонстрируют некорректность применения номинальных характеристик нанонаполнителя, в частности, его модуля упругости, для определения соответствующих показателей нанокompозита. Однако использование реальных величин модуля упругости агрегатов углеродных нанотрубок в рамках простого правила смесей позволяет достаточно точное описание этого параметра в случае нанокompозитов. Важно отметить, что модуль упругости углеродных нанотрубок в эластомерной матрице существенно меньше этого параметра в стеклообразной матрице для одного и того же нанокompозита. Это означает, что указанный параметр определяется не только размерами и структурой агрегатов нанонаполнителя, но также и другими факторами, в частности, жесткостью окружающей агрегат полимерной матрицы, эффективностью переноса приложенного к образцу механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю и т. п.

Применение модифицированного правила смесей для описания модуля упругости нанокompозитов показало, что включенный в него, так называемый, фактор эффективности длины в случае анизотропного нанонаполнителя существенно меньше (на несколько порядков) рассчитанного теоретически для углеродных нанотрубок, что особенно очевидно выражено в случае нанокompозитов с эластомерной матрицей.

В качестве вывода укажем, что модуль упругости компонент нанокompозита является сильной функцией их фазового состояния, а определение реальных характеристик этих компонент позволяет корректное применение простого правила смесей.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, полимерная матрица, модуль упругости, фазовое состояние, правило смесей.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные нанотрубки считаются наиболее перспективным нанонаполнителем для полимерных нанокompозитов в силу двух основных факторов: высокого продольного модуля упругости нанотрубок и

их высокой степени анизотропии [1]. Однако на практике эти ожидания часто не оправдываются, поскольку в настоящее время предполагается [2], что для всех типов нанонаполнителя усиление нанокompозитов реализуется не отдельными наночастицами, а их агрегатами. В случае нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки нанонаполнитель формирует в полимерной мат-

✉ Козлов Георгий Владимирович,
e-mail: i_dolbin@mail.ru



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

рице кольцеобразные структуры, внешне напоминающие макромолекулярные клубки [2], что резко снижает как модуль упругости [3], так и уровень реальной анизотропии нанотрубок по сравнению с номинальными [2]. Кроме того, в настоящее время теоретически [3] и экспериментально [4] показано, что модуль упругости межфазных областей нанокompозитов существенно превышает соответствующий показатель для объемной полимерной матрицы и по абсолютной величине приближается к модулю упругости агрегатов нанонаполнителя. Это означает, что межфазные области являются таким же армирующим элементом структуры нанокompозита, как и собственно нанонаполнитель [5]. Поэтому целью настоящей работы является оценка упругих характеристик агрегатов нанонаполнителя и межфазных областей нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей.

В настоящей работе экспериментальные результаты авторов [6] использованы для получения принципиально новой трактовки усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей, которая отличается от предложенной в работе [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие внешний диаметр 15–20 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 0.5–20 мкм. Эти МУНТ были функционализированы нонборнеом для повышения уровня межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель. Содержание МУНТ составляло 0.05–0.40 mass %. В качестве полимерной матрицы использован полидициклопентандиен (ПДЦПД) [6]. Для получения нанокompозитов функционализированные МУНТ диспергировались в водном растворе ПДЦПД и подвергались обработке ультразвуком для улучшения диспергирования нанонаполнителя. Затем эта смесь перемешивалась с катализатором (дихлор-(3-метил-2-бутенилидин) бис-(три-циклофентил) фосфином рутения) до получения однородного раствора и сшивалась в течение 2 часов при 343 К и 1.5 часа при 443 К [6]. Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Instron 5569 согласно ASTM D638 (образцы типа V) при температуре 450 К и скорости ползуна 1 mm/min. Каждый результат был получен как усреднение данных четырех испытаний [6].

Динамический механический анализ (ДМА) выполнен с использованием прибора TA Instruments модели Q800 DMA. Образцы испытаны на растяжение с частотой 1 Hz в интервале температур 303–583 К при скорости нагрева 3 K/min. Образцы имели размеры 35×5×1 mm [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [3] предложили следующее соотношение, позволяющее оценить модуль упругости агрегатов углеродных нанотрубок E_{CNT} и межфазных областей E_{if} с помощью графического построения:

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} = (E_{if} - E_m) \frac{d\varphi_{if}}{d\varphi_n} + (\eta_0 E_{CNT} - E_m), \quad (1)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокompозита и исходного матричного полимера соответственно, φ_n и φ_{if} – объемное содержание нанонаполнителя и межфазных областей соответственно, η_0 – параметр ориентации нанотрубок, принимаемый равным ~ 0.38 [3].

Величину φ_n рассчитывали согласно формуле [6]:

$$\varphi_n = \left[1 + \left(\frac{\rho_{CNT}}{\rho_m} \right) \left(\frac{1 - W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где W_n – массовая доля нанонаполнителя, выраженная в долях единицы, ρ_{CNT} и ρ_m – плотности углеродных нанотрубок и матричного полимера.

Величина ρ_{CNT} определена согласно уравнению [5]:

$$\rho_{CNT} = 188 (D_{CNT} - d_{CNT})^{1/3}, \text{ kg/m}^3, \quad (3)$$

где D_{CNT} и d_{CNT} – внешний и внутренний диаметры углеродной нанотрубки, а величина ρ_m принята равной 1200 kg/m³ [6].

И, наконец, величина φ_{if} определяется с помощью следующего перколяционного соотношения [5]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 (\varphi_n + \varphi_{if})^{1.7}, \quad (4)$$

где отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита.

На рис. 1 приведены зависимости $dE_n/d\varphi_n$ ($d\varphi_{if}/d\varphi_n$), соответствующие уравнению (1), для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной и стеклообразной матрицей. Как следует из данных рис. 1, эти зависимости достаточно хорошо аппроксимируются прямыми линиями, хотя и с сильно различающимся наклоном, что позволяет определить значения E_{CNT} и E_{if} для

обеих серий рассматриваемых нанокомпозитов. Так, величина модуля упругости агрегатов (кольцеобразных формирований) МУНТ составляет 12.8 GPa для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной матрицей и 2.15 GPa – для этих же нанокомпозитов с эластомерной матрицей. Причина такого различия величин E_{CNT} очевидна из анализа уравнения (1) – более низкие значения модуля упругости матричного полимера E_m в эластомерном состоянии и, следовательно, нанокомпозита E_n (примерно, на два порядка) по сравнению со стеклообразной матрицей. Это означает, что ограничения на податливость агрегатов углеродных нанотрубок гораздо более жесткие для стеклообразной полимерной матрицы, чем для эластомерной. Таким образом, на величину E_{CNT} могут оказывать влияние не только характеристики собственно нанотрубок, но и свойства окружающей их полимерной матрицы. Отметим, что для нанокомпозитов поливиниловый спирт/углеродные нанотрубки авторы [3] получили $E_{CNT} = 71 \pm 55$ GPa. Нетрудно видеть, что нижняя граница E_{CNT} для указанных нанокомпозитов близка к полученной в настоящей работе.

Расчет модуля упругости межфазных областей E_{if} согласно уравнению (1) дал следующие результаты: $E_{if} = 3.40$ GPa для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной матрицей и $E_{if} = 0.041$ GPa – с эластомерной. Как можно ви-

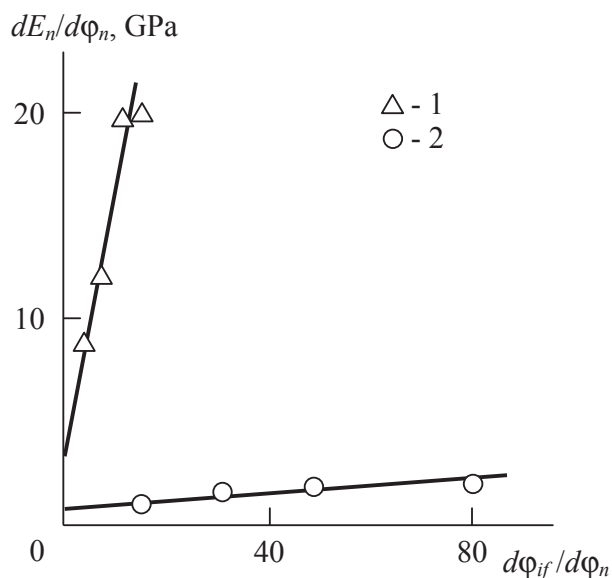


Рис. 1. Соотношение между производными $dE_n/d\phi_n$ и $d\phi_{if}/d\phi_n$ для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной (1) и стеклообразной (2) матрицей [Fig. 1. The relationship between derivatives $dE_n/d\phi_n$ and $d\phi_{if}/d\phi_n$ for nanocomposites PDCPD/MCNT with elastomeric (1) and glassy (2) matrix]

деть, в этом случае наблюдается различие величин E_{if} практически на два порядка. Из уравнения (1) следуют две причины низкого значения E_{if} для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной матрицей: низкие величины E_m и высокие значения ϕ_{if} . Иначе говоря, предполагается, что межфазные области большой протяженности имеют рыхлоупакованную структуру и, как следствие, низкий модуль упругости. Отметим, что кристаллизующиеся межфазные области имеют величину $E_{if} = 46 \pm 5.5$ GPa [3], аморфные (для сшитого стеклообразного ПДЦПД) – $E_{if} = 3.40$ GPa и эластомерные – 0.041 GPa. Таким образом, в зависимости от фазового состояния межфазных областей их модуль упругости может различаться на три порядка. Это обстоятельство не означает снижения эффективности их армирующего действия. В настоящее время существует ряд моделей, например, модель Гута [7], уравнение Шеффера [2], перколяционная модель [5] и др., которые при расчете степени усиления нанокомпозитов не учитывают модули упругости нанонаполнителя и исходного матричного полимера, а оперируют другими параметрами (относительные доли нанонаполнителя и межфазных областей, реальная степень анизотропии нанонаполнителя и т. п.).

Для количественно проверки полученных указанным образом значений E_{CNT} может быть использовано хорошо известное правило смесей [8]:

$$E_n = E_{CNT}\phi_n + E_m(1 - \phi_n). \quad (5)$$

На рис. 2 и 3 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (5) и полученных экспериментально зависимостей модуля упругости E_n от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной и эластомерной матрицей соответственно. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие результатов расчета согласно правилу смесей и экспериментальных данных (их среднее расхождение составляет <1 и 12.8% соответственно). Отметим, что использование в уравнении (1) номинальной величины $E_{CNT} = E_{CNT}^0 \approx 1000$ GPa [1] дает завышенные в несколько раз значения E_n для рассматриваемых нанокомпозитов, особенно для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной матрицей. Кроме того, на рис. 2 и 3 наибольшее расхождение теории и эксперимента наблюдается при максимальной величине W_n . Следует указать, что уравнение (1) постулирует условие $E_{CNT} = \text{const}$. Однако изменение структуры агрегатов углеродных нанотрубок по мере вариации содержания нанонаполни-

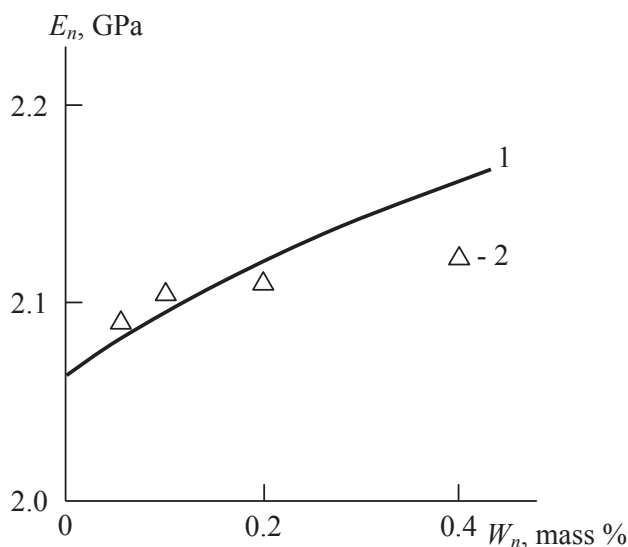


Рис. 2. Сравнение рассчитанной согласно правилу смесей (уравнение (5)) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей модуля упругости E_n от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной матрицей

[Fig. 2. The comparison of calculated according to mixtures rule (the equation (5)) (1) and experimentally obtained (2) the dependences of modulus of elasticity E_n on weight contents of nanofiller W_n for nanocomposites PDCPD/MCNT with glassy matrix]

теля предполагает изменение их эффективного модуля упругости. Так, авторы [9] показали, что эффективная величина E_{CNT} для нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки снижается примерно в пять раз по мере роста W_n в интервале 0.25–3.0 mass %. Поэтому, если предположить снижение E_{CNT} в два раза для рассматриваемых нанокompозитов в интервале $W_n = 0.05–0.40$ mass %, то это дает практически точное соответствие расчета согласно правилу смесей и экспериментальных данных.

Для описания повышения модуля упругости полимеров при введении анизотропных нанонаполнителей часто применяется модифицированное правило смесей [10]:

$$E_n = (\eta_{LE} E_{CNT}^0 - E_m) \varphi_n + E_m, \quad (6)$$

где η_{LE} – так называемый фактор эффективности длины, который увеличивается от 0 до 1 по мере роста аспектного отношения (отношения длина/диаметр) углеродных нанотрубок.

Для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки теоретический расчет дал $\eta_{LE} = 3/8$ [3]. Однако оценки для рассматриваемых нанокompозитов

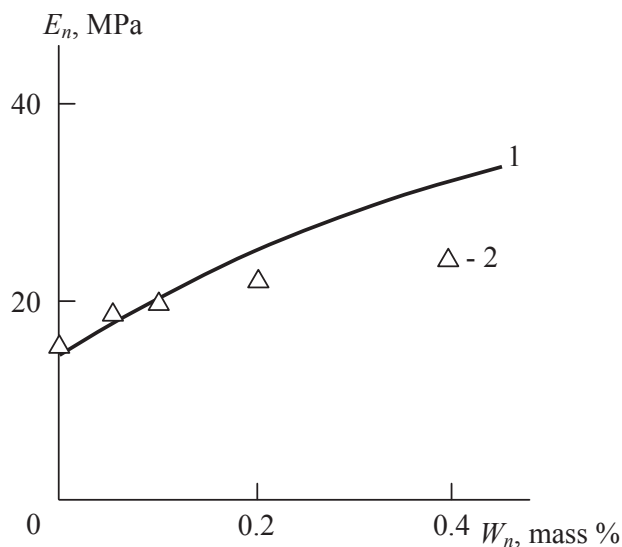


Рис. 3. Сравнение рассчитанной согласно правилу смесей (уравнение (5)) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей модуля упругости E_n от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной матрицей

[Fig. 3. The comparison of calculated according to mixtures rule (the equation (5)) (1) and experimentally obtained (2) the dependences of modulus of elasticity E_n on weight contents of nanofiller W_n for nanocomposites PDCPD/MCNT with elastomeric matrix]

позитов ПДЦПД/МУНТ дают согласно уравнению (6) значения $\eta_{LE} = 0.011–0.022$ в случае стеклообразной матрицы и $\eta_{LE} = 0.00077–0.0024$ – в случае эластомерной, т. е. на несколько порядков ниже теоретического значения η_{LE} . В то же время из уравнений (5) и (6) следует $\eta_{LE} = E_{CNT} / E_{CNT}^0$, где средние значения η_{LE} равны 0.013 для случая стеклообразной матрицы и 0.00215 – для эластомерной. Это соответствие оценок фактора η_{LE} в уравнении (6) и отношения E_{CNT} / E_{CNT}^0 предполагает совершенно другой физический смысл указанного фактора – он отражает снижение реального модуля упругости углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита вследствие их агрегации по сравнению с его номинальным значением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты предполагают, что нанокompозиты полимер/углеродные нанотрубки усиливаются не собственно нанотрубками, а их агрегатами. Модуль упругости агрегатов углеродных нанотрубок зависит не только от их структуры, но

и от податливости окружающей их полимерной матрицы нанокompозита. Модуль упругости межфазных областей нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки являются сильной функцией фазового состояния этих областей, и при переходе от эластомерных к кристаллическим областям величина указанного модуля может увеличиться на три порядка. Полученные в рамках модели [3] значения модуля упругости наноуполнителя позволяют достаточно точный расчет соответствующего показателя для нанокompозита в целом согласно простому правилу смесей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // *Macromolecules*, 2006, v. 39(16), p. 5194. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma060733p>
2. Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*, 2007, v. 40(24), p. 8501. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma070326w>
3. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experimental and modeling // *Polymer*, 2006, v. 47(23), pp. 8556–8561. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.014>
4. Kozlov G. V., Yanovskii Yu. G., Zaikov G. E. *Particulate-Filled Polymer Nanocomposites. Structure, Properties, Perspectives*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527644346.ch3>
5. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2008.
6. Jeong W., Kessler M.R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites. *Chem. Mater.*, 2008, v. 20(22), p. 7060. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm8020947>
7. Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., Vaia R. A. Deformation – morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube – thermoplastic polyurethane nanocomposites // *Polymer*, 2005, v. 46(12), p. 4405. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.025>
8. Ahmed S., Jones F. R. A review of particulate reinforcement theories of polymer composites // *J. Mater. Sci.*, 1990, v. 25(12), pp. 4933–4942. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00580110>
9. Aygubova A. Ch., Kozlov G. V., Magomedov G. M., Zaikov G. E. The elastic modulus of carbon nanotube aggregates in polymer nanocomposites. *J. Characterization and Development of Novel Mater.*, 2016, v. 8(3), p. 227.
10. Khan U., May P., O'Neill A., Bell A.P., Boussac E., Martin A., Semple J., Coleman J. N. Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets // *Nanoscale*, 2013, v. 5(3), pp. 581–587. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr33049k>

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2358>

Received 19.06.2019

Accepted 15.11.2019

ISSN 1606-867X

The Physical Characteristics of Nanofiller and Interfacial Regions in Nanocomposites with Polymer/Carbon Nanotubes and Elastomeric Vitreous Matrix

© 2019 L. B. Atlukhanova¹, I. V. Dolbin², G.V. Kozlov^{2✉}

¹Dagestan State Medical University

1, Lenina pl., 367000 Makhachkala, Russian Federation

²Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

173, Chernyshevski str., 360004 Nal'chik, Russian Federation

Abstract

Purpose. The purpose of this study is to separately define the elasticity modulus of nanocomposites polydicyclopentadiene/multilayer carbon nanotubes, specifically, of the nanofiller and interfacial regions. To achieve this we used a micromechanical model.

✉ Georgii V. Kozlov, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Results. According to our estimates, the elasticity modulus of carbon nanotubes, or aggregates, in polymer matrix nanocomposite is approximately two orders of magnitude less than the nominal value of this parameter for separate carbon nanotube, while the elasticity modulus of interfacial regions is approximately two times than the elasticity modulus of the matrix polymer. Our data clearly demonstrates that it's incorrect to use the nanofiller's nominal characteristics, its elasticity modulus in particular, for determining the corresponding characteristics of the nanocomposite. Nevertheless, it's possible to use the real elasticity modulus values of carbon nanocomposite aggregates when using the simple rule of mixtures to determine this value for the nanocomposite with sufficient accuracy. It's important to note that the elasticity modulus of carbon nanotubes in an elastomeric matrix is much lower than the elasticity modulus in glassy matrix even if it's the same nanocomposite. This means that the given parameter is determined not only by the size and structure of the nanofiller aggregates, but also other factors, such as the stiffness of the polymer matrix around the aggregate, the effectiveness with which the polymer matrix transfers mechanical stress to the nanofiller, and so on.

When we used a modified rule of mixtures to determine the elasticity modulus of nanocomposites, we discovered that the so called length efficiency factor of carbon nanotubes, which is calculated using the modified rule of mixtures, is much (several orders of magnitude) lower than the one proposed theoretically, and that is especially evident in case of nanocomposites with an elastomeric matrix.

Conclusion. Thus, we conclude, that the elasticity modulus of nanocomposite components is a strong function of their phase state, and that it's possible to determine the real characteristics of these components by correctly using the rule of mixtures.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, polymer matrix, elasticity modulus, phase state, rule of mixtures.

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 2006, v. 39(16), p. 5194. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma060733p>
2. Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*, 2007, v. 40(24), p. 8501. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma070326w>
3. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experimental and modeling. *Polymer*, 2006, v. 47(23), pp. 8556–8561. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.014>
4. Kozlov G. V., Yanovskii Yu. G., Zaikov G. E. *Particulate-Filled Polymer Nanocomposites. Structure, Properties, Perspectives*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527644346.ch3>
5. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2008.
6. Jeong W., Kessler M.R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites. *Chem. Mater.*, 2008, v. 20(22), p. 7060. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm8020947>
7. Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., Vaia R. A. Deformation – morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube – thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer*, 2005, v. 46(12), p. 4405. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.025>
8. Ahmed S., Jones F. R. A review of particulate reinforcement theories of polymer composites. *J. Mater. Sci.*, 1990, v. 25(12), pp. 4933–4942. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00580110>
9. Aygubova A. Ch., Kozlov G. V., Magomedov G. M., Zaikov G. E. The elastic modulus of carbon nanotube aggregates in polymer nanocomposites. *J. Characterization and Development of Novel Mater.*, 2016, v. 8(3), p. 227.
10. Khan U., May P., O'Neill A., Bell A.P., Boussac E., Martin A., Semple J., Coleman J. N. Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets. *Nanoscale*, 2013, v. 5(3), pp. 581–587. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr33049k>

Атлуханова Луиза Бремовна – к. п. н., доцент кафедры биофизики, информатики и медаппаратуры, Дагестанский государственный медицинский университет, Махачкала, Российская Федерация; e-mail: bremovna77@mail.ru. ORCID iD: 0000-0002-5341-3349.

Долбин Игорь Викторович – к. х. н., доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Российская Федерация; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: 0000-0001-9148-2831.

Козлов Георгий Владимирович – с. н. с., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Российская Федерация; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: 0000-0002-9503-9113.

Luiza B. Atlukhanova – Cand. Sci. (Ped.), Associate Professor of the Department of Biophysics, Informatics and Medical Devices, Dagestan State Medical University, Makhachkala, Russian Federation; e-mail: bremovna77@mail.ru. ORCID iD: 0000-0002-5341-3349.

Igor V. Dolbin – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Organic Chemistry and High-Molecular Compounds, Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, Russian Federation; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: 0000-0001-9148-2831.

Georgii V. Kozlov – Management of Research and Innovation Activities, Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, Russian Federation; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: 0000-0002-9503-9113.

О физико-химических превращениях с участием воды вблизи температуры $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$

© 2019 Г. С. Бордонский[✉], А. А. Гурулев

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

Аннотация. Представлена гипотеза о новом механизме ускорения химических реакций с участием переохлажденной воды вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Гипотеза основана на свойствах второй критической точки воды. Предполагается, что возрастание флуктуации энергии молекул воды приводит к ускорению протекания химических превращений. В эксперименте с использованием нанопористых увлажненных силикатных сорбентов удалось наблюдать реакцию взаимодействия водорода с поверхностью пор при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Химические реакции с участием воды по предполагаемому механизму могут ускоренно протекать на линии Видома при температурах от $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в области давлений от 0 до 100 МПа.

Ключевые слова: переохлажденная вода, вторая критическая точка, линия Видома, ускорение химических реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно современным исследованиям в атмосфере холодных планет, их спутников, в веществе комет обнаруживаются разнообразные сложные химические соединения, в том числе необходимые для существования жизни. Например, на поверхности Титана, спутника Сатурна, найден винилцианид, который может образовывать мембраны живых клеток [1], а на комете Чурюмова–Герасименко обнаружены десятки молекул органических соединений [2]. Возникает вопрос, каким образом при температурах существенно ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ могут образовываться такие соединения. В ряде работ высказано предположение, что они образуются при фотохимических реакциях, которые приводят к появлению сложных соединений в атмосфере или на поверхности холодных космических объектов. Кроме фотохимических реакций предполагается и другой их источник – некоторые соединения могут быть индикаторами ранее существовавшей жизни. Например, метан в атмосфере Марса [3, 4], который пополняется при выделении из глубин планеты.

Вместе с тем, давно известны различные механизмы ускорения низкотемпературных хими-

ческих реакций [5]. Один из них связан с концентрированием растворов при вымерзании воды. Скорость большинства химических реакций при термической активации реагентов определяется уравнением Аррениуса, то есть при понижении температуры она экспоненциально падает. При сверхнизких температурах может преобладать квантово-механическое туннелирование частиц через энергетический барьер. Однако были найдены реакции, скорость которых может увеличиваться при понижении температуры, вопреки простым механизмам термической активации и концентрирования. Объяснение эффекта связывается с многостадийностью реакций, когда каждая константа скорости отдельной реакции положительна, а суммарная оказывается отрицательной [5].

На скорость реакций влияют активация частиц электроразрядом, взрывом, взаимодействием молекул со стенками сосудов, при радиационном воздействии и фазовых переходах. В случае воды и ее растворов существенную роль играют моменты структурных превращений среды [5, 6, 7, 8]. Например, ускорение коррозии металлов во льду может происходить благодаря высвобождению энергии при рекомбинации структурных дефектов льда [7]. Повышенная химическая активность имеет место на свежееобразованных

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



твердых поверхностях при низких температурах [9]. Кроме активации частиц при внешних энергетических воздействиях обнаружены и исследуются высокоупорядоченные наносистемы, образованные, например, при низкотемпературной конденсации паров металлов [10].

Вполне вероятно, что возможны и другие механизмы активации молекул, приводящие к ускорению химических реакций при низких температурах. В частности, можно предположить особый механизм образования газовых или жидких компонентов при их синтезе с участием воды в области низких температур на поверхности или приповерхностных областях пористых сред, который определяется особыми свойствами глубоко переохлажденной воды.

Цель настоящей работы – рассмотреть гипотезу о возможном ускорении химических превращений с участием жидкой поровой воды, близкой по свойствам объемной воде, в области температур от -45 до -53 °С и давлениях от 0 до 100 МПа, определяемом влиянием второй ее критической точки.

СВОЙСТВА ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ

При невысоких давлениях жидкая вода превращается в твердое состояние при температуре вблизи 0 °С. На фазовой диаграмме состояния воды наинизшая температура ее замерзания составляет -92 °С при давлении 200 МПа [11]. Хорошо известно, что вода может быть переохлаждена, находясь в метастабильном состоянии, при давлении 0.1 МПа до температуры, приблизительно равной -37 °С [12]. Область температур от -37 до -120 °С называют “*no man’s land*” (недоступная область), так как в настоящее время не существует технологий получения такой воды.

Вместе с тем, экспериментально установлено, что незамерзшая вода существует в поровом пространстве твердых тел. Из-за влияния энергии поверхности раздела сред она находится в равновесном состоянии, и температура фазового перехода в лед смещается в область отрицательных температур. Однако свойства такой воды могут существенно отличаться от объемной воды из-за влияния поверхности раздела, а температура ее замерзания зависит от геометрии пор и химических особенностей поверхности их материала. Особыми свойствами обладает незамерзшая вода в порах нанометровых размеров, где имеет место сильное влияние поверхности пор на структуру жидкости, захваченной

в поровое пространство [13]. Например, для силикатного материала SBA-15 с наноразмерными порами цилиндрической формы вода не замерзает в порах диаметром 2 nm до температуры ~ -100 °С [14]. В зависимости от расстояния до поверхности раздела свойства слоев воды могут существенно изменяться. В эксперименте, так и при компьютерном моделировании, сходство или отличие поровой воды от объемной определяется по параметрам структуры (среднему числу водородных связей на молекулу, радиальной функции распределения, спектрам комбинационного рассеяния, дифракционной картине рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения, ЯМР и другим параметрам).

Таким образом, жидкая вода может существовать как в поровом пространстве различных материалов до -100 °С и более низких температур, так и в макроразмерах до -92 °С при приложении высоких давлений. В настоящей работе в рамках высказанной гипотезы рассматриваются метастабильная переохлажденная объемная вода, так и поровая вода, близкая по своим характеристикам к объемной воде.

ОБОСНОВАНИЕ ГИПОТЕЗЫ

Весьма интересно, что в последние десятилетия были обнаружены уникальные физико-химические свойства переохлажденной воды. При компьютерном моделировании найдена вторая ее критическая точка [15, 16], она соответствует температуре -53 °С и давлению около 100 МПа [14]. Из этой точки на фазовой диаграмме температура – давление исходит линия Видома, характеризующая особое состояние воды, при котором резко возрастают флуктуации плотности и энтропии [17]. Этот эффект приводит к существенному возрастанию теплоемкости жидкой воды при постоянном давлении, ее изотермической сжимаемости и других термодинамических и электрофизических параметров. При атмосферном давлении это имеет место в окрестности -45 °С [18]. Фазовая диаграмма холодной воды из [18] представлена на рис. 1.

Как известно, скорость допустимых законами термодинамики химических превращений определяется рядом параметров, в том числе энергетическим барьером реакции, и она при тепловой активации падает по экспоненте при понижении температуры (в соответствии с формулой Аррениуса). Вместе с тем, возрастание флуктуаций энтропии и плотности может приводить к локальному усилению флуктуаций энергии молекул и, следовательно, можно предполо-

жить, – к ускорению химических превращений в реакциях с участием молекул воды. Рост флуктуаций энергии молекул воды приводит к возрастанию доли молекул, преодолевающих активационный барьер реакции. При этом обратная реакция существенно замедлена, так как образующиеся в результате реакции молекулы не подвергаются усилению флуктуаций.

ЭКСПЕРИМЕНТ

а) Взаимодействие водорода с поверхностью пор силикагеля. В связи с данным предположением был выполнен эксперимент, в котором поры высушенного силикатного сорбента – силикагеля заполняли газообразным водородом при комнатной температуре с последующим медленным охлаждением среды до температуры $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Методика измерений. Исследовали тепловые и микроволновые свойства среды – вариации температуры и электромагнитных потерь при плавном охлаждении и нагревании камеры, в которой находился образец.

Использовали силикагель КСКГ со средним размером пор $6\text{--}8\text{ nm}$, а также силикагель для хроматографии Acros со средним размером пор $4\text{--}6\text{ nm}$. Для получения сухого силикагеля его перед экспериментом выдерживали при температуре $140\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких часов. Материал помещали в волновод с сечением $3.4\times 7.2\text{ mm}$ и длиной 80 mm с сетчатой верхней стенкой для проникновения в силикагель газообразного водорода, которым заполняли объем специальной камеры, где образец выдерживали в течение суток. Чистота водорода 99.999% .

Микроволновое излучение регистрировали при помощи широкополосного модуляционного детекторного радиометра миллиметрового диапазона на диоде с барьером Шоттки, а излучение осуществляли перестраиваемым в интервале частот $34\text{--}37\text{ GHz}$ генератором на диоде Ганна с мощностью 10 mW . В отсутствие силикагеля в волноводе отношение сигнал/шум около 10^5 при постоянной времени синхронного детектора 0.1 s . Частоту генератора контролировали анализатором спектра. Приборы разработаны в лаборатории геофизики криогенеза ИПРЭК СО РАН.

Регистрацию тепловых особенностей осуществляли с использованием метода термометрии и программируемой климатической камеры Espec SU-261, в которой задавали линейное изменение температуры во времени. Температуру образца измеряли термопарным измерителем системы сбора информации фирмы «Agilent»,

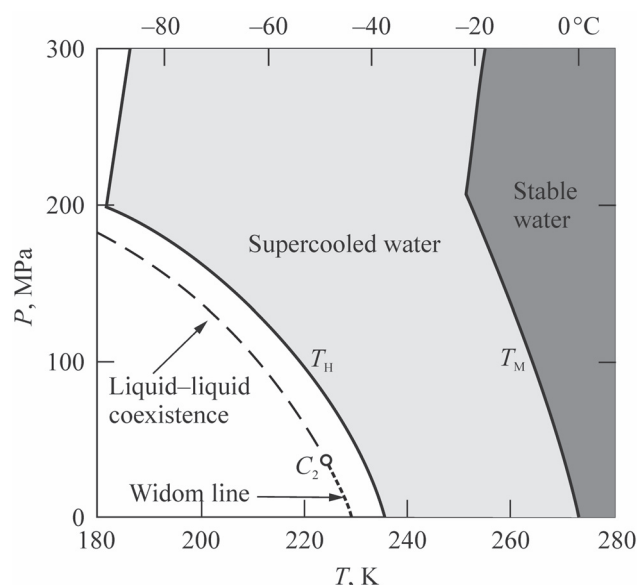


Рис. 1. Фазовая диаграмма холодной воды [18]
[Fig. 1. Phase diagram of cold water [18]]

в которой используется 22 разрядный АЦП. Фазовые переходы первого рода, как и вариации пропускаемой мощности излучения через образец, находили из производных температуры и мощности по времени. Абсолютная точность измерений температуры составляла $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, относительная достигала $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за используемого усреднения значений по десяти точкам. Скорость записи данных равнялась трем измерениям в секунду, что составляло массив данных по каждому каналу около 8000 значений за два часа измерений при охлаждении образцов до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. При усреднении измеряемых величин за три секунды температура образца вдали от фазовых переходов изменялась за это время на значение порядка $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Методика эксперимента представлена также в [19, 20].

Результаты измерений. Особенность силикагеля заключается в том, что поверхность его пор составлена гидроксильными группами, которые активно адсорбируют молекулы воды из газообразной среды. Причем физико-химические свойства воды в таких порах оказываются близки к свойствам объемной воды [21–23]. Например, в [21] методами молекулярной динамики были определены характеристики слоев воды в зависимости от расстояния от поверхности материала (и общего числа слоев молекул воды). Установлено, что первый слой молекул воды имеет отличные от удаленных слоев характеристики и прочно связан с поверхностью. Второй и последующие слои по своим характеристикам соответствуют объемной воде (то есть метаста-

бильной воде). Приведены плотность жидкости, среднее число водородных связей на молекулу и другие параметры, по которым определено это сходство. В [22] тот же результат (соответствие свойств объемной и жидкой поровой воды) получен термодинамическими расчетами (для размеров пор 3–8 nm). Однако этот результат справедлив только для силикатных сорбентов (например, силикагеля, MCM-41, SBA-15). Для других материалов требуется специальное изучение структуры воды в слоях вблизи поверхности пор.

Было выполнено исследование более двадцати образцов, в том числе в модифицированной установке, в которой силикагель размещали в плоской кювете и использовали другой генератор на частоте 18 GHz. В некоторых экспериментах увлажняли поры растворами солей (хлорида натрия и иодида калия). Повторяемые результаты были получены только для высушенного силикагеля.

В экспериментах с сухим силикагелем при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и окрестности этой температуры порядка одного градуса наблюдали выделение тепла, которое может сопутствовать экзотермическими реакциями или фазовым переходам (рис. 2a). В данном эксперименте, исходя из обычных представлений, какого-либо фазового перехода не должно было наблюдаться, так как при его проведении использовали высушенный при температуре $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ силикагель. Такой материал может содержать незначительное количество прочно адсорбированных молекул воды, которые не подвержены замерзанию. В эксперименте изучали и слабо увлажненный силикагель, для которого наблюдали пропорциональное уменьшение пика на графике производной температуры по времени вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и исчезновение выделения тепла при весовой влажности выше 12 %. В случае заполнения пор другими газами, Ar и CO_2 , эффект отсутствовал.

В микроволновых экспериментах измерения мощности микроволнового излучения при его распространении через исследуемые среды были выполнены на частоте 34 GHz. Эта частота находится в области наименьшей линии вращательного спектра молекулы водяного пара. В случае протекания химической реакции возможно проявление электромагнитной активности среды. Такая особенность известна для низкотемпературных реакций, как низкотемпературная хемилюминесценция [9]. При температуре $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдали кратковременное усиление мощности излучения (рис. 2b).

Совокупность полученных данных была интерпретирована, как образование слоя молекул воды на поверхности силикатного материала, то есть протекание химической реакции (в данном случае хемосорбции) при взаимодействии водорода и гидроксильных групп в области фазовой диаграммы на линии Видома. Такой вывод был сделан на основании: а) теплового эффекта с выделением теплоты в процессе охлаждения среды вблизи температуры $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) обнаружения усиления мощности микроволнового излучения на частоте 34 GHz при его распространении в волноводе, заполненном силикагелем и водородом в его порах, достигающем в разных экспериментах 1–4 %; в) возникновением особенностей измеряемых величин в узком температурном интервале вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ в хорошем соответствии с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными; г) исчезновении выделения теплоты вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ при заполнении пор водой (до 12 % весовой влажности), то есть при уменьшении активной площади сорбента; то же при замене водорода на аргон и углекислый газ.

Детали предполагаемой реакции требуют специального изучения. Возможно, что теплота в области $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделялась при соединении водорода с гидроксильными группами и последующим замерзанием кластеров воды.

б) *Замораживание озерных илов.* Кроме экспериментов с газообразным веществом были проведены исследования с замораживанием мелкодисперсных природных озерных отложений – илов, состоящих из глинистых материалов и продуктов разложения органического вещества. Частицы этого материала содержат значительный объем полостей нанометровых размеров, что приводит к существованию в них незамерзшей воды до температур $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$... $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также разнообразные растворимые вещества.

Цель эксперимента состояла в поиске ускорения протекания химических превращений в разнообразных дисперсных природных средах с участием воды, возможно при смещении линии Видома в фазовом пространстве давление-температура для растворов химических соединений. Например, в [18] приведены результаты теоретического рассмотрения сдвига положения второй критической точки и линии Видома для растворов химических соединений в воде.

Илы замораживались в холодильнике и подвергались многочасовой циклической температурной обработке в указанном выше интервале; далее образцы нагревали до комнатной темпе-

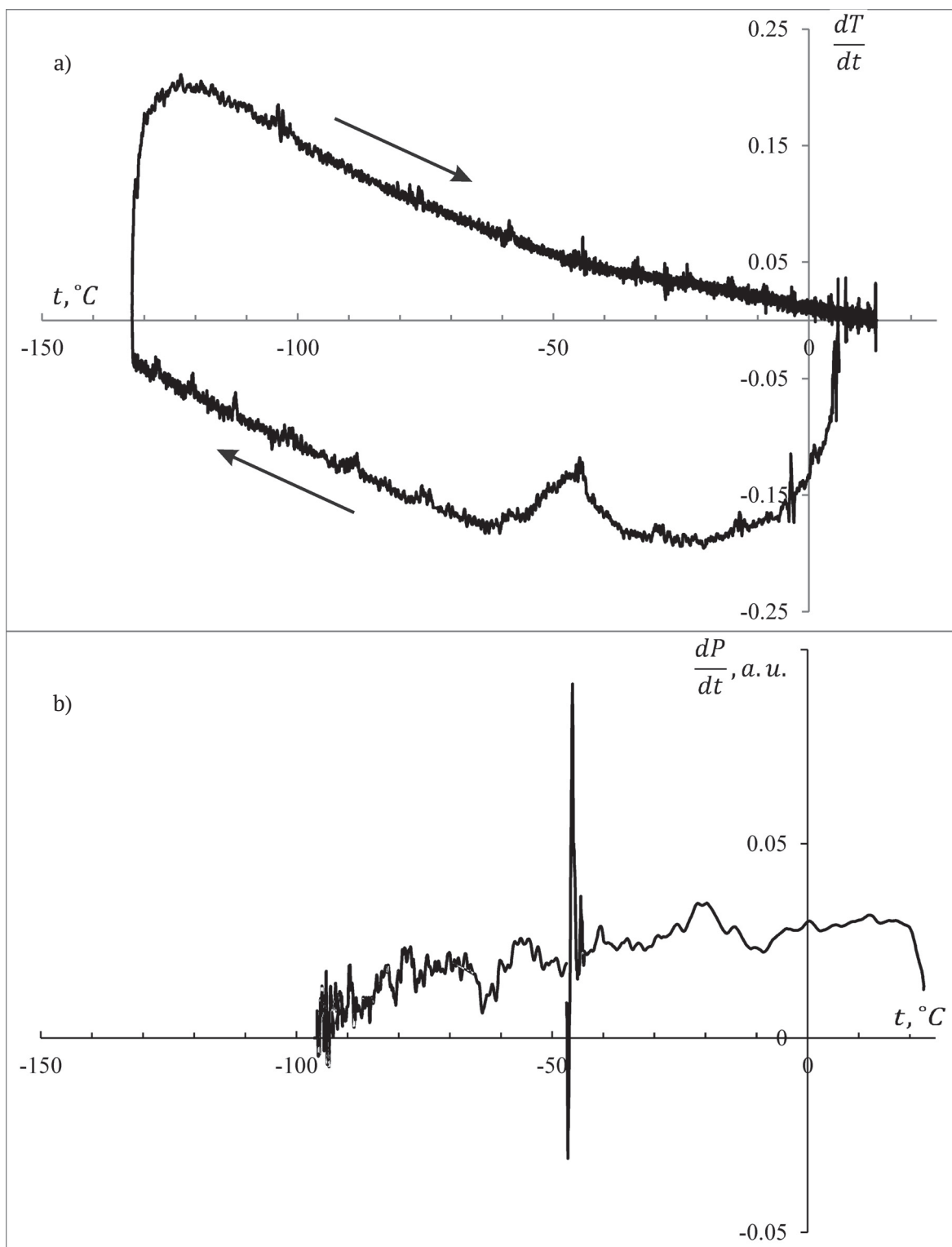


Рис. 2. *a)* Изменение производной от температуры по времени при термометрии образца высушенного силикагеля КСКГ. *b)* График производной проходящей мощности на частоте 34 GHz по времени в зависимости от температуры (образец – сухой силикагель Acros-60 в волноводе со средними размерами пор 6 nm). Силикагели насыщены газообразным водородом, скорость охлаждения $-50\text{ }^{\circ}\text{C/h}$. Значение производной в относительных единицах. Рис. из работы [19]

[Fig. 2. *a)* Change in the derivative of temperature over time during thermometry of a sample of dried KSKG silica gel. *b)* Time-dependent derivative of transmitted power at a frequency of 34 GHz versus temperature (sample – Acros-60 dry silica gel in a waveguide with an average pore size of 6 nm). Silica gels are saturated with gaseous hydrogen, the cooling rate is $-50\text{ }^{\circ}\text{C/h}$. The value of the derivative in relative units. Fig. from [19]]

ратуры и получали водную вытяжку. В ней определяли концентрацию катионов. Точность определения зависела от концентрации катионов и изменялась от десятых долей до десяти процентов. Находили отношение (N) концентрации ионов в вытяжке обработанного вещества и вещества из контрольной группы, не подвергнутой температурной обработке. Полученные результаты для некоторых элементов представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, наблюдается повышенное значение N ряда элементов в водной вытяжке из илов после их низкотемпературной обработки, так и уменьшение этого отношения ниже единицы.

ОБСУЖДЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Полученные предварительные результаты можно интерпретировать, как возрастание скорости химических превращений вблизи температуры -45°C при атмосферном давлении, отличающейся от закона Аррениуса.

Механизм ускорения химических реакций вблизи -45°C , как представляется, связан с существенным ростом флуктуаций энтропии и плотности переохлажденной воды на линии Видома. Как известно, при росте флуктуаций в критическом состоянии резко возрастает реакционная способность вещества [24]. Примером являются разработанные технологии уничтожения химических отравляющих веществ. Флуктуации влияют и на фазовые превращения [25]. Следует отметить, что переохлажденная вода на линии Видома является нелинейным объектом, для которого неприменимы законы равновесной термодинамики.

Чисто качественно оценить величину возрастания скорости реакции с участием воды можно следующим образом. Если для данного случая определить значение «эквивалентной» температуры воды T_e [26], при которой флуктуации энергии молекул ΔE равны флуктуациям при $T_1 = -45^\circ\text{C}$, и оно окажется достаточно высо-

ким, то это будет являться аргументом в пользу гипотезы.

Оценим значение «эквивалентной» температуры. Это можно сделать, исходя из данных по зависимости теплоемкости при постоянном давлении (C_p) от абсолютной температуры (T). Сначала найдем температуру, при которой флуктуации энтропии равны этой величине при -45°C . Среднее квадратичное значение флуктуаций энтропии $\langle(\Delta S)^2\rangle$ связано с теплоемкостью, согласно [27], соотношением: $\langle(\Delta S)^2\rangle = kC_p$, где k – постоянная Больцмана. Зависимость удельной C_p от T представлена в [18], рис. 3. Как следует из графика рис. 3, теплоемкость жидкой воды по измерениям при стандартном атмосферном давлении имеет экстремум при -45°C . Ее значение, согласно расчетам, равно той же величине для насыщенной воды при температуре около 320°C (T_2), откуда следует равенство средних квадратов флуктуаций энтропии: $\langle(\Delta S)^2(-45^\circ\text{C})\rangle = \langle(\Delta S)^2(320^\circ\text{C})\rangle$. Данный результат указывает на сильное изменение свойств холодной воды при -45°C . Однако для оценки ускорения скорости реакции необходимо определить «эквивалентную» температуру, для которой флуктуации не энтропии, а внутренней энергии будут равны ее флуктуациям при -45°C .

В качестве искомой величины, характеризующей флуктуации, следует взять стандартное отклонения. Для нахождения стандартного отклонения флуктуаций внутренней энергии $(\Delta E) = \sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}$ учтем, что $\Delta S = \frac{\Delta E}{T}$ (здесь T берется по шкале абсолютных температур). Обозначим стандартное отклонение флуктуаций энергии при -45°C и искомой T_e , как $(\Delta E_1)'$ и $(\Delta E_e)'$.

Значение «эквивалентной температуры» определяется из равенства $(\Delta E_1)' = (\Delta E_e)'$. Для этого также используем значения удельной теплоемкости из графика рис. 3, для которых найдем отношение величин из формулы Ландау-Лифшица [27] $\sqrt{\Delta S^2} = \sqrt{kC_p} = \frac{(\Delta E)'}{T}$; $\sqrt{\frac{C_1}{C_e}} = \frac{(\Delta E_1)'}{(\Delta E_e)'} \frac{T_e}{T_1}$

Таблица 1. Отношение концентрации ионов в вытяжке обработанного вещества и вещества из контрольной группы

[Table 1. The ratio of the concentration of ions in the extract of the treated substance and substances from the control group]

Element	Sr	Mg	S	Ca	Na	Br	Si	Zn	Mn	B	Fe	K	U
N	3.8	3.7	3.5	3.4	3.1	2.4	1.6	1.2	1.2	1.2	0.9	0.8	0.2

Примечание. Химический анализ проб осуществлялся аналитической лабораторией АО «СЖС Восток Лимитед» (Группа SGS).

(здесь C_1 – теплоемкость при постоянном давлении при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_e – теплоемкость при температуре T_e). Отсюда при $(\Delta E_1)' = (\Delta E_e)'$ получаем

$$T_e = T_1 \sqrt{\frac{C_1}{C_e}}$$

Эта формула справедлива для любой массы объемной воды, так как в ней имеем отношение теплоемкостей.

В области температур $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \dots 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ удельная C_p изменяется слабо и она приблизительно равна $4.2\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, а при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ эта величина составляет $6.5\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (рис. 3). Тогда после вычисления $T_e = 283\text{ K}$ (или $10\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Таким образом, эквивалентная температура, найденная из равенства значений стандартного отклонения флуктуаций энергии, выше T_1 на $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если использовать найденное приращение при подстановке в формулу закона Аррениуса (для которого скорость реакции возрастает в 2–4 раза при росте температуре на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$), то получаем возрастание скорости химических реакций приблизительно в 1000 раз при температуре $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В общем случае при решении задачи об ускорении химических реакций необходимо рассматривать флуктуации свободной энергии Гиббса, а не только внутренней энергии. Так как свободная энергия Гиббса определяется и значениями энтропии, то следует учесть и влияние флуктуаций энтропии. Поскольку температура, при которой флуктуации энтропии равны, достигает $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, можно ожидать и большего возрастания скорости химических реакций, чем это было оценено выше.

Следует отметить, что переохладить объемную воду до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ чрезвычайно сложно. Например, экспериментально найденная наинизшая температура переохлаждения жидкокапельных облаков в атмосфере Земли (воды в метастабильном состоянии) составляет значение $-37.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [12]. Кратковременно, в течение миллисекунд для капель воды микронных размеров при их испарении в вакууме была достигнута температура $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ [28]. При этом для определения структуры воды (по фактору структурного рассеяния и дифракционной картине) использовали импульсный рентгеновский лазер. В работе [29] при применении метода комбинационного рассеяния света достигнута температура охлажденной жидкой воды, равная $-42.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, для того же метода испарения капель воды в вакууме. В этих исследованиях впервые получена метастабильная объемная вода в области «no man's land» и показана возможность ее су-

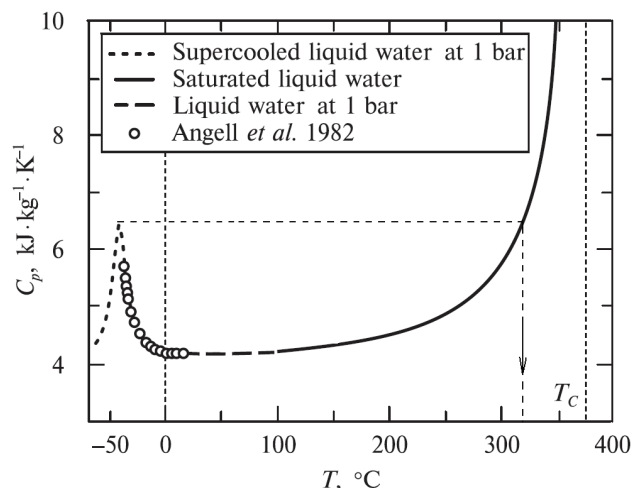


Рис. 3. Теплоемкость жидкой воды при постоянном давлении (из работы [18]). Стрелкой отмечено значение эквивалентной температуры, при которой в переохлажденной воде при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют место такие же значения средних квадратичных флуктуаций энтропии и, следовательно, энергии молекул. Экспериментальные точки на графике приведены из статьи [Angell C. A., et al. *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86(6), p. 998].

[Fig. 3. The heat capacity of liquid water at constant pressure (from [18]). The arrow marks the value of the equivalent temperature at which in supercooled water at $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ the same values of the mean quadratic fluctuations of entropy and, consequently, the energy of molecules take place. The experimental points on the graph are given from the article [Angell C. A., et al. *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86(6), p. 998]].

ществования при $-42\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -46\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако достижение водой, близкой по свойствам объемной воде, температуры $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ на длительное время возможно в настоящее время только в нанопористых материалах особого химического состава. Но в них при малых размерах пор возникает эффект их закупорки, затрудняющий транспорт жидкостей и газов. Поэтому выход реакций будет уменьшаться и определяться конкретными геометрическими и физико-химическими параметрами увлажненной среды. Кроме того, при рассмотрении данной задачи возникает ряд сложных вопросов о химических процессах для нанометровых объектов, изучение которых недавно начато [30].

ВЫВОДЫ

Таким образом, есть основания полагать, что в области температур $-45\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -53\text{ }^{\circ}\text{C}$, для которой наблюдается возрастание теплоемкости при постоянном давлении, имеет место ускорение синтеза химических соединений с участием пе-

реохлажденной воды. Этот эффект определяется активацией молекул воды на линии Видома из-за возрастания на ней флуктуаций энтропии и энергии.

Кажущаяся виртуальность второй критической точки из-за недоступности температур переохлаждения объемной воды в области «*no man's land*» оказывается преодолимой как в новых методиках ее получения в метастабильном состоянии, так и для воды в поровом пространстве некоторых материалов (например, силикатных материалов) с размерами пор порядка единиц нанометров. В них возможно охлаждение жидкой воды до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже с сохранением структуры, соответствующей объемной (метастабильной) воде.

Лабораторные эксперименты подтвердили данное предположение на примере образования поверхностного слоя воды из гидроксильных групп поверхности пор и водорода, а также при замораживании увлажненных мелкодисперсных сред – озерных илов.

Грубая теоретическая оценка возрастания скорости протекания химических реакций с участием метастабильной воды при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ дает значение ее увеличения приблизительно на три порядка величины. Очевидна необходимость проведения многоплановых экспериментов, так и теоретических исследований. Например, интересен вопрос о смещении положения линии Видома в фазовом пространстве давление–температура для водных растворов тех или иных соединений. Обнаружение такого эффекта, о возможности которого сообщалось в [18], расширит значения критических температур, при которых эффективно протекают криохимические реакции, как в сторону ее понижения, так и повышения.

Возрастание скорости криохимических реакции может осуществляться в атмосфере Земли, ее полярных и субполярных областях, а также на космических объектах, где температура находится в интервале $-45\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -53\text{ }^{\circ}\text{C}$, а давление составляет $0\text{ МПа} \dots 100\text{ МПа}$. Например, отмеченные температуры и давления существуют на поверхности Марса, в глубине покровов спутников Сатурна Энцеладе и Титане, а также на других объектах Солнечной системы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Palmer M. Y., Cordiner M. A., Nixon C. A., Charnley S. B., Teanby N. A., Kisiel, Z., Irwin P. G. J., Mumma M. J. ALMA detection and astrobiological potential of vinyl cyanide on Titan // *Science Advances*, 2017, v. 3(7), p. e1700022/6. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700022>
2. Goesmann F., Rosenbauer H., Bredehöft J. H., Cabane M., Ehrenfreund P., Gautier T., Giri C., Kröger H., Le Roy L., MacDermott A. J., McKenna-Lawlor S., Meierhenrich U. J., Caro G. M. M., Raulin F., Roll R., Steele A., Steining H., Sternberg R., Szopa C., Thiemann W., Ulamec S. Organic compounds on comet 67P/Churyumov–Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry // *Science*, 2015, v. 349(6247), p. aab0689-1/3. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aab0689>
3. Mumma M. J., Villanueva G. L., Novak R. E., Hewagama T., Bonev B. P., DiSanti M. A., Mandell A. M., Smith M. D. Strong release of methane on Mars in northern summer 2003 // *Science*, 2009, v. 323(5917), pp. 1041–1045. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1165243>.
4. Кораблев О. И. Исследования атмосфер планет земной группы // *Успехи физических наук*, 2005, т. 175(6), с. 655–664.
5. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. *Криохимия*. М.: Химия, 1978, 296 с.
6. Шавлов А. В., Писарев А. Д., Рябцева А. А. Динамика электропроводности пленок металлов во льду при его структурном превращении. Рекомбинационно-фононный механизм ускорения коррозии // *Криосфера Земли*, 2006, т. 10(3), с. 42–48.
7. Шавлов А. В., Писарев А. Д., Рябцева А. А. Коррозия пленок металлов во льду. Динамика электропроводности пленок // *Журнал физической химии*, 2007, т. 81(7), с. 1180–1185.
8. Великоцкий М. А. Коррозионная активность грунтов в различных природных зонах // *Вестник Московского университета. Серия 5: География*, 2010(1), с. 21–27.
9. Лотник С. В., Казаков В. П. *Низкотемпературная хемилюминесценция*. М.: Наука, 1987, 176 с.
10. Шабатина Т. И., Сергеев Г. Б. Реакции при низких температурах в химии наносистем // *Успехи химии*, 2003, т. 72(7), с. 643–663.
11. Chaplin M. Water Structure and Science. Режим доступа: <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html> (дата обращения: 23.09.2019)
12. Rosenfeld D., Woodley W. L. Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down

to -37.5°C // *Nature*, 2000, v. 405(6785), pp. 440–442. DOI: <https://doi.org/10.1038/35013030>

13. Бордонский Г. С., Орлов А. О. Признаки возникновения льда “0” в увлажненных нанопористых средах при электромагнитных измерениях // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2017, т. 105(7-8), с. 483–488. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0370274X17080045>

14. Limmer D. T., Chandler D. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water // *Journal of Chemical Physics*, 2011, v. 135, pp. 134503/10. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3643333>

15. Mishima O. Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point // *Journal of Chemical Physics*, 2010, v. 133(14), p. 144503/6. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3487999>

16. Handle P. H., Loerting T., Sciortino F. Supercooled and glassy water: Metastable liquid(s), amorphous solid(s), and a no-man's land // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 2017, v. 114(51), pp. 13336–13344. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1700103114>

17. Speedy R. J., Angell C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C // *The Journal of Chemical Physics*, 1976, v. 65(3), pp. 851–858. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.433153>

18. Анисимов М. А. Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*, 2012, т. 7(2), с. 19–37.

19. Бордонский Г. С., Гурулев А. А. Экспериментальное доказательство существования линии Видома по особенностям поведения водорода в нанопористом силикате при -45°C и атмосферном давлении // *Письма в Журнал технической физики*, 2017, т. 43(8), с. 34–40. DOI: <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.08.44541.16581>

20. Бордонский Г. С., Гурулев А. А., Крылов С. Д., Цыренжапов С. В. Использование микроволновой спектроскопии для изучения состояния переохлажденной воды // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2019, т. 21(1), с. 16–23. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/712>

21. Castrillyn R. V. S., Giovambattista N., Aksay I. A., Debenedetti P. G. Structure and energetics of thin film

water // *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, v. 115(11), pp. 4624–4635. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp1083967>

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

23. Cerveny S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L. Confined Water as Model of Supercooled Water // *Chemical Reviews*, 2016, v. 116(13), pp. 7608–7625. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00609>

24. Горбатый Ю. Е., Бондаренко Г. В. Сверхкритическое состояние воды // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*, 2007, т. 2(2), с. 5–19.

25. Паташинский А. З., Покровский В. Л. *Флуктуационная теория фазовых переходов*. М.: Наука, 1982, 381 с.

26. Пригожин И., Кондепуди Д. *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур*. М.: Мир, 2002, 461 с.

27. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика. Том 5. Статистическая физика. Часть 1*. М.: Физматлит, 2002, 616 с.

28. Sellberg J. A., Huang C., McQueen T. A., Loh N. D., Laksmono H., Schlesinger D., Sierra R. G., Nordlund D., Hampton C. Y., Starodub D., Deonete D. P., Beye M., Chen C., Martin A. V., Barty A., Wikfeldt K. T., Weiss T. M., Caronna C., Feldkamp J., Skinner L. B., Seibert M. M., Messerschmidt M., Williams G. J., Boutet S., Pettersson L. G. M., Bogan M. J., Nilsson A. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature // *Nature*, 2014, v. 510(7505), pp. 381–384. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature13266>

29. Goy C., Potenza M. A. C., Dederá S., Tomut M., Guillerm E., Kalinin A., Voss K.-O., Schottelius A., Petridis N., Prosvetov A., Tejada G., Fernández J. M., Trautmann C., Caupin F., Glasmacher U., Grisenti R. E. Shrinking of Rapidly Evaporating Water Microdroplets Reveals their Extreme Supercooling // *Physical Review Letters*, 2018, v. 120(1), p. 015501/6. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.015501>

30. Сергеев Г. Б. *Нанохимия*. М.: Книжный дом «Университет», 2015, 384 с.

Regarding Physical and Chemical Transformations with the Involvement of Water Near $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$

©2019 G. S. Bordonskiy✉, A. A. Gurulev

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

Abstract

Objective. A hypothesis about a new mechanism for accelerating chemical reactions involving supercooled water near $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ is presented. The hypothesis is based on the properties of the second critical point of water at a temperature of $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a pressure of 100 MPa determined by computer modelling. Its influence extends to a special region of the phase space of cold water – the Widom line, which corresponds to $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ at atmospheric pressure. On the Widom line, an increase in entropy fluctuations and water density are predicted. It is assumed that an increase in the fluctuation of entropy leads to an increase in the fluctuation of the energy of water molecules and an acceleration of the chemical transformations. However, deep overcooling of bulk water is impossible due to its rapid crystallization below $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Methods. Deep cooling is possible if water is in nanoscale pores. The most convenient medium for this purpose is nanoporous silicate sorbents, in which a significant volume of pore water has parameters close to bulk metastable water. In an experiment using nanoporous moistened silicate sorbents, it is possible to achieve supercooling of water to $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In the performed experiment, thermometry of samples of silicate sorbents filled with hydrogen gas was performed. A chemical reaction was checked for near the Widom line. We also investigated the change in the physical properties of the medium using microwave spectroscopy.

Results. In the experiment, it was possible to observe reactions of the interaction of hydrogen with the pore surface by the release of heat, as well as amplification of microwave radiation at a frequency of 34 GHz.

Conclusion. Chemical reactions involving water, according to the proposed mechanism, can accelerate on the Widom line at temperatures from $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ and in the pressure range from 0 to 100 MPa.

Keywords: supercooled water, second critical point, Widom line, acceleration of chemical reactions.

SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-05-0085).

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Palmer M. Y., Cordiner M. A., Nixon C. A., Charnley S. B., Teanby N. A., Kiesel, Z., Irwin P. G. J., Mumma M. J. ALMA detection and astrobiological potential of vinyl cyanide on Titan. *Science Advances*, 2017, v. 3(7), p. e1700022/6. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700022>

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

2. Goesmann F., Rosenbauer H., Bredehöft J.H., Cabane M., Ehrenfreund P., Gautier T., Giri C., Kröger H., Le Roy L., MacDermott A. J., McKenna-Lorlor S., Meierhenrich U. J., Caro G. M. M., Raulin F., Roll R., Steele A., Steiner H., Sternberg R., Szopa C., Thiemann W., Ulamec S. Organic compounds on comet 67P/Churyumov–Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. *Science*, 2015, v. 349(6247), p. aab0689-1/3. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aab0689>

3. Mumma M. J., Villanueva G. L., Novak R. E., Hewagama T., Bonev B. P., DiSanti M. A., Mandell A. M., Smith M. D. Strong release of methane on Mars in northern summer 2003. *Science*, 2009, v. 323(5917), pp. 1041–1045. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1165243>

4. Korablev O.I. Study of the atmospheres of the terrestrial planets. *Physics-Uspexhi*, v. 48(6), p. 626–

635. DOI: <https://doi.org/10.1070/PU2005v048n06ABEH002443>
5. Sergeev G. B., Batyuk V. A. *Kriokhimiya* [Cryochemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 296 p. (in Russ.)
6. Shavlov A. V., Pisarev A. D., Ryabtseva A. A. Dinamika elektroprovodnosti plenok metallov vo l'du pri ego strukturnom prevrashchenii. Rekombinatsionno-fononnyi mekhanizm uskoreniya korrozii [Electroconductivity dynamics of metal films in ice under its structural transformation. The mechanism of corrosion acceleration]. *Kriosfera Zemli*, 2006, v. 10(3), pp. 42–48. (in Russ.)
7. Shavlov A. V., Pisarev A. D., Ryabtseva A. A. Corrosion of metal films in ice: The dynamics of the conductivity of films. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, v. 81(7), p. 1030–1034. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024407070047>
8. Velikotsky M. A. Korroziionnaya aktivnost' gruntov v razlichnykh prirodnykh zonakh [Corrosive activity of grounds in different natural zones]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 5: Geografiya*, 2010(1), pp. 21–26. (in Russ.)
9. Lotnik S. V., Kazakov V. P. *Nizkotemperaturnaya khemilyuminestsentsiya* [Low temperature chemiluminescence]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 176 p. (in Russ.)
10. Shabatina T. I., Sergeev G. B. *Reaktsii pri nizkikh temperaturakh v khimii nanosistem* [Low-temperature reactions in the chemistry of nanosystems]. *Uspekhi Khimii*, 2003, v. 72(7), pp. 643–664. (in Russ.)
11. Chaplin M. Water Structure and Science. Available at: <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html> (accessed 23.09.2019)
12. Rosenfeld D., Woodley W.L. Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5°C . *Nature*, 2000, v. 405(6785), pp. 440–442. DOI: <https://doi.org/10.1038/35013030>
13. Bordonskiy G. S., Orlov A. O. Signatures of the appearance of ice 0 in wetted nanoporous media at electromagnetic measurements. *JETP Letters*, 2017, v. 105(8), pp. 492–496. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364017080021>
14. Limmer D. T., Chandler D. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water. *Journal of Chemical Physics*, 2011, v. 135, pp. 134503/10. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3643333>
15. Mishima O. Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point. *Journal of Chemical Physics*, 2010, v. 133(14), p. 144503/6. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3487999>
16. Handle P. H., Loerting T., Sciortino F. Supercooled and glassy water: Metastable liquid(s), amorphous solid(s), and a no-man's land. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 2017, v. 114(51), pp. 13336–13344. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1700103114>
17. Speedy R. J., Angell C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C . *The Journal of Chemical Physics*, 1976, v. 65(3), pp. 851–858. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.170010311410.1063/1.433153>
18. Anisimov M. A. Cold and supercooled water: A novel supercritical-fluid solvent. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2012, v. 6(8), p. 861–867. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.170010311410.1134/S199079311208009X>
19. Bordonskiy G. S., Gurulev A. A. Experimental proof of the existence of a Widom line based on peculiarities of the behavior of hydrogen in nanoporous silicate at -45°C and atmospheric pressure. *Technical Physics Letters*, 2017, v. 43(4), pp. 380–382. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.170010311410.1134/S1063785017040174>
20. Bordonskiy G. S., Gurulev A. A., Krylov S. D., Tsyrenzhapov S. V. Using microwave spectroscopy to study the state of supercooled water. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2019, v. 21(1), pp. 16–23. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/712> (in Russ.)
21. Castrillyn R. V. S., Giovambattista N., Ak-say I. A., Debenedetti P. G. Structure and energetics of thin film water. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, v. 115(11), pp. 4624–4635. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp1083967>
22. Menshikov L. I., Menshikov P. L., Fedichev P. O. Phenomenological Model of Hydrophobic and Hydrophilic Interactions. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2017, v. 125(6), pp. 1173–1188. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776117120056>
23. Cerveny S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L. Confined water as model of supercooled water. *Chemical Reviews*, 2016, v. 116(13), pp. 7608–7625. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00609>
24. Gorbatiy Yu. E., Bondarenko G. V. Sverkhkriticheskoe sostoyanie vody [Supercritical state of water]. *Sverkhkriticheskie flyuidy: Teoriya i praktika*, 2007, v. 2(2), pp. 5–19. (in Russ.)
25. Patashinskii A. Z., Pokrovskii V. L. *Fluktuatsionnaya teoriya fazovykh perekhodov* [Fluctuation theory of phase transitions]. Moscow, Nauka Publ., 1982, 381 p. (in Russ.)
26. Prigozhin I., Kondepudi D. *Sovremennaya termodynamika. Ot teplovykh dvigatelei do dissipativnykh struktur* [Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures.]. Moscow, Mir Publ., 2002, 461 p. (in Russ.)
27. Landau L. D., Lifshits E. M. *Teoreticheskaya fizika. Tom. 5. Statisticheskaya fizika. Chast' 1* [Theoretical physics. Tom. 5. Statistical physics. Part 1]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002, 616 p. (in Russ.)
28. Sellberg J. A., Huang C., McQueen T. A., Loh N. D., Laksmono H., Schlesinger D., Sierra R. G., Nordlund D., Hampton C. Y., Starodub D., Depon-

te D. P., Beye M., Chen C., Martin A. V., Barty A., Wikfeldt K. T., Weiss T. M., Caronna C., Feldkamp J., Skinner L. B., Seibert M. M., Messerschmidt M., Williams G. J., Boutet S., Pettersson L. G. M., Bogan M. J., Nilsson A. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature. *Nature*, 2014, v. 510(7505), pp. 381–384. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature13266>.

29. Goy C., Potenza M. A. C., Dederá S., Tomut M., Guillerm E., Kalinin A., Voss K.-O., Schottelius A.,

Petridis N., Prosvetov A., Tejada G., Fernández J. M., Trautmann C., Caupin F., Glasmacher U., Grisenti R. E. Shrinking of Rapidly Evaporating Water Microdroplets Reveals their Extreme Supercooling // *Physical Review Letters*, 2018, v. 120(1), p. 015501/6. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.015501>

30. Sergeev G. B. *Nanokhimiya* [Nanochemistry]. Moscow, Knizhnyi dom “Universitet” Publ., 2015, 384 p. (in Russ.)

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

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

Bordonsky Georgy S. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head Laboratory of Geophysics of Cryogenesis, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russian Federation; e-mail: lgc255@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0009-0822>.

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

Influence of Bath Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Cadmium Sulfide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition

© 2019 M. V. Gapanovich¹, N. A. Tikhonina¹, T. S. Kokovina², D. N. Varseev^{1,2}, V. V. Rakin¹, M. Reddivari³, P. Babu³, K. T. Ramakrishna Reddy³, G. F. Novikov^{✉1,2}

¹*Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences
1, Academician Semenov ave., 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*
²*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physicochemical Engineering
1, Leninskie Gory, GSP-1, 119991 Moscow Russian Federation*
³*S.V. University, Solar Photovoltaic Laboratory, Department of Physics
Andhra Pradesh, 517502 Tirupati, India*

Abstract. The effect of bath temperature (60–90 °C) on structural, optical and electrical properties of CdS thin films deposited by chemical bath deposition (CBD) at a constant precursor concentration and deposition time was studied. From the XRD analysis, it was found that the structure of CdS thin films varied with temperature. At lower temperature hexagonal structure was dominated while at high temperature, the cubic structure was prominent. The band gap of the as-prepared CdS thin films was calculated from the UV-Vis spectroscopic data, and it was found to be decreased with the increase of temperature. The resistivity of the CdS thin films also decreased with the increase in temperature.

Keywords: cadmium sulfide, CBD, temperature effect, structural change, growth mechanism, electrical properties.

INTRODUCTION

CdS is an n-type semiconductor that belongs to the II-VI group of compounds with a direct band gap of 2.42 eV. CdS is a potential material for visible and near-infrared range applications. Particularly, it can be used in solar cells and photodetectors. For photovoltaic application CdS thin films must have appropriate optical absorption, high transparency, high photoconductivity and low film thickness to avoid absorption in the window layer [1]. Now a day's many of the researchers focused on Cadmium Sulphide (CdS) thin films because of excellent properties such as high carrier concentration (10^{16} – 10^{18} cm⁻³) and mobility (0.1 – 10 cm²V⁻¹s⁻¹), tunable band gap (2.1–2.45 eV), high electrochemical stability and high absorption coefficient ($> 10^4$ cm⁻¹) compared to bulk CdS counterparts [2]. Cadmium sulfide, in polycrystalline form, provides the best photovoltaic characteristics in CIGS- and CdTe-based thin film solar cells, respectively as buffer layer and window layer material. The maximum the-

oretical limit of photovoltaic conversion efficiency for CIGS and CdTe-based thin film solar cell with one hetero-junction is higher than 30 %, but the cell efficiency over 20 % was reached now. There is scope to increase the cell efficiency further 20 % by reducing the thickness of CdS window layer below 100 nm.

One of the most common methods for deposition of CdS layers is the Chemical Bath Deposition (CBD). This method is suitable for deposition of thin films over a larger area. It is also rather simple and cheap. At the same time, it is known that deposition temperature, availability of impurities, qualitative characteristics of substrates, etc. can affect the properties of CdS thin films. The thickness of CdS layer can be controlled by tuning the deposition parameters, particularly, the bath temperature showed greater influence on the film thickness due to changes in the reaction kinetics.

Therefore, the main purpose of this work is to study the influence of deposition temperature on the structural, optical, and electrical properties of CdS thin films deposited by CBD method at

✉ Gennady F. Novikov, e-mail: gfnovikov@gmail.com



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

a constant precursor's concentration and deposition time.

EXPERIMENTAL

Deposition of CdS thin films

CdS thin films were prepared by using chemical bath deposition method. For the preparation of CdS thin films, the pre-cleaned and dried glass substrates were inserted vertically into the bath containing 0.0029 mol/l of CdSO_4 , 0.15 of mol/l of $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ and 1.72 mol/l of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and then deposition was carried out at various deposition temperatures in the range of 60–90 °C at a constant deposition time of $t = 20$ min. Fig. 1 shows the arrangement of chemical bath deposition.

Characterization

The structural properties were analysed using X-ray diffraction (XRD) (with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation, diffractometer ADP-2-01). In view of the low thickness of deposited films (50–200 nanometers), the XRD analysis is complicated. Therefore, the multiple depositions were carried out under the same conditions described above. The optical band gap of CdS thin films was calculated from the absorbance spectra, measured using Shimadzu UV-Vis 3101PC spectrophotometer in the wavelength range of 200–1700 nm. To determine the electrical resistivity of CdS thin films, indium contacts were deposited by thermal evaporation using an aluminum mask and then the potential sweep was applied to the contacts and the corresponding current was measured.

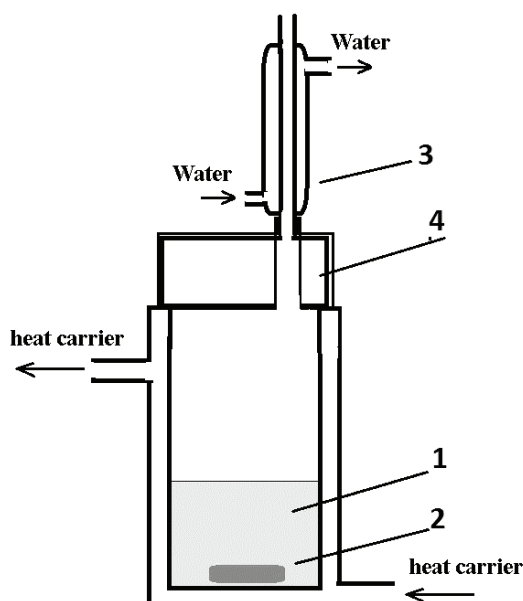


Fig. 1. Schematic of CBD thin film deposition for solar cell preparation

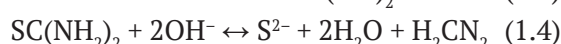
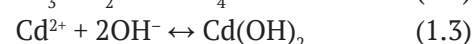
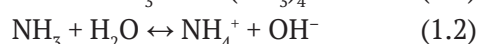
RESULTS AND DISCUSSION

Growth mechanism of CdS thin films

In the deposition of CdS thin films, ammonium hydroxide acts as the complex agent and it forms cadmium ammonia complex as shown below:



The formation of cadmium ammonia complex in solution provides the slow release of cadmium ions. Generally, the growth mechanism of CdS thin film using ammonia can be presented in the following reactions:



During deposition of CdS thin films, clusters were formed and their size differs depending on deposition temperature.

Deposition temperature versus film thickness

Fig. 2 shows the dependence of film thickness on the deposition temperature. As shown in Fig. 2, the thickness of film was increased from 30 nm to 90 nm when the bath temperature was varied in the range, 60–80 °C and then it decreased at 90 °C. This is because of the increased growth rate with rise of deposition temperature until the film thickness reached an upper limit, thereafter it decreased. The decrease of film thickness after 80 °C was due to the dissolution of unstable nuclei adsorbed on the film surface, or after reaching a certain thickness film starts to peel off. A similar type of observation was also reported in literature by few investigators [2–4]. For example, Fangyang et al. [3] ob-

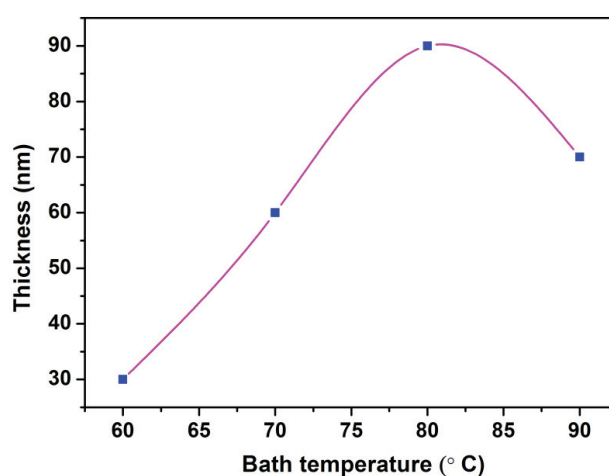


Fig. 2. Variation in the film thickness for different bath temperature

served that film thickness was increased for bath temperature in the range, 55–75 °C and then decreased in the range of 75–85 °C whereas Hariach et al. [4] reported that the thickness was increased for temperature that varied from 55 to 65 °C and then decreased when the temperature varied in the range, 65–75 °C.

Structure analysis

Fig. 3 shows the XRD pattern of as-prepared CdS thin films grown at different bath temperatures. The lines in XRD spectra were found to be weak because of the low film thickness of CdS. From the XRD pattern (Fig. 3), it can be seen that CdS thin film prepared at 60 and 70 °C showed the diffraction peaks at 27.7°, 36.2°, 41.5°, 54.4°, 56.9°, and 69.1°, which respectively correspond to the (101), (102), (110), (004), (202), and (210) planes of hexagonal structure of CdS. However, for bath temperatures > 70 °C (i.e. for 80–90 °C), XRD pattern of CdS films showed the mixed structures of both hexagonal and cubic. The diffraction peaks observed at 30.1°, 54.6° and 64.6° correspond to the (200), (222) and (400) planes of cubic structure respectively. All the observed planes were well matched with the JCPDS card nos. 75–1545 and 75–0581 of hexagonal and cubic structure, respectively.

As seen from Fig. 3, CdS thin film showed hexagonal structure for bath temperatures of 60 and 70 °C, whereas at bath temperatures of 80 and 90 °C, mixed structures of hexagonal and cubic were ob-

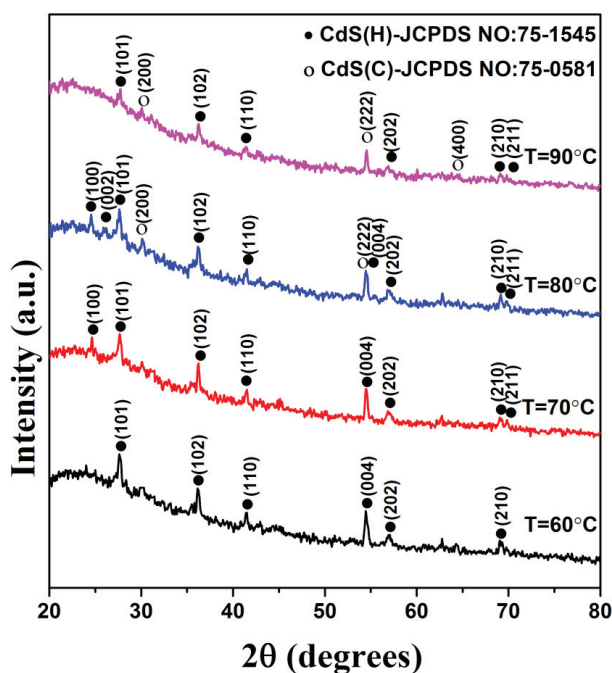


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for as prepared CdS thin films at different bath temperatures

served. The observed structural changes were due to the following reasons. At lower temperatures, below 70 °C, ion-to-ion deposition process might take place during the growth of the film whereas the cluster-by-cluster process might occur for temperature > 70 °C. Therefore, due to cluster by cluster process at bath temperatures ≥ 80 °C, the mixed structures of hexagonal and cubic CdS was observed. A similar type of structural change during the growth process was also reported by other researchers in the literature [5, 6]. For example, George et al. [7] prepared CdS thin films by CBD using sequential mixing of 25 ml of 0.1M cadmium nitrate, 20 ml of 1 M sodium citrate, 7.5 ml of 4 M aqueous ammonia, 10 ml of 1 M thiourea and 37.5 ml of deionized water. The deposited CdS films showed hexagonal structure at a bath temperature of 60 °C. On the other hand, Oliva et al. [8] deposited CdS thin films by the chemical bath method using an aqueous solution of cadmium chloride (CdCl_2), potassium hydroxide (KOH), ammonium nitrate NH_4NO_3 , and thiourea ($\text{CS}[\text{NH}_2]_2$). The deposited CdS films showed cubic structure at 75 °C. Lejmi et al. [9] deposited CdS thin films by CBD onto ITO-coated glass substrates using aqueous solutions of $3.5 \cdot 10^{-2}$ M $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $3.5 \cdot 10^{-1}$ M $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$, 10^{-1} M (NH_4Ac) , 0.3 M (NH_4OH) containing 10^{-5} M solutions of HPA or IPA. The deposition of CdS was carried out at 90 °C. XRD results of the deposited films indicated both cubic and hexagonal structures of CdS. The formation of cubic or hexagonal CdS phase depends on many factors including the deposition technique. In chemical bath deposition, the structure of the film depends upon bath temperature, composition and pH of the solution. In the present case, the rise in bath temperature led to a change in the deposition process, which changes the phase structure of CdS films.

Optical properties

The absorbance of the material was defined as the logarithmic ratio of the amount of radiation falling on the material to the amount of radiation transmitted through it [10]. Fig. 4 (a) shows the absorbance spectra of CdS thin films prepared at various deposition temperatures. The absorbance of CdS thin films decreased with increase in the bath temperature due to an increase of film thickness as mentioned in section 3.2. (Fig. 2). The deposited CdS thin films showed a sharp absorption edge in the wavelength range of 500–550 nm with temperature. A shift in the absorption edge of CdS towards lower wavelength side was observed with increase of bath temperature due to the quantum size effect. The observed low optical absorption in the visible to near IR region for all films, (except the film pre-

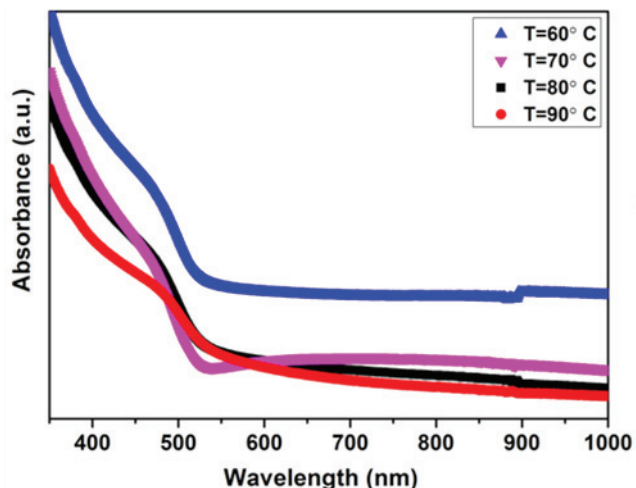


Fig. 4. Absorbance spectra of CdS thin film deposited at different deposition temperatures

pared at 60 °C), indicates high transparency in this region, which is the desired for CdS to prove as a good buffer layer in solar cells.

Tauc plots were used to estimate the energy band gap (E_g) of CdS thin films that were drawn using the relation of $(\alpha hv)^{1/n} = A(hv - E_g)$, where A is a constant, α is the absorption coefficient, hv is the photon energy, and n is equal to 1/2 for direct and 2 for indirect allowed transitions. Fig. 5 shows the relationship between $(\alpha hv)^2$ and hv for CdS films prepared at different bath temperatures. The E_g value can be obtained by extrapolating the straight line onto the energy axis whose intercept onto the x-axis gives the optical band gap as shown in Fig. 5. The evaluated energy band gap of the films varied in range, 2.25–2.45 eV with the change of bath temperatures. The films deposited at 60, 70, 80 and 90 °C had the energy band gaps at 2.25, 2.44, 2.35, and 2.3 eV, respectively. These band gaps are in good agreement with the values reported in literature [11–14]. In general, the change in band gap is due to the influence of various factors like variations in structural parameters such as grain size, lattice strain, impurities, changes in the stoichiometric ratio Cd/S and variations in carrier concentration in the film [15–19]. In the present case, the band gap of CdS thin films was increased from 2.25 to 2.44 eV with the rise of bath temperature up to 70 °C and thereafter it decreased to 2.3 eV. This change in E_g was mainly attributed to the structure change from hexagonal structure to cubic in the film.

As seen from the XRD analysis, at low bath temperatures, ion- to-ion growth process took place that favored the hexagonal structure. At high temperatures, cluster-by-cluster growth process oc-

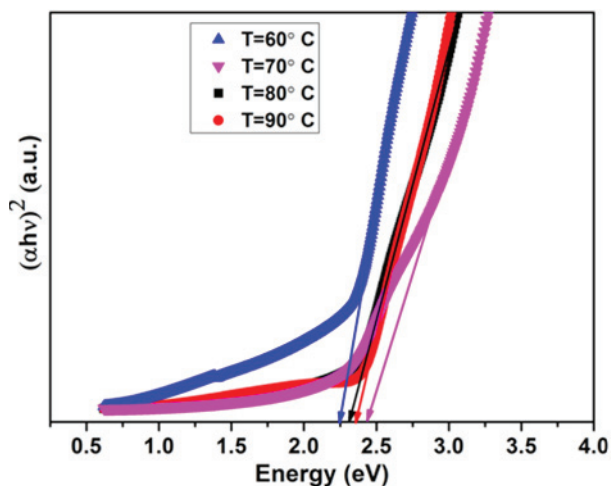


Fig. 5. Plot of $(\alpha hv)^2$ versus hv of CdS thin film deposited at different deposition temperatures

curred in the films, which supported the cubic structure. A similar type of trend in the band gap with the change of bath temperature was also reported by others. Kumar et al. [1] prepared CdS nanofilms formed by CBD method for different deposition temperatures that vary in the range 50–90 °C. They observed an increase in the band gap of CdS nanofilms in the bath temperature range between 50 and 70 °C and thereafter the band gap decreased for the bath temperatures, 80 and 90 °C. Similarly, Sachin et al. [2] prepared CdS thin films by CBD method for different deposition temperatures i.e. 65, 75, and 85 °C. They observed that the band gap of CdS films was increased with bath temperature between 65 to 75 °C and afterwards it decreased for bath temperatures >75 °C.

Electrical properties

Fig. 6 shows the variation in electrical resistivity of CdS thin films with bath temperature. It can be seen from Fig.6 that electrical resistivity of as-prepared CdS thin films was decreased with increase of bath temperature from 60 to 80 °C and thereafter it increased slightly. The decrease in electrical resistivity of CdS films was due to either interstitial Cd ions or sulfur vacancies existing in the film. These defects might acted as donors thereby resulting in an increase of the carrier concentration. Consequently, the electrical resistivity of CdS was decreased [20]. In addition, the variation in the structure of CdS films with bath temperature was also responsible for the observed variation in the resistivity.

A similar type of trend in the electrical resistivity of CdS films was also reported by Liu et al.

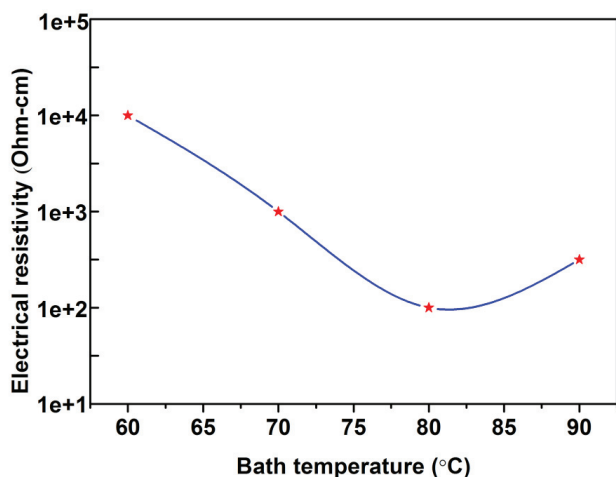


Fig. 6. Dependence of electrical resistivity on bath temperature

[21]. They deposited CdS thin films by CBD using a chemical bath containing 0.03 M cadmium sulfate ($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 0.1 M thiourea (H_2NCSNH_2) and 25–28% ammonium hydroxide (NH_4OH). The deposition of CdS thin film was carried out at various temperatures in the range of 55–85 °C. The XRD pattern of CdS film deposited at 55 °C showed hexagonal structure whereas an increase of bath temperature to 65 °C promoted the cubic-hexagonal transformation in CdS. Consequently, the measured electrical resistivity of CdS films was decreased from $5 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ to $8.5 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$ with the variation of bath temperature from 55 to 85 °C. Thus, in the present case, the decrease of electrical resistivity in CdS films can be attributed to the concentration of defects present in the films [3, 21–22] as well as the structural changes observed with bath temperature as described earlier in the XRD analysis. The increase of electrical resistivity of CdS films at 90 °C was due to the peeling of the film after reaching a limited thickness of 90 nm.

CONCLUSIONS

The effect of bath temperature on the structural, optical, and electrical properties of CdS thin films formed by CBD process were investigated. It was found that the as-prepared CdS thin films showed hexagonal structure at lower temperature and mixed (hexagonal and cubic) structure at higher temperatures. The band gap energy of CdS films varied in the range of 2.25–2.45 eV with the change of bath temperature. The electrical resistivity considerably decreased with the increase of deposition temperature. The main reason for these changes in structural, optical, and electrical properties was attributed to change in the growth mechanism of CdS thin films with deposition temperature.

SOURCE OF FINANCING

Work was performed with assistance of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, number of agreement 14.613.21.0065 (the unique identifier of the project RFME-F161317X0065).

The authors also wish to acknowledge the financial support funded by “DEPARTMENT OF SCIENCE & TECHNOLOGY, Ministry of Science & Technology, Government of India” (No. DST/INT/RMES/P-11/2016) in association with “Russian Ministry of Education and Sciences (RMES)” Government of Russia.

ACKNOWLEDGMENTS

The equipment of Analytical Core Facilities Centre of Institute of Problems of Chemical Physics of RAS was used during the study.

CONFLICT OF INTERESTS

On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

REFERENCES

1. Kumar S., Sharma P., Sharma V. CdS nanofilms: effect of deposition temperature on morphology and optical band gap. *Physica Scripta*, 2013, v. 88(4), p. 045603. DOI: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/88/04/045603>
2. Rondiya S., Rokade A., Gabhale B., Pandharkara S., Chaudharia M., Dateb A., et al. Effect of bath temperature on optical and morphology properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition. *Energy Procedia*, 2017, v. 110, pp. 202–209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.128>
3. Fangyang Liu, Yanqing Lai, Jun Liu, Bo Wang, Sanshuang Kuang, Zhian Zhang, et al. Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature. *J. Alloys Compd.*, 2010, v. 493(1–2), pp. 305–308. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.088>
4. Hariach S., Aida M. S., Bougdira J., Belmahi M., Medjahdi G., Genève D., et al. Cadmium sulfide thin films growth by chemical bath deposition. *J. Semicond.*, 2018, v. 39(3), p. 034004. DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/3/034004>
5. Mane R. S., Lokhande C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *J. Mater. Chem. Phys.*, 2000, v. 65(1), p. 1–31. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(00\)00217-0](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(00)00217-0)
6. Hodes G. *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Monograph, Boca Raton, CRC Press, 2002, 388 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203909096>
7. George P. J., Sanchez-Juarez A., Nair P. K. Modification of electrical, optical and crystalline properties

of chemically deposited CdS films by thermal diffusion of indium and tin. *Semicond. Sci. Technol.*, 1996, v. 11(7), pp. 1090–1095. DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/11/7/021>

8. Oliva A. I., Solis-Canto O., Castro-Rodriguez R., Quintana P. Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques *Thin Solid Films*, 2001, v. 391(1), pp. 28–35. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(01\)00830-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(01)00830-6)

9. Lejmi N., Savadogo O. The effect of heteropolyacids and isopolyacids on the properties of chemically bath deposited CdS thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, v. 70(1), pp. 71–83. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(00\)00412-8](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(00)00412-8)

10. Gray D.E. *American Institute of Physics Handbook*. 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, pp. 4–58.

11. Ravi Kant Choubey, Dipti Desai, Kale S. N., Sunil Kumar. Effect of annealing treatment and deposition temperature on CdS thin films for CIGS solar cells applications. *J. Mater. Sci: Mater. in Elec.*, 2016, v. 27(8), pp. 7890–7898. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4780-2>

12. Lo Y. S., Choubey R. K., Yu W. C., Hsu W. T., Lan C. W. Shallow bath chemical deposition of CdS thin film. *Thin Solid Films*, 2011, v. 520(1), pp. 217–223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.035>

13. Cortes A., Gomez H., Marotti R. E., Riveros G., Dalchiale E. A. Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, v. 82(1–2), pp. 21–34. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.002>

14. Ahmad F. R., Yakimov A., Davis R. J., Her J. H., Cournoyer J. R., Ayensu N. M. Effect of thermal annealing on the properties of cadmium sulfide deposited via chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 2013,

v. 535, pp. 166–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.085>

15. Rakhshani A. E., Al-Azab A. S. Characterization of CdS films prepared by chemical-bath deposition. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2000, v. 12, pp. 8745–8756. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/40/316>

16. Al Kuhaimi S. A. // *Vacuum*, 1998, v. 51, pp. 349–55.

17. Zelaya-Angel O., Alvarado-Gil J. J., Lozada-Morales R., Vargas H., Ferreira da Silva A. Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: Evidence of a cubic to hexagonal lattice transition. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, v. 64(3), pp. 291–293. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.111184>

18. Chopra K. L. *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill, New York, 1969, 266 p.

19. Pattabi M., Uchil J. Synthesis of cadmium sulphide nanoparticles. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, v. 63(4), pp. 309–314. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(00\)00050-7](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(00)00050-7)

20. Hani Khallaf, Isaiiah O. Oladeji, Guangyu Chai, Lee Chow. Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources. *Thin Solid Films*, 2008, v. 516(21), pp. 7306–7312. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.01.004>

21. Sasikala G., Thilakan P., Subramanian C. Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, v. 62(3), pp. 275–293. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(99\)00170-1](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(99)00170-1)

22. Toma A., Vigil O., Alvarado-Gil J. J., Lozada-Morales R., Zelaya-Angel O., Vargas H., et al. Influence of thermal annealings in different atmospheres on the band-gap shift and resistivity of CdS thin films. *J. Appl. Phys.*, 1995, v. 78(4), p. 2204–2207. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.360136>

УДК 546-3, 546.06, 54.057

ISSN 1606-867X

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2360>

Поступила в редакцию 25.11.2019

Подписана в печать 15.12.2019

Влияние температуры химического осаждения на структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок сульфида кадмия

© 2019 М. В. Гапанович¹, Н. А. Тихонина¹, Т. С. Коковина², Д. Н. Варесеев^{1,2}, В. В. Ракитин¹, М. Reddivari³, P. Babu³, K.T. Ramakrishna Reddy³, Г. Ф. Новиков^{✉1,2}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук
пр. академика Семенова, д. 1, 142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии
ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, 119991 Москва, Российская Федерация

³S.V. University, Solar Photovoltaic Laboratory, Department of Physics
Andhra Pradesh, 517502 Tirupati, India

Аннотация. Изучено влияние температуры синтеза (60–90 °С) на структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок CdS, осажденных методом химического осаждения (CBD) при постоянной концентрации прекурсора и времени осаждения. Из рентгеноструктурного анализа было установлено, что структура тонких пленок CdS изменяется в зависимости от температуры. При более низкой температуре преобладала шестигонная структура, а при высокой температуре – кубическая. По данным спектроскопии в области УФ и видимого диапазона была рассчитана ширина запрещенной зоны конечных тонких пленок CdS, и установлено, что она уменьшается с повышением температуры. Удельное сопротивление тонких пленок CdS также уменьшалось с увеличением температуры синтеза.

Ключевые слова: сульфид кадмия, метод химического осаждения (CBD), температурный эффект, структурные изменения, механизм роста, электрические свойства.

Гапанович Михаил Вячеславович – к. х. н., с. н. с., Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Российская Федерация; e-mail: gmw@icp.ac.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9109-6532>.

Тихонина Наталья Александровна – к. х. н., ведущий инженер, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Российская Федерация; e-mail: evgenia-r@mail.ru.

Коковина Татьяна С. – студентка, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Российская Федерация.

Mikhail V. Gapanovich – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation; e-mail: gmw@icp.ac.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9109-6532>.

Natalia A. Tikhonina – Cand. Sci. (Chem.), Senior Engineer, Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation; e-mail: evgenia-r@mail.ru.

Tatiana S Kokovina – student, Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physicochemical Engineering, Moscow, Russian Federation.

✉ Новиков Геннадий Федорович,
e-mail: gfnovikov@gmail.com

Варсеев Дмитрий Н. – студент, инженер, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Российская Федерация.

Ракитин Владимир Валерьевич – к. х. н., н. с., Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Российская Федерация; e-mail: domi-tyan@yandex.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6582-5212>.

Muniramaiah Reddivari – м. н. с. (физика), солнечная фотоэлектрическая лаборатория, физический факультет, университет Sri Venkateswara, Тирупати, штат Андхра-Прадеш, Индия; e-mail: r.muniram1995@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0903-3493>.

Babu Pejjai – Ph.D, н. с., солнечная фотоэлектрическая лаборатория, физический факультет, университет Sri Venkateswara, Тирупати, штат Андхра-Прадеш, Индия; e-mail: pdmj.babu@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5768-9433>.

Tulasi Ramakrishna Reddy Kotte – Ph.D, профессор, заведующий солнечной фотоэлектрической лабораторией, физический факультет, университет Sri Venkateswara, Тирупати, штат Андхра-Прадеш, Индия; e-mail: ktrkreddy@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3457-6505>.

Новиков Геннадий Фёдорович – д. ф.-м. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт проблем химической физики РАН; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Российская Федерация; e-mail: ngf@icp.ac.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5458-8263>.

Dmitry N. Varseev – student, Engineer, Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region; Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physicochemical Engineering, Moscow, Russian Federation.

Vladimir V. Rakitin – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation; e-mail: domi-tyan@yandex.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6582-5212>.

Muniramaiah Reddivari – Junior Research Fellow (Phys.), Solar Photovoltaic Laboratory, Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati, Andhra Pradesh, India; e-mail: r.muniram1995@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0903-3493>.

Babu Pejjai – Ph.D, Associate Research, Solar Photovoltaic Laboratory, Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati, Andhra Pradesh, India; e-mail: pdmj.babu@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5768-9433>.

Tulasi Ramakrishna Reddy Kotte – Ph.D (Phys.), Professor, Head of Solar Photovoltaic Laboratory, Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati, Andhra Pradesh, India; e-mail: ktrkreddy@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3457-6505>.

Gennady F. Novikov – Dr. Sci. (Phys.- Math.), Full Professor, Head of Laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region; Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physicochemical Engineering, Moscow, Russian Federation; e-mail: gmw@icp.ac.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5458-8263>.

Строение специальных межкристаллитных границ в двухкомпонентных кристаллах

© 2019 Б. М. Даринский[✉], Н. Д. Ефанова, А. С. Прижимов

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

Аннотация. В настоящей работе представлена новая методика построения решетки совпадающих узлов для кристаллов простой кубической, ОЦК, ГЦК структур, имеющих монокристаллические и поликристаллические составы. Разработан метод нахождения атомов различных элементов в межкристаллитных границах на основе специально построенной кристаллографической группы. Указаны возможные элементные составы специальных межкристаллитных границ, зарядовые состояния сопрягающихся плоскостей.

Ключевые слова: решетка совпадающих узлов, межфазные границы, кристалл, специальные границы, структура.

ВВЕДЕНИЕ

Специальные границы между кристаллитами выделяются из всей совокупности межкристаллитных границ, прежде всего из-за их повышенной устойчивости, что связано с их пониженной энергией. Интерес к этим границам продолжается от первых работ шестидесятых годов прошлого века [1–5] по настоящее время [6–16]. Важным направлением, связанным со знаниями в области структуры и свойств межкристаллитных границ и возникшим в последние два десятилетия, является целенаправленное приготовление поликристаллов, имеющих заданную геометрию размещения отдельных кристаллитов и межкристаллитных границ (*Grain Boundary Engineering*) как в трехмерных [17, 18], так и в пленочных образцах [19]. Надежды на успех в решении этих задач основаны на существенном развитии методов направленной кристаллизации, в частности, в наноразмерных материалах [20]. Исследования строения и свойств межкристаллитных границ в кристаллах, содержащих два или более элементов, ионных кристаллах проводятся с целью понимания влияния их строения на доменную структуру, электронную и ионную электрическую проводимость [20], характеристики барьера Шоттки [21], распределения примесных атомов в границе и вблизи нее

[22]. Все эти эффекты существенным образом зависят от электрического поля, порождаемого ионной структурой межкристаллитной границы [23–25]. Поэтому следует полагать, что исследование строения границ и их совокупности в поликристаллических образцах является актуальным. В предыдущих работах авторов [26] была разработана методика, позволяющая классифицировать совокупность специальных границ в кристаллах, имеющих простую кубическую ОЦК и ГЦК решетки. В настоящей работе аналогичная задача решается для кристаллов со структурой NaCl и CsCl, указываются геометрические условия формирования решеток совпадения и совокупность параметров разориентации кристаллитов, имеющих общую решетку совпадающих узлов и разные структуры межкристаллитных границ, различающиеся элементным составом и зарядовыми состояниями.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В качестве исходных элементов структуры кристаллической решетки выберем решеточные векторы \mathbf{V}_0 и \mathbf{V} , принадлежащие общему координатному многограннику, построенному вокруг узла в вершине ячейки кубической решетки и поэтому имеющие одинаковые длины. Операция поворота твердого тела определяется вращением вектора \mathbf{V}_0 до совпадения с вектором \mathbf{V} вокруг оси \mathbf{A} [26]. Этот вектор лежит в

✉ Даринский Борис Михайлович,
e-mail: darinskii@mail.ru



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

кристаллографической плоскости, перпендикулярной вектору $\mathbf{B}-\mathbf{B}_0$. Такая плоскость определяется базисными векторами:

$$\mathbf{A}_n = [\mathbf{B}_0 \mathbf{B}], \mathbf{A}_c = \mathbf{B} + \mathbf{B}_0, \quad (1)$$

Отметим, что \mathbf{A}_n совпадает по направлению с вектором обратной решетки, построенном на векторах \mathbf{B} и \mathbf{B}_0 , \mathbf{A}_c лежит на биссектрисе этих векторов. После проведения операций (1), возможно, следует сократить результат, так, чтобы векторы \mathbf{A}_n и \mathbf{A}_c стали минимальными решеточными векторами. В качестве примера рассмотрим поворот, который совмещает векторы $[100]$ и $[010]$.

Совокупность всех осей вращения определяется выражением:

$$\varphi = a_n \mathbf{A}_n + a_c \mathbf{A}_c, \quad (2)$$

где a_n и a_c – целые числа, выбор которых позволяет однозначно определить вектор \mathbf{A} .

Угол поворота φ определяется следующей формулой для $\cos \varphi$ [26]:

$$\cos(\varphi) = \frac{(\mathbf{B}_0 \mathbf{B}) A^2 - (\mathbf{A} \mathbf{B})^2}{B^2 A^2 - (\mathbf{A} \mathbf{B})^2}, \quad (3)$$

$$\mathbf{B} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (4)$$

$$\mathbf{B}_0 = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3,$$

где n_i, m_i – целые числа для примитивной кубической решетки. Совокупность m_i получается перестановкой чисел n_1, n_2, n_3 и изменением их знака. В нашем случае векторы \mathbf{a}_i будут совпадать по направлениям с осями $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ декартовой системы координат и выражаться через них следующим образом:

$$\mathbf{a}_1 = a \mathbf{i}, \mathbf{a}_2 = a \mathbf{j}, \mathbf{a}_3 = a \mathbf{k} \quad (5)$$

где a – длина ребра кубической ячейки, в дальнейшем она будет считаться равной 1.

В качестве третьего вектора решетки совпадений выберем вектор:

$$\mathbf{C} = [\mathbf{A} \mathbf{B}], \quad (6)$$

Поскольку векторы \mathbf{A} и \mathbf{B} имеют целочисленные координаты, вектор \mathbf{C} тоже будет иметь целочисленные координаты, поэтому его можно принять в качестве третьего вектора решетки совпадений. В узел, определяемый вектором \mathbf{C} , попадает вектор:

$$\mathbf{C}_0 = [\mathbf{A} \mathbf{B}_0]. \quad (7)$$

Если в результате вычислений численных значений этих векторов окажется, что они имеют общий целочисленный множитель, то на него нужно будет сократить так, чтобы эти векторы имели минимальную длину.

Совокупности векторов $\mathbf{A}, \mathbf{B}_0, \mathbf{C}_0$ и $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$, построенных таким образом, определяют две

элементарные ячейки, которые после поворота вокруг оси \mathbf{A} совпадут друг с другом и породят решетку совпадения (рис. 1).

Рассмотрим совокупность точек в ячейке кристаллической решетки, имеющих нулевые и полуцелые индексы:

$$I = [000],$$

$$E_1 = \left[\frac{1}{2} 00 \right], E_2 = \left[0 \frac{1}{2} 0 \right], E_3 = \left[00 \frac{1}{2} \right] \text{ (Edge);}$$

$$F_1 = \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right], F_2 = \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right], F_3 = \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \text{ (Face);}$$

$$C = \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \text{ (Centre).}$$

Эта совокупность естественным образом разбивается на четыре типа. Точка I располагается в вершине ячейки, точка C – в ее центре, E_1, E_2, E_3 – в серединах ребер куба, F_1, F_2, F_3 – в центрах граней.

В кристалле каждому типу точек можно сопоставить определенный химический элемент. В частности в тривиальном случае простой кубической решетки всем точкам кроме вершины куба сопоставляются вакансии. В ОЦК кристаллах точкам типа I и могут соответствовать либо одинаковые атомы, либо разные элементы таблицы Менделеева. В последнем случае получится структура CsCl. Остальным точкам соответствуют вакансии. В ГЦК кристаллах возможно расположение двух разных элементов по точкам I и F . В кристаллах, содержащих в своем составе три или четыре элемента, заполнение точек составляющими элементами однозначно определяет их структуру.

Для нахождения возможных структур специальных междоузельных границ введем групп-

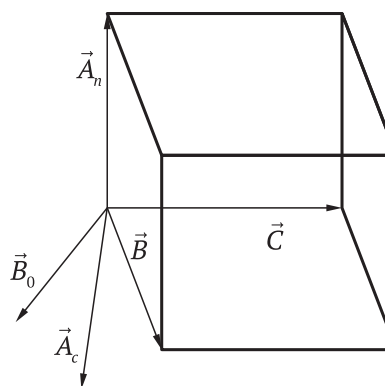


Рис. 1. Элементарная ячейка решетки совпадающих узлов
[Fig. 1. Elementary cell of the lattice of matching nodes]

пу D (*displacement*) смещений решетки, состоящую из операций, приведенных выше. Каждая из них представляет собой добавление соответствующих компонент к компонентам исходной точки с последующим обнулением целочисленных компонент. Правила группового умножения представлены в таблице.

Введенная группа D является одной из подгрупп пространственной группы кристаллов и имеет конечный порядок. В этой группе все операции коммутативны, каждый элемент группы имеет цикл, равный двум, элементы E_1, E_2, E_3 образуют генератор группы, остальные элементы группы получаются перемножением: $F_1 = E_2E_3, F_2 = E_1E_3, F_3 = E_1E_2, C = E_1E_2E_3$. Группа D содержит семь подгрупп второго и семь подгрупп четвертого порядка. Семь подгрупп второго порядка распадаются на три типа: $\{I, E_1\}, \{I, F_1\}, \{I, C\}$. Подгруппы первых двух типов получают сменой индекса от единицы до трех. Семь подгрупп четвертого порядка группы D также можно разделить на три типа $\{I, E_1, E_2, F_3\}, \{I, E_1, F_1, C\}, \{I, F_1, F_2, F_3\}$. Три подгруппы первого типа получают перестановкой индексов, а второго типа их сменой от единицы до трех. Отметим, что каждый тип подгрупп можно рассматривать как базис группы перестановок, при этом первые два типа образуют представление третьего порядка, а последний является инвариантом.

Рассмотрим строение кристаллографических плоскостей в аспекте их групповых свойств и элементного состава. Зададим кристаллографическую плоскость двумя определяющими векторами с целочисленными компонентами $(n_1, n_2, n_3), (m_1, m_2, m_3)$, исходящими из начала координат. Эти тройки чисел не имеют общего множителя. Для них имеются три варианта возможных значений: одно нечетное и два четные, два нечетных одно четное и все три числа нечетные.

В средней точке этих векторов будет располагаться одна из точек с полуцелыми компонентами. В первом варианте будет точка типа E_1 , во втором F_1 , в третьем C. В середине ячейки этой плоскости будет находиться точка, тип которой определяется как произведение элементов группы D, соответствующих серединам ребер. В результате получается, что плоская группа симметрии любой кристаллографической плоскости является одной из указанных выше подгрупп четвертого порядка группы D. Каждому смещению группы D можно поставить в соответствие химический элемент, совокупность которых определяется брутто формулой кристалла. В каждой из кристаллографических плоскостей будут находиться узлы разных элементов, совокупность которых будет определять суммарный электрический заряд плоскости. Для нахождения знака заряда можно воспользоваться представлениями о степени окисления ионов в элементарной ячейке плоскости.

Рассмотрим структуру плоскостей в разных кубических решетках. Для простой кубической решетки имеется только единичный элемент группы D. Все параллельные плоскости имеют одинаковую структуру.

Для ОЦК решетки имеется подгруппа, состоящая из двух элементов $\{I, C\}$ группы D. Результаты смещения плоскостей на половину пространственной диагонали представлены ниже:

$$\begin{aligned} \{I, E_1, E_2, F_3\} &\rightarrow \{C, F_1, F_2, E_3\}, \\ \{I, F_1, F_2, F_3\} &\rightarrow \{C, E_1, E_2, E_3\}, \\ \{I, E_1, F_1, C\} &\rightarrow \{I, E_1, F_1, C\}. \end{aligned}$$

Они показывают, структура плоскостей, проходящих через узлы и центры куба, не изменяется. Узлы решетки, через которые проходят плоскости первых двух типов меняют свое окружение. Применим эти результаты к решетке хло-

Таблица 1. Правила перемножения элементов группы D смещений решетки
[Table 1. Rules of multiplication of the elements of D group of lattice displacements]

D	I	E_1	E_2	E_3	F_1	F_2	F_3	C
I	I	E_1	E_2	E_3	F_1	F_2	F_3	C
E_1	E_1	I	F_3	F_2	C	E_3	E_2	F_1
E_2	E_2	F_3	I	F_1	E_3	C	E_1	F_2
E_3	E_3	F_2	F_1	I	E_2	E_1	C	F_3
F_1	F_1	C	E_3	E_2	I	F_3	F_2	E_1
F_2	F_2	E_3	C	E_1	F_3	I	F_1	E_2
F_3	F_3	E_2	E_1	C	F_2	F_1	I	E_3
C	C	F_1	F_2	F_3	E_1	E_2	E_3	I

рида цезия. Узлам I поставим в соответствие ион хлора, в узлах C поместим ион цезия. Результаты показывают, что смещение плоскостей первого и второго типов сопровождается сменой их элементного состава. При этом исходная плоскость, проходящая через ионы хлора, сменяется аналогичной плоскостью, проходящей через ионы цезия. Плоскости последнего типа после этой операции химический состав не меняют. Таким образом, первые два типа плоскостей содержат заряды разных знаков, а последний тип плоскостей соответствует незаряженным плоскостям.

Решетка каменной соли. Будем полагать, что в узлах I, F_1, F_2, F_3 располагаются ионы хлора, в узлах C, E_1, E_2, E_3 – ионы натрия. Смещение плоскостей типа $\{I, F_1, F_2, F_3\}$, имеющих химический состав NaCl_3 , приводит к появлению плоскости Na_3Cl . Обе плоскости имеют ненулевые степени окисления, являются носителями электрического заряда, поэтому система параллельных плоскостей такого типа сопровождается появлением электрических полей, имеющих отличную от нуля нормальную компоненту напряженности электрического поля. Системы плоскостей $\{I, E_1, E_2, F_3\}$, $\{I, E_1, F_1, C\}$ оказываются незаряженными, поэтому соответствующие межкристаллитные границы являются устойчивыми.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Далее изложим методику определения элементного состава межкристаллитных границ на примере межкристаллитных границ компланарных граням ячейки решетки совпадений, имеющих наиболее плотную упаковку.

Элементный состав граней ячейки решетки совпадающих узлов определим путем попарного выбора векторов \mathbf{A}, \mathbf{B} и \mathbf{C} и последующего нахождения узлов разных типов, лежащих в плоскости выбранной грани ячейки. Будем пометить каждую грань ячейки решетки совпадений вектором ячейки, не принадлежащим этой грани. Все точки грани \vec{C} ячейки решетки совпадений могут быть определены линейной комбинацией $a\mathbf{A} + b\mathbf{B}$, в которой коэффициенты a и b принадлежат сегменту $[0, 1)$. Точки, являющиеся узлами кристаллографической плоскости кристалла, определяются подходящим выбором рациональных коэффициентов a и b . Элементный состав грани определяется типом узлов, лежащих в этой грани. Аналогичным способом находится элементный состав других граней.

Параллельный перенос кристаллографической плоскости решетки совпадающих узлов приводит к изменению ее элементного состава. Для

нахождения закономерностей этого изменения введем группу D . Межкристаллитные границы могут быть получены путем контактирования каждой из плоскостей двух контактирующих полукристаллов. Среди всего набора пар контактирующих плоскостей найдется пара с наименьшей энергией. Остальные контакты следует рассматривать как метастабильные межкристаллитные границы.

В качестве примера рассмотрим поворот, при котором вектор при котором вектор \mathbf{B}_0 с компонентами $[100]$ переходит в вектор \mathbf{B} с компонентами $[010]$. Для этой пары векторов получаем $\mathbf{A}_n = [001]$ и $\mathbf{A}_c = [110]$. В качестве оси поворота выберем нетривиальную ось минимальной длины $\mathbf{A} = [112]$. Векторы \mathbf{C}_0 и \mathbf{C} находим, используя (6) и (7), получим $\mathbf{C}_0 = [02\bar{1}]$, $\mathbf{C} = [\bar{2}01]$.

Рассмотрим грань \mathbf{C}_0 . Из линейной комбинации $a\mathbf{A} + b_0\mathbf{B}_0 = a[112] + b_0[100]$ видно, что при соответствующих коэффициентах (a, b_0) эта кристаллографическая плоскость проходит через ионы хлора и заряжена отрицательно. Аналогично, плоскость \mathbf{C} проходит через ионы хлора. Соседняя плоскость, проходящая через ионы цезия, имеет такую же кристаллографическую структуру и положительный электрический заряд. Таким образом, система плоскостей \mathbf{C} представляет собой чередующиеся заряженные плоскости. Аналогичные вычисления для плоскости \mathbf{A} показали, что они относятся к типу $\{I, E_1, E_2, F_3\}$, поэтому эти системы плоскостей также будут иметь электрическое поле. А плоскости \mathbf{B} и \mathbf{B}_0 относятся к типу $\{I, E_1, F_1, C\}$ и электрически нейтральны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод построения решеток совпадающих узлов в одноэлементных кристаллах кубической структуры распространен на кристаллы, имеющие в своем составе более одного химического элемента. Разработан метод нахождения расположений атомов разных элементов в специальных межкристаллитных границах на основе специально сконструированной кристаллографической группы смещений. Дана классификация возможных вариантов распределения элементов по плоскостям и зарядам плоскостей в зависимости от их ориентации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bollmann W. On the geometry of grain and phase boundaries // *Phil. Mag.*, 1967, v. 16(140), pp. 363–381. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436708229748>
2. Bollmann W. On the geometry of grain and phase boundaries // *Phil. Mag.*, 1967, v. 16(140), pp. 383–399. <https://doi.org/10.1080/14786436708229749>
3. Grimmer H. A method of determining the coincidence site lattices for cubic crystals // *Acta Cryst. A*, 1974, v. 30(2), pp. 680–680. DOI: <https://doi.org/10.1107/s056773947400163x>
4. Grimmer H., Bollmann W., Warrington D. T. Coincidence-site lattices and complete pattern-shift in cubic crystals // *Acta Cryst. A*, 1974, v. 30(2), pp. 197–207. DOI: <https://doi.org/10.1107/s056773947400043x>
5. Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. *Границы зерен в металлах*. М.: Металлургия, 1980, 224 с.
6. Глейтер Г., Чалмерс Б. *Большеугольные границы зерен*. М.: Мир, 1975, 376 с.
7. Страумал Б. Б., Швиндлерман Л. С. Термическая стабильность и области существования специальных границ зерен // *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1986, т. 10, с. 5–14.
8. Fortes M. A. Coincidence site lattices in non-cubic lattices // *Phys. Stat. Sol. B*, 1977, v. 82(1), pp. 377–382. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220820143>
9. Bonnet R., Durand F. A general analytical method to find a basis for the DSC lattice // *Scripta Met.*, 1975, v. 9(9), pp. 935–939. DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(75\)90548-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(75)90548-7)
10. Bonnet R. Note on a general analytical method to find a basis for the DSC lattice. Derivation of a basis for the CSL // *Scripta Met.*, 1976, v. 10(9), pp. 801–806. DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(76\)90297-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(76)90297-0)
11. Bonnet R., Cousineau E. Computation of coincident and near-coincident cells for any two lattices – related DSC-1 and DSC-2 lattices // *Acta Cryst. A*, 1977, v. 33(5), pp. 850–856. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0567739477002058>
12. Рыбин В. В., Перевезенцев В. Н. // ФТТ, 1975, т. 17, с. 3188–3193.
13. Андреева А. В., Фионова Л. К. Анализ межкусталлитных границ на основе теории решеток совпадающих узлов // ФММ, 1977, т. 44, с. 395–400.
14. Кайбышев О. А., Валиев Р. З. *Границы зерен и свойства металлов*. М.: Металлургия, 1987, 214 с.
15. Копецкий Ч. В., Орлов А. Н., Фионова Л. К. *Границы зерен в чистых материалах*. М.: Наука, 1987, 160 с.
16. Бокштейн Б. С. *Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах*. М.: Металлургия, 1988, 272 с.
17. Kobayashi S., Tsurekawa S., Watanabe T. A new approach to grain boundary engineering for nanocrystalline materials // *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2016, v. 7, pp. 1829–1849. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano-7.176>
18. Сухомлин Г. Д. Специальные границы в феррите низкоуглеродистых сталей // *Металлофизика, новейшие технологии*, 2013, т. 35, с. 1237–1249.
19. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects // *Journal of Materials Science*, 2011, v. 46, pp. 4095–4115. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5393-z>
20. Waser R. Electronic properties of grain boundaries in SrTiO₃ and BaTiO₃ ceramics // *Solid State Ionics*, 1995, v. 75, pp. 89–99. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00152-i](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00152-i)
21. Daniels J., Wemicke R. New Aspects of an Improved PTC Model // *Philips Res. Rep.*, 1976, v. 31, pp. 544–559.
22. Vikrant K. S. N., Edwin G. R. Charged grain boundary transitions in ionic ceramics for energy applications // *Computational Materials*, 2019, v. 5(1), pp. 24. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0159-2>
23. Kim M., Duscher G., Browning N.D., Sohlberg K., Pantelides S. T., Pennycook S. J. Nonstoichiometry and the electrical activity of grain boundaries in SrTiO₃ // *Physical Review Letters*, 2001, v. 86, pp. 4056–4059. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.86.4056>
24. Oyama T., Wada N., Takagi H. Trapping of oxygen vacancy at grain boundary and its correlation with local atomic configuration and resultant excess energy in barium titanate: A systematic computational analysis // *Physical Review B*, 2010, v. 82, pp. 134107. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.134107>
25. Duffy D.M., Tasker P.W. Space-charge regions around dipolar grain boundaries // *Journal of Applied Physics*, 1984, v. 56, pp. 971–977. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.334037>
26. Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С. Систематика решеток совпадающих узлов для ОЦК и ГЦК кристаллов // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2018, т. 20(4), с. 581–586. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/632>

Structure of the Special Intercrystalline Boundaries in Two Component Crystals

© 2019 B. M. Darinsky[✉], N. D. Efanova, A. S. Prizhimov

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

Abstract

Object. The object of the study was the intercrystalline boundaries with a periodic atomic structure in two-component cubic crystals. Special boundaries are characterized by increased thermodynamic stability due to the relatively low energy of formation and specific electrical characteristics, such as Schottky barriers. Therefore, they are of great interest to researchers and developers of materials and devices. This study was carried out in the grain boundary engineering direction based on ion crystals. **Aim of the study.** The goal of the study was the atomic structure of these boundaries, classification of intercrystalline boundaries based on their elemental composition, and the evaluation of intercrystalline boundaries as sources of electric fields in the crystal volume.

Methods and methodology. As a method of research, the ideas of crystallographic symmetry of lattices having a simple, face-centred, and bulk-centred geometric structure were used.

Results. A new method was developed for the appliance of lattice sites to certain elements of chemical composition using a specially constructed crystallographic group called the group of displacements. Specific groups of displacements for crystals of BCC, FCC, and simple cubic structure with two-component chemical composition were constructed. Based on this, the conditions determining the families of planes with the same elemental compositions and the relative arrangement of elements in the intercrystalline contact were formulated. Families of neutral atomic planes and families containing excess positive and negative charges were specified.

Conclusion. The technique of determining the sequence of alternation of these planes in the intercrystalline boundary region was described. NaCl, CsCl, and other crystals are considered as examples. For each crystal family, the orientations of the charged and neutral planes were indicated.

Keywords: coincidence site lattice, interfaces, crystal, special boundaries, structure.

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Bollmann W. On the geometry of grain and phase boundaries. *Phil. Mag.*, 1967, v. 16(140), pp. 363–381. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436708229748>
2. Bollmann W. On the geometry of grain and phase boundaries. *Phil. Mag.*, 1967, v. 16(140), pp. 383–399. <https://doi.org/10.1080/14786436708229749>
3. Grimmer H. A method of determining the coincidence site lattices for cubic crystals. *Acta Cryst. A*, 1974, v. 30(2), pp. 680–680. DOI: <https://doi.org/10.1107/s056773947400163x>
4. Grimmer H., Bollmann W., Warrington D. T. Coincidence-site lattices and complete pattern-shift in cubic crystals. *Acta Cryst. A*, 1974, v. 30(2), pp. 197–

207. DOI: <https://doi.org/10.1107/s056773947400043x>

5. Orlov A. N., Perevezentsev V. N., Rybin V. V. *Grain boundaries in metals*. Moscow, Metallurgy Publ., 1980, 224 p. (in Russ.)

6. Gleyter G., Chalmers B. *High-angle Grain Boundaries*. Moscow, Mir Publ., 1975, 376 p. (in Russ.)

7. Straumal B. B., Shvindlerman H. P. Thermal stability and regions of existence of special grain boundaries. *Surface. Physics, Chemistry, Mechanics*, 1986, v. 10, pp. 5–14. (in Russ.)

8. Fortes M. A. Coincidence site lattices in non-cubic lattices. *Phys. Stat. Sol. B*, 1977, v. 82(1), pp. 377–382. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220820143>

9. Bonnet R., Durand F. A general analytical method to find a basis for the DSC lattice. *Scripta Met.*, 1975, v. 9(9), pp. 935–939. DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(75\)90548-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(75)90548-7)

✉ Boris M. Darinskiy, e-mail: darinskii@mail.ru

10. Bonnet R. Note on a general analytical method to find a basis for the DSC lattice. Derivation of a basis for the CSL. *Scripta Met.*, 1976, v. 10(9), pp. 801–806. DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(76\)90297-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(76)90297-0)
11. Bonnet R., Cousineau E. Computation of coincident and near-coincident cells for any two lattices – related DSC-1 and DSC-2 lattices. *Acta Cryst. A*, 1977, v. 33(5), pp. 850–856. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0567739477002058>
12. Rybin V. V., Perevezentsev V. N. *FTT* [Technical Physics], 1975, v. 17, pp. 3188–3193. (in Russ.)
13. Andreeva A. V., Fionova L. K. Analysis of intergranular boundaries based on the theory of lattices of matching nodes. *Fizika Metallov i Metallovedenie* [Physics of Metals and Metallography], 1977, v. 44, pp. 395–400. (in Russ.)
14. Kaibyshev O. A., Valiev R. Z. *Grain boundaries and properties of metals*. Moscow, Metallurgy Publ., 1987, 214 p. (in Russ.)
15. Kopetsky H. V., Orlov A. N., Fionova L. K. *Grain boundaries in pure materials*. Moscow, Nauka Publ., 1987, 160 p. (in Russ.)
16. Bokshstein B. S. *Structure and properties of internal interfaces in metals*. Moscow, Metallurgy Publ., 1988, 272 p. (in Russ.)
17. Kobayashi S., Tsurekawa S., Watanabe T. A new approach to grain boundary engineering for nanocrystalline materials. *Beilstein J Nanotechnol.*, 2016(7), pp. 1829–1849. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.176>
18. Sukhomlin G. D. Special boundaries in low carbon steel ferrite. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2013, v. 35, pp. 1237–1249. (in Russ.)
19. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects. *Journal of Materials Science*, 2011, v. 46, pp. 4095–4115. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5393-z>
20. Waser R. Electronic properties of grain boundaries in SrTiO₃ and BaTiO₃ ceramics. *Solid State Ionics*, 1995, v. 75, pp. 89–99. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00152-i](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00152-i)
21. Daniels J., Wemicke R. New Aspects of an Improved PTC Model. *Philips Res. Rep.*, 1976, v. 31, pp. 544–559.
22. Vikrant K. S. N., Edwin G. R. Charged grain boundary transitions in ionic ceramics for energy applications. *Computational Materials*, 2019, v. 5(1), pp. 24. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0159-2>
23. Kim M., Duscher G., Browning N. D., Sohlberg K., Pantelides S.T., Pennycook S.J. Nonstoichiometry and the electrical activity of grain boundaries in SrTiO₃. *Physical Review Letters*, 2001, v. 86, pp. 4056–4059. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.86.4056>
24. Oyama T., Wada N., Takagi H. Trapping of oxygen vacancy at grain boundary and its correlation with local atomic configuration and resultant excess energy in barium titanate: A systematic computational analysis. *Physical Review B*, 2010, v. 82, pp. 134107. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.134107>
25. Duffy D. M., Tasker P. W. Space-charge regions around dipolar grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, 1984, v. 56, pp. 971–977. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.334037>
26. Darinsky B. M., Efanova N. D., Prizhimov A. S. Systematics of coincidence site lattices for BCC and FCC crystals // *Konsensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* [Condensed Matter and Interphases], 2018, v. 20(4), pp. 581–586. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/632> (in Russ.)

Даринский Борис Михайлович – д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: darinskii@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0780-9040>

Ефанова Наталья Дмитриевна – студент физического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: efanowanatalia@gmail.com.

Прижимов Андрей Сергеевич – к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: rnileme@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0052-0826>

Boris M. Darinsky – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: darinskii@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0780-9040>

Natalia D. Efanova – student of Physics Faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: efanowanatalia@gmail.com.

Andrey S. Prizhimov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Voronezh State University Voronezh, Russian Federation; e-mail: rnileme@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0052-0826>

Тонкие металлические пленки с дисперсионно-твердеющими магнитными слоями сплава Fe–Cr–Co

© 2019 В. С. Зайончковский¹, Аунг Чжо Чжо¹, И. М. Миляев², Н. С. Перов³, И. А. Прохоров⁴, А. А. Климов⁵, А. В. Андреев^{5,6}

¹Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана

ул. Баженова, 2, 248000 Калуга, Российская Федерация

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Ленинский проспект, 49, 119334 Москва, Российская Федерация

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Ленинские горы, 1, 119991 Москва, Российская Федерация

⁴Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Ленинский проспект, 59, 119333, Москва, Российская Федерация

⁵Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

ул. Моховая, 11, корп. 7, 125009 Москва, Российская Федерация

⁶Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Красноказарменная, 14, 111250 Москва, Российская Федерация

Аннотация. Магнетронным напылением на кремниевые монокристаллические подложки получены трехслойные пленки, содержащие слой дисперсионно-твердеющего сплава (СДТС) на основе системы Fe–Cr–Co. Установлено, что толщина слоя меди, который обеспечивает сохранность дисперсионно-твердеющего сплава СДТС на подложке после отжига, должна быть не менее толщины дисперсионно-твердеющего сплава СДТС. Построена зависимость радиуса изгиба образцов подложек со структурами от температуры изохронного отжига и определены критические температуры и радиусы изгиба, приводящие к разрушению пленок после такого отжига, для различных толщин дисперсионно-твердеющего сплава СДТС. Получена зависимость коэрцитивной силы (КС) пленок от температуры изохронного отжига, которая при определенных условиях отжига превышает уровень, необходимый для применения этих пленок в магниторезистивных датчиках тока. Сделан вывод о том, что рост коэрцитивной силы КС после отжига связан с образованием выступов в дисперсионно-твердеющем сплаве СДТС.

Ключевые слова: магнетронное напыление, тонкие пленки, коэрцитивная сила, вакуумный отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время различные составы являются основой для создания постоянных металлических магнитов в объемном исполнении. Материалы, используемые для создания постоянных магнитов в пленочном исполнении для микроэлектроники, должны быть согласованы с технологиями интегральных схем. При этом пленочные постоянные магниты применяют для планарного магнитного смещения магнитных мягких активных слоев магниторезисторов в

кремниевых интегральных схемах бесконтактных датчиков тока и магниторезистивных датчиках магнитных дисковых накопителей информации. Это планарное смещение магниторезисторов необходимо для подавления части шума, связанной со скачками Баркгаузена. Ранее высококачественные пленочные магниты были реализованы на основе драгоценных металлов [1], что сильно увеличивает цену этих магнитов. Высокими магнитными свойствами обладают пленочные постоянные магниты на основе редкоземельных элементов [2], и на основе окиси кобальта или сплава Co–Cr [3], одна-

✉ Зайончковский Вячеслав Станиславович,
e-mail: zajonc4340@gmail.com



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

ко пленки всех этих составов обладают текстурой, приводящей к возникновению одноосной магнитной анизотропии типа «легкая ось», что исключает возможность их применения для создания планарного магнитного смещения. Применение пленочных постоянных магнитов на основе ферритов исключено, т. к. подложка для ферритов должна быть на основе окисных монокристаллов, либо эти пленочные ферритовые магниты должны быть реализованы на основе порошковой технологии с последующим спеканием. Это плохо согласуется с тем, что на этой же кремниевой подложке должна быть реализована монолитная микросхема для усиления сигнала магниторезистора и дальнейшей обработки этого сигнала. Поэтому круг магнитных материалов для создания постоянного пленочного магнита на кремниевой подложке может быть ограничен диффузионно-твердеющими и дисперсионно-твердеющими металлическими составами. Диффузионно-твердеющие составы на основе Al-Ni-Cu-Co (ЮНДК или, как их называют за рубежом, *alnico*) базируются на дорогостоящих металлах (никеле и кобальте), и, кроме того, они обладают существенно большей твердостью, а значит и большей хрупкостью, чем дисперсионно-твердеющие составы (ДТС). Сплавы *alnico* механически обрабатываются только методами абразивной обработки – шлифовкой и полировкой [4], в то время как ДТС можно подвергать механической обработке резанием и давлением [5]. Эти сплавы являются деформируемыми при комнатных температурах, так как согласно данным [6], относительное удлинение перед разрушением δ может достигать величины (3÷5) %. Высокое содержание такого компонента как хром, более чем 20 % по массе, придает им высокую коррозионную стойкость к окислению. Целью настоящей работы является разработка физико-технологических подходов создания гетероструктуры с пленочным постоянным магнитом на основе дисперсионно-твердеющего сплава с вектором намагниченности в плоскости кремниевой подложки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Технология получения пленок

Тонкие металлические пленки создавались магнетронным напылением на модифицированной установке вакуумного напыления УВН-71ПЗ, в которой три термических источника были заменены на три планарных магнетрона. Предварительный вакуум в вакуумной камере со-

здавался с помощью ротационного форвакуумного насоса 2НВР-5Д, а высокий вакуум – с помощью турбомолекулярного насоса НВТ-950. С целью обеспечения высокого качества атмосферы остаточных газов производился нагрев колпака вакуумной камеры и карусели с подложками. При этом давление остаточных газов в вакуумной камере перед напуском рабочего газа (сверхчистого аргона марки 5.5) было не выше $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Температура подложек перед напылением адгезионного слоя (ванадия) составляла 200 °С и контролировалась с помощью терморезистора со скользящим контактом. В качестве мишеней использовали диски диаметром 90 мм из ванадия, меди и сплава Fe-Cr-Co (двух типов составов 22X15K и 25X12K) с добавками, которые увеличивают склонность сплава Fe-Cr-Co к распаду пересыщенного раствора хрома в железе и кобальте при последующих термообработках (отжигах). Основной компонент этих составов – железо. Магнетроны функционировали с током плазмы до 3 А для медной, ванадиевой и, сначала, с такими же токами для магнетрона с мишенью ДТС состава 25X12K, но после ее расплавления, образцы получали только состава 22X15K с током плазмы магнетрона – 2 А. Быстрая термическая обработка – БТО (*rapid annealing*), с целью достижения высококоэрцитивного состояния производилась в вакуумной «фотонной» печи при откачке диффузионным паромасляным насосом. При этом давление остаточных газов было не выше 10^{-3} Па, и важно, что вследствие откачки диффузионным паромасляным насосом атмосфера остаточных газов в «фотонной» печи имела восстановительный характер. В качестве источников излучения в «фотонной» печи использовали кварцевые галогенные лампы КГГ-220-1000-4 со световым потоком 26000 люменов, при цветовой температуре 3200 К.

Измерительная аппаратура

Для измерения свойств тонких пленок применялись: конфокальная микроскопия с разрешением в плоскости изображения до 1 μm и по вертикали – до 10 nm, выполняемая с помощью конфокального микроскопа типа NanoFocus; рентгеновская дифрактометрия на дифрактометре ДРОН-2.0 (далее – дифрактометр). Снятие петель гистерезиса производилось в планарных полях (при намагничивании пленок в плоскости, как и для пленочных магнитов смещения магниторезистивных датчиков магнитного поля) на вибромагнитометре LAKESHORE-7407 кафедры магнетизма МГУ им. М. В. Ломоносова и установке для измерения меридиональ-

ного магнитооптического эффекта Керра в ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН [7]. Установка измерения эффекта Керра позволяет определять величину коэрцитивной силы образцов по намагниченности и коэффициент прямоугольности петли гистерезиса M_r/M_s (отношение величины остаточной намагниченности M_r к величине намагниченности насыщения M_s), без определения абсолютного значения намагниченности насыщения. Состояние поверхности пленок определялось с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM IT500 с увеличением до 17000x и атомно-силового микроскопа Solver P47H PRO, имеющего следующие параметры: минимальный шаг сканирования по оси z – 0.006 nm; минимальный шаг в плоскости x/y – 0.012 nm.

Пленочные структуры

В данной статье представлены результаты исследования структур, созданных на монокристаллических кремниевых подложках КЭФ-4.5 с ориентацией плоскости (100) и на монокристаллических кремниевых подложках КДБ-10 с

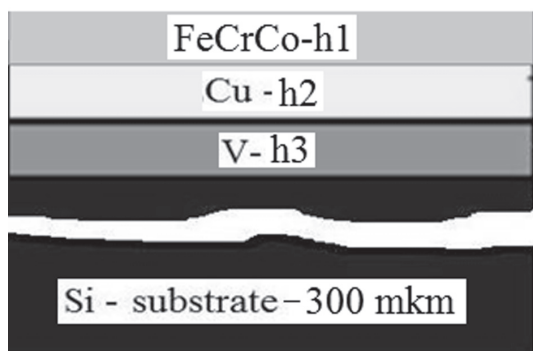


Рис. 1. Схема сечений структур, используемых в данной работе
[Fig. 1. Cross-section of the structures used in this work]

ориентацией плоскости (111). Схема сечений этих структур представлена на рис. 1. Здесь h1 – слой, основными компонентами которого являются железо, хром и кобальт; h2 – медный компенсационный слой; h3 – адгезионный ванадиевый слой. Величины высот слоев определялись на конфокальном микроскопе по величине ступеней, сформированных с помощью фотолитографии и последующего селективного травления. Содержание части основных компонентов в мишени (хрома и кобальта) для образцов структур № 3 составляло (22 и 15%) соответственно, а для остальных структур (25 и 12%) соответственно от всей массы сплава, что определялось с помощью портативного анализатора МетЭксперт (рентгеновского флуоресцентного спектрометра) [8]. Этот спектрометр имеет абсолютную погрешность измерения содержания компонента ± 0.50%, функционируя в режиме “никельсодержащие и нержавеющие стали” по элементам: титан, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, молибден и вольфрам, в диапазоне от 1.0 до 40.0% по массе. Высоты напыленных слоев представлены в табл. 1.

В данном исследовании использовались мишени двух типов материалов. Для одного из них (22Cr15Co) характерны самые большие значения магнитных параметров, но сложная технология получения ВКС, а для другого (25Cr12Co) – простая технология, но достаточно низкие магнитные параметры.

Однослойная пленка ДТС на кремнии может быть напылена и быть цельной в широком диапазоне толщин (от 80 до 3800 nm), но с ростом толщины СДТС сильнее проявляется деформация круглой монокристаллической пластины кремния в виде колпака. Для получения высококоэрцитивного состояния (ВКС) необходимо

Таблица 1. Высота слоев исследуемых структур
[Table 1. Heights of the layers of the studied structures]

Характеристики структуры [The characteristics of the structure]		Номер структуры [Structure number]				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Состав мишени для хрома и кобальта [The composition of the target for chromium and cobalt]		25Cr12Co	25Cr12Co	22Cr15Co	25Cr12Co	25Cr12Co
Высота слоев [Heights of the layers, nm]	h1	1000	80	200	1800	3600
	h2	-	120	400	1900	3800
	h3	110	110	70	110	110
Тип подложки и ориентация [The type of substrate and orientation planes]		КЭФ-4.5 (100)			КДБ-10 (100)	
		KEF-4.5 (100)			KDB-10 (111)	

проводить отжиг для проведения спинодального распада пересыщенного твердого раствора хрома в железе, при этом часто имеет место разрушение слоя ДТС с отрывом от нижележащих слоев, (рис. 2). На конфокальном снимке (верхняя часть этого рисунка) представлена картина разрушения подложки кремния с ориентацией плоскости (100) слоем состава Fe–Cr–Co (структура № 1). СДТС толщиной 1 μm разрушает кремниевую подложку на глубину до 10 μm . На этом снимке хорошо видны области с прямоугольной симметрией, что связано с ориентацией плоскости, используемой кремниевой подложки (в данном случае КЭФ-4.5). На нижней части этого рисунка представлено сечение поверхности пластины кремния с пленкой Fe–Cr–Co вдоль линии АВ (длиной 0.85 mm). На правой части этого рисунка приведена топограмма высот (квази-3D изображение) части поверхности разрушенной монокристаллической подложки кремния. Согласно этой части рисунка слой ДТС толщиной 1 μm повреждает кремниевую подложку на глубину до 10 μm . При этом простого отслоения пленки от подложки не наблюдается вследствие высокой адгезии пленки к подложке. Так содержание хрома в мишени, и, ожидаемо на подложке, более 20 % по массе. Указанное выше разрушение подложки пленкой сплава Fe–Cr–Co после отжига можно связать с модуляцией параметра кристаллической решетки этого сплава (разбиением на фазы) [9], что вызывает большие механические напряжения в нижележащих слоях.

Для сохранения целостности структуры в состав пленки был включен компенсирующий слой – слой меди, которая может деформироваться в больших пределах, так как имеет большое относительное удлинение δ до разрыва ($\delta_{\text{max Cu}} = 45\%$) [10]. Но в связи с тем, что этот слой имеет плохую адгезию к монокристаллическому кремнию, то в структуру пленки был добавлен адгезионный слой – слой ванадия. Слой ванадия плохо приспособлен для компенсации модуляции параметра кристаллической решетки СДТС ($\delta_{\text{max V}} = 17\%$) [11], но этот слой проявляет не только высокие адгезионные свойства к монокристаллическому кремнию, но и хорошо совместим со слоем меди [12]. Это связано с тем, что ванадий не образует интерметаллидов с медью. При этом слой ванадия является диффузионным барьером для меди.

Для проведения измерений магнитных свойств и уровня деформации подложек применялись образцы, вырезанные из подложек монокристаллического кремния толщиной $300 \pm 15 \mu\text{m}$. Эти образцы представляли собой (в плане) квадраты со стороной 4 mm – для измерений на вибромагнетометре и установке измерения магнитооптического эффекта Керра, ориентация плоскости односторонне полированных подложек КЭФ-4.5 – (100). Для рентгеновских измерений радиуса изгиба структур использовались образцы – (в плане) квадраты со стороной, равной 15 mm (ориентация плоскости двухсторонне полированных подложек КДБ-10 – (111)). Такие разные ориентации подложек ис-

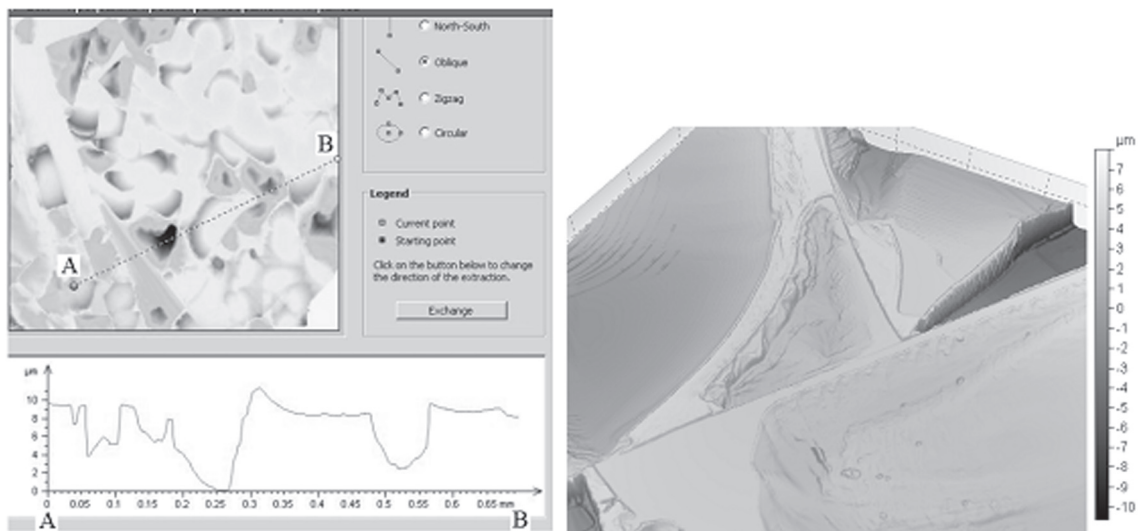


Рис. 2. Конфокальный снимок поверхности структуры Si/V/Fe–Cr–Co, разрушенной в результате фотонного отжига с целью достижения ВКС
[Fig. 2. Confocal image of the surface of the Si/V/Fe–Cr–Co structure destroyed by annealing in a 650 °C/60 s “photon” furnace conducted to achieve a highly coercive state]

пользовались в связи с тем, что малые образцы формировались скрайбированием и последующим разламыванием по плоскостям спайности, что возможно для пластин с ориентацией плоскости (100). Большие образцы, на основе полированных с двух сторон подложек с ориентацией (111), формировались разрезом исходной полупроводниковой подложки на всю толщину подложки, так как корректное скрайбирование и разламывание для них невозможно. Для определения величины отношения толщины слоя меди к толщине слоя сплава Fe–Cr–Co, при котором пленка оставалась целой после отжига, были проведены многочисленные эксперименты. Эти эксперименты показали, что для сохранения в целостности СДТС минимально необходимая толщина слоя меди должна быть не меньше, чем толщина СДТС. При получении объемных магнитов на основе большинства марок ДТС необходимо с помощью высокотемпературной гомогенизации и последующей закалки не допустить появления нежелательных фаз γ и σ , которые возникают в процессе остывания слитков (на воздухе) при температурах свыше 800 °С [9]. Таким является сплав с номинальным составом по хрому и кобальту (22Cr15Co), в то время как для состава (25Cr15Co) такое жесткое требование (требование проведения закалки зависит от скорости охлаждения сплава после литья до комнатных температур) может не выдвигаться [6]. В нашей технологии пленки напылялись магнетронным способом, при этом температура подложек не превышала 200 °С, что не достаточно для плавления СДТС (см. далее).

Так как пленочные постоянные магниты создаются на кремниевой подложке, являющейся основой монолитной интегральной схемы, то одним из важнейших параметров подложки, на которой будут выполняться процессы фотолитографии, является величина радиуса изгиба подложки. Измерения радиуса изгиба образцов, квадратных в плане, производились на двухкристальном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в геометрии на отражение [13]. При этом исследовались две серии образцов двух типов структур (№ 4 и № 5), вырезанных из одной подложки кремния с ориентацией поверхности (111) и полированной с двух сторон, с пленками, содержащими слой ДТС до и после 60-секундного отжига. Эти две серии образцов пластинок кремния (далее – образцы) имели (в плане) размеры 15×15 mm², при этом слой ДТС имели (в плане) размеры 12×12 mm², и центры обоих квадратов совпадали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения больших полей смещения на значительных расстояниях от пленочного магнита требуются пленки с ферромагнитными слоями, имеющими большую намагниченность и большую толщину. С целью опробования компенсационной способности медных слоев были получены пленки с СДТС состава 25Cr12Co (не требующего сложной термообработки в объемном исполнении) разной толщины, но с одинаковым отношением толщины компенсационного слоя к толщине СТС. Показателем уровня механических напряжений в структурах был выбран радиус изгиба образцов 15×15×0.3 mm, содержащих все три слоя: адгезионный слой ванадия, компенсационный слой меди и слой ДТС на кремниевой подложке КДБ-10 с ориентацией поверхности (111). Эти подложки были полированы с двух сторон, при этом был невелик вклад в изгиб подложки от нарушенного слоя обратной стороны кремниевой пластины, на которую наносились указанные выше три слоя. При этом получались узкие пики рентгеновских лучей, отражаемых от лицевой высокосовершенной поверхности монокристаллического кремния – полуширина кривой качания составляла 9.63 arcs.

Радиус изгиба образцов подложек измерялся до и после 60-секундного «фотонного» отжига, при падении рентгеновского луча на сторону образца, имеющую высокосовершенную полированную поверхность (лицевую поверхность). Образцы без пленок имели радиус кривизны 240 m, при этом наблюдалась вогнутость со стороны падения рентгеновского луча, что связано с существованием нарушенного слоя на обратной стороне подложки. Однослойная пленка ванадия толщиной 110 nm, нанесенная на поверхность обратной стороны образца, уменьшала радиус кривизны до 229 m. Знак деформации в этом случае не менялся. Пленка ванадия была сжата. Нанесение слоев меди и СДТС Fe–Cr–Co приводило к тому, что у образцов возникала выпуклость со стороны падения рентгеновского луча, соответственно пленки, содержащие слой ДТС, были растянуты. На рис. 3 представлены зависимости радиуса кривизны образцов до и после одноступенчатого 60-секундного отжига в «фотонной» печи на ВКС.

Этот график показывает снижение радиуса кривизны исследованных образцов, что может быть связано с процессами как рекристаллизации, так и спинодального распада пересыщенного твердого раствора. Критический радиус изгиба образцов достигал уровня 6 m и менее, после

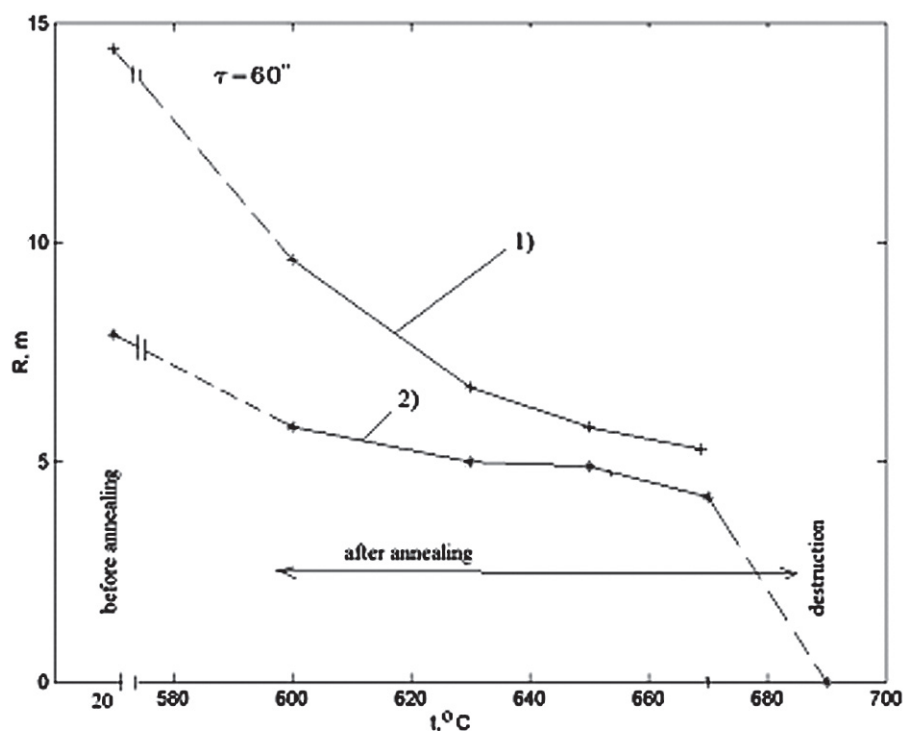


Рис. 3. Зависимость радиуса кривизны образцов структур с ДТС от изохронного одноступенчатого фотонного отжига длительностью 60 с. Кривая 1 – структура № 4, (табл. 1); 2 – структура № 5, (табл. 1). Состав хрома и кобальта – 25Cr12Co

[Fig. 3. Dependence of the radius of curvature of two samples of structures with DTS on isochronous single-stage annealing in a “photonic” furnace with a duration of 60 seconds. Curve 1 – structure No. 4, (table. 1); 2 – structure No. 5, (tab. 1). Composition of chromium and cobalt – 25Cr12Co]

чего наблюдалось разрушение и пленки и поверхности образца кремниевой подложки. Оценить уровень механических напряжений при изгибе не представлялось возможным вследствие неприменимости классической формулы Стоуни [12, 13], так как пленка содержит три разнородных слоя, и эти слои могут испытывать пластическую деформацию и фазовые переходы.

Исследование коэрцитивной силы

Петля гистерезиса, как главная магнитная характеристика магнитотвердых материалов, снималась для двух составов, указанных выше, до и после одноступенчатого отжига. Петля гистерезиса для структуры № 1 ($h_1 = 80$ nm) снята на вибромагнитометре до и после 60-секундного «фотонного» отжига при температуре 650 °C и представлена на рис. 4 и 5 соответственно.

Прямоугольность петли гистерезиса до отжига свидетельствует о том, что СДТС является однородным (однофазным) – коэрцитивная сила – 79-80 А/м. Тот же СДТС, но уже после отжига, представлен на рис. 5. Он имеет наклонную петлю гистерезиса, что свидетельствует о том, что магнитных фаз больше, чем одна, при этом коэрцитивная сила возросла до 382-80 А/м.

Экспрессное измерение величины коэрцитивной силы серии пленок со структурой № 3 производилось на установке измерения магнитооптического эффекта Керра. Ниже (рис. 6 и 7) приведены примеры нормированных петель гистерезиса для образцов структуры № 3 до отжига (рис. 6), а на рис. 7 после 60-секундного отжига при температуре 670 °C.

Сравнение вида петель гистерезиса показывает, что в результате одноступенчатого отжига значительно (более чем в 2 раза) возрастает величина коэрцитивной силы пленок для тонких пленок (80 nm для состава 25Cr12Co и 200 nm для состава 22Cr15Co). При этом имеет место уменьшение коэффициента прямоугольности петли гистерезиса M_r/M_s (уменьшается отношение остаточной намагниченности к величине намагниченности насыщения). Зависимости величины коэрцитивной силы от температуры одноступенчатого 60-секундного отжига для двух использованных составов, и, к сожалению, с разными толщинами СДТС, приведены на рис. 8.

Из вида данных (рис. 5) и (рис. 7) следует, что тонкие пленки (с высотой СДТС 80 nm – состава 25Cr15Co и с высотой 200 nm – состава 22Cr15Co)

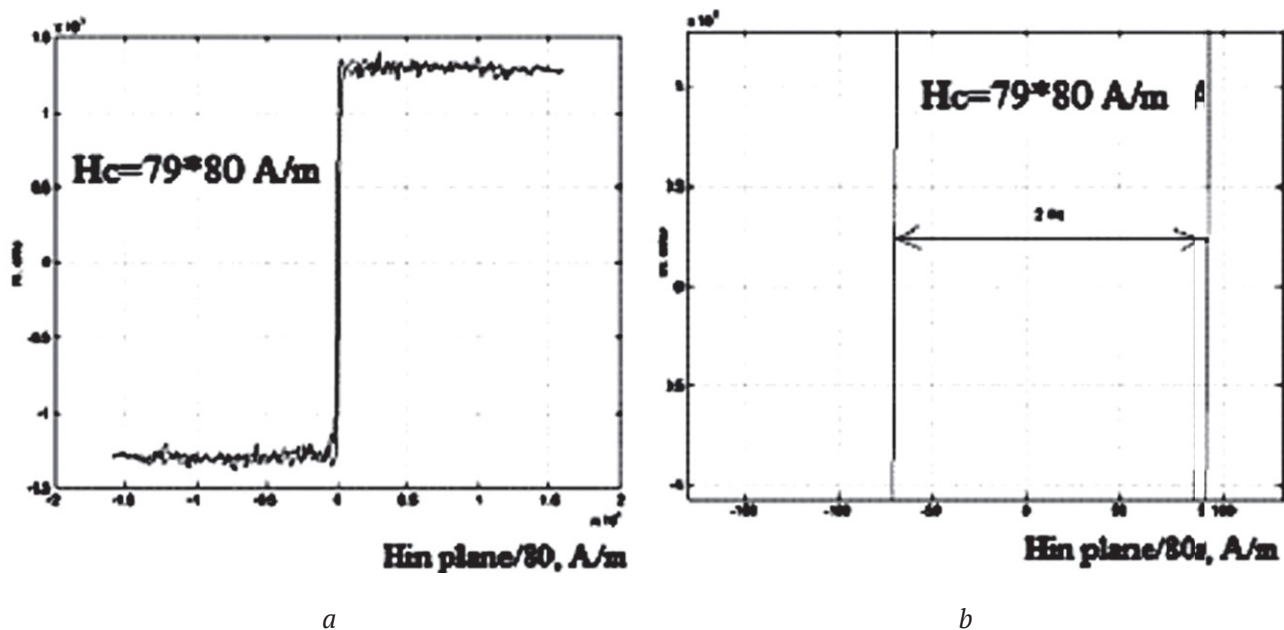


Рис. 4. Петля гистерезиса структуры № 1 до фотонного отжига: *a* – полная петля, *b* – после растяжки по двум осям. Состав хрома и кобальта - 25Cr12Co
 [Fig. 4. Hysteresis loop of structure No. 1 before annealing: *a* - full loop, *b* - part of the loop after stretching along two axes. Composition of chromium and cobalt - 25Cr12Co]

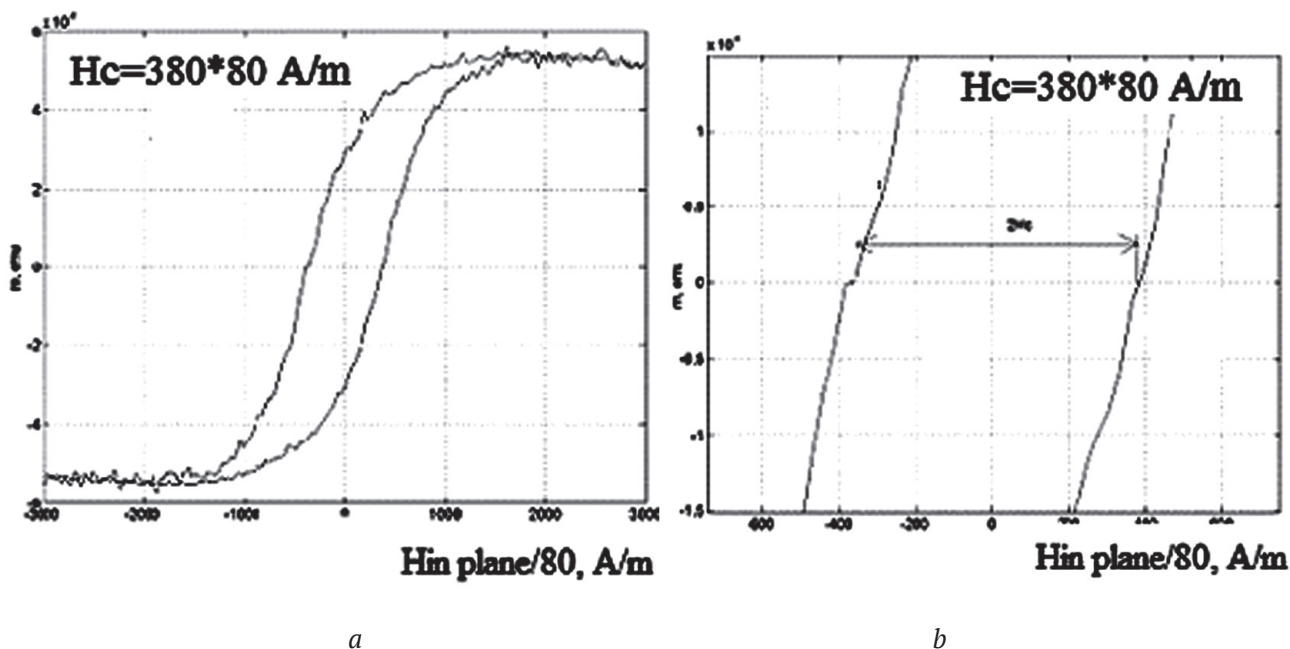


Рис. 5. Петля гистерезиса структуры № 1 после фотонного отжига 650 °C/60 s: *a* – полная петля, *b* – часть петли после растяжки по двум осям. Состав хрома и кобальта - 25Cr12Co
 [Fig. 5. Hysteresis loop of structure No. 1 after annealing 60 s in a “photonic” furnace at $t = 650 \text{ °C}$: *a* - full loop, *b* - part of the loop after stretching along two axes. Composition of chromium and cobalt - 25Cr12Co]

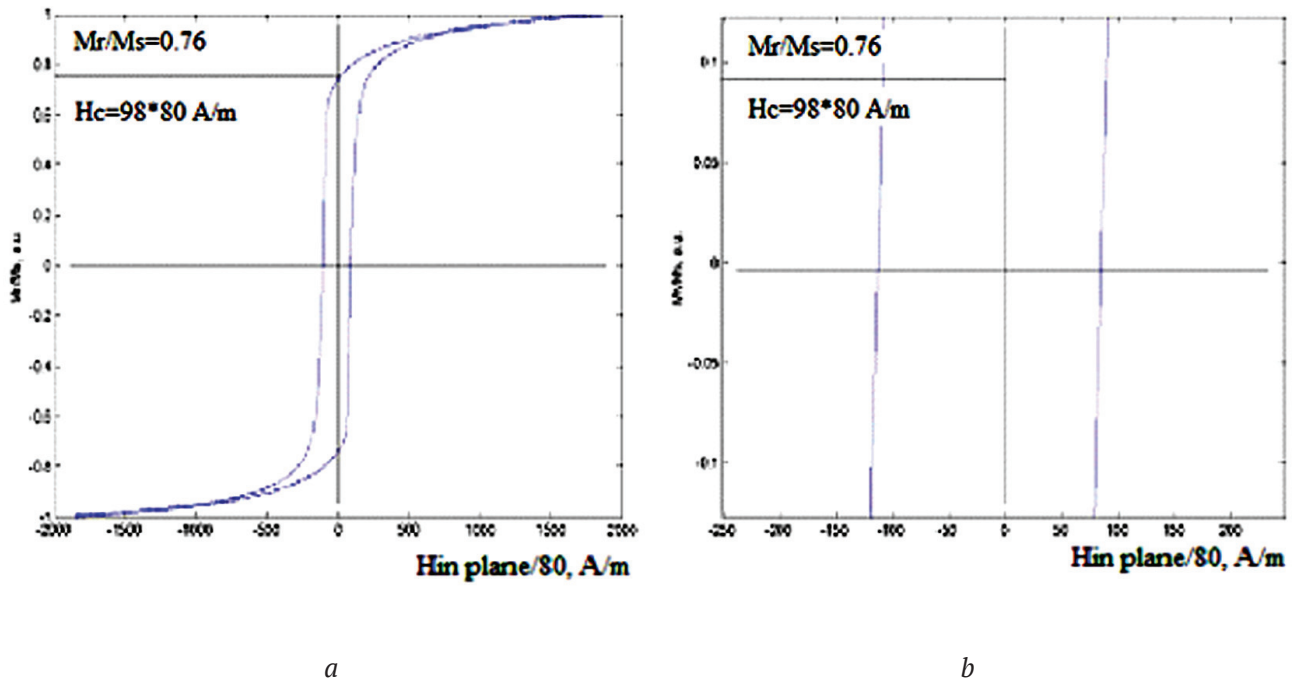


Рис. 6. Петля гистерезиса структуры № 3 до фотонного отжига: *a* – полная петля, *b* – часть петли после растяжки по двум осям. Состав хрома и кобальта - 22Cr15Co
 [Fig. 6. Hysteresis loop of structure No. 3 before annealing: *a* – full loop, *b* – part of the loop after stretching along two axes. Composition of chromium and cobalt-22Cr15Co]

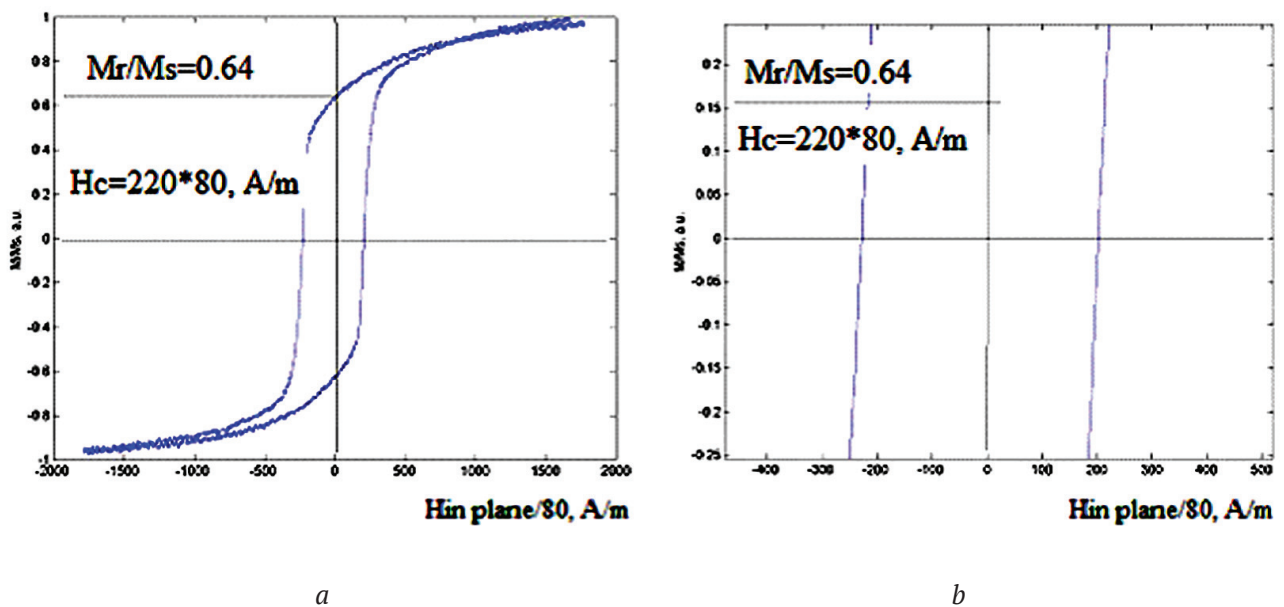


Рис. 7. Петля гистерезиса структуры № 3 после 60 s фотонного отжига при $t = 670$ °C: *a* – полная петля, *b* – часть петли после растяжки по двум осям. Состав хрома и кобальта - 22Cr15Co
 [Fig. 7. Hysteresis loop of structure No. 3 after 60 s annealing in a “photonic” furnace at $t = 670$ °C: *a* – full loop, *b* – part of the loop after stretching along two axes. The composition of chromium and cobalt-22Cr15Co]

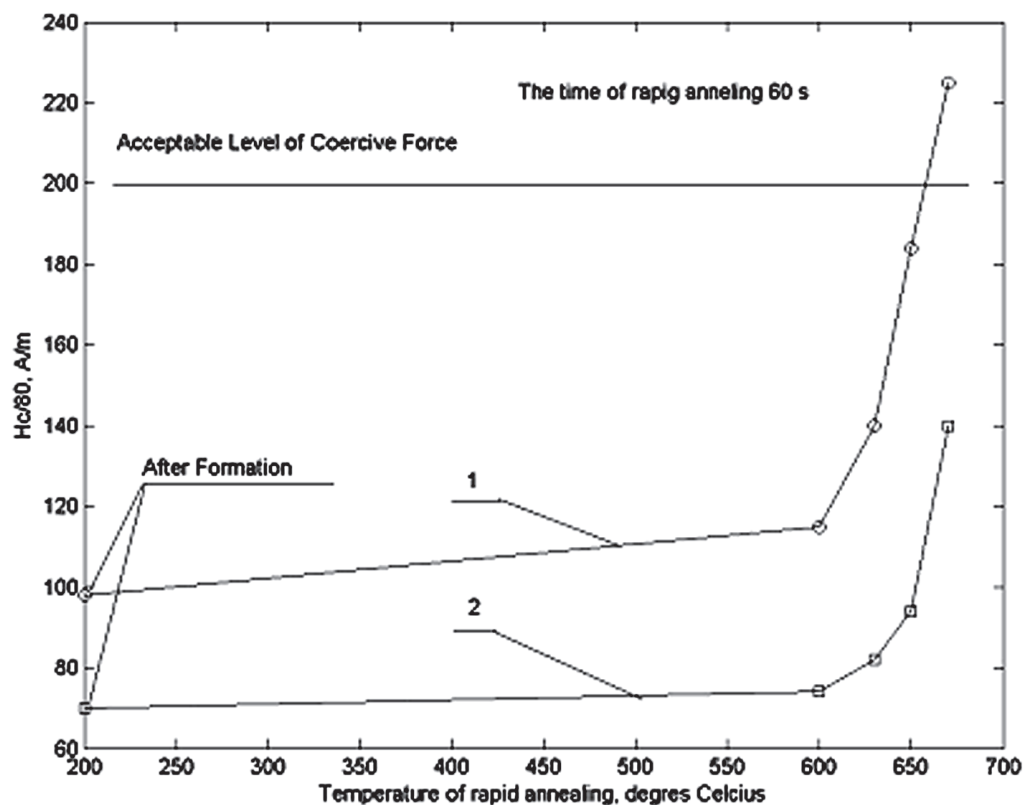


Рис. 8. Температурная зависимость коэрцитивной силы образцов со структурой № 3 (кривая 1) и № 5 (кривая 2) при времени быстрого отжига 60 с
[Fig. 8. Temperature dependence of coercive force of samples with structures No. 3 (curve 1) and No. 5 (curve 2) at rapid annealing time 60 s]

имеют значительные величины коэрцитивной силы и могут быть применены уже сейчас для создания пленочных постоянных магнитов. Этого нельзя сказать о толстых пленках состава 25Cr12Co, коэрцитивная сила которых значительно ниже, требуемого уровня.

Рельеф поверхности

СДТС, получаемые после магнетронного напыления, имеют рельеф поверхности (определенный с помощью атомно-силового микроскопа), как наследованный от рельефа кремниевой подложки с тем же характерным перепадом высот и длиной повторения выступов и впадин, рис. 9. Полированная сторона кремниевой подложки (доступной нам), предназначенная для изготовления интегральных схем средней степени интеграции, имеет перепад высот не более 60 nm. Перепад высот на профилограмме (рис. 9b), на котором представлен профиль половины сечения поверхности структуры № 3 по линии 1, укладывается в диапазон 40 nm.

На рис. 10 показан атомно-силовой скан высот поверхности структуры № 3 после 60-секундного отжига при температуре 650 °C. Часть профиля, примерно половина сечения поверхности

по линии 1 – рис. 10b, свидетельствует, что на поверхности пленки появились пики (выступы) с высотой до 90 nm над средним уровнем выступов при диаметре выступа по основанию – примерно 1 μm. По градациям серого шкалы высот некоторые из пиков достигают высоты почти до 190 nm.

Для анализа происхождения этих выступов были сделаны электронно-микроскопические снимки в отраженных электронах. Эти снимки (рис. 11) показали, что даже при отжиге 600 °C/60 s начинают формироваться выступы на поверхности пленки, (рис. 11a), которые при температуре отжига 670 °C в некоторых «дефектных» местах плавятся, а при остывании кристаллизуются с образованием дендритов (рис. 11b). Плавление пленок малой толщины при температурах существенно более низких, чем температура плавления объемных образцов, наблюдалось ранее в тонких пленках меди в работах [14, 15].

Таким образом, можно предположить, что механизм роста коэрцитивной силы тонких пленок (с толщиной СДТС 200 nm и менее) может быть связан с образованием выступов, т. к. пе-

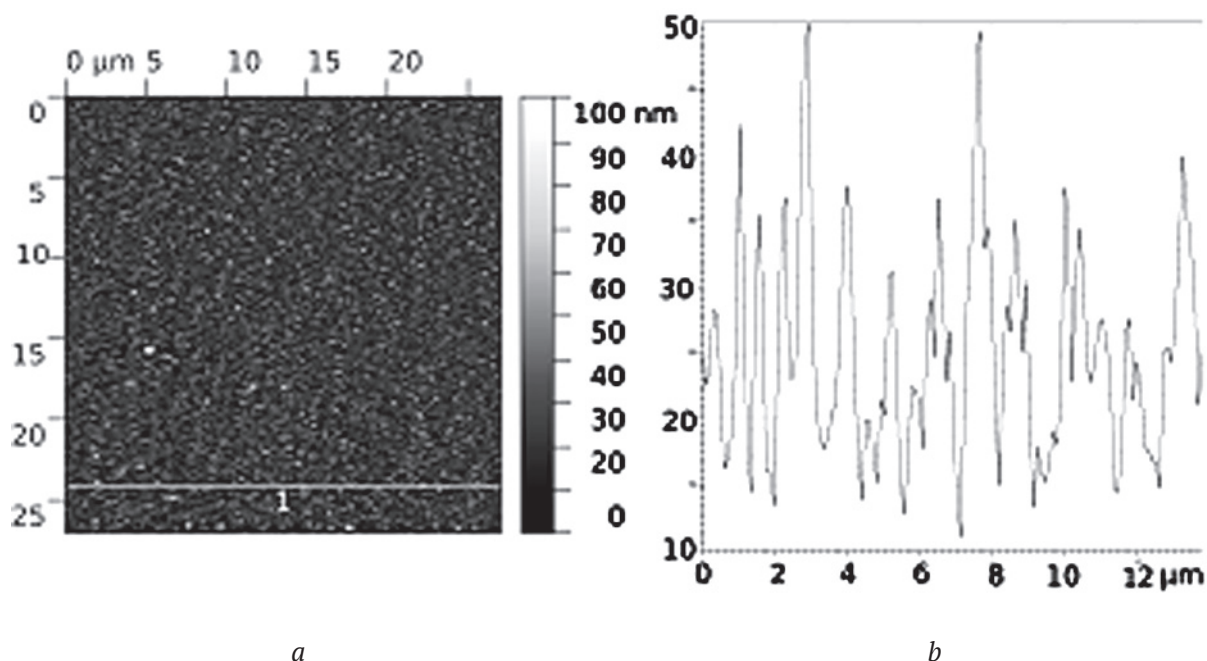


Рис. 9. Атомно-силовой скан поверхности образцов структуры № 3 (табл. 1) до отжига: *a* – карта уровней высот; *b* – часть профиля сечения поверхности вдоль линии 1
 [Fig. 9. Atomic force scan of the surface of samples of structure No. 3, (table 1) before annealing: *a* – map of elevation levels; *b* – part of the surface cross-section profile along line 1]

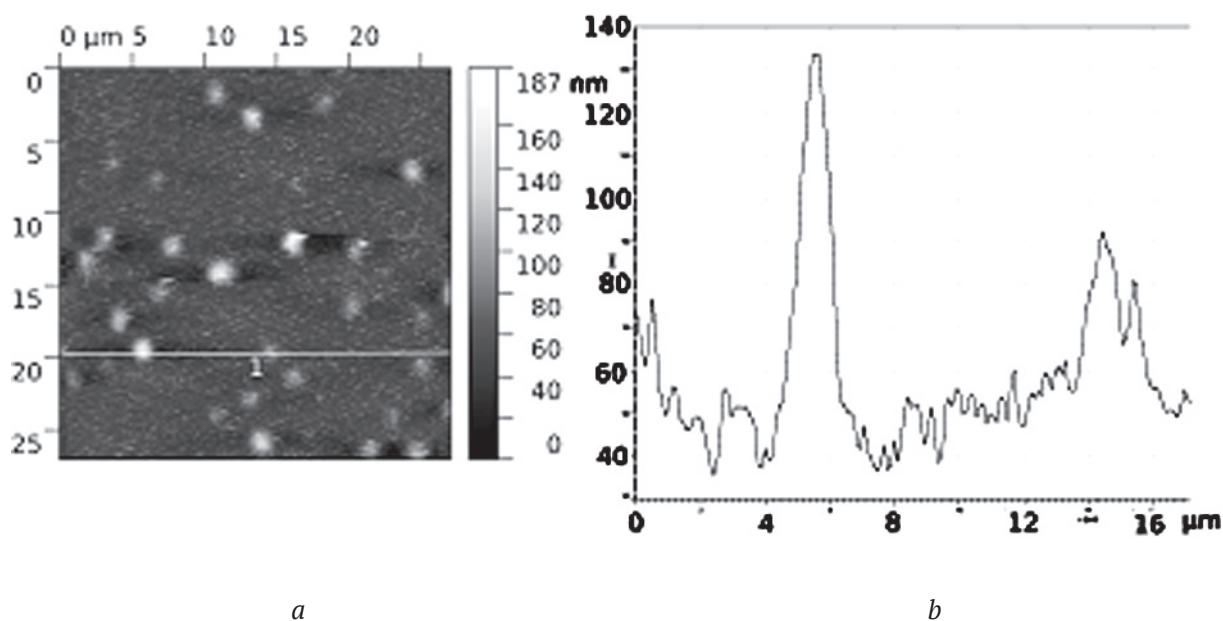


Рис. 10. Атомно-силовой скан поверхности образцов структуры № 3, (табл. 1), после отжига 650 °C/60 s: *a* – карта уровней высот; *b* – профиль сечения поверхности вдоль линии 1
 [Fig. 10. Atomic force scan of the surface of samples of structure No. 3, (table 1), after annealing 650 °C/60 s: *a* – map of elevation levels; *b* – part of the surface cross-section profile along line 1]

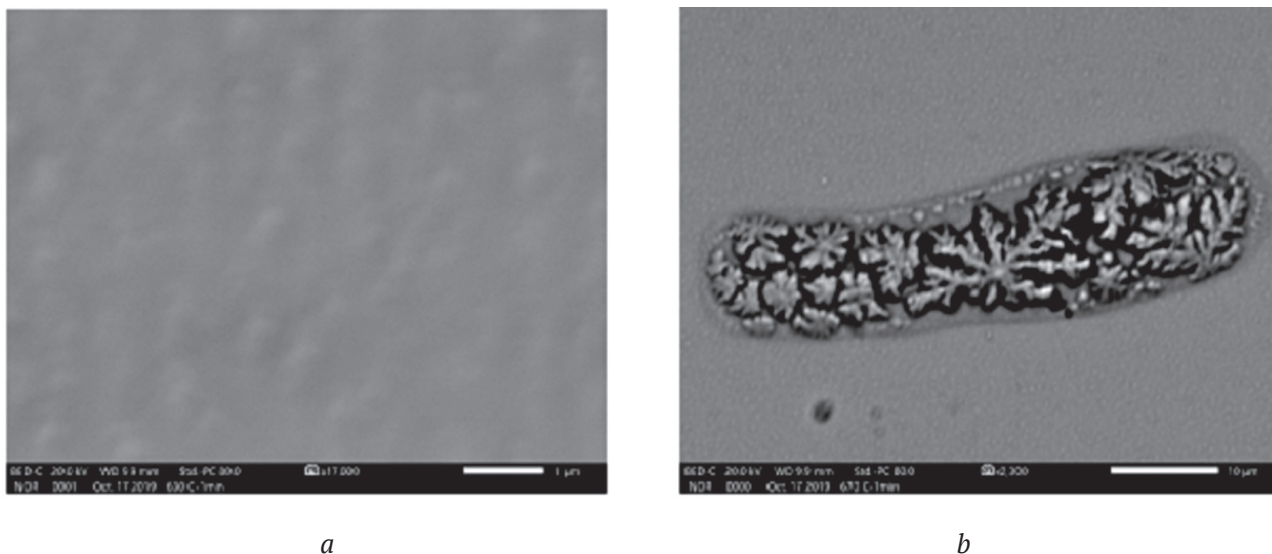


Рис. 11. РЭМ-микрофотографии в отраженных электронах (структура № 3) после отжига: *a* – при 630 °C/60 s (увеличение 17000х); *b* – при 670 °C/60 s (увеличение 2300х)

[Fig. 11. SEM-micrographs in reflected electrons (structure No. 3) after annealing: *a* – at 630 °C/60 s (17000x magnification); *b* – at 670 °C/60 s (2300x magnification)]

репад высот является энергетическим барьером, тормозящим движение доменных стенок. Для относительно толстых пленок ($h_1 \geq 1 \mu\text{m}$) одноступенчатый отжиг при использованных в данном исследовании температурах не дает существенного роста коэрцитивной силы ($H_c = 140\text{--}80 \text{ A/m}$), и необходимо провести дополнительные работы для выведения коэрцитивной силы толстых пленок на приемлемый уровень.

ВЫВОДЫ

1. Впервые создана гетероструктура пленочного постоянного магнита на кремниевой монокристаллической подложке, содержащей магнитный слой дисперсионно-твердеющего сплава Fe–Cr–Co.

2. Определены оптимальные режимы высоковакуумного отжига, создающего высококоэрцитивное состояние ферромагнитного слоя дисперсионно-твердеющего сплава пленки без ее разрушения.

3. Установлено, что рост коэрцитивной силы пленок, содержащих СДТС, при малых толщинах СДТС согласован с формированием высокого уровня механических напряжений в этих слоях при отжиге в диапазоне температур (600–670) °C.

БЛАГОДАРНОСТИ

Для данных исследований конфокальный микроскоп NanoFocus был любезно предоставлен руководством предприятия Растр-Технология, г. Обнинск. Магнитные измерения проведены с ис-

пользованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Авторы благодарны сотрудникам ЦКП “Материаловедение и металлургия” МИСиС за РЭМ-снимки поверхности пленок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masahiro Kitada, Yoshihisa Kamo, Hideo Tanabe. Magnetoresistive thin film sensor with permanent magnet biasing film // *Journal of Applied Physics*, 1985, v. 58(4), pp. 1667–1670. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.336058>

2. Leo K. E. B. Serrona, Sugimura A., Fujisaki R., Okuda T., Adachi N., Ohsato H., Sakamoto I., Nakaniishi A. Magnetic and structural properties of NdFeB thin film prepared by step annealing // *Materials Science and Engineering B*, 2003, v. 97(1), pp. 59–63. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(02\)00401-4](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(02)00401-4)

3. Хлопов Б. В., Самойлова В. С., Юрьев И. А. Изменение состояния тонкопленочных слоев магнитных материалов, применяемых в системах внешней памяти жестких магнитных дисков // *T-Comm: Телекоммуникация и транспорт*, 2015, т. 9(12), с. 5–11.

4. Коноплев Ю. В., Изгородин А. К. Структурообразование, свойства и применение горячедеформированных сплавов ЮНДК и ЮНДКТ. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/strukturoobrazovanie-svoystva-i-primenenie-gory>

achedeformirovannyh-splavov-yundk-i-yundkt (дата обращения: 24.10.2019).

5. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe–Cr–Co system // *AJP Conference Proceedings*. 1972, no. 5, pp. 1088–1092. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2953814>

6. ГОСТ 24897-81. *Материалы магнитотвердые деформируемые. Solid magnetic deformed materials. Marks*. М.: Издательство стандартов, 1981, 21 с.

7. Овсянников Г. А., Петржик А. М., Борисенко И. В., Климов А. А., Игнатов Ю. А., Демидов В. В., Никитов С. А. Магнитно-транспортные характеристики напряженных эпитаксиальных манганитных пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ // *ЖЭТФ*, 2009, т. 135(1), с. 56–64.

8. Сайт компании ООО «ГЕО-НДТ». Режим доступа: <https://www.geo-ndt.ru/pribor-6855-rentgenoflyorescentnii-analizator-metekspert.htm> (дата обращения: 20.10.2019)

9. Кекало И. Б., Самарин Б. А. *Физическое металлосведение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами*. М.: Металлургия, 1989, 496 с.

10. *Справочник по цветным металлам*. Режим доступа: <https://libmetal.ru/index.htm> (дата обращения: 24.10.2019)

11. Всё о металлургии. Режим доступа: <http://metal-archive.ru/vanadiy/955-mehanicheskie-svoystva-vanadiya.html> (дата обращения: 24.10.2019)

svoystva-vanadiya.html (дата обращения: 24.10.2019)

12. Громов Д. Г. *Металлизация ультрабольших интегральных схем. Учебное пособие* / Д. Г. Громов, А. И. Мочалов, А. Д. Сулимин, В. И. Шевяков. М.: БИНОМ, 2012. 277 с.

13. Прохоров И. А., Захаров Б. Г. Рентгенодифракционные исследования особенностей релаксации и распределения макронапряжений в эпитаксиальных структурах // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 1999, № 2, с. 106–109.

14. Stouney G. S. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1909, v. 82(553), pp. 172–175. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021>

15. Добрынин В. А. О применимости формулы Стоуни для расчета механических напряжений в толстых пленках и покрытиях // *Письма в ЖТФ*, 1997, т. 23, № 18, с. 32–36.

16. Громов Д. Г. Размерный эффект плавления в пленочных структурах наноэлектроники // *Нанотехнологии в электронике*. Выпуск 2: Сб. науч. тр. М.: Техносфера, 2013, с. 136–177.

17. Громов Д. Г., Гаврилов С. А., Редичев Е. Н., Аммосов Р. М. Кинетика процессов плавления-диспергирования тонких пленок меди // *ФТТ*, 2007, т. 49(1), с. 173–177.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2362>

ISSN 1606-867X

Received 21.10.2019

Accepted 15.11.2019

Thin Metal Films with Dispersion-Hardening Magnetic Layers of Fe–Cr–Co Alloy

© 2019 V. S. Zayonchkovskiy¹, Aung Kyaw Kyaw¹, I. M. Milyaev², N. S. Perov³, I. A. Prokhorov⁴, A. A. Klimov⁵, A. V. Andreev^{6*}

¹Kaluga branch of Bauman Moscow State Technical University
2, Baghenova str., 248000 Kaluga, Russian Federation

²Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the Russian Academy of Sciences
49, Leninsky pr., 119334 Moscow, Russian Federation

³Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskiye Gory, GSP-1, 119991 Moscow, Russian Federation

⁴Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics of the Russian Academy of Sciences
49, Leninsky pr., 119333 Moscow, Russian Federation

⁵Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences
11-7, Mokhovaya str., 125009 Moscow, Russian Federation

⁶National Research University “Moscow Power Engineering Institute
14, Krasnokazarmennaya str., 111250 Moscow, Russian Federation

* Vyacheslav S. Zayonchkovskiy, e-mail: zajonc4340@gmail.com

Abstract

Purpose. The study of the magnetic properties and surface state of permanent magnet films, not containing precious metals, on a silicon substrate with a magnetization vector in the plane of the film.

Methods and methodology. Permanent magnet films are created by magnetron sputtering and subsequent single-stage high-vacuum rapid annealing. The structure of these magnets contains three layers: an adhesive layer of vanadium, a compensation layer of copper, and a ferromagnetic layer of a dispersion-hardening alloy (LDHA) of the Fe-Cr-Co system. The properties of the films were studied using confocal microscopy, X-ray diffractometry. A magnetic hysteresis loop was built using a vibromagnetometer and an assembly for the study of the magneto-optic Kerr effect. The morphology of the surface was studied using an atomic force microscope and a scanning electron microscope.

Results. After annealing, a significant bending of the substrates occurred, and with an insufficient thickness of the compensation layer, the destruction of both the film and part of the silicon substrate was observed. It was found that the increase in the coercive force of the films correlated with a high level of mechanical stresses in LDHA, characteristic for the decomposition of a supersaturated solid solution of chromium in iron in bulk materials.

For the preservation of the permanent magnet film, the thickness of the copper compensation layer must be not less than that of LDHA.

Conclusions. For the first time, a permanent magnet film was obtained, based on a layer of dispersion-hardening composition, not containing precious metals, with a level of coercive force sufficient for use in magnetoresistive integrated magnetic field sensors.

Keywords: magnetron sputtering, thin films, coercive force, vacuum annealing.

ACKNOWLEDGEMENT

For these studies, the NanoFocus confocal microscope was kindly provided by the management of the company Raster-Technology, Obninsk. Magnetic measurements were carried out using equipment purchased at the expense of the Moscow University State Development Program.

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Masahiro Kitada, Yoshihisa Kamo, Hideo Tanabe. Magnetoresistive thin-film sensor with permanent magnet biasing film. *Journal of Applied Physics*, 1985, v. 58(4), pp. 1667–1670. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.336058>
2. Leo K. E. B. Serrona, Sugimura A., Fujisaki R., Okuda T., Adachi N., Ohsato H., Sakamoto I., Nakaniishi A. Magnetic and structural properties of NdFeB thin film prepared by step annealing. *Materials Science and Engineering B*, 2003, v. 97(1), pp. 59–63. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(02\)00401-4](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(02)00401-4)
3. Hlopov B. V., Samoylova V. S., Yuryev I. A. Changes of a condition of thin-film layers of the magnetic materials applied in systems of external memory of magnetic hard disk. *T-Comm.*, 2015, v. 9(12), pp. 5–11. (in Russ.)
4. Konoplev Yu. V., Izgorodin A. K. Structure formation, properties and application of hot-deformed alloys

UNDK and UNDC. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/strukturoobrazovanie-svoystva-i-primenenie-goryachedeformirovannyh-splavov-yundk-i-yundkt> (accessed 24.10.2019)

5. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe–Cr–Co system // *AJP Conference Proceedings*. 1972, no. 5, pp. 1088–1092. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2953814>

6. GOST 24897-81. *Magnetic-hard deformable materials. Solid magnetik deformed materials*. Marks. M.: Publishing House of Standards, 1981, 21 p. (in Russ.)

7. Ovsyannikov G. A., Petrzhik A. M., Borisenko I. V., Klimov A. A., Ignatov Yu. A., Demidov V. V., Nikita S. A. Magnetic transport characteristics of strained $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ epitaxial manganite films. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2009, v. 108(48), pp. 48–55. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776109010075>

8. *The website of the company "GEO-BAT"*. Available at: <https://www.geo-ndt.ru/pribor-6855-rentgenoflyorescentnii-analizator-meteksptert.htm> (accessed 24.10.2019)

9. Kekalo I. B., Samarin B. A. *Physical metallurgy of precision alloys. Alloys with special magnetic properties*. Moscow, Metallurgy Publ., 1989, 496 p. (in Russ.)

10. *Handbook of non-ferrous metals*. Available at: <https://libmetal.ru/index.htm> (accessed 24.10.2019)

11. *Handbook of non-ferrous metals*. Available at: <http://metal-archive.ru/vanadiy/955-mehanicheskie-svoystva-vanadiya.html> (accessed 24.10.2019)

12. Gromov D. G. *Metallization of ultra-large integrated circuits*. Tutorial / Eds: D. G. Gromov, A. I. Mochalov, A. D. Sulimin, V. I. Shevyakov. M: BINOM, 2012, 277 p. (in Russ.)

13. Prokhorov I. A., Zakharov B. G. X-ray Diffraction Studies of Features of Relaxation and Distribution of Macro-Stresses in Epitaxial Structures. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, 1999. no. 2, pp. 106–109. (in Russ.)

14. Stouney G. S. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1909, v. 82(553), pp. 172–175. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021>

15. Dobrynin V. A. On the applicability of the stony formula for calculation of mechanical stresses in thick

films and coatings. *Technical Physics Letters*, 1997, v. 23(18), pp. 32–3613. (in Russ.)

16. Gromov D. G. The dimensional effect of melting in film structures of nanoelectronics. *Nanotechnologies in electronics*. Issue 2: Sat. Tr. M.: Technosphere Publ., 2013, pp. 136–177. (in Russ.)

17. Gromov D. G., Gavrilov S. A., Redichev E. N., Ammov R. M. Kinetics of the melting-dispersion process in copper thin films. *Phys. of the Solid State*, 2007, v. 49(1), pp. 178–184. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783407010283>

Зайончковский Вячеслав Станиславович – к. ф.-м. н., доцент кафедры «Материаловедение и химия» Калужского филиала МГТУ им. Н. Э. Баумана, Калуга, Российская Федерация; e-mail: zajonc4340@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6519-6003>.

Аунг Чжо Чжо – аспирант Калужского филиала МГТУ им. Н. Э. Баумана, Калуга, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8427-3046>.

Миляев Игорь Матвеевич – д. ф.-м. н., в. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Российская Федерация.

Перов Николай Сергеевич – д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой магнетизма МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0757-4942>.

Прохоров Игорь Алексеевич – к. ф.-м. н., с. н. с., Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Российская Федерация.

Климов Алексей Анатольевич – к. ф.-м. н., с. н. с., Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Российская Федерация.

Андреев Алексей Владимирович – магистр, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Российская Федерация; инженер, Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7537-1629>.

Vyacheslav S. Zayonchkovskiy – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of “Materials Science and Chemistry” of the Kaluga branch of Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, Russian Federation; e-mail: zajonc4340@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6519-6003>.

Aung Kyaw Kyaw – graduate student of the Kaluga branch of Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8427-3046>.

Igor M. Milyaev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation.

Nikolay S. Perov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Magnetism, Lomonosov Moscow State University, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0757-4942>.

Igor A. Prokhorov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation.

Alexey A. Klimov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation.

Alexey V. Andreev – master, National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Moscow, Russian Federation; Engineer, Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7537-1629>.

***T*-*x*-диаграмма системы Ga – Se в диапазоне составов 48.0 – 61.5 мол. % Se по данным термического анализа**

©2019 А. В. Косяков, И. Н. Некрылов, Н. Ю. Брежнев, С. С. Березин, Е. Н. Малыгина, А. Ю. Завражнов[✉]

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

Аннотация. Целью настоящей работы было термографическое исследование *T*-*x* диаграммы системы Ga – Se в диапазоне температур от 500 до 1100 °С и в диапазоне составов от 48.0 до 61.5 mol % Se. Методом исследования являлся дифференциальный термический анализ с компьютерной регистрацией данных. Получены свидетельства о наличии ретроградного солидуса фазы γ -GaSe со стороны селена (с областью гомогенности в несколько десятых mol % при температурах выше эвтектической) и о независимом существовании близких по составу фаз ϵ -GaSe и γ -GaSe. При этом более богатая галлием фаза ϵ -GaSe испытывает перитектический распад с образованием расплава (L_2) и γ -GaSe. Для температуры предполагаемой перитектической реакции получено значение 921 ± 2 °С. Вместе с тем, на данном этапе работ не получено никаких данных в пользу существования ожидавшейся (по аналогии с системой Ga – S) высокотемпературной модификации, близкой по составу к сесквиселениду галлия (Ga_2S_3). Другие результаты, полученные в настоящей работе (характер и температуры плавления промежуточных фаз, температуры эвтектического и моноклинического превращений, а также координата эвтектического состава), хорошо согласуются с литературными данными по исследованной системе.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, дифференциальный термический анализ, система Ga-Se.

ВВЕДЕНИЕ

При исследованиях фазовых диаграмм даже достаточно простых бинарных систем до сих пор нередко случаи обнаружения новых промежуточных фаз (например $BiRh_{0.81}$ [1] или $mp-BaP_3$ [2]). Сложности их обнаружения и идентификации связаны, в основном, с тем, что эти фазы существуют при относительно высоких температурах (свыше 600 °С) и не могут быть выделены при обычных процедурах закаливания. Это в полной мере относится и к одному из высокотемпературных сульфидов галлия, который был недавно обнаружен нами в системе Ga – S [3–5]. Этот сульфид (получивший название σ -фазы, или $Ga_{2+8}S_3$) содержит ~59 mol % серы и реализуется на фазовой диаграмме только в узком диапазоне температур – от 877 до 922 °С. Указанная σ -фаза имеет дефектную сфалеритоподобную кристаллическую решетку.

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

Отметим, что системе Ga – S оказывается наиболее близка система Ga – Se – как по общему виду фазовой диаграммы (рис. 1), так и по структурам и свойствам промежуточных фаз. Так, температуры конгруэнтно плавящихся сульфидов – GaS и Ga_2S_3 всего на ~ 50–100 °С выше аналогичных температур для селенидов такой же стехиометрии [6]. Монохалькогениды галлия GaS и GaSe кристаллизуются в гексагональной слоистой структуре, основанной на чередовании связанных между собой ван-дер-Ваальсовыми силами четырехслойных пакетов Ch–Ga–Ga–Ch (Ch = Se, S). Сесквихалькогениды Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 – возможно, за исключением температур предплавления – кристаллизуются в моноклинической структуре (Ga_2V_{Ga}) Se_3 с упорядоченным расположением занятых галлием и вакансионных позиций V_{Ga} [6].

С учетом этих фактов ожидали обнаружения аналога σ -фазы – кубической модификации в системе Ga – Se в близкой области температур



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

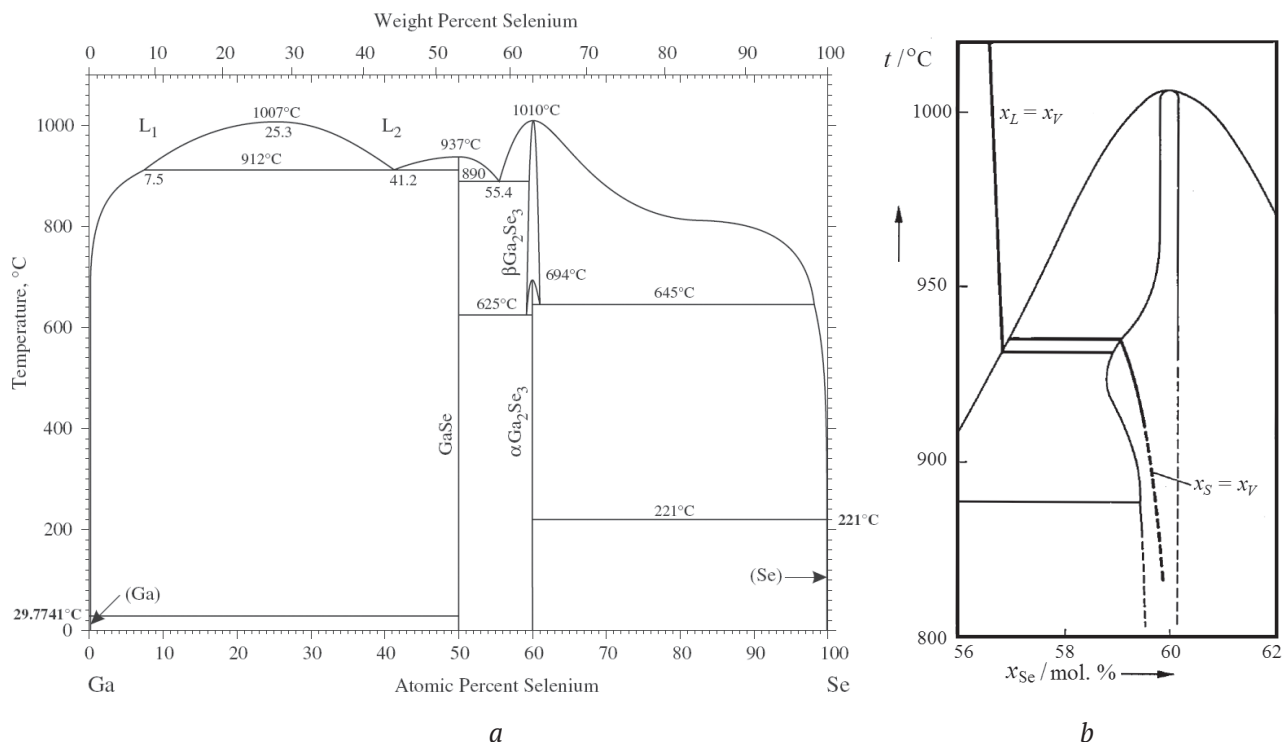


Рис. 1. *a*) T-x-диаграмма системы Ga – Se согласно [6] (слева) и *b*) фрагмент этой диаграммы вблизи фазы Ga₂Se₃ при температурах предплавления [7] (справа)
[Fig. 1. *a*) T-x-diagram of the Ga – Se system according to [6] (on the left side) and *b*) the fragment of this system near the region of the Ga₂Se₃-phase at the pre-melting temperatures (according to [7], see the right side)]

и составов. Более того, на образование сфалеритоподобной модификации (α -Ga₂Se₃) при дисктоидном превращении фазы с моноклинной структурой (β -Ga₂Se₃) указывается в [7]. В этом же исследовании показано, что для обогащенной галлием границы области гомогенности α -Ga₂Se₃ наблюдается ретроградный солидус. Эта ретроградность коррелирует с обнаруженным перегибом линии ликвидуса (рис. 1б).

Не меньший интерес представляет собой и область фазовой диаграммы с составами, близкими к 50 mol %. Так, авторы [8] в ходе тензиметрических исследований нашли, что фаза GaSe имеет выраженный ретроградный солидус со стороны селена в узкой температурной области (~от 890 до 940 °C). Как и для фазы α -Ga₂Se₃, ретроградность солидуса моноселенида галлия коррелирует с обнаруженным в [9] перегибе линии ликвидуса. Хорошо известно, что на соответствующей ретроградному солидусу линии ликвидуса часто наблюдается перегиб при температуре, соответствующей максимальной растворимости одного из компонентов твердой фазы [10]. Наличие такого специфического поведения границ областей гомогенности сразу двух соседних фаз (обращенных ретроградными выступами друг к другу) является достаточно редким случаем.

Вместе с тем, в последних обзорных работах [6, 11] специфический характер линии ликвидуса на T-x-фазовой диаграмме системы Ga – Se не прослеживается (рис. 1). Дискуссионным является и вопрос относительно фазовой принадлежности соединений с составами, близкими к GaSe. В работе [12] на основании результатов рентгеновского анализа образцов GaSe, приведенных к определенным составам в отжиговых экспериментах, утверждается, что из двух поли типов GaSe – ϵ (2H) и γ (3R) – при температурах свыше 700 °C первый воспроизводимо получается в условиях избытка нестехиометрического галлия, а второй – при избытке нестехиометрического селена. Такое утверждение означает, что между обеими модификациями GaSe должна быть узкая гетерогенная область на фазовой диаграмме. Однако нам не удалось найти в литературе соответствующих изображений T-x-диаграммы.

С учетом изложенного целью настоящей работы являлось термографическое исследование (ДТА) T-x-диаграммы системы Ga – Se в концентрационной области от 48.0 до 61.5 mol %, т. е. в таком диапазоне составов, который захватывает области существования наиболее интересных фаз со стехиометриями, близкими к GaSe и

Ga_2Se_3 . При этом основная задача состояла в выяснении вопроса о возможности регистрации твердофазных превращений Ga_2Se_3 средствами термического анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе термического анализа исследовались сплавы системы Ga – Se, содержащие от 48.0 до 61.5 mol % Se (всего – 40 образцов различных составов). Синтез этих сплавов из простых веществ (Ga-00, Se квалификации ОСЧ, дополнительно перегнанный) проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1100 °С в течение 3 часов при периодическом встряхивании. Далее вещества охлаждали в режиме выключенной печи. После вскрытия ампул содержимое количественно переносили в сосуды Степанова. Последние вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} Pa и отпаивали.

Эксперименты с применением дифференциального термического анализа с компьютерной регистрацией данных проводили по методике, описанной в [7]. Исследуемый диапазон темпе-

ратур составлял от 500 до 1100 °С. Использовали преимущественно режимы нагрева со скоростями от 0.9 до 4.2 K/min. При этом в ряде экспериментов исследуемое вещество отжигали в сосудах Степанова в течение 10 – 12 h при температурах, для которых полагали возможным образование кубической фазы (650 и 700 °С), а затем приступали к термографированию в надежде обнаружить распад этой фазы. Для качественного подтверждения результатов экспериментов, для некоторых сплавов термический анализ вели и в режимах охлаждения (также со скоростями от 0.9 до 4.2 K/min).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Всего было проведено 63 термографических эксперимента. Соответствующие данные представлены на рис. 2. Общий вид полученного фрагмента T - x -диаграммы (рис. 2) не отличается от данных [6] (см. рис. 1). Так, плавление фаз GaSe (точнее - γ -GaSe) и Ga_2Se_3 оказывается, вне сомнения, конгруэнтным (тем-

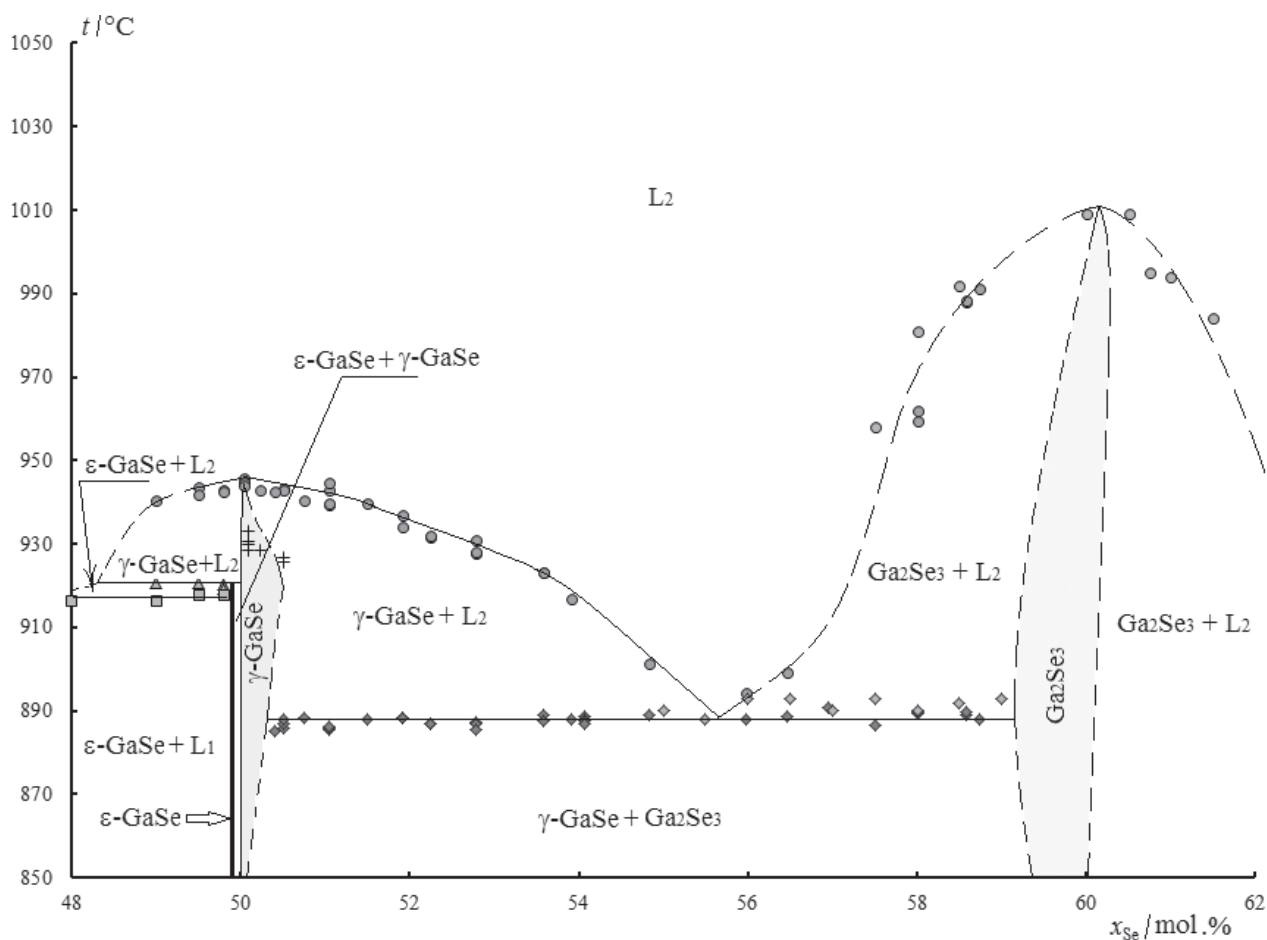
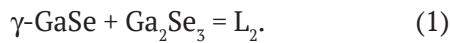
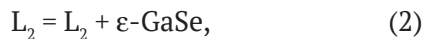


Рис. 2. Фрагмент T - x -диаграммы системы Ga – Se по данным настоящей работы
[Fig. 2. The fragment of the T - x -diagram of the Ga – Se system: the data of the present paper]

пературы 944 ± 2 и 1010 ± 2 °C); между этими фазами при температуре 888 ± 2 °C и составе ~ 55.5 mol % Se четко фиксируется эвтектическая горизонталь (1)



Отвечающие этой горизонтали эндоэффекты проявляются на термограммах нагревания для образцов с содержанием селена от 50.1 до 59.0 мол. %. Для монотектической горизонтали превращения (2) получена температура 916 ± 2 °C



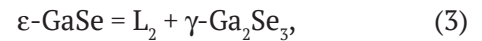
где L_1 и L_2 – жидкость на основе металлического галлия и расплав селенидов галлия соответственно.

Все приведенные здесь данные хорошо согласуются с результатами последних обзорных работ [6, 11] по рассматриваемой системе.

Вместе с тем, обращают на себя внимание определенные детали, не обсуждавшиеся в [6, 11].

1. Термограммы сплавов с составами от 49.0, 49.5 и 49.8 мол. % Se при всех скоростях нагревания демонстрировали по два излома в узкой области температур (рис. 3).

Если первый излом можно связать с монотектическим превращением (2) с температурой $t = 916 \pm 2$ °C, то второй, более высокотемпературный излом ($t = 921 \pm 2$ °C) с учетом данных [12] может быть связан с перитектическим расходом $\varepsilon\text{-GaSe}$:



В пользу такой интерпретации свидетельствует, и отсутствие второго излома на термограммах образца содержанием селена 48.0 мол. Se.

2. Для сплавов с содержанием селена от 50.1 до 50.8 мол. % на термограммах нагревания происходило восстановление базовой линии при температурах, превышающих эвтектическую (рис. 4). Аналогичное восстановление базовой

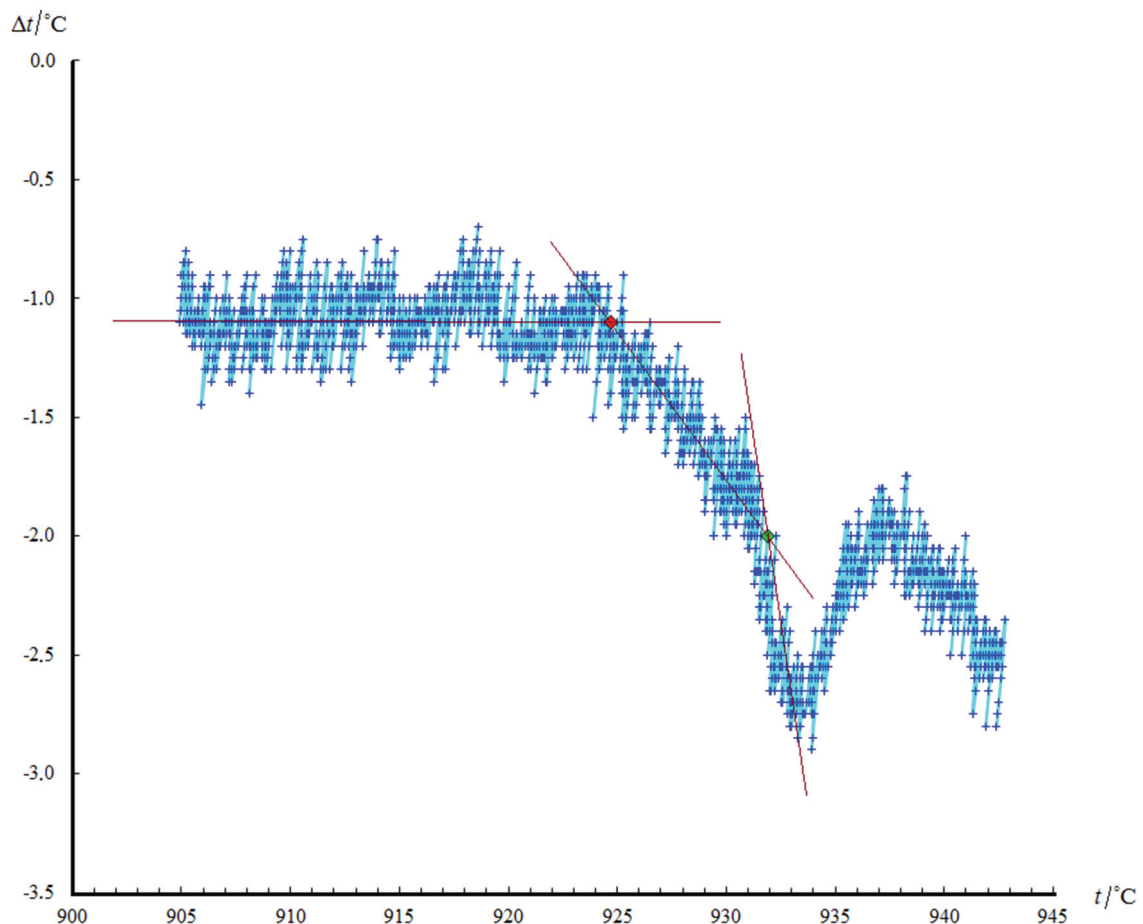


Рис. 3. Фрагмент «дифференциальной» термограммы сплава с содержанием Se 49.0 mol % с двумя изломами. Скорость нагревания 1.9 K/min

[Fig. 3. Fragment of the «differential» thermal pattern for the alloy of 49.0 mol % Se content: see two breakpoints. The heating rate is 1.9 K/min]

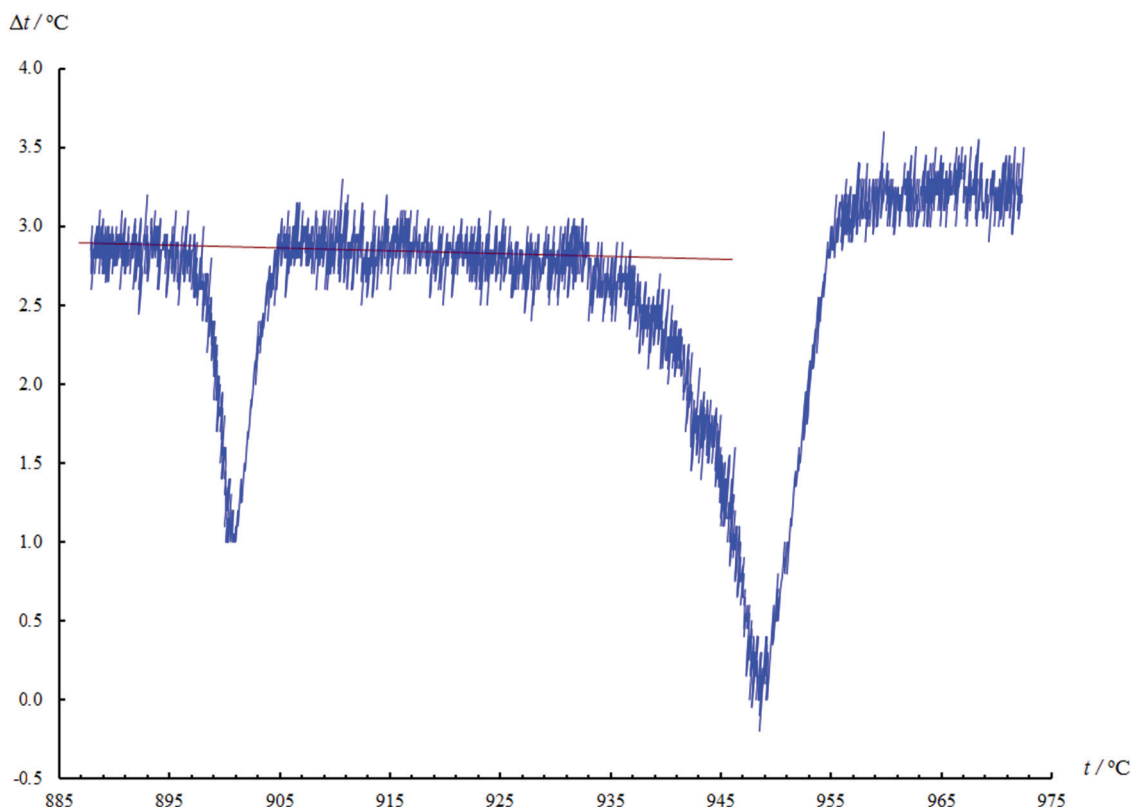


Рис. 4. «Дифференциальная» термограмма нагревания для сплава с содержанием селена 50.8 mol %. Базовая линия восстанавливается после эвтектического превращения и остается практически неизменной в за-эвтектической области температур от ~ 910 до 930 °С

[Fig. 4. The «differential» thermal pattern (heating) for the alloy of 50.8 mol % Se content. The recovery of the baseline takes places after the eutectic transformation; this baseline remains almost unchanged at after-eutectic region from the temperature of ~ 910 to 930 °С]

линии имело место и на термограммах охлаждения (температуры ниже эвтектического превращения, рис. 5).

Эти наблюдения находятся в хорошем согласовании с представлениями [8] о ретроградном солидусе γ -GaSe со стороны селена. Действительно, совпадение базовых линий на термограммах нагревания для до-эвтектических и за-эвтектических температур – но ниже полного плавления фазы – может указывать на ретроградность солидуса. Именно при таком солидусе образование расплава может прекращаться (на некотором интервале температур), даже если образец нагревается при за-эвтектических температурах. (Заметим, что такое же прекращение плавления, сопровождающееся с восстановлением базовых линий на термограммах должно наблюдаться и при почти вертикальном наклоне линии ликвидуса; однако, рассматриваемой диаграмме эта ситуация не соответствует – рис. 2). С картиной ретроградного солидуса γ -GaSe согласуется и тот факт, что для образцов с содержанием селена от 50.1 до 50.5 mol % на термо-

граммах нагревания отмечаются дополнительные эндоэффекты при температурах от 927 до 933 °С. Такие эффекты могут соответствовать повторному образованию расплава при температурах, значительно превышающих эвтектическую (переход из области гомогенности фазы в двухфазную область γ -GaSe + L_2).

3. Не удалось зафиксировать никаких превращений, похожих на образование высокотемпературной фазы в областях концентраций от 55.5 до 60.0 mol % и температур от 700 до 1015° С. Это может означать, что данное превращение либо не является энантиотропным (и тогда не должно отображаться на фазовой диаграмме, отражающей только устойчивые фазы), либо обладает чрезвычайно малым тепловым эффектом, не достаточным для его обнаружения средствами ДТА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам дифференциального термического анализа исследован участок T - x - диаграммы системы Ga-Se в диапазоне concentra-

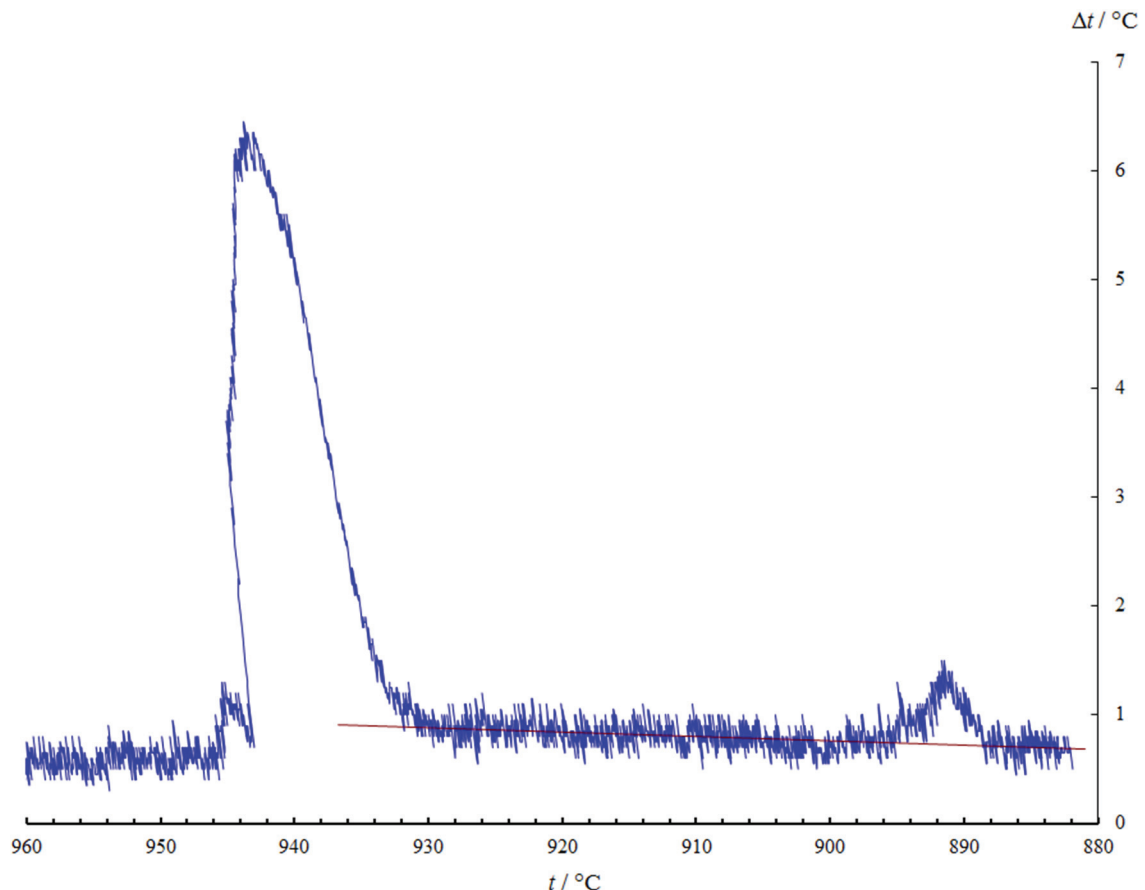


Рис. 5. «Дифференциальная» термограмма охлаждения для сплава с содержанием селена 50.8 mol %. Базовая линия восстанавливается после эвтектического превращения (кристаллизации)
[Fig. 5.] The «differential» thermal pattern (cooling) for the alloy of 50.8 mol % Se content. The recovery of the baseline takes places after the eutectic transformation (crystallization process in this case)

ций от 48.0 до 61.5 mol % Se. Температуры конгруэнтного плавления фаз γ -GaSe и Ga_2Se_3 (944 ± 2 и 1010 ± 2 °C соответственно), температура монотектической реакции $L_2 = L_2 + \epsilon$ -GaSe (916 ± 2 °C), а также координаты эвтектической точки между γ -GaSe и Ga_2Se_3 (888 ± 2 °C, состав ~ 55.5 mol % Se) хорошо согласуются с литературными данными. Новизна результатов состоит в том, что получены свидетельства о наличии ретроградного солидуса фазы γ -GaSe со стороны селена (с областью гомогенности в несколько десятых мол. % при температурах выше эвтектической) и о независимом существовании близких по составу фаз ϵ -GaSe и γ -GaSe. При этом более богатая галлием фаза ϵ -GaSe испытывает перитектический распад с образованием расплава (L_2) и γ -GaSe. Для температуры предполагаемой перитектической реакции получено значение 921 ± 2 °C. Вместе с тем, на данном этапе работ не получено никаких данных в пользу существования ожидавшейся (по аналогии с системой Ga – S) высокотемпературной модификации, близкой по составу к сесквиселениду галлия (Ga_2S_3).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00900 мол_а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kainzbauer P., Richter K. W., Ipser H. The binary Bi-Rh phase diagram: stable and metastable phases // *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2018, v. 39(1), pp. 17–34. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0600-5>
2. Dolyniuk J.-A., Kaseman D. C., Sen S., Zhao J., Osterloh F. E., Kovnir K. mP-BaP3: A new phase from an old binary system // *Chem. Eur. J.*, 2014, v. 20, pp. 10829–10837, DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201305078>
3. Березин С. С., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю. Фазовая диаграмма системы Ga–S в области 48.0–60.7 мол. % S // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017,

т. 19(3), с. 321–335. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/208>

4. 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, т. 21(1), с. 37–50. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/715>

5. Zavrzhnov A., Berezin S., Kosyakov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. J. The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol % S // *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, v. 134(1), pp. 483–492. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7124-z>

6. Okamoto H. Ga–Se (Gallium-Selenium) // *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2009, v. 30, p. 658. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-009-9601-3>

7. Dieleman J., Sanders F. H. M. Phase diagram of the Ga–Se system // *Phillips J. Res.*, 1982, v. 37(4), pp. 204 – 229.

8. Zavrzhnov A. Yu. Turchen D. N., Goncharov Eu. G., Zlomanov V. P. Manometric method for the

study of P - T - x diagrams // *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2001, v. 22(4), pp. 482–490. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497101770333063>

9. Shtanov V. I., Komov A. A., Tamm M. E., Atrashenko D. V., Zlomanov V. P. Gallium-selenium system phase diagram and photoluminescence spectra of GaSe crystals // *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1998, v. 361(3), pp. 357–361. (in Russ.)

10. Glazov V. M., Pavlova L. M. *Semiconductor and metal binary systems. Phase equilibria and chemical thermodynamics*. Springer, 1989, 327 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1680-0>

11. Ider M. Pankajavalli R., Zhuang W. Thermochemistry of the Ga–Se System. *J. Solid State Science and Techn.*, 2015, v. 4(5), Q51–Q60 DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0011507jss>

12. Zavrzhnov A., Naumov A., Sidey V., Pervov V. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. III. The example of gallium monoselenide: Control of the polytypic structure, non-stoichiometry and properties // *Thermochimica Acta*, 2012, v. 527, pp. 118–124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.012>

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2363>

Received 13.11.2019

Accepted 15.12.2019

ISSN 1606-867X

The T - x Diagram of the Ga – Se System in the Composition Range from 48.0 to 61.5 mol % Se According to Thermal Analysis Data

©2019 A. V. Kosyakov, I. N. Nekrylov, N. Yu. Brezhnev, S. S. Beresin, E. N. Malygina, A. Yu. Zavrzhnov[✉]

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

Abstract

Purpose. In this study we discuss the Ga – Se and Ga – S systems, which have very similar shaped phase diagrams, as well as the structures and properties of their binary phases. With this consideration in mind, we anticipated discovering the selenium analogue of the sulphide cubic high-temperature phase $\text{Ga}_{2+8}\text{S}_3$. This recently detected phase (the so-called σ -phase) exists in the Ga – S system in a narrow range of temperatures ($\sim 878 - 922$ °C) and compositions (approximately 59 mol % S). Additionally, we found it necessary to check the other phase relationships in the Ga – Se system. The goal of this work was to conduct a thermographic study (DTA) of the Ga – Se T - x diagram in the concentration range from 48.0 to 61.5 mol % Se and temperature range from 500 to 1100 °C and to find out whether there is a selenium analogue of the sulphide σ -phase.*

Methods and methodology. 40 alloys of the Ga – Se system with various compositions were investigated. All the alloys were prepared by the fusion of weights of the metallic gallium and selenium in vacuumed and sealed quartz ampoules for 3 hours at 1100 °C. The ingots, weighing from 1 to 4 kg, were quantitatively transferred to Stepanov's vessels, then vacuumed and sealed. Thermographs were obtained for the temperature range from 0.9 to 4.2 K/min with a temperature variation rate from 500 °C to 1100 °C.

Results. Based on the results of the differential thermal analysis, the T - x diagram of the Ga - Se system was studied in the concentration range from 48.0 to 61.5 mol % Se. The congruent melt-

✉ Zavrzhnov Alexander Yurievich, e-mail: alzavr08@rambler.ru

ing temperatures of the γ -GaSe and Ga_2Se_3 phases (944 ± 2 and 1010 ± 2 °C correspondingly), the temperature of the monotectic reaction $L_2 = L_2 + \varepsilon\text{-GaSe}$ (916 ± 2 °C), as well as the coordinates of the eutectic point between γ -GaSe and Ga_2Se_3 (888 ± 2 °C, composition ~ 55.5 mol % Se), correlate well with the reported data. The novelty of the results is that we obtained evidence of the retrograde solidus of the γ -GaSe phase on the part of selenium (with a homogeneity region of several tenths of mol % at temperatures above the eutectic) and evidence of the independent existence of the compositionally similar ε -GaSe and γ -GaSe phases. In this case, the richer gallium-enriched phase ε -GaSe peritectically melts with the formation of a liquid (L_2) and solid γ -GaSe (921 ± 2 °C). However, at this stage no evidence in favour of the existence of the high-temperature modification type such as $\text{Ga}_{2.8}\text{Se}_3$ was obtained.

Keywords: phase diagram, differential thermal analysis, Ga-Se system.

SOURCE OF FINANCING

The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (project No.18-33-00900-360595 mol_a).

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Kainzbauer P., Richter K. W., Ipser H. The binary Bi-Rh phase diagram: stable and metastable phases. *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2018, v. 39(1), pp. 17–34. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0600-5>
2. Dolyniuk J.-A., Kaseman D. C., Sen S., Zhao J., Osterloh F. E., Kovnir K. mP-BaP3: A new phase from an old binary system. *Chem. Eur. J.*, 2014, v. 20, pp. 10829–10837, DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201305078>
3. Berezin S. S., Zavrazhnov A. Yu., Naumov A. V., Nekrylov I. N., Brezhnev N. Yu. The phase diagram of the Ga-S system in the concentration range 48.0 to 60.7 mol % S. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2017, v. 19(3), pp. 321–335. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/208> (in Russ., abstract in Eng.)
4. Volkov V. V., Sidey V. I., Naumov A. V., Nekrylov I. N., Brezhnev N. Yu., Malygina E. N., Zavrazhnov A. Yu. The cubic high-temperature modification of gallium sulphide ($X_s = 59$ mol %) and the T, x -diagram of the Ga-S system. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2019, v. 21(1), pp. 37–50. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/715> (in Russ., abstract in Eng.)
5. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosyakov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. J. The phase diagram of the Ga-S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol% S. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, v. 134(1), pp. 483–492. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7124-z>
6. Okamoto H. Ga-Se (Gallium-Selenium). *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2009, v. 30, p. 658. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-009-9601-3>
7. Dieleman J., Sanders F. H. M. Phase diagram of the Ga-Se system. *Phillips J. Res.*, 1982, v. 37(4), pp. 204–229.
8. Zavrazhnov A. Yu., Turchen D. N., Goncharov Eu. G., Zlomanov V. P. Manometric method for the study of P - T - x diagrams. *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2001, v. 22(4), pp. 482–490. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497101770333063>
9. Shtanov V. I., Komov A. A., Tamm M. E., Atrashenko D. V., Zlomanov V. P. Gallium-selenium system phase diagram and photoluminescence spectra of GaSe crystals. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1998, v. 361(3), pp. 357–361. (in Russ.)
10. Glazov V. M., Pavlova L. M. *Semiconductor and metal binary systems. Phase equilibria and chemical thermodynamics*. Springer, 1989, 327 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1680-0>
11. Ider M., Pankajavalli R., Zhuang W. Thermochemistry of the Ga-Se System. *J. Solid State Science and Techn.*, 2015, v. 4(5), Q51–Q60 DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0011507jss>
12. Zavrazhnov A., Naumov A., Sidey V., Pervov V. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. III. The example of gallium monoselenide: Control of the polytypic structure, non-stoichiometry and properties. *Thermochimica Acta*, 2012, v. 527, pp. 118–124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.012>

Косяков Андрей Викторович – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lavchukb@mail.ru. ORCID iD: 0000-0001-9662-7091.

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

Некрялов Иван Николаевич – аспирант, кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: icq492164858@gmail.com. ORCID iD: 0000-0003-4491-4739.

Брежнев Николай Юрьевич – аспирант, кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; ORCID iD: 0000-0002-3287-8614.

Малыгина Екатерина Николаевна – студентка V курса химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ekaterina.malygina2013@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0001-7179-335X.

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

Ivan N. Nekrylov – graduate student, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: icq492164858@gmail.com. ORCID iD: 0000-0003-4491-4739.

Nikolai Yu. Brezhnev – graduate student, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID iD: 0000-0002-3287-8614.

Ekaterina N. Malygina – 5rd year student at Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ekaterina.malygina2013@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0001-7179-335X.

Alexander Yu. Zavrazhnov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: al-zavr08@rambler.ru. ORCID iD: 0000-0003-0241-834X.

Equilibrium in the System of Glaucanite – Aqueous Solution of Cefepime Hydrochloride

© 2019 T. A. Krysanova[✉], D. L. Kotova, Mohammed T. Bestoon

Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract. The patterns of immobilization of cefepime hydrochloride on glauconite at a temperature of 295 K are established. The isotherm of sorption of cefepime hydrochloride from dilute solutions is described using the Langmuir theory. The values of the maximum capacity of the monolayer and the coefficient of the sorption equilibrium for cefepime hydrochloride are calculated. It is revealed that the monolayer binding of the antibiotic to glauconite is the result of an equivalent exchange with the extra-frame cations of the sorbent. The polymolecular nature of the sorption may be due to the formation of cefepime hydrochloride associates due to hydrogen bonds.

Keywords: sorption, glauconite, cefepime hydrochloride.

INTRODUCTION

The studies of the pharmacological direction [1–5] presented in the literature on the immobilization of biologically active substances on natural sorbents indicate an increased interest in studying the properties of enterosorbents based on aluminosilicates which can be used as effective carriers of prolonged action pharmaceutical preparations. Among natural aluminosilicates, glauconite, a sorbent with layered structure, developed surface, high adsorption capacity, and possibility of chemical modification [6, 7] can be considered promising for use in medicine and biotechnology. One of the groups of drugs – antibiotics are cephalosporins of the 4th generation. Included in this group cefepim is characterized by a wide spectrum of action, low toxicity, favorable pharmacokinetics, compatibility with other antibacterial agents and is widely used for the treatment of severe infections in clinical therapy [8, 9].

The aim of this work was to study the sorption ability of glauconite with respect to cefepime hydrochloride.

EXPERIMENT

The object of the study was chosen a clayey layered mineral – glauconite, deposits of the southwest of the Voronezh anteclise [10]. The phase com-

position of the studied glauconite is represented by alternating-layer mineral (ALM) of the illis-smectite (I-S) series with a layer ratio of 20:80, as well as 50:50 (swelling component). The elemental analysis of the sorbent (Table 1) indicates the presence of water molecules and exchange cations K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} in the interlayer space. The total pore volume is $0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$, and the average pore diameter is 5.7 nm [11].

We used the antibiotic - cefepime hydrochloride (1-[[7-[(2-amino-4-thiazolyl) (methoxyimino)acetyl]amino] - 2 - carboxy - 8 - oxo - 5 - thia - 1 - azabicyclo [4.2.0]oct-2-en-3-yl]methyl]-1-methylpyrrolidinium hydrochloride) by Hightechhealthcare (India). The structural formula of cefepime is shown in Fig. 1.

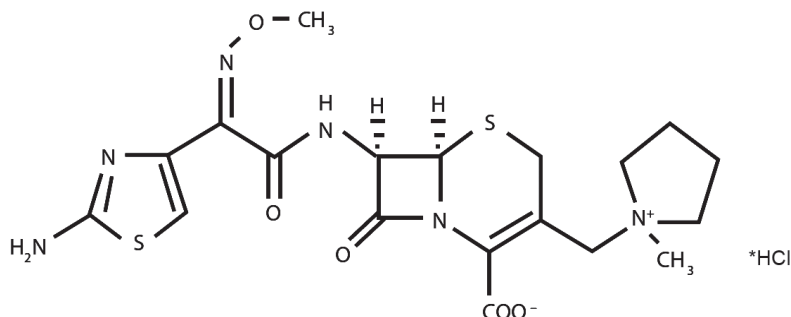
Sorption equilibrium in the system glauconite (fraction 0.02–0.04 mm) – aqueous solution of cefepime hydrochloride was studied at a temperature of 295 K under static conditions by the method of variable concentrations [12]. The interval of antibiotic concentrations used was 0.05–4.0 mmol/l. A weighed portion of the sorbent weighing $0.10 \pm 0.0002 \text{ g}$ in an air-dry state was brought into contact with 200.0 ml of an aqueous solution of the preparation of the known concentration and kept under constant stirring for 2 hours at a given temperature. The time to establish equilibrium in the studied system was determined from the

✉ Tatiana A. Krysanova, e-mail: takrys@yandex.ru



Table 1. Elemental composition of natural glauconite

Sample	Element, atom. %											Total
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe	Ti	Cu	S	
Glt-Nat	-	1.54	3.66	15.86	1.74	0.42	0.05	4.48	0.11	-	0.05	100

**Fig. 1.** Chemical formula of cefepime hydrochloride.

Sorption equilibrium in the system glauconite (fraction 0.02–0.04 mm) – aqueous

preliminary kinetic experiment. The sorption of the antibiotic was carried out from solutions with pH = 4.2, in which cefepime was present in the solution mainly in the form of a cation.

The equilibrium phases were separated by filtration, the filtrate was analyzed for antibiotic content by means of a spectrophotometric method on the Shimadzu UV-1800 spectrophotometer under the analytical wavelength of $\lambda = 257 \text{ nm}$ ($\epsilon = 7951 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $S_r = 0.003$). The amount of the sorbed preparation was determined by means of difference in the solution concentrations before and after contact with the sorbent. The content of K^+ ions in the equilibrium solution was determined by means of flame photometry (error 2.0%), Ca^{2+} and Mg^{2+} ions by means of complexometry (error 0.4 %). The experimental results were processed by means of mathematical statistics with a confidence coefficient of 0.95.

IR spectra of glauconite before and after contact with the aqueous solution of cefepime hydrochloride were recorded on the Bruker Equinox 55 spectrometer with Fourier transform in the diffusion reflection mode in the frequency range 400–4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} at a temperature of 298 K. The method error is 3 %. The literature [13,14] was used to interpret the obtained IR spectra.

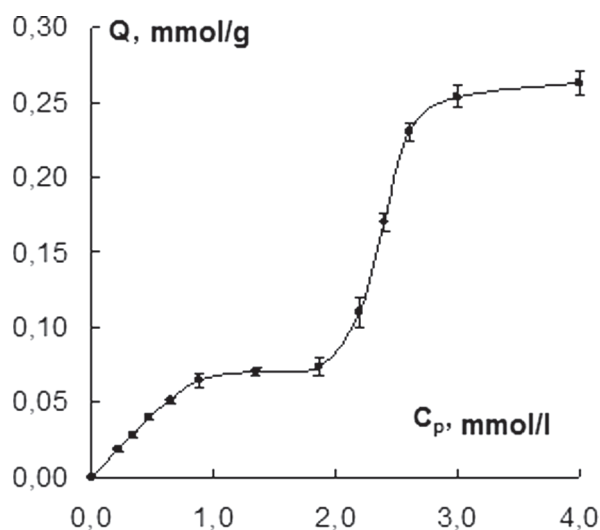
RESULTS AND DISCUSSION

The immobilization of biologically active substances (in particular, antibiotics) on aluminosilicates is a complex specific process, including both the possibility of ion exchange of extra-frame cations with antibiotic cations, and the appearance of additional polymolecular interactions in the system. The interfacial distribution of cefepime hydrochloride

in the system glauconite – aqueous solution of antibiotic is shown in Fig. 2.

According to the IUPAC nomenclature, isotherms can be attributed to type IV, according to Giles classification, they correspond to the S-form [15], which indicates the multilayer nature of the antibiotic fixation on glauconite.

When the drug is sorbed from dilute solutions (less than 0.8 mmol/l), the nature of the isotherm is linear. Then a plateau is observed, which suggests a monolayer fixation of the antibiotic on the active groups of glauconite, which are the electronegative centers of the alumina-oxygen frame of the sorbent [16]. The amount of monolayer-fixed cefepime is equivalent to the total amount of extra-frame cations (K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) transferred to

**Fig. 2.** Isotherm of sorption of cefepime hydrochloride from an aqueous solution on glauconite at 295 K

the equilibrium solution. Consequently, the formation of a monomolecular layer proceeds in accordance with the equivalent exchange mechanism. The K^+ -ion, which is the predominant off-frame cation of glaucanite plays the main role in the ion exchange [11].

The sorption of cefepime hydrochloride on glaucanite is characterized by the appearance of additional absorption bands on the IR spectrum of the sorbent and the shift of the maxima of the main absorption bands. The fixation of cefepime on the active centers of glaucanite in accordance with the mechanism of equivalent exchange with extra-frame metal cations is manifested in the shift in the frequencies of stretching vibrations corresponding to Si – O – (Al) groups of glaucanite ($1106 \rightarrow 1062$ and $1022 \rightarrow 1010 \text{ cm}^{-1}$) and NH-antibiotic groups ($1543 \rightarrow 1520$) to the low frequency area of the spectrum compared with the oscillation frequency in the spectra of the initial sorbent and pure antibiotic. The presence of sorbed cefepime in the IR spectrum while maintaining its biological activity is also manifested in the appearance of an absorption band at 1774 cm^{-1} , corresponding to vibrations of the group C=O in the β -lactam ring of the antibiotic [13,14].

After the formation of the monolayer, with an increase in the solution concentration of the antibiotic to above 2.0 mmol/l, a sharp increase in the sorption parameter is observed without changing the ion-exchange component of the sorption process. The maximum sorption capacity of the sorbent for cefepime equal to 0.26 mmol/g (126 mg/g) was revealed. Probably, adsorbing on the negative centers of the glaucanite framework, the cefepime ions become new sorption centers for the next lay-

ers of the antibiotic. Multilayer sorption of cefepime is possible as a result of the formation of its associates due to hydrogen bonds [15].

In the IR spectrum of the sorbent containing the antibiotic, absorption bands are observed in the 1380 and 1675 cm^{-1} areas, which are responsible for the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the COO-group participating in the formation of the hydrogen bond. The formation of associates due to the hydrogen bond is also indicated by the shift to the low-frequency area of the absorption bands at 3070 and 1520 cm^{-1} , which are responsible for stretching and deformation vibrations of the NH group.

To determine the quantitative characteristics of the sorption of the antibiotic on glaucanite in the concentration range responsible for the formation of the monolayer of the preparation, Langmuir, Freundlich, and Redlich–Peterson models were used [17–19]. To determine the values of the constants included in the equations of the Langmuir and Freundlich isotherms, linearized equations of these models were used. The values of the parameters included in the equations of the models and the correlation coefficients are presented in Table 2.

The obtained values of the correlation coefficients (R^2) indicate that the sorption of cefepime as a result of equivalent exchange with extra-frame cations is most likely described by the Langmuir equation. The applicability of the model in this case indicates the equivalence of the active centers and the uniformity of the surface of glaucanite. The value of the parameter β in the Redlich–Peterson equation is close to 1, which confirms that the sorption of the antibiotic from the diluted solutions proceeds according to the Langmuir mechanism.

Table 2. Values of sorption parameters calculated with use of Langmuir, Freundlich and Redlich–Peterson equations

Langmuir model				
Cefepime	$K_L, \text{ dm}^3/\text{mole}$	$\bar{Q}_\infty, \text{ mmol/g}$	R^2	
	2.02	0.09	0.99	
Freundlich model				
Cefepime	$K_F, (\text{dm}^3)^{1/n}(\text{mmol})^{1-1/n}/\text{g}$	n	R^2	
	2.60	2,00	0.94	
Redlich-Peterson model				
Cefepime	$K_R, \text{ dm}^3/\text{g}$	$a_R, (\text{dm}^3)^\beta/\text{mmol}^\beta$	β	R^2
	1.08	2.40	0.99	0.95

where \bar{Q}_∞ – maximum amount of the sorbed preparation (monolayer capacity), mmol/g; K_L – sorption equilibrium constant, dm^3/mmol ; n – Freundlich isotherm constant; K_F – Freundlich isotherm constant (sorption capacity) $(\text{dm}^3)^{1/n}(\text{mmol})^{1-1/n}/\text{g}$; a_R and K_R – Redlich–Peterson isotherm constants, $(\text{dm}^3)^\beta/\text{mmol}^\beta$ и dm^3/g respectively; β – constant, the value of which should lie in the interval $0 < \beta < 1$.

The equilibrium distribution coefficient that determines the selectivity of glauconite to the antibiotic in the entire range of the studied solution concentrations (Fig. 3) was calculated.

In the initial section of the curve, when the monolayer is formed, a sharp decrease in the distribution coefficient is observed, and then its values practically do not change. Decrease in the distribution coefficient with increasing concentration may be due to additional interactions in the system studied, leading to steric restrictions [20].

CONCLUSION

The patterns of sorption of cefepime hydrochloride on glauconite at a temperature of 295 K have been revealed. It is shown that the monolayer binding of the antibiotic to glauconite occurs as a result of equivalent exchange with extra-frame cations of the sorbent, and the polymolecular nature of sorption is associated with the formation of cefepime hydrochloride associates due to hydrogen bonds. It has been revealed that the sorption of the antibiotic from dilute solutions is described by the Langmuir model with maximum probability. The sorption parameters have been calculated using the linearized Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson equations and the equilibrium distribution coefficient.

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Kevadiya Bravesh D., Ghanshyam V. Joshi, Has-mukh A. Patel, et al. Montmorillonite-alginate nanocomposites as a drug delivery system: intercalation and in vitro release of vitamin B₁ and vitamin B₆. *Journal of Biomaterials Applications*, 2010, v. 25(2), pp. 161–177. DOI: <https://doi.org/10.1177/0885328209344003>
2. Farias T., Rabdel Ruiz-Salvador A., Lya Velazco, et al. Preparation of natural zeolitic supports for potential biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, v. 118, pp. 322–328. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.054>
3. Chernova R. K., Venig S. B., Naumova G. N., et al. Sorption of tetracycline and its degradation products by glauconite. *Scientific almanac*, 2015, no. 7, pp. 930–934. DOI: <https://doi.org/10.17117/na.2015.07.930>
4. Vlasova N. N. Interaction of highly dispersed silica with some medicinal substances. *Surface*, 2016, v. 8(23), pp. 236–247. DOI: <https://doi.org/10.15407/surface.2016.08.236>

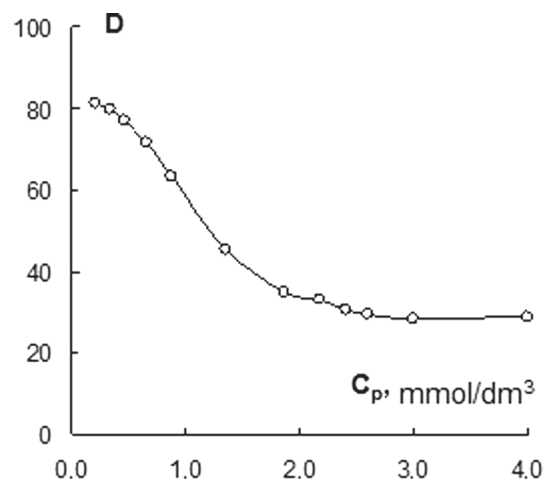


Fig. 3. Dependence of the distribution coefficient of cefepime hydrochloride from its equilibrium concentration

5. Stavinskaya O. N., Laguta I. V. The properties of silica-gelatin composites. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, v. 84(6), pp. 1045–1048. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036024410060270>
6. *Fiziko-khimicheskiye i mediko-biologicheskiye svoystva prirodnikh zeolitov* [Physicochemical and biomedical properties of natural zeolites] / Ed. by Z. V. Belousova. Novosibirsk, Izd-vo un-ta geologii i geofiziki, 1990, 70 p. (in Russ.)
7. Breck D. W. *Zeolite molecular sieves: Structure, Chemistry and Use*. Wiley–Interscience, New York, 1974, 771 p.
8. Egorov N. S. *Osnovy ucheniya ob antibiotikakh* [Fundamentals of the doctrine of antibiotics]. Moscow, Nauka Publ., 2004, 528 p. (in Russ.)
9. Yakovlev P. V. Ciprofloxacin in the treatment and prophylaxis of surgical infections. *Antibiotiki i khimioterapiya*, 1999, v. 44(7), pp. 32–37. (in Russ.)
10. Zhabin A. V., Savko A. D. *Glaukonity Voronezhskoy anteklizy. Ocherki po regionalnoy geologii* [Glauconites of the Voronezh anteclise. Essays on regional Geology]. Saratov, Nauka Publ., 2008, pp. 48–56. (in Russ.)
11. Novikova L. A., Belchinskay L. I., Krupskaya V. V., et al. Effect of acid and alkaline treatment on physical and chemical properties of natural glauconite surface. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2015, v. 15(5), pp. 730–740. Available at: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/327> (accessed 23.10.2019) (in Russ.)
12. Polyanskiy N. G., Gorbunov V. G., Polyanskaya N. L. *Research methods of ion exchangers*. Moscow, Khimiya Publ., 1976, 208 p. (in Russ.)
13. Nakanisi K. *Infrared spectroscopy and structure of organic compounds*. Moscow, Mir Publ., 1987, 220 p. (in Russ.)
14. Bekker Yu. *Spektroskopiya* [Spectroscopy]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2009, 528 p. (in Russ.)

15. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, v. 57(4), pp. 603–619. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

16. Kotova D. L., Fam Tkhi Gam, Krysanova T. A., et al. Description of pyridoxine hydrochloride sorption isotherm on clinoptilolite tuff. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2014, v. 14(4), pp. 572–577. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20140404.pdf> (accessed 23.10.2019) (in Russ.)

17. Langmuir I. The Constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, v. 39(9), pp. 1848–1906. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>

18. Freundlich H. M. F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 1906, v. 57, pp. 385–447.

19. Redlich O. A., Peterson D. L. Useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63(6), pp. 1024–1025. DOI: <https://doi.org/10.1021/j150576a611>

20. Pyul'man B. Intermolecular interaction: from diatomic molecules to biopolymers, Moscow, Mir Publ., 1981, 592 p. (in Russ.)

УДК 543.183.7

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2189>

Поступила в редакцию 24.10.2019

Подписана в печать 15.11.2019

ISSN 1606-867X

Равновесие в системе глауконит-водный раствор гидрохлорида цефепима

© 2019 Т. А Крысанова[✉], Д. Л. Котова, Мохаммед Т. Бестун

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

Аннотация

Изучение сорбционной способности природных алюмосиликатов разной химической природы по отношению к лекарственным препаратам (в частности, к антибиотикам) для повышения их стабильности и эффективности применения является одной из актуальных проблем современной химии сорбционных процессов.

Выявлены закономерности сорбции антибиотика (гидрохлорида цефепима) из водного раствора на глинистом слоистом минерале (глауконите) при температуре 295 К. Установлено, что в мономолекулярной сорбции цефепима на глинистом алюмосиликате основная роль принадлежит механизму эквивалентного обмена внекаркасных катионов на катионы цефепима за счет электростатического взаимодействия между электроотрицательными центрами алюмоокислородного каркаса глауконита и активными группами антибиотика с положительным зарядом. Показано, что полимолекулярный характер сорбции антибиотика проявляется в образовании ассоциатов цефепима за счет водородных связей, когда закрепленные на сорбенте молекулы антибиотика выступают в роли новых активных центров сорбции. Данные подтверждены ИК-спектроскопическим исследованием.

Изотерма сорбции гидрохлорида цефепима на глауконите описана с применением уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха – Петерсона. Выявлено, что сорбция антибиотика из разбавленных растворов с максимальной вероятностью описывается моделью Ленгмюра.

С помощью данной модели рассчитаны величины предельной емкости моно слоя и значения коэффициента сорбционного равновесия для гидрохлорида цефепима. Рассчитан равновесный коэффициент распределения, свидетельствующий о селективности глауконита к антибиотику во всей области исследуемых концентраций раствора.

Ключевые слова: сорбция, глауконит, гидрохлорид цефепима.

✉ Крысанова Татьяна Анатольевна, e-mail: takrys@yandex.ru

Крысанова Татьяна Анатольевна – к. х. н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: takrys@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1720-6358>.

Котова Диана Липатьевна – д. х. н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6060-088X>.

Мохаммед Т. Бестун – магистрант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация.

Tatiana A. Krysanova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: takrys@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1720-6358>.

Diana L. Kotova – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6060-088X>.

Mohammed T. Bestoon – undergraduate, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation.

Влияние режимов электрохимического травления при одностадийном и двухстадийном формировании пористого кремния на степень окисления его поверхностных слоев в естественных условиях

по материалам XXIII Всероссийской конференции с международным участием
«Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»
(Воронеж, 1–4 октября 2019)

©2019 А. С. Леньшин[✉], К. А. Барков, Н. Г. Скопинцева, Б. Л. Агапов, Э. П. Домашевская

Воронежский государственный университет

Университетская площадь, д. 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. В работе методами растровой электронной микроскопии и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии были проведены исследования особенностей формирования многослойных структур пористого кремния и установлено влияние изменения плотности тока при электрохимическом травлении монокристаллических пластин кремния на фазовый состав поверхностных слоев сформированной пористой структуры.

Ключевые слова: кремний, пористый кремний, многослойные структуры, электрохимическое травление, рентгеновская эмиссионная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Использование пористого кремния Por-Si в качестве чувствительного материала для различных сенсоров связано с чрезвычайно большой площадью поверхности пористых структур по отношению к объему (до 500 м²/г), высокой реакционной способностью его поверхности и фотолюминесцентными свойствами. На структурах пористого кремния продемонстрированы возможности создания газовых сенсоров и сенсоров влажности, действие которых основано на изменении значения тока, проходящего через структуру при адсорбции соответствующих молекул. Фотонные кристаллы в виде многослойных периодических систем на основе Por-Si также обладают перспективными оптическими свойствами, которые могут быть использованы для сенсорики химических и биологических объектов. Их оптические свойства чувствительны к небольшим изменениям показателя преломления в пористых слоях. Такие изменения в оптических свойствах были использованы для обнаружения различных типов ДНК, белков, бактерий и ферментов, органических паров. Многослой-

ные пористые структуры также могут быть применены в качестве интерференционных фильтров в оптике для ИК, видимой или УФ-области спектра [1–5].

Изменением условий формирования пористого кремния можно добиться получения необходимых функциональных характеристик пористого слоя, таких как диаметр и расстояние между порами, удельная площадь поверхности, состав поверхности и др. [6–10]. В большинстве работ, посвященных многослойным структурам на основе Por-Si, ставится задача исследования функциональной характеристики (в зависимости от возможного применения) конкретной структуры, состав которой считается известным. Предполагается, что она не подвержена деградации, состав и свойства внутри каждого конкретного слоя стабильны и однородны, рост следующего слоя не влияет на строение предыдущего [11–13].

Целью данной работе являлось установление особенностей влияния изменений плотности тока при электрохимическом травлении кремния в процессе формирования многослойных систем Por-Si, на общий вид морфологии всего пористого слоя и фазовый состав на поверхности верхнего пористого слоя.

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



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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многослойные структуры пористого кремния (multi-por-Si) формируются на поверхности подложек кристаллического кремния путем электрохимического анодирования в плавиковой кислоте HF при периодическом изменении плотности тока электрохимического травления (ЭХТ). Однослойные и двухслойные образцы пористого кремния были сформированы на пластинах монокристаллического кремния (КЭФ (100), $\rho = 0.2 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$) в растворе HF, изопропилового спирта $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и перекиси водорода H_2O_2 , взятых в соотношении 2:2:1. При этом в процессе ЭХТ ступенчато изменялась плотность тока. Режимы травления приведены в табл. 1.

Исследования морфологических особенностей сечения образцов были проведены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6380 LV. Ультратонкие рентгеновские эмиссионные $\text{Si L}_{2,3}$ -спектры (УМРЭС) кремния образцов por-Si были получены на уникальном лабораторном рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500, в высоком вакууме $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ mm Hg}$ с энергетическим разрешением $\pm 0.3 \text{ eV}$. Данная методика чувствительна к локальной парциальной плотности электронных состояний атомов определенного сорта, благодаря чему возможна качественная оценка атомного строения пористого кремния и полуколичественная оценка относительного содержания фаз в данном материале [14]. В случае пористого кремния $\text{Si L}_{2,3}$ спектры отражают распределение $\text{Si}(3s + 3d)$ состояний с преобладанием $\text{Si} 3s$. Глубина анализа образцов составляла 30 и 120 nm при ускоряющем напряжении на аноде рентгеновской трубки, на который помещался исследуемый образец, 2 и 6 kV соответственно [15].

Экспериментальные УМРЭС $\text{Si L}_{2,3}$ обрабатывались с помощью специальной компьютерной программы, которая позволяет формировать модельный спектр суммированием спектров эталонных фаз кремния с соответствующими весовыми коэффициентами, которые могут входить в состав пористого слоя, и определять фазовый состав полученных образцов por-Si путем подгонки модельного спектра к экспериментальному [14]. При моделировании $\text{Si L}_{2,3}$ -спектров образцов por-Si использовались следующие эталонные спектры $\text{Si L}_{2,3}$: монокристаллического кремния c-Si; аморфного гидрированного кремния a-Si:H; низкокоординированного кремния $\text{Si}(1c)$ с координационным числом 2.5–3, который наблюдался в аморфных пленках Si [16];

Таблица 1. Режимы получения образцов пористого кремния

[Table 1. Parameters of porous silicon samples formation]

No	Etching mode	Anodizing current density, mA/cm ²	Time, min
205	single stage	15	10
206	two-stage	50	10
207	two-stage	15/50	5 / 5
208	two-stage	50/15	5 / 5
209	two-stage	50/30	5 / 5

субоксида кремния $\text{SiO}_{1,3}$ и диоксида кремния SiO_2 [16, 17]. Погрешность моделирования определялась как разница площадей под экспериментальным и смоделированным спектрами $\text{Si L}_{2,3}$ и не превышала 10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения сколов образцов por-Si, полученных в одностадийных режимах ЭХТ с плотностями тока анодирования 15 mA/cm^2 (№ 205) и 50 mA/cm^2 (№ 206). Результаты рис. 1 показывают, что при увеличении плотности тока в указанном диапазоне происходит не только увеличение толщины пористого слоя и размера пор, но и происходит частичное растрескивание пористого слоя с нарушением его однородности. Так, толщина пористого слоя образца № 205, полученного в одностадийном режиме при плотности тока $j = 15 \text{ mA/cm}^2$, составила $\sim 20 \mu\text{m}$, а толщина пористого слоя для образца № 206, полученного при плотности тока $j = 50 \text{ mA/cm}^2 \sim 30 \mu\text{m}$ (рис. 1). С учетом времени травления 10 min, скорость травления составила $\sim 2 \mu\text{m/min}$ и $3 \mu\text{m/min}$ для образцов № 205 и № 206 соответственно и возросла в полтора раза при более чем трехкратном росте плотности тока.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения сколов образцов пористого кремния № 7–9, полученных в режимах двухстадийного травления. Образцы № 207 и 208 получены при плотности тока анодирования $j = 15/50 \text{ mA/cm}^2$ и $j = 50/15 \text{ mA/cm}^2$ соответственно, т. е. в режиме нарастания и убывания плотности тока ЭХТ, толщина пористого слоя образцов составила $\sim 25 \mu\text{m}$. Толщина пористого слоя образца № 209, полученного в режиме двухстадийного травления $j = 50/30 \text{ mA/cm}^2$, $\sim 30 \mu\text{m}$. Анализ изображений

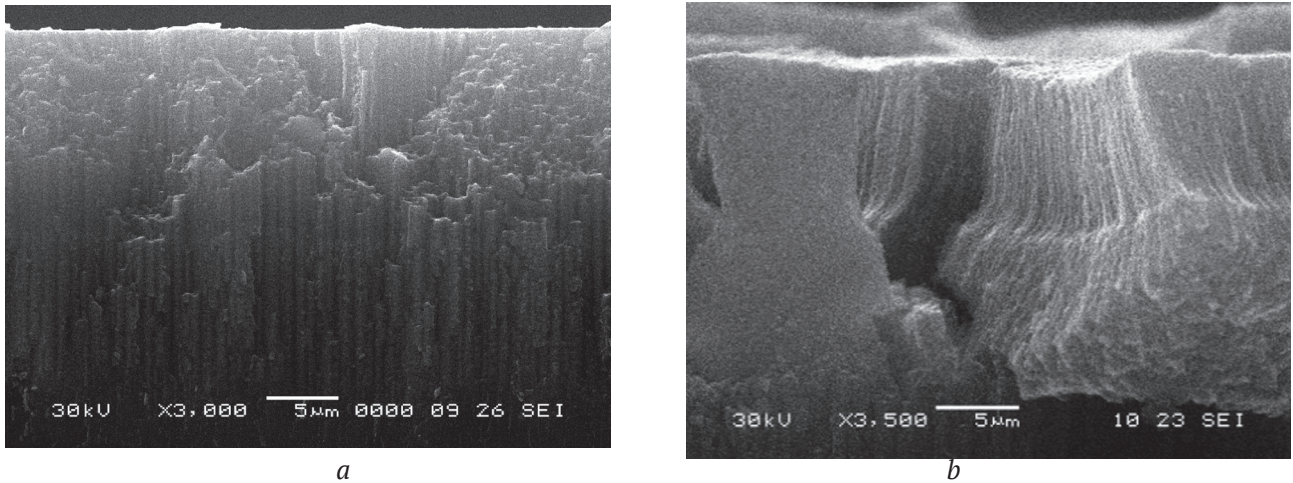


Рис. 1. РЭМ-изображения сколов образцов пористого кремния, полученных в режимах одностадийного травления: *a)* № 205 $j = 15 \text{ mA/cm}^2$; *b)* № 206 $j = 50 \text{ mA/cm}^2$
[Fig. 1. SEM images of cleavages of porous silicon samples obtained in single-stage etching modes: *a)* № 205 $j = 15 \text{ mA/cm}^2$; *b)* № 206 $j = 50 \text{ mA/cm}^2$]

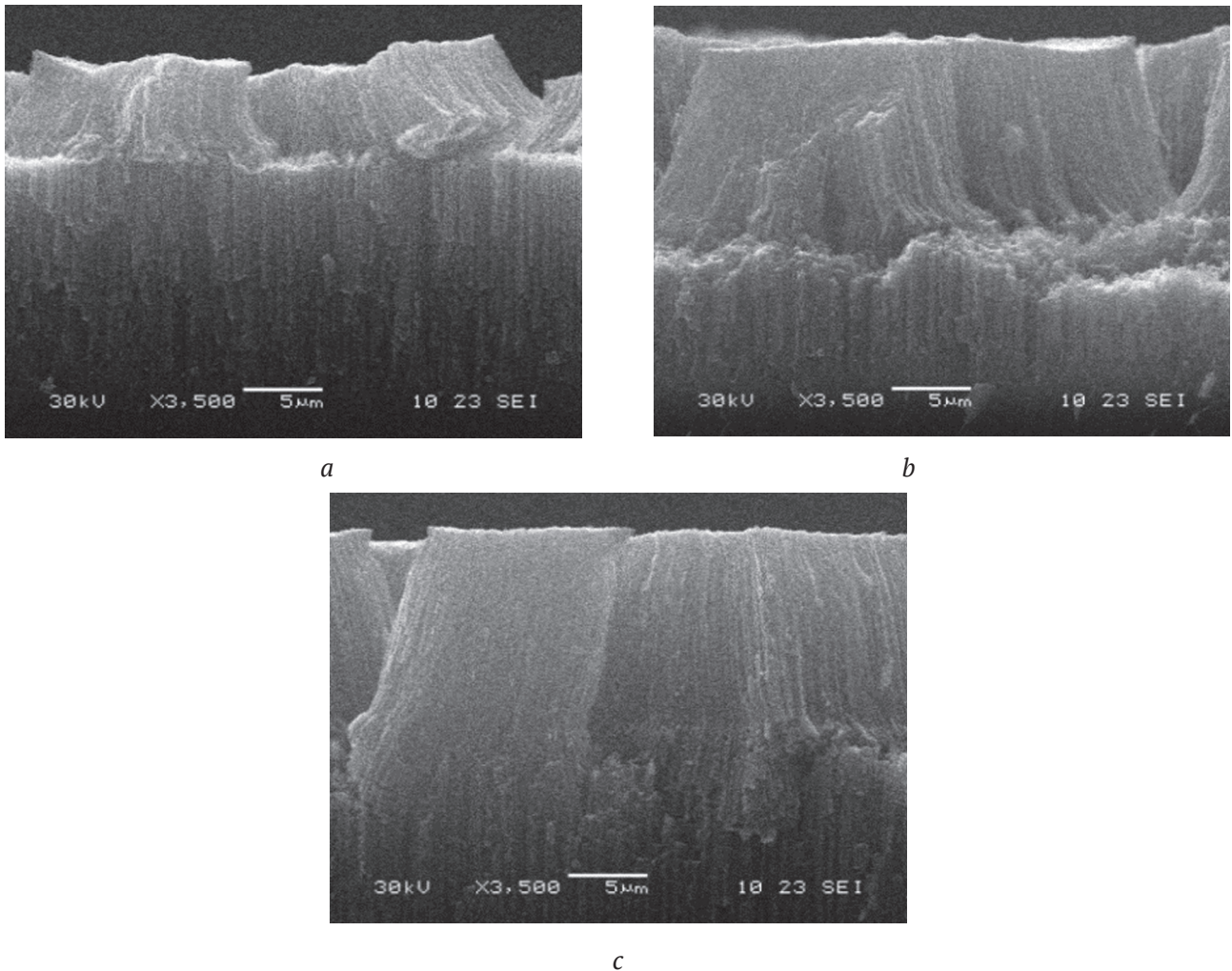


Рис. 2. РЭМ-изображения сколов образцов пористого кремния, полученных в режимах двухстадийного травления: *a)* № 207, $j_a = 15/50 \text{ mA/cm}^2$; *b)* № 208, $j_a = 50/15 \text{ mA/cm}^2$; *c)* № 209, $j_a = 50/30 \text{ mA/cm}^2$
[Fig. 2. SEM images of cleavages of porous silicon samples obtained in two-stage etching modes: *a)* № 207, $j_a = 15/50 \text{ mA/cm}^2$; *b)* № 208, $j_a = 50/15 \text{ mA/cm}^2$; *c)* № 209, $j_a = 50/30 \text{ mA/cm}^2$]

сколов образцов позволяет сделать вывод, что глубина залегания границы между слоями структуры определяется первичным режимом ЭХТ. При этом увеличение средней плотности тока в течение всего времени ЭХТ, как и в случае одностадийного травления, приводит к формированию более развитой поверхности пористого слоя.

На рис. 3а и 3б приведены экспериментальные рентгеновские эмиссионные спектры Si L_{2,3} (точки) от образцов por-Si для глубины анализа 30 и 120 nm и смоделированные спектры из эталонных фаз, полученные в результате лучшей подгонки к экспериментальным (сплошная линия). Спектры были сняты спустя 3 месяца после получения образцов. Глубина анализа методом УМРЭС, не превышающая 120 nm, для всех образцов значительно меньше, чем толщина «верхнего» пористого слоя, поэтому, фактически, данной методикой мы исследуем изменения состава поверхности первого слоя на различных глубинах, в том числе, происходящие вследствие роста второго «нижнего» слоя, формирующегося при изменении тока ЭХТ.

Процентное соотношение фаз, полученное в результате моделирования Si L_{2,3} USXES-спектров всех образцов для глубин 30 и 120 nm, приведены в табл. 2 и 3. Следует отметить, что, несмотря на то, что спектры эталонных фаз [14] имеют отличительные особенности, очень часто возможно несколько вариантов разложения экспериментального спектра через сумму спектров эталонных компонент без существенного увеличения погрешности моделирования, что создает

сложности при интерпретации полученных результатов. Однако во многих случаях для анализа рационально группировать результаты разложения на вклад «неокисленных» фаз, куда входят фазы аморфного, кристаллического, низкоординированного кремния и «окисленных», куда входят диоксид и субоксид кремния.

Из сопоставления данных табл. 2 и 3 видно, что для всех образцов в поверхностном слое пористого кремния (30 nm) процент содержания окисленных фаз значительно превышает количество неокисленных (~60 к 40). Анализ фазового состава образцов на глубине порядка 120 nm показывает обратную ситуацию (~40 на 60), что в целом характерно для данного материала [18], поскольку на поверхности пористого кремния взаимодействие с атмосферным кислородом происходит более активно, чем в глубине пор, и свидетельствует о том, что общие закономерности формирования пористого кремния сохраняются и в случае формирования многослойных структур.

Для анализа полученных данных были построены графические зависимости, показывающие изменения процентного соотношения окисленных и неокисленных фаз на различных глубинах анализа в зависимости от режимов получения образцов. На рис. 4 представлены графические зависимости для образцов por-Si № 206 (50 mA/cm²), № 209 (50/30 mA/cm²), № 208 (50/15 mA/cm²). Значения на кривой расположены по уменьшению (рис. 4) плотности тока в процессе ЭХТ образцов.

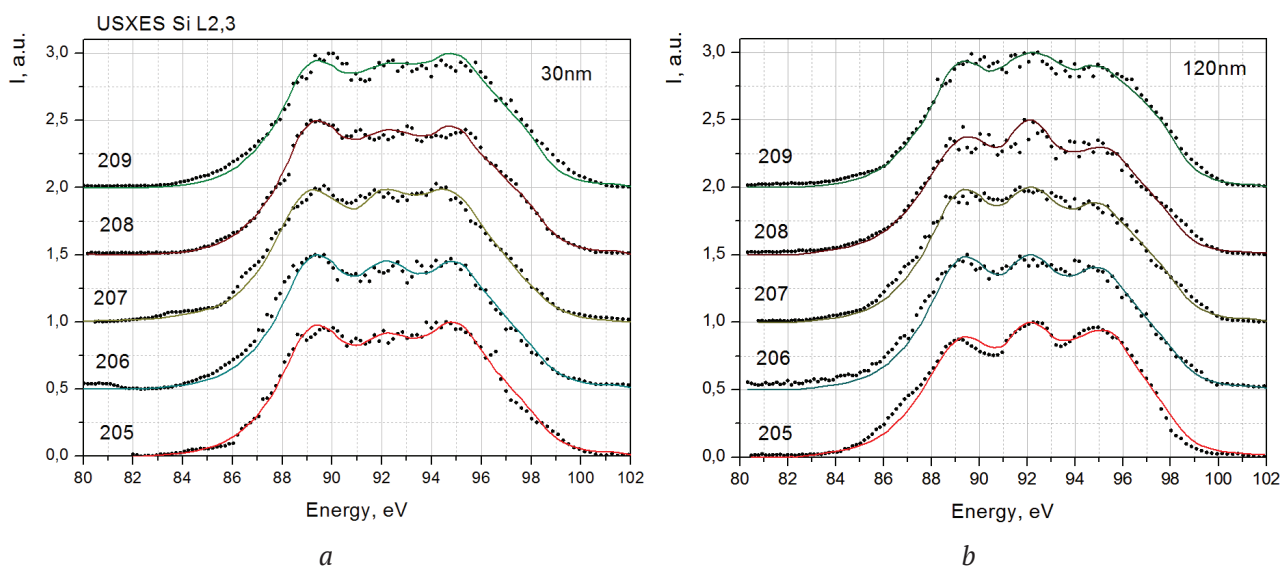


Рис. 3. USXES Si L_{2,3} спектры однослойных и двухслойных образцов por-Si: а) глубина анализа 30 nm; б) 120 nm

[**Fig. 3.** USXES Si L_{2,3} spectra of single-layer and two-layer por-Si: а) depth of analysis 30 nm; б) 120 nm]

Таблица 2. Фазовый состав образцов por-Si (глубина анализа 30 nm)
 [Table 2. Phase composition of por-Si samples (depth of analysis 30 nm)]

No	Etching mode, mA/cm ²	a-Si, %	c-Si, %	a-Si(lc), %	% non-oxidized phases	SiO _{1,3'} , %	SiO _{2'} , %	% oxidized phases	% Err.
205	15	7	32	–	39	40	21	61	7
206	50	–	44	–	44	42	14	56	9
207	15/50	–	45	–	45	25	30	55	7
208	50/15	9	25	8	42	58	–	58	5
209	50/30	15	14	14	43	41	16	57	9

Таблица 3. Фазовый состав образцов por-Si (глубина анализа 120 nm)
 [Table 3. Phase composition of por-Si samples (depth of analysis 120 nm)]

No	Etching mode, mA/cm ²	a-Si, %	c-Si, %	a-Si(lc), %	% non-oxidized phases	SiO _{1,3'} , %	SiO _{2'} , %	% oxidized phases	% Err.
205	15	–	49	8	57	–	43	43	7
206	50	–	53	–	53	28	19	47	9
207	15/50	–	46	10	56	38	6	44	7
208	50/15	7	60	–	67	2	31	32	8
209	50/30	7	20	33	60	40	–	40	7

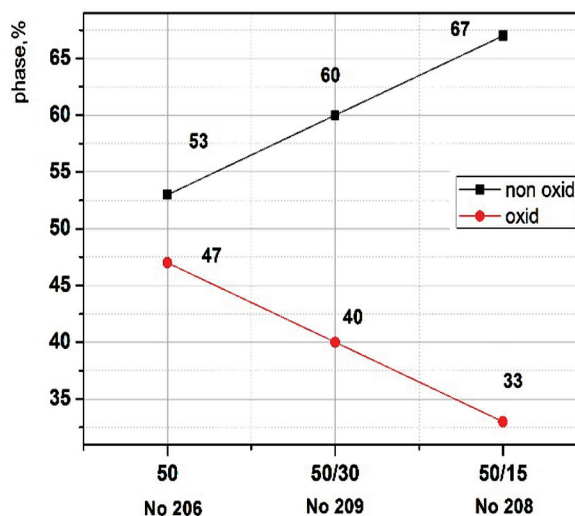
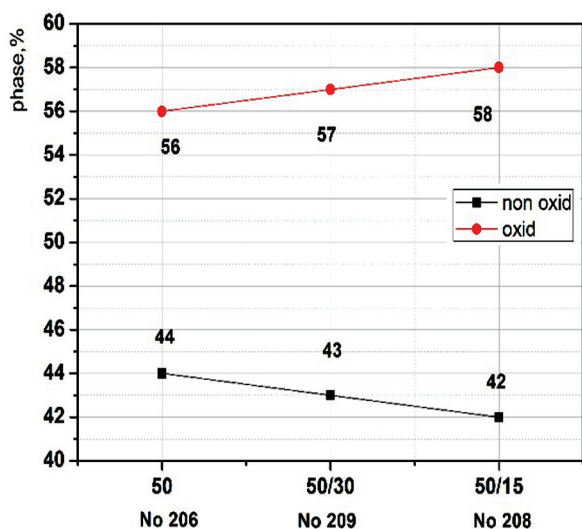


Рис. 4. Процентное соотношение окисленных и неокисленных фаз на глубине:
 а) 30 nm и б) 120 nm для образцов, полученных в режимах с уменьшением тока анодирования
 [Fig. 4. Percentage of oxidized and non-oxidized phases at a depth of:
 а) 30 nm and б) 120 nm for samples obtained in modes with a anodization current decrease]

Из рис. 4а видно, что при режимах с уменьшением плотности тока анодирования на втором этапе доля окисленных фаз на поверхности незначительно увеличивается, а доля неокисленных уменьшается. Учитывая то, что между получением образцов и их анализом методом USX-ES прошло около 3-х месяцев, можно предполо-

жить достаточно сильное влияние естественного окисления на состав поверхностных слоев por-Si, существенно «сглаживающее» колебания состава поверхности вследствие изменения технологического режима. В то же время как в более глубоком слое (рис. 4b) доля неокисленных фаз заметно увеличивается, а доля окисленных умень-

шается. Подобную зависимость можно объяснить тем, что в режимах с уменьшением плотности тока анодирования (для многостадийного режима) или при малой плотности тока анодирования (для одностадийного режима) диаметр пор уменьшается по глубине, что снижает доступ кислорода в более глубокие слои [19].

На рис. 5 представлены графические зависимости для образцов por-Si № 205 (15 mA/cm²), № 207 (15/50 mA/cm²), № 206 (50 mA/cm²). Значения на кривой расположены по увеличению (рис. 4) плотности тока в процессе ЭХТ образцов.

При режимах формирования por-Si с увеличением плотности тока анодирования в поверхностном слое (30 nm) наблюдается небольшое снижение процента окисленных фаз, а в более глубоких слоях вклад окисленных фаз растет (рис. 5). При этом доля неокисленных фаз увеличивается на поверхности, но уменьшается на глубине. Данный тренд можно объяснить тем, что с увеличением плотности тока анодирования происходит формирование пор с большим диаметром, вследствие чего адсорбируемый кислород активнее проникает в более глубокие слои.

Таким образом, в работе показаны особенности формирования многослойных структур por-Si в режимах со ступенчатым изменением плотности тока ЭХТ. Показано, что морфология и фазовый состав пористого слоя как для однослойных, так и для многослойных структур отличается от поверхности к объему и зависит от

режима формирования, что необходимо учитывать при создании на основе мультислоев por-Si устройств функциональной электроники.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 19-42-363004.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moshnikov V., Gracheva I., Lenshin A., Spivak Yu. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012 v. 358(3), pp. 590–595. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.10.017>
2. Pacholski C. Photonic crystal sensors based on porous silicon // *Sensors*, 2013, v. 13(4), pp. 4694–4713. DOI: <https://doi.org/10.3390/s130404694>
3. Harraz F. Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review // *Sensors and Actuators B*, 2014, v. 202, pp. 897–912. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.048>

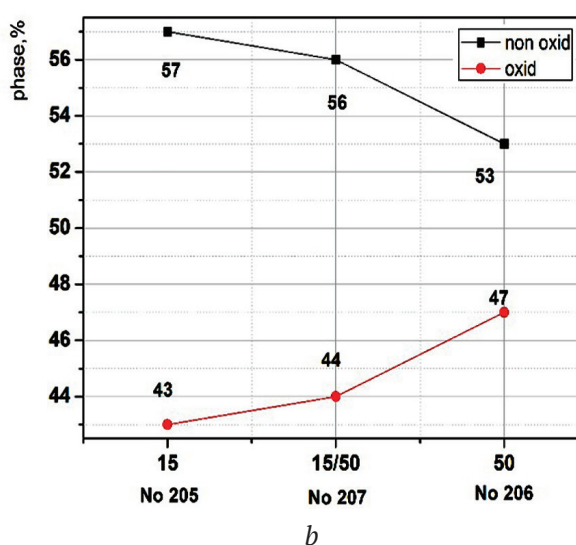
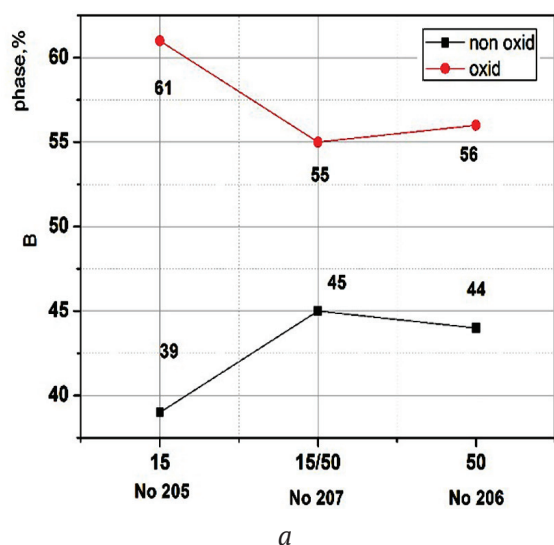


Рис. 5. Процентное соотношение окисленных и неокисленных фаз на глубине: а) 30 nm и б) 120 nm для образцов, полученных в режимах с увеличением тока анодирования [Fig. 5. Percentage of oxidized and non-oxidized phases at a depth of: a) 30 nm and b) 120 nm for samples obtained in modes with a anodization current increase]

4. Jane A., Dronov R., Hodges A., Voelcker N. Porous silicon biosensors on the Advance // *Trends in Biotechnology*, 2009, v. 27(4), pp. 230–239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.12.004>
5. RoyChaudhuri C. A review on porous silicon based electrochemical biosensors: beyond surface area enhancement factor // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, v. 10, pp. 310–323. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.089>
6. Canham L. Properties of porous silicon. Ed. by Canham L., Malvern: DERA, 1997, 400 p.
7. Lenshin A., Kashkarov V., Spivak Yu., Moshnikov V. Investigations of nanoreactors on the basis of p-type porous silicon: Electron structure and phase composition // *Materials Chemistry and Physics*, 2012, v. 135(2–3), pp. 293–297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.095>
8. Lenshin A., Kashkarov V., Turishchev S., Smirnov M., Domashevskaya E. Effect of natural aging on photoluminescence of porous silicon // *Technical Physics Letters*, 2011, v. 37(9), pp. 789–792. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063785011090124>
9. Seredin P., Lenshin A., Goloshchapov D., Lukin A., Arsentyev I., Bondarev A., Tarasov I. Investigations of nanodimensional Al₂O₃ films deposited by ion-plasma sputtering onto porous silicon // *Semiconductors*, 2015, v. 49(7), pp. 915–920. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063782615070210>
10. Qian M., Bao X.Q., Wang L.W., Lu X., Shao J., Chen X.S. Structural tailoring of multilayer porous silicon for photonic crystal application. // *Journal of Crystal Growth*, 2006, v. 292(9), pp. 347–350. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2006.04.033>
11. Verma D., Khan F., Singh S. Correlation between reflectivity and photoluminescent properties of porous silicon films // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, v. 95(1), pp. 30–33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.05.030>
12. Theiß W. The dielectric function of porous silicon – how to obtain it and how to use it // *Thin Solid films*, 1996, v. 276 (1–2), pp. 7–12. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08036-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08036-8)
13. Caballero-Hernandez J., Godinho V., Lacroix B., Haro M., Jamon D., Fernandez A. Fabrication of optical multilayer devices from porous silicon coatings with closed porosity by magnetron sputtering // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, v. 7(25), pp. 13889–13897. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02356>
14. Terekhov V., Kashkarov V., Manukovskii E., Schukarev A., Domashevskaya E. Determination of the phase composition of surface layers of porous silicon by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques // *J. Electron. Spectrosc.*, 2001, v. 114–116, pp. 895–900. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0368-2048\(00\)00393-5](https://doi.org/10.1016/s0368-2048(00)00393-5)
15. Shulakov A. X-ray emission depth-resolved spectroscopy for investigation of nanolayers. // *Journal of Structural Chemistry, Supplement*, 2011, v. 52(S1), pp. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0022476611070018>
16. Mashin A., Khokhlov A., Mashin N., Domashevskaya E., Terekhov V. X-ray spectroscopic study of electronic structure of amorphous silicon and silicene // *Semiconductors*, 2001, v. 35(8), pp. 956–961. DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1393035>
17. Domashevskaya E., Kashkarov V., Manukovskii E., Shchukarev A., Terekhov V. XPS, USXS and PLS investigations of porous silicon // *J. Electron. Spectrosc.*, 1998, v. 88–91, pp. 969–972. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0368-2048\(97\)00274-0](https://doi.org/10.1016/s0368-2048(97)00274-0)
18. Lenshin A., Kashkarov V., Domashevskaya E., Bel'tyukov A., Gil'mutdinov F. Investigations of the composition of macro-, micro- and nanoporous silicon surface by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // *Applied Surface Science*, 2015, 359, pp. 550–559. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.140>
19. Suriani Yaakob, Mohamad Abu Bakar, Jamil Ismail, Noor Hana Hanif Abu Bakar, Kamarulazizi Ibrahim. The formation and morphology of highly doped N-type porous silicon: effect of short etching time at high current density and evidence of simultaneous chemical and electrochemical dissolutions // *Journal of Physical Science*, 2012, v. 23(2), pp. 17–31. Available at: <http://jps.usm.my/wp-content/uploads/2014/10/23.2.2.pdf> (accessed 11.11.2019)

Influence of Electrochemical Etching Modes under One Stage and Two Stage Formation of Porous Silicon on the Degree of Oxidation of its Surface Layer under Natural Conditions

based on the materials of the XXIII All-Russian Conference with International Participation
“X-ray and electron spectra and chemical bond”
(Voronezh, 1–4 October 2019)

©2019 A. S. Lenshin[✉], K. A. Barkov, N. G. Skopintseva, B. L. Agapov, E. P. Domashevskaya

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

Abstract

Purpose. In this study, some features of the formation of the multilayer structures in porous silicon were investigated by scanning electron microscopy and X-ray emission spectroscopy.

Methods and techniques. Method of electrochemical etching in hydrofluoric acid solutions was used for the synthesis of substrates. Multi-layered structures were formed by the change of the current density during electrochemical etching (ECE). The morphology of the samples was studied by scanning electron microscopy (SEM). Phase composition of the samples at the different depth of analysis was investigated by ultrasoft X-ray emission spectroscopy (USXES). Computer simulation of the obtained emission spectra was performed using the spectra of references phases.

Results. Multi-layered structures of porous silicon were obtained by the electrochemical etching technique at the step change of the current density in the ECE process. Using the SEM technique, pore sizes and the thickness of the formed porous silicon layers were determined. Analysis of the samples by USXES technique with the following computer simulation enabled an understanding of the regularities in the change of the phase composition for the samples of multi-layered por-Si structures of their formation regimes.

Conclusion. Features of formation of the multi-layered por-Si structures at the step changes of the current density in ECE process were established. The morphology and phase composition of the porous layer for both single-layer and multilayer structures differed from the surface to the volume and depended on the regime of formation. This finding must be taken into account when creating functional electronics based on por-Si multilayers.

Keywords: silicon, porous silicon, multilayer structures, electrochemical etching, X-ray emission spectroscopy.

SOURCE OF FINANCING

The study was supported by RFBR and the Government of the Voronezh Region in the framework of the scientific project no. 19-42-363004 “Formation and functional characteristics of multilayer systems based on porous silicon”.*

The research results were partially obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

CONFLICT OF INTEREST

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

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

REFERENCES

1. Moshnikov V., Gracheva I., Lenshin A., Spivak Yu. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012 v. 358(3), pp. 590–595. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.10.017>
2. Pacholski C. Photonic crystal sensors based on porous silicon. *Sensors*, 2013, v. 13(4), pp. 4694–4713. DOI: <https://doi.org/10.3390/s130404694>
3. Harraz F. Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review. *Sensors and Actuators B*, 2014, v. 202, pp. 897–912. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.048>
4. Jane A., Dronov R., Hodges A., Voelcker N. Porous silicon biosensors on the Advance. *Trends in Biotechnology*, 2009, v. 27(4), pp. 230–239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.12.004>

5. RoyChaudhuri C. A review on porous silicon based electrochemical biosensors: beyond surface area enhancement factor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, v. 10, pp. 310–323. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.089>
6. Canham L. Properties of porous silicon. Ed. by Canham L., Malvern: DERA, 1997, 400 p.
7. Lenshin A., Kashkarov V., Spivak Yu., Moshnikov V. Investigations of nanoreactors on the basis of p-type porous silicon: Electron structure and phase composition. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, v. 135(2–3), pp. 293–297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.095>
8. Lenshin A., Kashkarov V., Turishchev S., Smirnov M., Domashevskaya E. Effect of natural aging on photoluminescence of porous silicon. *Technical Physics Letters*, 2011, v. 37(9), pp. 789–792. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063785011090124>
9. Seredin P., Lenshin A., Goloshchapov D., Lukin A., Arsentyev I., Bondarev A., Tarasov I. Investigations of nanodimensional Al₂O₃ films deposited by ion-plasma sputtering onto porous silicon. *Semiconductors*, 2015, v. 49(7), pp. 915–920. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063782615070210>
10. Qian M., Bao X.Q., Wang L.W., Lu X., Shao J., Chen X.S. Structural tailoring of multilayer porous silicon for photonic crystal application. *Journal of Crystal Growth*, 2006, v. 292(9), pp. 347–350. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.033>
11. Verma D., Khan F., Singh S. Correlation between reflectivity and photoluminescent properties of porous silicon films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, v. 95(1), pp. 30–33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.05.030>
12. Theiß W. The dielectric function of porous silicon – how to obtain it and how to use it. *Thin Solid Films*, 1996, v. 276 (1–2), pp. 7–12. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08036-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08036-8)
13. Caballero-Hernandez J., Godinho V., Lacroix B., Haro M., Jamon D., Fernandez A. Fabrication of optical multilayer devices from porous silicon coatings with closed porosity by magnetron sputtering. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, v. 7(25), pp. 13889–13897. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02356>
14. Terekhov V., Kashkarov V., Manukovskii E., Schukarev A., Domashevskaya E. Determination of the phase composition of surface layers of porous silicon by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques. *J. Electron. Spectrosc.*, 2001, v. 114–116, pp. 895–900. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0368-2048\(00\)00393-5](https://doi.org/10.1016/s0368-2048(00)00393-5)
15. Shulakov A. X-ray emission depth-resolved spectroscopy for investigation of nanolayers. *Journal of Structural Chemistry, Supplement*, 2011, v. 52(S1), pp. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0022476611070018>
16. Mashin A., Khokhlov A., Mashin N., Domashevskaya E., Terekhov V. X-ray spectroscopic study of electronic structure of amorphous silicon and silicene. *Semiconductors*, 2001, v. 35(8), pp. 956–961. DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1393035>
17. Domashevskaya E., Kashkarov V., Manukovskii E., Shchukarev A., Terekhov V. XPS, USXS and PLS investigations of porous silicon. *J. Electron. Spectrosc.*, 1998, v. 88–91, pp. 969–972. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0368-2048\(97\)00274-0](https://doi.org/10.1016/s0368-2048(97)00274-0)
18. Lenshin A., Kashkarov V., Domashevskaya E., Bel'tyukov A., Gil'mutdinov F. Investigations of the composition of macro-, micro- and nanoporous silicon surface by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 2015, 359, pp. 550–559. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.140>
19. Suriani Yaakob, Mohamad Abu Bakar, Jamil Ismail, Noor Hana Hanif Abu Bakar, Kamarulazizi Ibrahim. The formation and morphology of highly doped N-type porous silicon: effect of short etching time at high current density and evidence of simultaneous chemical and electrochemical dissolutions. *Journal of Physical Science*, 2012, v. 23(2), pp. 17–31. Available at: <http://jps.usm.my/wp-content/uploads/2014/10/23.2.2.pdf> (accessed 11.11.2019)

Леньшин Александр Сергеевич – к. ф.-м. н., с. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1939-253X>.

Барков Константин Александрович – аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: barkov@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8290-1088>.

Alexander S. Lenshin – Cand. Sci. (Phys.- Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1939-253X>.

Konstantin A. Barkov – postgraduate student, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: barkov@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8290-1088>.

Скопинцева Наталья Геннадиевна – студент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: skopintseva@phys.vsu.ru.

Агапов Борис Львович – к. т. н., Центр коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: b.agapov2010@yandex.ru

Домашевская Эвелина Павловна – д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.

Natalya G. Skopintseva – student, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: skopintseva@phys.vsu.ru.

Boris L. Agapov – Cand. Sci. (Eng.), Centre for Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: b.agapov2010@yandex.ru

Evelina P. Domashevskaya – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; email: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.

Фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ © 2019 В. А. Рзагулуев¹, О. Ш. Керимли², Д. С. Аждарова², Ш. Г. Мамедов[✉], О. М. Алиев²¹Сумгаитский государственный университет

43-й квартал, Сумгаит AZ5008 Республика Азербайджан

²Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева

Национальной Академии Наук Азербайджана

пр. Г. Джавида, 113, Az 1143 Баку, Республика Азербайджан

Аннотация. Комплексными методами физико-химического анализа (дифференциально-термический, рентгенофазовый, микроструктурный, измерение микротвердости и определение плотности) изучены фазовые равновесия и построены T - x фазовые диаграммы в системах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Показано, что система $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ и относится к простому эвтектическому типу с ограниченными областями растворимости на основе исходных сульфидов. Координаты эвтектической точки: 50 mol % Ag_2SnS_3 и $T = 900$ К.

Растворимость на основе Ag_8SnS_6 и Cu_2SnS_3 при эвтектической температуре простирается до 20 и 28 mol % соответственно. С уменьшением температуры твердые растворы распадаются и при 300 К составляют 5 и 10 mol %. Установлено, что с увеличением концентрации Ag_8SnS_6 в твердых растворах $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_x$ параметр кубической решетки увеличивается от $a = 0.5445$ nm (для чистого Cu_2SnS_3) до $a = 0.725$ nm (для состава $x = 0.1$) т. е. концентрационная зависимость параметра решетки имеет линейный характер.

Система $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ из-за перитектического плавления $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ имеет сложный характер и является частично квазибинарным сечением. Квазибинарность нарушается в области концентрации 65-100 mol % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ и выше температуры 900 К. Твердые растворы на основе Ag_2SnS_3 и $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ узкие и при 300 К составляют 10; 2.5 mol % соответственно.

Ключевые слова: система, квазибинарная, твердый раствор, рентгенофазовый анализ, структура, эвтектика.

ВВЕДЕНИЕ

Создание надежной технологической основы для получения известных или новых функциональных материалов с воспроизводимыми свойствами в значительной степени определяется состоянием исследованных фазовых равновесий в различных системах и построением соответствующих диаграмм состояния.

Из литературных данных известно, что халькогенанты меди и серебра относятся к числу важных функциональных материалов современной техники. Среди них имеются материалы с ценными полупроводниковыми, фотоэлектронными и термоэлектрическими свойствами [1–12].

Соединение Ag_8SnS_6 впервые обнаружено в работе [13] при изучении квазибинарной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$. По данным [13] Ag_8SnS_6 плавится конгруэнтно при 1112 К и имеет фазо-

вый переход: $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ при 445 К. В дальнейшем система $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ изучалась *Kokhan O. P.* [14] и им установлено образование кроме Ag_8SnS_6 , еще двух фаз: Ag_2SnS_3 и $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$. Соединение Ag_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 936 К, а $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ образуется по перитектической реакции. По данным [14] соединение Ag_8SnS_6 плавится при 1121 К, а фазовый переход протекает при 455 К. Низкотемпературная $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ кристаллизуется в орторомбической ($a = 1.5248$, $b = 0.7548$, $c = 1.0699$ nm, прост. группа $Pna2_1$, структурный тип Ag_8SnS_6), высокотемпературная $\beta\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ в кубической ($a = 1.085$ nm), Ag_2SnS_3 в моноклинной ($a = 0.627$, $b = 0.5796$, $c = 1.3179$ nm, $\beta = 93.27^\circ$, прост. группа Cc), а соединение $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ в орторомбической ($a = 1.0799$, $b = 0.7645$, $c = 0.38224$ nm) сингонии.

В системе $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$ по данным [5] образуются следующие тройные соединения: Cu_2SnS_3 , Cu_4SnS_4 и $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Из указанных фаз толь-

✉ Мамедов Шарафат Гаджиага, e-mail: azxim@mail.ru

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

ко Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 1123 К, а Cu_4SnS_4 и $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ образуются по перитектическим реакциям при 1083 и 1098 К соответственно. Согласно [15] Cu_2SnS_3 кристаллизуется в моноклинной структуре ($a = 0.6653$, $b = 1.9547$, $c = 0.6665$ nm, $\beta = 109.39^\circ$, $z = 4$, прост. группа Cc), а по данным [3] Cu_2SnS_3 кристаллизуется в искаженной кубической структуре с параметром решетки $a = 0.5445$ nm и относится к структурному типу сфалерита.

Цель настоящей работы изучение квазитройной системы по разрезам Ag_8SnS_6 – Cu_2SnS_3 и Ag_2SnS_3 – $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования получали вакуумно–термическим методом из исходных сульфидов Ag_2SnS_3 , Cu_2SnS_3 , Ag_8SnS_6 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, которые синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из особо чистых элементов ($\text{Ag} - 99.997$ wt %, $\text{Cu} - 99.997$ wt %, $\text{Sn} - 99.994$ wt %, $\text{S} - 99.9999$ mass %) при 1250–1360 К в течение 8 часов. После окончания синтеза электрическую печь с ампулой охлаждали со скоростью 40–50 К/ч до 850 К и при этом режиме отжигали в

течение 240 часов. Образцы после термообработки однородные, серо-черного цвета [16, 17]. По разработанному режиму по двум системам синтезировали 34 сплава (табл. 1 и 2).

Отожженные образцы исследовали методами физико–химического анализа: термический анализ проводили на пирометре НТП-73 (скорость нагрева 10 °/min, эталон – Al_2O_3 , хромель–алюмелевая термопара); рентгенограммы снимали на рентгендифрактометре D2 PILSENER фирмы Брюкер (CuK_α -излучение, Ni-фильтр), микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 (оптимальная нагрузка составляла 0.02 kg), а микроструктуру образцов изучали на микроскопе МИМ-7, в качестве травителя использовали разбавленный раствор азотной кислоты. Погрешность измерения тепловых эффектов составляет $\pm 2^\circ$, вычисления параметров решетки ± 0.003 Å, измерение микротвердости ± 0.005 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Как видно из табл. 1. в системе Ag_8SnS_6 – Cu_2SnS_3 протекает сложное химическое взаимодействие. На термограммах сплавов системы имеются по три и четыре тепловых эффекта (за

Таблица 1. Результаты ДТА, РФА и измерение микротвердости сплавов системы Ag_8SnS_6 – Cu_2SnS_3
[Table. 1. The results of DTA, XRD and measurements of the microhardness of the alloys of the Ag_8SnS_6 – Cu_2SnS_3 system]

Состав, % [Structure, %]		Термические эффекты нагрева, К [Thermal effects of heating, K]	Микротвердость, МПа [Microhardness, MPa]	Фазовый состав [Phase composition]
Ag_8SnS_6	Cu_2SnS_3			
100	0.0	450, 1112	2710	однофазовый [single phase]
95	5.0	420, 455, 1040, 1105	2780	α (однофазовый) [α (single phase)]
90	10	410, 430, 1000, 1090	2750	$\alpha + \gamma$
80	20	410, 900, 1065	2780	$\alpha + \gamma$
70	30	410, 900, 1020	2780	$\alpha + \gamma$
60	40	410, 900, 960	2780	$\alpha + \gamma$
55	45	410, 900, 930	эвтектика [eutectic]	$\alpha + \gamma$
50	50	410, 900	не измер. [not measured]	$\alpha + \gamma$
40	60	410, 900, 965	2940	$\alpha + \gamma$
30	70	410, 900, 1020	2940	$\alpha + \gamma$
20	80	410, 900, 1055	2940	$\alpha + \gamma$
15	85	410, 940, 1080	2940	$\alpha + \gamma$
10	90	1010, 1090	2940	γ (однофазовый) [γ (single phase)]
5.0	95	1070, 1115	2870	γ
0.0	100	1123	2800	γ (Cu_2SnS_3)

Таблица 2. Результаты ДТА, РФА и измерение микротвердости сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$
 [Table. 2. The results of DTA, XRD and measurements of the microhardness of the alloys of the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ system]

Состав, % [Structure, %]		Термические эффекты нагрева, К [Thermal effects of heating, K]	Микротвердость, МПа [Microhardness, MPa]	Фазовый состав [Phase composition]
Ag_2SnS_3	$\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$			
100	0.0	920, 936	2500	однофазовый [single phase]
98	2.0	935	2550	α
95	5.0	895, 930	2650	α
90	10	860, 925	2700	α
85	15	850, 920	2700	$\alpha + \gamma$
80	20	850, 910	2700	$\alpha + \gamma$
75	24	850, 905	2700	$\alpha + \gamma$
70	40	850, 895	2700	$\alpha + \beta$
60	40	850, 870	не измер. [not measured]	$\alpha + \beta$
55	45	850, 860	эвтектика [eutectic]	$\alpha + \beta$
50	50	850	не измер. [not measured]	$\alpha + \beta$
45	55	850, 865	2160	$\alpha + \beta$
40	60	850, 885	2160	$\alpha + \beta$
30	70	850, 900, 915, 925	2160	$\alpha + \beta$
20	80	850, 900, 935, 975	2160	$\alpha + \beta$
15	85	850, 910, 935, 1010	2160	$\alpha + \beta$
10	90	850, 940, 1040	2160	$\alpha + \beta$
5.0	95	930, 955, 1090	2160	$\alpha + \beta$
0.0	100	943, 1150	2150	β (однофазовый) [β (single phase)]

исключением сплава состава 50 и 90–95 mol % Cu_2SnS_3 , который имеет два эндоэффекта). Все тепловые эффекты обратимые и эндотермические. В зависимости от состава в системе $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ наблюдается два набора значений микротвердости: 2710–2780 и 2800–2940 МПа, относящегося к α - и γ -твердым растворам на основе Ag_8SnS_6 и Cu_2SnS_3 соответственно. Как видно из табл. 1, значение микротвердости α - и γ -фаз очень близкие. Это связано с тем, что химическая связь в обоих соединениях одинаковая, и ионные радиусы Ag^+ и Cu^+ близки (1.13 и 0.98 Å). Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными ДТА и измерениями микротвердости. Как видно из рис. 1, в области концентраций 0–5 и 90–100 mol % Cu_2SnS_3 наблюдаются только дифракционные линии исходных сульфидов, доказывающий образование твердых растворов на основе Ag_8SnS_6 и Cu_2SnS_3 . В области концентрации 5–90 mol % Cu_2SnS_3 совместно кристаллизуются α - и γ -фазы.

Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, построенная по результатам физико-химического анализа, приведена на рис. 2. Как видно, диаграмма состояния системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Так растворимость при 300 К на основе α - Ag_8SnS_6 составляет 5 mol % Cu_2SnS_3 , на основе Cu_2SnS_3 10 mol % Ag_8SnS_6 , при эвтектической температуре растворимость достигает 20 и 28 mol % соответственно.

Ликвидус системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ состоит из двух ветвей. Ветви первичной кристаллизации соединения Ag_8SnS_6 (β -твердые растворы) и тиостанната меди Cu_2SnS_3 (β -твердые растворы) пересекаются в эвтектической точке, отвечающей 50 mol % Cu_2SnS_3 и температуре 900 К.

Вычислены параметры кубических кристаллических решеток твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 , установлено, что с увеличением содержания Ag_8SnS_6 в твердых растворах $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}$

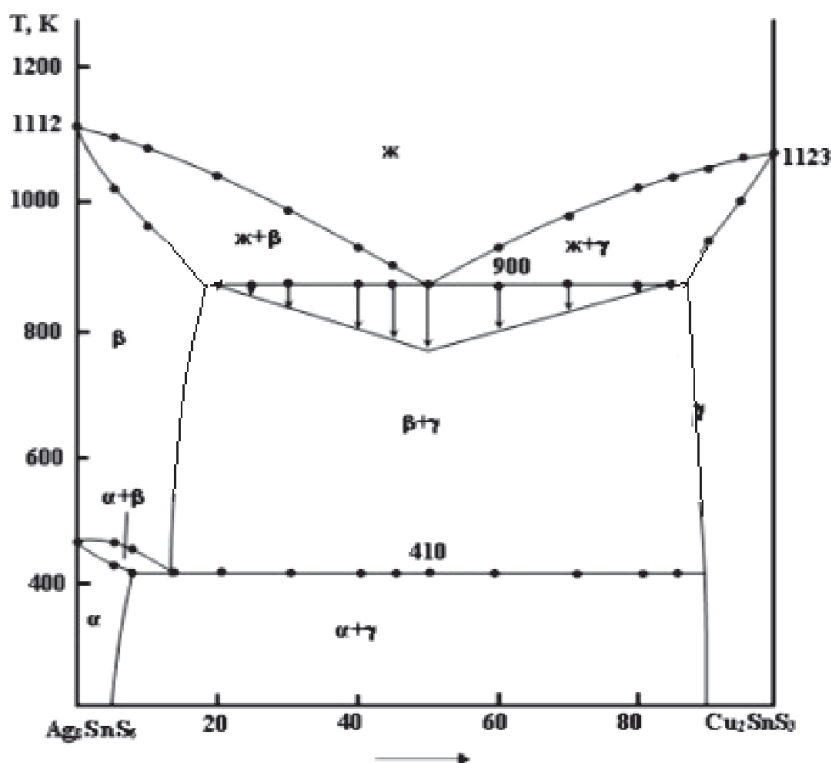


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
 [Fig. 1. Phase diagram of the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ system]

$(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_x$ параметр a увеличивается от 0.5445 nm (для чистого Cu_2SnS_3), до 0.725 nm для состава $x = 0.1$, концентрационная зависимость параметра решетки a имеет линейный характер. Границы твердых растворов установлены методом РФА (рис. 2). По формуле $Z = P \cdot V$ вычисляли количество формульных единиц в твердых растворах на основе Cu_2SnS_3 . Установлено, что $Z = 4$, т. е. сохраняется число mol растворителя. Поэтому можно считать, что эти растворы относятся к твердому раствору типа замещения.

T - x фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ представлена на рис. 3.

Так как соединение $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ образуется по перитектической реакции: $\text{ж} + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, система имеет сложный характер и является частично квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$. Квазибинарность системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ нарушается в области концентрации 65–100 mol % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ и выше температуры 900 K. В указанном интервале концентрации ниже линии ликвидуса имеются двух- и трехфазные области ($\text{ж} + \text{SnS}_2$, $\text{ж} + \text{SnS}_2 + \gamma$, $\text{SnS}_2 + \gamma$).

Ликвидус системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ состоит из ветвей первичной кристаллизации фаз Ag_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ и SnS_2 . Ветви первичной кристаллизации Ag_2SnS_3 (α) и $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (γ) пересека-

ются в эвтектической точке с координатами: 50 mol % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ и $T = 850$ K. Ниже солидуса совместно кристаллизуются α и γ -твердые растворы. Область растворимости на основе компонентов узкие: на основе Ag_2SnS_3 10 mol % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, а на основе второго компонента – 2.5 mol % Ag_2SnS_3 . Границы растворимости установлены методами РФА, МСА и измерением микротвердости сплавов, отожженных и закаленных при температуре 700 K.

Твердые растворы на основе Ag_2SnS_3 относятся к структурному типу Ag_2GeS_3 и кристаллизуются в моноклинной сингонии. В пределах растворимости параметры кристаллической решетки увеличиваются: $a = 0.627 \div 0.648$, $b = 0.580 \div 0.604$, $c = 1.318 \div 1.326$ nm, $\beta = 93.27 \div 93^\circ$.

Анализ результатов этой работы, а также литературных данных [16, 17] по квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$ показывает, что ни в одной из изученных систем промежуточная фаза не образуется. По видимому, различие кристаллических структур Ag_2SnS_3 , Ag_8SnS_6 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ и Cu_4SnS_4 в значительной степени влияет на характер химического взаимодействия в системах. Очевиден тот факт, что для прогноза новых фаз в различных системах физико-химические критерии [18] следует применять только в сочетании с анализом кристаллохимических особенностей

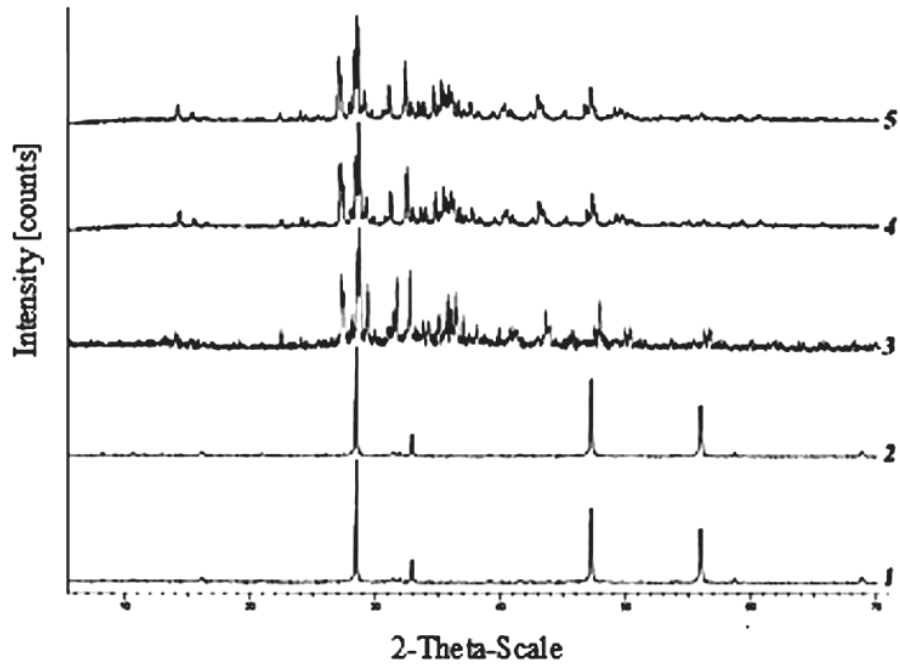


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$:
 1 – Cu_2SnS_3 ; 2 – 90 mol % Cu_2SnS_3 ; 3 – 50 mol % Cu_2SnS_3 ; 4 – 5 mol % Cu_2SnS_3 ; 5 – Ag_8SnS_6
[Fig. 2. Diffractogram of $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ system alloys:
 1 – Cu_2SnS_3 ; 2 – 90 mol % Cu_2SnS_3 ; 3 – 50 mol % Cu_2SnS_3 ; 4 – 5 mol % Cu_2SnS_3 ; 5 – Ag_8SnS_6]

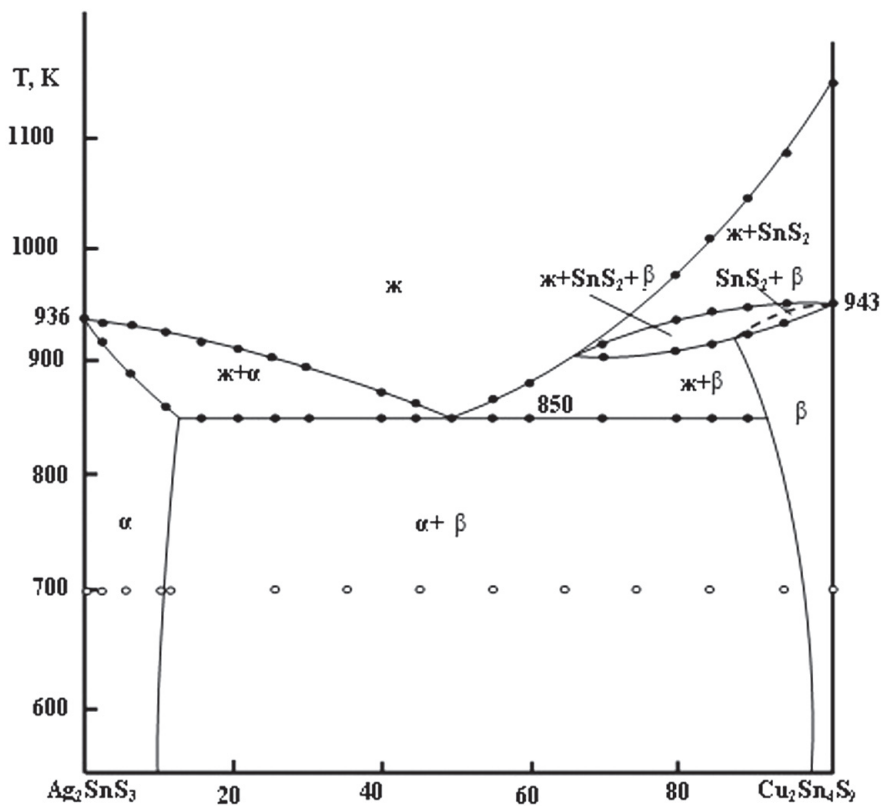


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$
[Fig. 3. Phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ system]

электронной конфигурации атомов, геометрическими параметрами (радиусы ионов и атомов), координационными числами и т. д., которые являются определяющими критериями при образовании химической связи.

Таким образом, впервые изучены разрезы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$. Установлено, что первая система квазибинарная, а вторая частично квазибинарная. На основе компонентов образуются ограниченные области растворимости.

ВЫВОДЫ

1. По результатам комплексных методов физико-химического анализа изучены разрезы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ и построены их фазовые диаграммы.

2. Установлено, что система $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ является квазибинарной эвтектического типа. На основе компонентов образуются 5 и 10 mol % твердого раствора соответственно.

3. Из-за перитектического плавления соединения $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ разрез $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ является частично квазибинарным и характеризуется наличием узкой области твердых растворов на основе Ag_2SnS_3 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang N., Fan A. K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ pseudobinary join // *Neues Jahrb. Mineral.-Abh.*, 1989, v. 160, pp. 33–36.

2. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite) // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1978, pp. 269–272.

3. Бабанлы М. Б., Юсипов Ю. А., Абишев В. Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993, 342 с.

4. Parasyuk O. V., Chykhrij S. I., Bozhko V. V., Piskach L. V., Bogdanyuk M. S., Olekseyuk I. D., Bulatetska L. V., Pekhnyo. Phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{S-HgS-SnS}_2$ system and single crystal preparation, crystal structure and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ // *J. Alloys and Compounds*, 2005, v. 399, pp. 32–37. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008

5. Olekseyuk I. D., Dudchak I. B., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-ZnSe-SnS}_2$ // *J. Alloys and Compounds*, 2004, v. 368, pp. 135–143. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.084

6. Ollitrault-Fitchet R., Rivet J., Flahaut J., et al. *Description du systeme ternaire Ag-Sn-Se* // *J. Less-Common. Met.*, 1988, v. 138(2), pp. 241–261. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90113-0

7. Delgado C. E., Mora A. J., Marcano E. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data // *Mater. Res. Bull.*, 2003, v. 38, pp. 1949–1955. DOI: doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017

8. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. The $\text{Cu}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$ // *J. Alloys and Compounds.*, 1999, v. 287, pp. 197–205. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00047-X

9. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Kumannska Yu. O. The $\text{Ag}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$ system and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ // *J. Alloys and Compounds*, 2002, v. 339, pp. 140–143. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5

10. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Babanly N. B. *Electromotive force and measurement in several systems*. Ed. by S. Kara, Intechneb. Org., 2011, pp. 57–58.

11. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ // *J. Alloys and Compounds*, 2002, v. 339, pp. 113–117. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01970-3

12. Гусейнов Г. М. Получение соединения Ag_8SnS_6 в среде диметилформамида // *Вестн. Томского гос. ун-та. Химия*, 2016, № 1(3), с. 24–34. Режим доступа: file:///C:/Users/Lab351/Downloads/sub_%20in%20dimethylformamide%20medium.pdf (дата обращения: 19.09.2019)

13. Gorchov O. Les composés Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) // *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, № 6, pp. 2263–2275.

14. Kokhan O. P. *The Interactions in $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} = \text{S, Se}$) systems and the properties of compounds*. Doctoral Thesis, Uzhgorod, Uzhgorod State Univ., 1996.

15. Onoda U., Chen X. A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 // *Mater. Res. Bull.*, 2000, v. 35 (8), pp. 1563–1570. DOI: doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00347-0

16. Рзагулиев В. А., Керимли О. Ш., Мамедов Ш. Г. Изучение квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ по разрезу $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$. *Труды Международ. научно-практич. конф.*, Россия, Белгород, 2019, с. 18.

17. Рзагулиев В. А., Керимли О. Ш., Мамедов Ш. Г. Исследование квазибинарного разреза $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ в квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-SnS}_2$. *Труды XXI Междун. конф.*, Санкт-Петербург, 2019, с. 20–21.

18. Цигика В. В., Переш Е. Ю., Лазарев В. В. и др. Получение и свойства монокристаллов соединений TlPbJ_3 , Tl_3PbJ_5 , TlSnJ_3 , TlSn_2J_5 и Tl_3PbBr_5 // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1981, т. 17(6), с. 970–974.

Phase Equilibria in $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ and $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ Systems

©2019 V. A. Rzaguluyev¹, O. Sh. Kerimli², D. S. Azhdarova², Sh. H. Mammadov², O. M. Aliyev²

¹Sumgait State University

43rd block, Sumgait, AZ5008 Azerbaijan

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. F. Nagiyev
of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
113, Javid ave., Az 1143 Baku, Republic of Azerbaijan

Abstract

Purpose. Chalcostannates of copper and silver are among the important functional materials of modern technology. Among them, there are materials with valuable semiconductor, photosensitive, and thermoelectric properties. By complex methods of physical-chemical analysis (differential thermal, X-ray phase, microstructural analysis, microhardness measurement, and density determination) phase equilibria have been studied in systems $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ and $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ and their $T\text{-}x$ phase diagrams have been constructed.

Results. It was shown that the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ system is a quasi-binary cross-section of the $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ quasi-triple system and belongs to the simple eutectic type with limited solubility regions based on the initial sulphides. The coordinates of the eutectic point are: 50 mol % Ag_2SnS_3 and $T = 900$ K.

The solubility based on Ag_8SnS_6 and Cu_2SnS_3 at the eutectic temperature stretches to 20 and 28 mol %, respectively. With decreasing temperature, the solid solutions decompose, and at 300 K they have values of 5 and 10 mol %. The phase transition $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ occurs at 410 K and has a eutectoid character. It was established that with an increase in the concentration of Ag_8SnS_6 in solid solutions $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{SnS}_6)_x$, the cubic lattice parameter increases from $a = 0.5445$ nm (for pure Cu_2SnS_3) to $a = 0.725$ nm (for composition $x = 0.1$). The concentration dependence of the lattice parameter on the composition is linear.

Conclusion. The $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ system, due to the peritectic melting of $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, has a complex character and is a partial quasi-binary section. The quasi-binary state is violated in the range of 65–100 mol % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ and above temperature 900 K. The part of the system in the concentration range of 0–65 mol % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, is of a eutectic type. Solid solutions based on $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ are narrow and at 300 K they are 10; 2.5 mol %, respectively.

Keywords: system, quasi-binary, solid solution, X-ray phase analysis, structure, eutectic.

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Wang N., Fan A. K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ pseudobinary join. *Neues Jahrb. Mineral.-Abh.*, 1989, v. 160, pp. 33–36.
2. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1978, pp. 269–272.
3. Babanly M. B., Yusibov Yu. A., Abishev V. T. *Trekhkomponentnye khal'kogenidy na osnove medi i serebra* [Three-component chalcogenides based on copper and silver]. Baku, BSU Publ., 1993, 342 p. (in Russ.)
4. Parasyuk O. V., Chykhrij S. I., Bozhko V. V., Piskach L. V., Bogdanyuk M. S., Olekseyuk I. D., Bula-tetska L. V., Pekhnyo. Phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{S-HgS-SnS}_2$ system and single crystal preparation, crystal structure and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$. *J. Alloys and Compounds*, 2005, v. 399, pp. 32–37. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008
5. Olekseyuk I. D., Dudchak I. B., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-ZnSe-SnS}_2$. *J. Alloys and Compounds*, 2004, v. 368, pp. 135–143. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.084
6. Ollitrault-Fitchet R., Rivet J., Flahaut J., et al. Description du systeme ternaire Ag-Sn-Se . *J. Less-Common. Met.*, 1988, v. 138(2), pp. 241–261. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90113-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90113-0)
7. Delgado C. E., Mora A. J., Marcano E. Crystal structure refinement of the semiconducting compound

✉ Sharafat H. Mammadov, e-mail: azxim@mail.ru

Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data. *Mater. Res. Bull.*, 2003, v. 38, pp. 1949–1955. DOI: doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017

8. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. The $\text{Cu}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$. *J. Alloys and Compounds.*, 1999, v. 287, pp. 197–205. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00047-X

9. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Kumannska Yu. O. The $\text{Ag}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$ system and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$. *J. Alloys and Compounds*, 2002, v. 339, pp. 140–143. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5

10. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Babanly N. B. *Electromotive force and measurement in several systems*. Ed. by S. Kara, Intechneb. Org., 2011, pp. 57–58.

11. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$. *J. Alloys and Compounds*, 2002, v. 339, pp. 113–117. DOI: doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01970-3

12. Huseynov G. M. The resulting compound Ag_8SnSe_6 in dimethylformamide medium. *Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2016, no. 1(3). pp. 24–34. Available at: file:///C:/Users/Lab351/Downloads/sub_%20%20in%20dimethylformamide%20medium.pdf (accessed 19. 09.2019)

13. Gorchov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ et $\text{X} = \text{S, Se, Te}$). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, no. 6. pp. 2263–2275.

14. Kokhan O. P. *The Interactions in $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} = \text{S, Se}$) systems and the properties of compounds*. Doctoral Thesis, Uzhgorod, Uzhgorod State Univ., 1996.

15. Onoda U., Chen X. A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 . *Mater. Res. Bull.*, 2000, v. 35 (8), pp. 1563–1570. DOI: doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00347-0

16. Rzaguliev V. A., Kerimli O. Sh., Mamedov Sh. G. Studying the $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ quasi-triple system along the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ section. In: *Proc. of Int. Scientific and Practical. Conf.*, Russia, Belgorod, 2019, p. 18. (in Russ.)

17. Rzaguliev V. A., Kerimli O. Sh., Mamedov Sh. G. Investigation of the quasi-binary section $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ in the quasi-triple system $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-SnS}_2$. In: *Proc. of XXI Int. Conf.*, St. Petersburg, 2019, pp. 20–21. (in Russ.)

18. Tsigika V. V., Peresh E. Yu., Lazarev V. V., et al. Preparation and properties of monocrystals of the compounds TlPbJ_3 , Tl_3PbJ_5 , TlSnJ_3 , TlSn_2J_5 and Tl_3PbBr_5 . *Izv. USSR Academy of Sciences. Inorganic materials.*, 1981, v. 17, v. 6, pp. 970–974. (in Russ.)

Rzaguliyev Vidadi Asker oglu – диссертант, Сумгаитский государственный университет, Сумгаит, Азербайджан; e-mail: kerimli-64@mail.ru.

Керимли Орудж Шамхал оглы – к. х. н., доцент, в. н. с., институт катализа и неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: kerimli-64@mail.ru.

Аждарова Дильбар Самед – д. х. н., гл. н. с., институт катализа и неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы – д. х. н., доцент, с. н. с., институт катализа и неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>.

Алиев Озбек Мисирхан – д. х. н., профессор, институт катализа и неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

Vidadi A. Rzaguliyev – graduate student, Sumgait State University, Sumgait, Azerbaijan; e-mail: kerimli-64@mail.ru.

Oruj S. Kerimli – PhD (Chem.), Leading Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru.

Dilbar S. Ajdarova – Dr. Chem. Sci., Chief Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences; e-mail: azxim@mail.ru.

Sharafat H. Mammadov – PhD (Chem.), Associate Professor, Senior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>.

Ozbek M. Aliev – Dr. Chem. Sci., Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru.

Оптические свойства активированных ионами меди и серебра пленок системы CdS–ZnS, осажденных при различных температурах

© 2019 Т. В. Самофалова^{✉1}, В. Н. Семенов¹, Е. Ю. Проскурина¹, Л. В. Товарушкина¹,
А. Н. Лукин¹, Л. Н. Никитин²

¹Воронежский государственный университет

Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

²Воронежский государственный технический университет

Московский проспект, 14, 394026 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Исследованы спектры поглощения и отражения активированных ионами меди и серебра пленок CdS–ZnS, полученных методом пиролиза аэрозоля из растворов тиомочевинных координационных соединений бромидов цинка и кадмия при разных температурах. Определены зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок системы CdS–ZnS. Изучено влияние температуры осаждения и активирующей примеси на оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных сульфидов.

Ключевые слова: сульфид кадмия, сульфид цинка, оптическая ширина запрещенной зоны, тиомочевинные координационные соединения, пиролиз аэрозоля.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки твердых растворов на основе сульфидов кадмия и цинка являются одними из востребованных соединений для современной науки и микроэлектроники, так как находят широкое применение при изготовлении различных фотоэлектрических, оптоэлектронных, люминесцентных и других устройств [1–3]. Поэтому актуальным является получение пленок системы CdS–ZnS с управляемыми оптическими свойствами, что возможно осуществить путем варьирования условий осаждения, а также легирования активной примесью, например, ионами меди и серебра [4].

Ранее [5] были исследованы оптические и люминесцентные свойства легированных ионами меди пленок системы CdS–ZnS, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$ (M – Cd, Zn) при температуре 400 °С. В работе [6] установлено, что природа ТКС и температура синтеза оказывают влияние на оптическую ширину запрещенной зоны и фазовый состав полученных пиролитически пленок CdS–ZnS.

Целью данной работы являлось исследование влияния температуры осаждения, а также при-

месей ионов меди и серебра (10^{-7} – 10^{-3} ат. %) на оптические свойства пленок системы CdS–ZnS, полученных из растворов координационных соединений $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$ (M – Cd, Zn).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение пленок системы CdS–ZnS проводили методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$. Для получения комплексных соединений применяли тиомочевину марки «ос.ч.» а также соли $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ и $ZnBr_2$ марки «ч.д.а.». ТКС синтезировали в водном растворе с концентрацией соответствующих солей металлов 0.05 mol/l и тиомочевины 0.2 mol/l. Совместные растворы координационных соединений металлов в заданных молярных соотношениях $C_{Cd^{2+}} : C_{Zn^{2+}}$ распыляли на нагретую подложку, на которой происходило формирование сульфида. Температура синтеза варьировалась от 350 до 500 °С с шагом 50 °С. В качестве подложек применяли пластины кварца и ситалла.

При исследовании оптических свойств пленок системы CdS–ZnS были получены спектры поглощения и отражения в области края фундаментального поглощения. Спектры поглощения

✉ Самофалова Татьяна Владимировна,
e-mail: TSamofalova@bk.ru



пленок, осажденных на кварце, регистрировали на спектрофотометре СФ-2000-02 в диапазоне 190–1100 nm относительно чистой подложки (стекло-SiO₂). Оптические спектры абсолютного зеркального отражения образцов, полученных на ситалловых подложках, изучали с помощью спектрофотометра Lambda 650 с приставкой URA (Perkin Elmer) в диапазоне 190–900 nm длин волн.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок изучали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра ARL XTRA Thermo Scientific (излучение CuK_{α1}). Межплоскостные расстояния d , полученные из дифрактограмм, сравнивали со справочными из базы данных [7].

Элементный состав образцов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380 LV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сульфидах цинка и кадмия оптическое поглощение обусловлено прямыми разрешенными переходами [8, 9]. В этом случае край поглоще-

ния описывается зависимостью:

$$\alpha \cdot hv = \alpha_0 (hv - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

где α – показатель поглощения; α_0 – постоянная; hv – энергия фотона; E_g – оптическая ширина запрещенной зоны. Учитывая пропорциональность показателя поглощения и оптической плотности $D = \alpha d \lg e$ (d – толщина слоя), на зависимости величины $(hvD)^2$ от энергии фотона hv в области края поглощения можно выделить линейный участок. Экстраполяцией этого линейного участка до оси абсцисс по точке пересечения определяется ширина запрещенной зоны.

Спектры поглощения всех синтезированных образцов имеют сходный вид. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры поглощения пленок CdS–ZnS, легированных ионами серебра с концентрацией 10⁻⁶ at. %.

Для образцов, осажденных при разных температурах, при увеличении содержания сульфида цинка наблюдается смещение края поглощения в более коротковолновую область. При этом происходит постепенное увеличение оптической ширины запрещенной зоны E_g (рис. 2). Такие

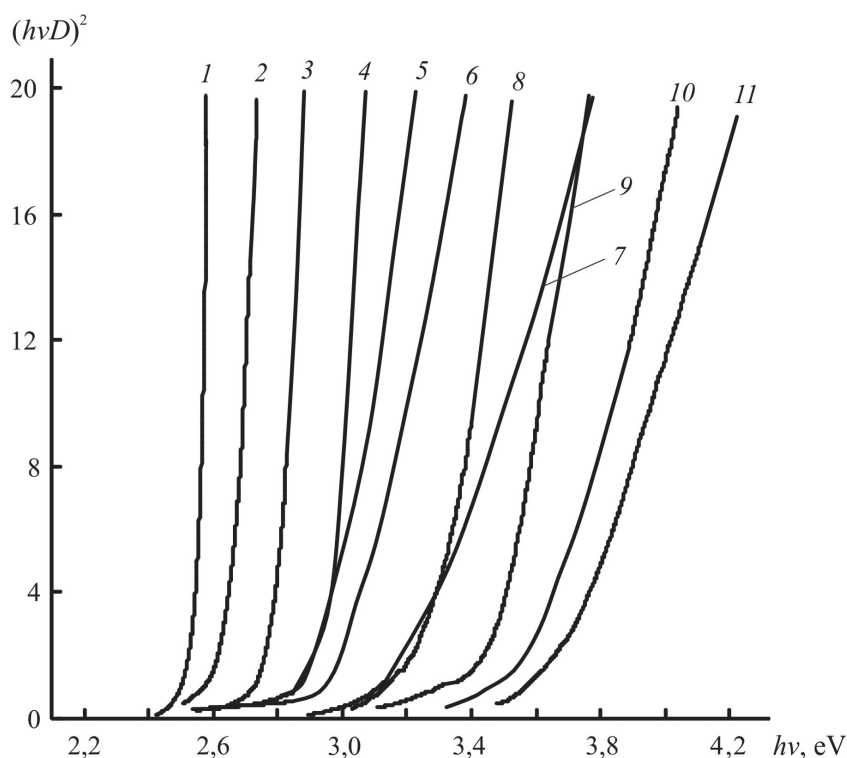


Рис. 1. Спектры поглощения пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами серебра с концентрацией 10⁻⁶ at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90; 11 – 100 мол. % ZnS. Температура осаждения 450 °C

[Fig. 1. Absorption spectra of CdS–ZnS films doped with silver ions at a concentration of 10⁻⁶ at. % : 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90; 11 – 100 mol % ZnS. The temperature of deposition 450 °C]

особенности изменения $E_g(x)$ наблюдаются для всех исследуемых пленок независимо от вида и концентрации легирующей примеси и косвенно указывают на неограниченную растворимость компонентов в рассматриваемой системе.

Следует отметить, что значения оптической ширины запрещенной зоны для легированных пленок одного и того же состава изменяются в пределах 0.01–0.07 eV по сравнению с нелегированными пленками, что может быть связано с изменениями в зонной структуре сульфидов $Cd_xZn_{1-x}S$ в результате введения активатора. Наименьшими значениями E_g характеризуются пленки с концентрацией примеси 10^{-3} at. % и более. Поскольку при больших концентрациях активатора примесные дефекты расположены ближе друг к другу, в результате их взаимодействия происходит расширение примесных энергетических уровней в подзону, что в свою очередь приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны образцов.

Кроме того, снижение E_g «сильнолегированных» пленок может быть связано с присутствием в них примесных фаз сульфидов меди (серебра), которые характеризуются меньшими значениями оптической ширины запрещенной зоны (1.7–2.0 eV для Cu_2S и 0.9–1.1 eV для Ag_2S [10, 11]). При малой концентрации активатора самостоятельная примесная фаза в образцах не обнаружена (табл. 1). Все синтезированные пленки системы CdS–ZnS являются поликристаллическими и кристаллизуются в структуре вюртцита.

На рис. 3 представлены спектры отражения осажденных при 450 °C пленок CdS–ZnS, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-6} at. %. Спектры отражения исследуемых слоев, полученных при разных температурах и концентрациях примесей, имеют сходный вид. Диапазон длин волн, соответствующий положению края поглощения синтезированных образцов, составляет от 290 до 500 nm. Граница, связанная с поглощением излучения сульфидной пленкой, смещается в более коротковолновую область при увеличении содержания сульфида цинка в образцах.

Полученные спектры, представляющие собой типичные спектры отражения-поглощения (RAS) с двойным прохождением света через слой исследуемого вещества и отражения от ситалловой подложки, обрабатывали по методике, описанной в [12, 13]. Учитывая степенной закон (1) для собственного поглощения, можно записать:

$$Y(h\nu) \equiv \ln \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R(h\nu) - R_{\min}} = 2\alpha_0 d \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (2)$$

где R – коэффициент отражения; R_{\max} – максимальный коэффициент отражения; R_{\min} – минимальный коэффициент отражения. Наличие линейного участка на зависимости $[h\nu Y(h\nu)]^2$ в области края поглощения позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны сульфида (рис. 4).

Значения оптической ширины запрещенной зоны, определенные из спектров отражения и

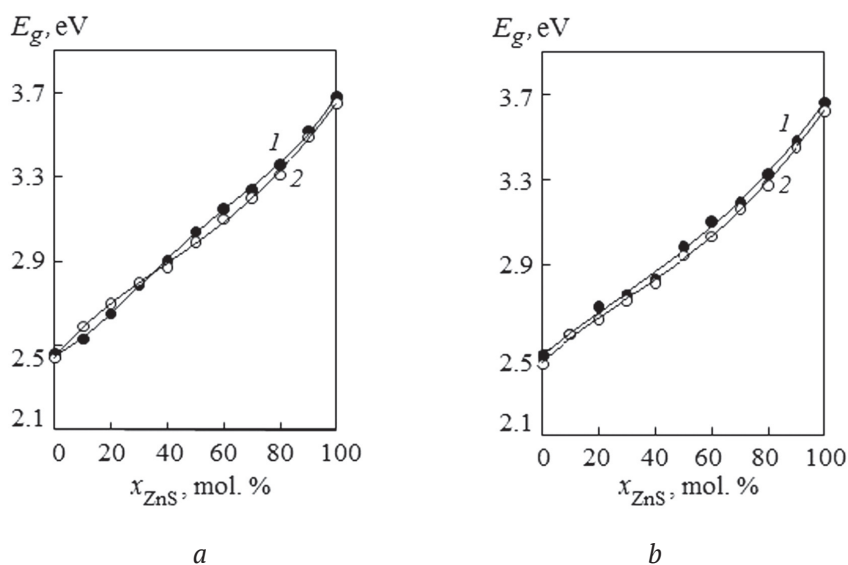


Рис. 2. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди (1) и серебра (2) с концентрацией 10^{-7} at. % (а) и 10^{-4} at. % (б). Температура осаждения 450 °C
[Fig. 2. Dependencies of the optical band gap of CdS–ZnS films doped with copper (1) and silver (2) ions with a concentration of 10^{-7} at. % (a) and 10^{-4} at. % (b). The temperature of deposition 450 °C]

Таблица 1. Межплоскостные расстояния в пленках $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, полученных при температурах 400 и 500 °С. Обозначения: d – межплоскостное расстояние в пленках, nm; I – интенсивность дифракционного максимума, %

[Table 1. Interplanar distances in the $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ films deposited at temperatures of 400 and 500 °С. Designation: d – interplanar distance; I – diffraction peak intensity]

		Температура осаждения / Концентрация ионов примеси, at. % [Deposition temperature / Concentration of impurity ions, at. %]												Отнесение [Assignment]
Примесь [Impurity]	400 °С						500 °С							
	1·10 ⁻⁷		1·10 ⁻⁴		1·10 ⁻³		1·10 ⁻⁷		1·10 ⁻⁴		1·10 ⁻³			
	d , nm	I , %	d , nm	I , %	d , nm	I , %	d , nm	I , %	d , nm	I , %	d , nm	I , %		
Cu ⁺	0.3444	20	0.3389	14	0.3504	43	0.3482	29	0.3455	16	0.3453	18	w(100)	
	0.3236	100	0.3218	59	0.3236	62	0.3247	58	0.3243	51	0.3233	33	w(002)	
	0.3056	18	0.3034	13	0.3053	64	0.3052	93	0.3054	21	0.3065	13	w(101)	
	0.1997	14	0.1985	14	0.1993	15	0.1986	23			0.1994	10	w(110)	
	–	–	0.1568	100	–	–	0.1536	11	0.1558	85	0.1575	90	w(202)	
	–	–	0.2090	50	0.2825 0.2483 0.2030 0.1853	22 30 22 20	–	–	0.2958 0.2099	23 31	0.3155 0.2100 0.1834	36 24 15	CuS, Cu ₂ S	
Ag ⁺	0.3447	68	0.3433	10	0.3453	19	0.3477	38	0.3504	63	0.3459	71	w(100)	
	0.3241	38	0.3222	100	0.3246	68	0.3258	67	0.3237	62	0.3243	83	w(002)	
	0.3045	100	0.3037	13	0.3068	41	0.3065	100	0.3054	59	0.3055	44	w(101)	
	0.1992	31	0.1981	5	–	–	0.2005	27	0.1993	16	0.1997	32	w(110)	
	0.1562	86	0.1568	7	0.1575	35	0.1528	8	–	–	–	–	w(202)	
	–	–	0.1693	25	0.2381 0.1965	22 12	–	–	0.2384	17	0.3022 0.1702	12 17	Ag ₂ S	

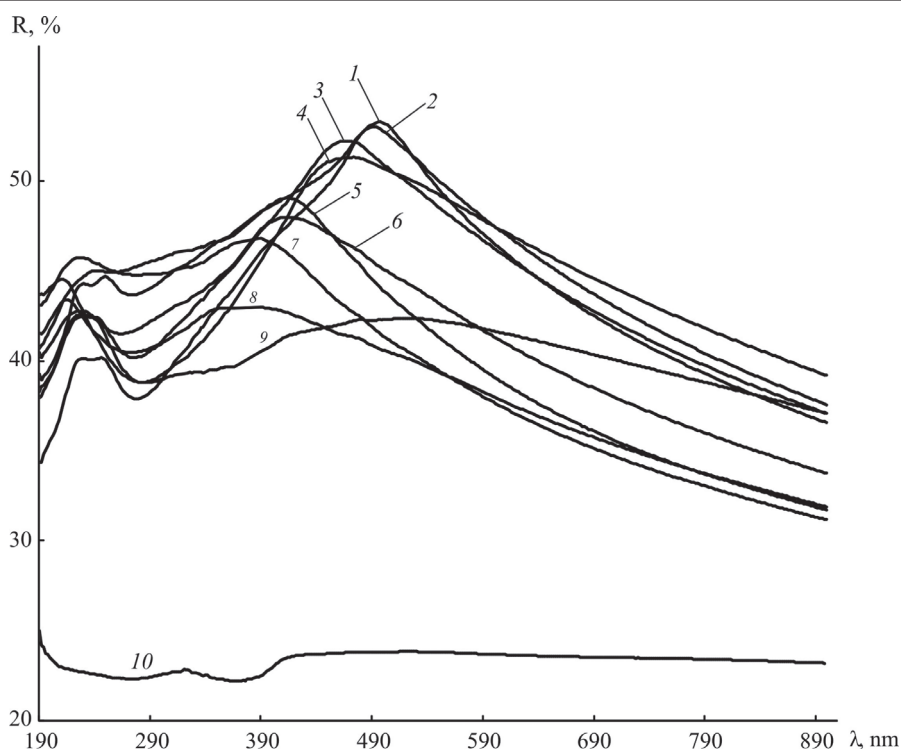


Рис. 3. Спектры отражения пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди с концентрацией 10⁻⁶ at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90; 9 – 100 mol % ZnS; 10 – ситалл. Температура осаждения 450 °С

[Fig. 3. Reflection spectra of CdS–ZnS films doped with copper ions with a concentration of 10⁻⁶ at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90; 9 – 100 mol % ZnS; 10 – sital. The temperature of deposition 450 °С]

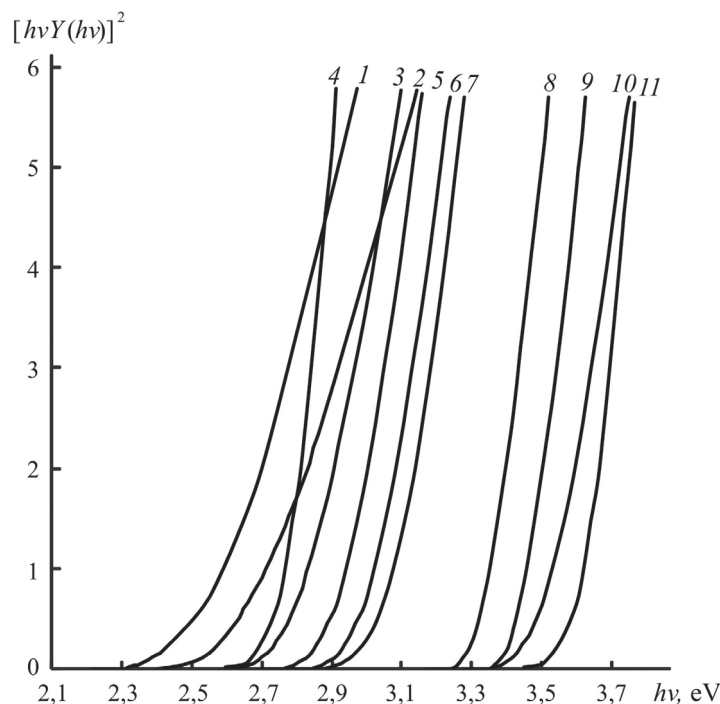


Рис. 4. Зависимости $[hvY(hv)]^2 = f(hv)$ для пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-6} ат. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90; 9 – 100 mol % ZnS
[Fig. 4. Dependencies $[hvY(hv)]^2 = f(hv)$ for CdS–ZnS films doped with copper ions at a concentration of 10^{-6} at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90; 9 – 100 mol % ZnS]

спектров поглощения, для большинства пленок системы CdS–ZnS оказались близкими (табл. 2). Так, для пленок $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-6} ат. %, ширина запрещенной зоны имеет значения 3.03 и 3.02 eV соответственно.

В ультрафиолетовой области от 190 до 300 nm на спектрах отражения наблюдаются пики, соответствующие высокоэнергетическим переходам в других симметричных точках зоны Бриллюэна (рис. 3). Так, для пленок сульфида кадмия такие пики зарегистрированы при 234 nm (4.92 eV) и 252 nm (5.30 eV), что согласуется с литературными данными [8]. Обычно такие максимумы наблюдаются на спектрах отражения монокристаллов, поэтому можно по оптическим данным судить о высокой степени кристалличности пленок, полученных в данной работе.

Анализируя результаты оптических исследований, следует отметить, что в целом для образцов системы CdS–ZnS, полученных при температуре 500 °C (рис. 5), характерны меньшие значения оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с пленками, осажденными при других температурах. Такие особенности изменения E_g сульфидных пленок с увеличением температуры связаны с влиянием химической природы

Таблица 2. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-6} ат. %. Температура осаждения 450 °C

[Table 2. Optical band gap of CdS–ZnS films doped with copper ions with a concentration of 10^{-6} at. %. The temperature of deposition 450 °C]

x_{ZnS} , мол. % [x_{ZnS} , mol. %]	Оптическая ширина запрещенной зоны, eV [Optical band gap, eV]	
	По спектрам поглощения [From absorption spectra]	По спектрам отражения- поглощения [From reflection – absorption spectra]
0	2.49	2.51
10	2.63	2.67
20	2.78	2.75
30	2.89	2.82
40	2.96	2.91
50	3.03	3.02
60	3.17	3.09
70	3.27	3.32
80	3.45	3.43
90	3.58	3.56
100	3.68	3.62

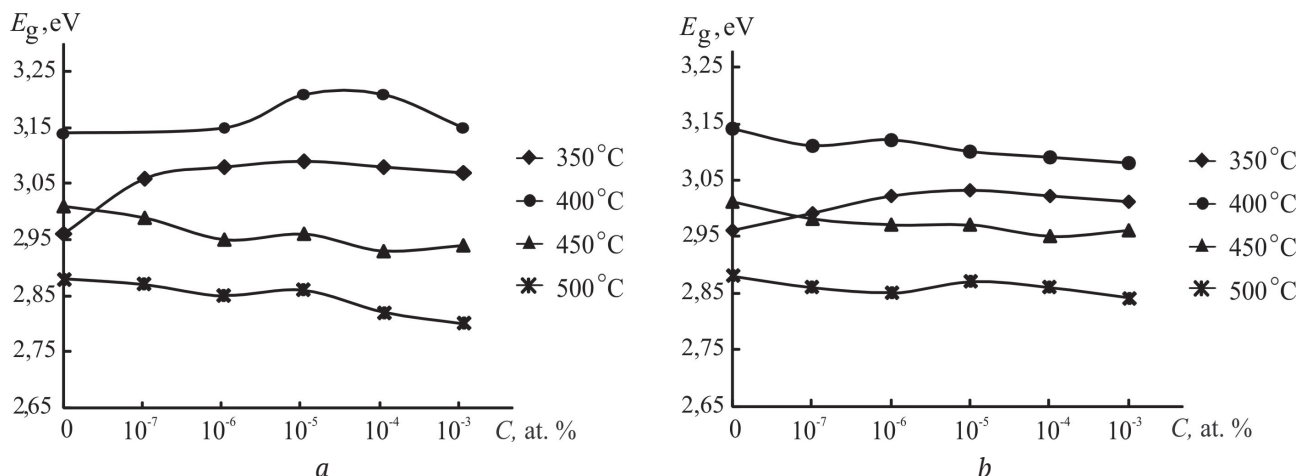


Рис. 5. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ от концентрации примеси ионов меди (а) и серебра (б). Температура осаждения: 1 – 350 °С; 2 – 400 °С; 3 – 450 °С; 4 – 500 °С
[Fig. 5.] Dependencies of the optical bandgap of $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ films of the doping concentration of copper (a) and silver (b) ions. The temperature of the deposition: 1 – 350 °С; 2 – 400 °С; 3 – 450 °С; 4 – 500 °С]

координационного прекурсора на их состав и микроструктуру.

При осаждении пленок из растворов комплексов $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ основным видом дефектов является бром, замещающий анионные узлы (Br_s^-). Ввиду того, что синтез проводится на воздухе, в состав образующихся сульфидов может входить кислород. Согласно данным ЛРСМА (табл. 3) с увеличением температуры синтеза содержание брома в осаждаемых пленках уменьшается, что связано с более полной термической деструкцией ТКС. Это приводит к уменьшению содержания дефектов Br_s^- и образованию большего количества дефектов O_s^x , что в целом способствует снижению оптической ширины запрещенной зоны синтезированных сульфидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$) в диапазоне температур 350–500 °С синтезированы пленки системы CdS-ZnS , легированные ионами меди и серебра с концентрацией 10^{-7} – 10^{-3} at. %. Выявлено, что край поглощения всех исследуемых пленок системы CdS-ZnS смещается в коротковолновую область при увеличении в них доли цинка (по катиону), а оптическая ширина запрещенной зоны, соответственно, увеличивается. Повышение концентрации примеси до 10^{-3} at. % приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны синтезированных образцов в связи с изменениями в их зонной структуре. При увеличении

Таблица 3. Элементный состав пленок сульфида кадмия, осажденных при разных температурах

[Table 3.] Elemental composition of cadmium sulfide films deposited at different temperatures]

Элемент [Element]	Содержание элемента, at. % [The content of the element, at. %]		
	350 °С	450 °С	500 °С
Cd	33.8	32.6	24.2
S	27.2	29.7	22.0
O	15.0	18.7	40.1
Br	24.0	19.0	13.7

температуры до 500 °С оптическая ширина запрещенной зоны сульфидных пленок в целом снижается, что обусловлено изменением их дефектной структуры.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01215 мол_а.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов С. А., Шерченков А. А., Апальков А. Б., Кравченко Д. А. Оптоэлектронные свойства пленок CdS для солнечных элементов с тонким абсорбирующим слоем // *Российские нанотехнологии*, 2006, т. 1(1–2), с. 228–232. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9232621> (дата обращения: 26.11.19)
2. Kudiy D. A., Klochko N. P., Khripunov G. S., Kovtun N. A., Krikun K. Y., Belonogov Y. K. Elaboration of cadmium sulphide film layers for economical solar cells // *Photoelectronics*, 2009, v. 18, pp. 39–42. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2009.2.115679>
3. Бачериков Ю. Ю., Кицюк Н. В. Люминофоры на основе легированного сульфида цинка с одинаковой спектральной плотностью излучения в диапазоне от 500 до 750 nm // *Журнал технической физики*, 2005, т. 75(5), с. 129–130. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/8562> (дата обращения: 26.11.19)
4. Сычев М. М., Огурцов К. А., Лебедев В. Т., Кульвелис Ю. В., Torok G., Соколов А. Е., Трунов В. А., Бахметьев В. В., Котомин А. А., Душенок С. А., Козлов А. С. Влияние концентрации меди и обработки ZnS на характеристики синтезированных электролюминофоров ZnS:Cu,Cl // *ФТП*, 2012, т. 46(5), с. 714–718. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/7713> (дата обращения: 26.11.19)
5. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нитута А. Н., Звягина О. В., Проскурина Е. Ю. Синтез и свойства пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2018, т. 20(3), с. 440–447. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/582>
6. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н., Салтыков С. Н. Влияние температуры осаждения на оптические свойства и фазовый состав пленок Cd_{1-x}Zn_xS // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2010, т. 12(3), с. 247–257. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15574169> (дата обращения: 26.11.19)
7. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
8. *Физика и химия соединений A^{IV}B^{VI}* / Пер. с англ. под ред. С. А. Медведева. М.: Мир, 1970, 624 с.
9. Кирьяшкина З. И., Роках А. Г., Кац Н. Б. *Фотопроводящие пленки (типа CdS)*. Саратов, Изд-во Сарат. ун-та, 1979, 192 с.
10. Угай Я. А. *Введение в химию полупроводников*. М.: Высшая школа, 1975, 302 с.
11. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Чижевская С. Н. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука, 1975, 218 с.
12. Kumar V., Sharma T. P. Structural and optical properties of sintered CdS_xSe_{1-x}S films // *J. Phys. Chem. Sol.*, 1998, v. 59(8), p. 1321. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00035-3)
13. Метелева Ю. В., Новиков Г. Ф. Получение и СВЧ фотопроводимость полупроводниковых пленок CdSe // *ФТП*, 2006, т. 40 (10), с. 1167–1174. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/6162> (дата обращения: 26.11.19)

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2351>

ISSN 1606-867X

Received 27.11.2019

Accepted 15.12.2019

Optical Properties of Copper and Silver Ion-Activated Films of a CdS–ZnS System, Deposited at Different Temperatures

© 2019 T. V. Samofalova^{✉1}, V. N. Semenov¹, E. Yu. Proskurina¹, L. V. Tovarushkina¹, A. N. Lukin¹, L. N. Nikitin²

¹Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State Technical University

14, Moskovsky pr., 394026 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. In this study, the influence of the deposition temperature and of the impurities of copper and silver ions (10^{-7} – 10^{-3} at. %) on the optical properties of films of a CdS–ZnS system was investigated.

Methods. The films of a CdS–ZnS system were synthesized using the method of pyrolysis of the aerosols of thiourea solutions of $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$ ($M = Cd, Zn$) coordination compounds within

✉ Tatyana V. Samofalova, e-mail: TSamofalova@bk.ru

the temperature range of 350–500 °C. The absorption and reflection spectra were obtained in the area of the fundamental absorption edge as the result of the study of films of CdS–ZnS system the optical properties. The phase composition and crystal structure of the films were examined using X-ray diffraction analysis. The elemental composition of the samples was defined by the method of local X-ray spectral microanalysis using a scanning electron microscope.

Results. The absorption and reflection spectra of the CdS–ZnS films doped with copper and silver ions were studied and their optical band gap E_g was measured. It was found that an increase in the amount of zinc sulphide in the samples results in progressive increase in the value of the optical band gap, regardless of the type and concentration of the doping impurity. Also, the influence of the deposition temperature and the activating impurity on the optical band gap of synthesized sulphides has been studied. It was established that the films of the CdS–ZnS system are polycrystalline and they crystallize in the wurtzite structure.

Conclusion. It was found that the absorption edge of all the studied CdS–ZnS films shifted to the short-wave area with an increase of zinc sulphide content in them and the optical band gap expands, respectively. Increase in the impurity concentration up to 10^{-3} at. % and temperature increase up to 500 °C led to the reduction of the optical band gap of the synthesized samples due to the changes in their defect and band structure.

Keywords: cadmium sulfide, zinc sulfide, optical band gap, thiourea coordination compounds, aerosol pyrolysis.

SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-33-01215 mol_a).

ACKNOWLEDGEMENT

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

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

- Gavrilov S. A., Sherchenkov A. A., Apal'kov A. B., Kravchenko D. A. Optoelektronnye svoystva plenok CdS dlja solnechnyh jelementov s tonkim absorbirujushhim sloem. *Rossijskie nanotehnologii*, 2006, v. 1(1–2), pp. 228–232. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9232621> (accessed 26.11.2019) (in Russ.)
- Kudiy D. A., Klochko N. P., Khripunov G. S., Kovtun N. A., Krikun K. Y., Belonogov Y. K. Elaboration of cadmium sulphide film layers for economical solar cells. *Photoelectronics*, 2009, v. 18, pp. 39–42. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2009.2.115679>
- Bacherikov Ju. Ju., Kicjuk N. V. Ljuminofory na osnove legirovannogo sul'fida cinka s odinakovoj spektral'noj plotnost'ju izluchenija v diapazone ot 500 do 750 nm. *Zhurnal tehnicheckoj fiziki*, 2005, v. 75(5), pp. 129–130. Available at: <https://journals.ioffe.ru/articles/8562> (accessed 26.11.2019) (in Russ.)
- Sychov M. M., Ogurtsov K. A., Bakhmetyev V. V., Kotomin A. A., Dushenok S. A., Kozlov A. S., Lebedev V. T., Kulvelis Y. V., Sokolov A. E., Trunov V. A., Türük G. Effect of the Cu content and ZnS treatment on the characteristics of synthesized ZnS:(Cu, Cl) electroluminescent phosphors. *Semiconductors*, 2012, v. 46(5), pp. 696–700. Available at: <https://journals.ioffe.ru/articles/7713> (accessed 26.11.2019) (in Russ., abstract in Eng.)
- Samofalova T. V., Semenov V. N., Nituta A. N., Zvjagina O. V., Proskurina E. Ju. Sintez i svoystva plenok sistemy CdS–ZnS, legirovannyh ionami medi. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2018, v. 20(3), pp. 440–447. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/582> (in Russ., abstract in Eng.)
- Samofalova T. V., Naumov A. V., Semenov V. N., Saltykov S. N. Vlijanie temperatury osazhdenija na opticheskie svoystva i fazovyy sostav plenok Cd_{1-x}Zn_xS. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2010, v. 12(3), pp. 247–257. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15574169> (accessed 26.11.2019) (in Russ., abstract in Eng.)
- Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
- Fizika i himija soedinenij A^{IV}B^{VI}* [Physics and chemistry of compounds A^{IV}B^{VI}] / Ed. by S. A. Medvedeva. Moscow, Mir Publ., 1970, 624 p. (in Russ.)
- Kir'jashkina Z. I., Rokah A. G., Kac N. B. *Fotoprovodjashhie plenki (tipa CdS)* [Photoconductive films (type CdS)]. Saratov University Publ., 1979, 192 p. (in Russ.)
- Ugai Ya. A. *Vvedenie v himiju poluprovodnikov* [Introduction to Semiconductor Chemistry]. Moscow, Vysshaja Shkola Publ., 1975, 302 p. (in Russ.)

11. Abrikosov N. H., Bankina V. F., Poreckaja L. V., Skudnova E. V., Chizhevskaja S. N. *Poluprovodnikovye hal'kogenidy i splavy na ih osnove* [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 218 p. (in Russ.)

12. Kumar V., Sharma T. P. Structural and optical properties of sintered CdS_xSe_{1-x} films. *J. Phys. Chem.*

Sol., 1998, v. 59(8), p. 1321. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00035-3)

13. Meteleva Ju. V., Novikov G. F. Fabrication and microwave photoconductivity of CdSe semiconductor films. *Semiconductors*, 2006, v. 40(10), pp. 1137-1144. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782606100034>

Самофалова Татьяна Владимировна – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: TSamofalova@bk.ru. ORCID iD: 000-0002-42774536.

Семенов Виктор Николаевич – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: office@chem.vsu.ru. ORCID iD: 0000-0002-4247-5667.

Проскурина Елена Юрьевна – к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: helko7@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0002-6149-1398.

Товарушкина Лидия Вадимовна – магистрант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lidia.tovarushkina@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0001-7291-2859.

Лукин Анатолий Николаевич – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alukin@chem.vsu.ru. ORCID iD: 0000-0001-6521-8009.

Никитин Леонид Николаевич – к. т. н., доцент кафедры конструирования и производства радиоаппаратуры, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: l.n.nikitin@mail.ru. ORCID ID: 0000-0002-0632-3041.

Tatyana V. Samofalova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: TSamofalova@bk.ru. ORCID iD: 000-0002-42774536.

Victor N. Semenov – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: semenov@chem.vsu.ru. ORCID iD: 0000-0002-4247-5667.

Elena Yu. Proskurina – Cand. Sci. (Chem.), Assistant of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: helko7@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0002-6149-1398.

Lydia V. Tovarushkina – master's student of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: lidia.tovarushkina@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0001-7291-2859.

Anatoly N. Lukin – Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alukin@chem.vsu.ru. ORCID iD: 0000-0001-6521-8009.

Leonid N. Nikitin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Design and Production of Radio Equipment, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: l.n.nikitin@mail.ru. ORCID ID: 0000-0002-0632-3041.

Рентгеноэлектронное исследование защитных поверхностных слоев нитрованного масла на армко-железе

*по материалам XXIII Всероссийской конференции с международным участием
«Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»
(Воронеж, 1–4 октября 2019)*

©2019 И. Н. Шабанова^{1✉}, С. М. Решетников^{1,3}, Е. А. Наймушина^{1,2},
Н. С. Терехова¹, Н. Ю. Исупов¹

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН
ул. им. Татьяны Барамзиной, д. 34, 426067 Ижевск, Удмуртская Республика, Российская Федерация

²Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова
ул. Студенческая, д. 7, 426069 Ижевск, Удмуртская Республика, Российская Федерация

³Удмуртский государственный университет
ул. Университетская, д. 1, 426034 Ижевск, Удмуртская Республика, Российская Федерация

Аннотация. Изучены рентгеноэлектронные спектры адсорбционных слоев нитрованного масла, используемого как ингибитор коррозии, на поверхности армко-железа. Определено межатомное взаимодействие между компонентами нитрованного масла и поверхностью армко-железа при температурах от комнатной до 500 °С. Исследование проводилось на уникальном отечественном магнитном рентгеноэлектронном спектрометре с высокой разрешающей способностью и светосилой.

Ключевые слова: рентгеноэлектронные спектры, межатомное взаимодействие, нитрованное масло.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что ингибиторы коррозии получили широкое применение в различных отраслях народного хозяйства как в отечественной, так и в зарубежной литературе отмечается явный недостаток работ, посвящённых исследованию механизма действия ингибиторов на современном уровне. В частности, почти нет работ, посвящённых исследованию электронной структуры и механизмов межатомного взаимодействия ингибиторов с поверхностью металла.

Защиту от атмосферной коррозии осуществляют с помощью составов на основе нефтяных масел, в которых добавляется ингибитор коррозии. Различают плотные смазки (минеральные масла высокой вязкости) и жидкие смазки (минеральные масла с растворёнными в них ингибиторами коррозии). Одним из эффективных способов защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии в период хранения и транспортировки является применение консервационных масел [1, 2]. Ингибирующие присадки и композиции на основе нитрованных минеральных масел способствуют

образованию на поверхности металла адсорбционной пленки, препятствующей прониканию агрессивных веществ и влаги. Наиболее эффективны присадки получают нитрованием масла. Главное в существующих технологиях нитрования – избежать окислительного действия азотной кислоты на исходные масла. Для этого используют так называемые нитрующие смеси, в частности смесь концентрированных серной и азотной кислот. Получаемые нитросоединения представляют собой нитроалкилы. Высокая адсорбционная способность на железе обеспечивается нитрогруппой, образующей с металлом донорно-акцепторные связи. Для повышения защитных свойств масел, содержащих нитрованные алкилы, в состав композиций добавляют органические кислоты. Они также способны к адсорбции на поверхности железа и способствуют повышению сплошности, бездефектности защитной пленки, образуемой нитропродуктами [3–6].

Упростить процесс получения антикоррозионной присадки к консервационным маслам позволяет метод окислительного нитрования минеральных масел концентрированной азот-

✉ Шабанова Ирина Николаевна, e-mail: xps@udman.ru



ной кислотой (не менее 60 масс. %), в ходе которого параллельно проходят два процесса: нитрование и реакция частичного окисления углеводородов с образованием органических кислот, т. е. готовой масляной ингибированной композиции. Таким образом, в настоящей работе исследовалось нитрованное минеральное масло, получаемое путем воздействия концентрированной азотной кислотой на исходное масло.

Целью работы было исследование межатомного взаимодействия в защитных слоях полученных продуктов нитрования масел на поверхности армко-железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основе исследований температурной зависимости структуры защитного слоя лежит изучение изменения формы C1s, O1s, Fe2p, N1s-электронных спектров, полученных на уникальных отечественных магнитных рентгеноэлектронных спектрометрах.

В рентгеноэлектронной спектроскопии применяют различные типы монохроматоров для фокусировки электронов [7, 8]: магнитные и электростатические.

В магнитных электронных спектрометрах для фокусировки электронов используют магнитное поле. Тип магнитного спектрометра, успешно применяемый для рентгеноэлектронной спектроскопии, представляет собой спектрометр с двойной фокусировкой без железных деталей. Двойная фокусировка обеспечивается неоднородным магнитным полем, создаваемым набором цилиндрических катушек. Двойная фокусировка электронов магнитным полем, предложенная Зигбаном [9], позволяет достичь лучшего разрешения по сравнению с электростатической при прочих равных условиях.

Спектрометры с магнитным монохроматором имеют ряд существенных преимуществ перед электростатическими [10]. Анализатор магнитного типа конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра. Это позволяет применять различные способы воздействия на образец, сопровождающиеся интенсивным выделением агрессивных газовых потоков непосредственно в вакуумном объеме спектрометра без ущерба для фокусирующих свойств прибора. В электростатических же приборах такое газовыделение приводит к нарушению чистоты поверхности стенок вакуумной камеры, являющейся электродами энергоанализатора, что отражается на ухудшении фокусировки электронов.

Кроме того, преимуществом электронных

магнитных спектрометров по сравнению с электростатическими, является постоянство светосилы и разрешения по всей энергетической области. Это особенно важно для изучения спектров валентных полос, которые также контрастны, интенсивны и разрешены, как и спектры внутренних уровней.

Таким образом, электронные магнитные спектрометры, обладая очень высокой точностью в измерении электронных спектров, позволяют использовать в эксперименте практически любые технологические приставки и приспособления для дополнительно физико-химического и механического воздействия на исследуемый образец во время исследования. Возможность использования нагрева, плавления, охлаждения, распыления, механической чистки, излома, химической обработки поверхности и т. п. ставит электронные магнитные спектрометры с двойной фокусировкой в ряд совершенно уникальных приборов современной экспериментальной науки [11].

Объектами исследований являлись:

1. Подложка из армко-железа.
2. Тонкий слой минерального масла И-20 нанесенный на поверхность подложки из армко-железа.
3. Тонкий слой минерального масла И-20 после нитрования, нанесенный на поверхность подложки из армко-железа.
4. Для идентификации химической связи Fe-N исследовались тонкие слои нитробензойной кислоты, бензотриазола, трилона на армко-железе.

Исследованное масло получено из минерального масла И-20 после нитрования. Нитрование проведено концентрированной 60 % азотной кислотой при температуре 100- 120 °С в течение 5–24 часов. Смесь продуктов нитрования подщелачивали едким натром до pH = 7.7–10.5, после чего масляную фракцию отделяли от водной. Продукты нитрования при взаимодействии с водным раствором щелочи, в частности, продукты окисления масла превращались в соответствующие натриевые соли органических кислот.

Проведенные коррозионные испытания показали снижение скорости коррозии по сравнению со стандартными консервационными смазками К-17, К-ПВК в 4–5 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучались особенности химического строения поверхностных защитных слоев, получаемых при адсорбции консервационных композиций на основе минеральных масел на армко-железе.

Получены рентгеноэлектронные C1s, O1s, Fe2p, N1s- спектры внутренних уровней исследованных образцов.

Рентгеноэлектронное исследование поверхности подложки из армко-железа, на которую в дальнейшем наносилось изучаемое масло, показало, что при комнатной температуре в спектре Fe2p присутствуют две составляющих Fe_{чист} (707.0 eV) и Fe–O (710 eV) (рис. 1a), в O1s-спектре две составляющих от связи Fe с O (530 eV) и O_{адс} (532.3 eV) кислорода, адсорбированного на поверхности образца.

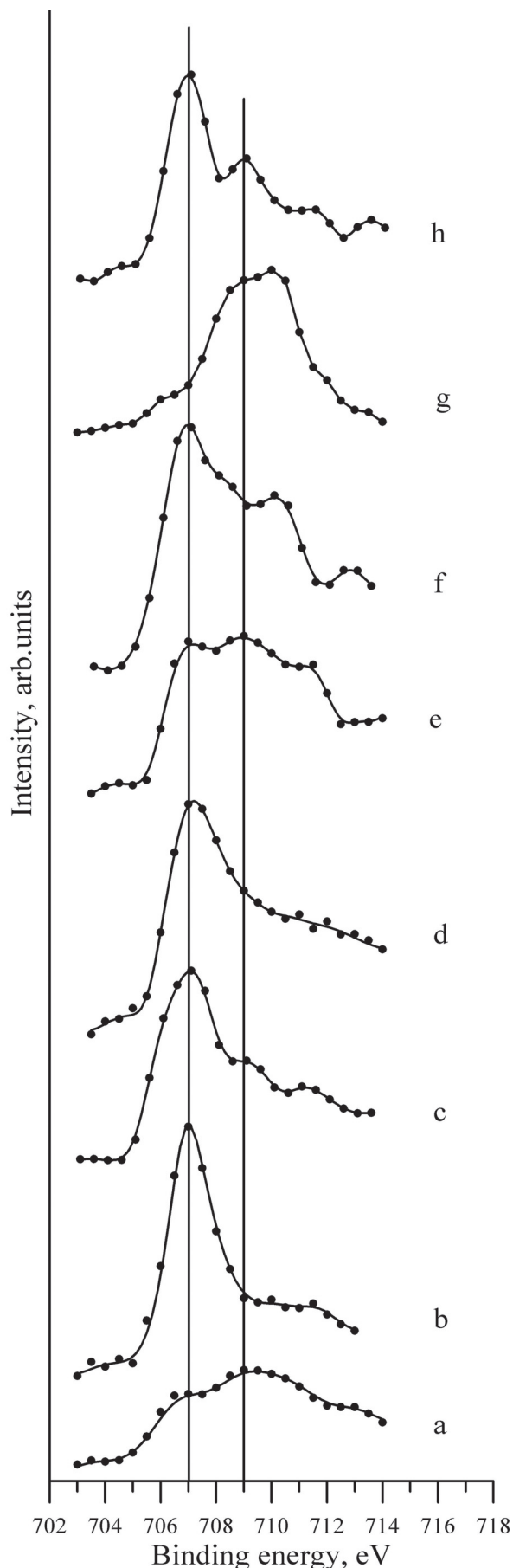
После очистки поверхности образца от загрязнений нагревом (от 50 до 500 °С) поверхность армко-железа очищается от окисла, и в Fe2p-спектре остается составляющая Fe_{чист} (707.0 eV) (рис. 1b). Положение максимума C1s-спектра не изменяется и соответствует связи в углеводородах C–H (285 eV), но при нагреве контрастность спектра уменьшается вдвое. Образование связи Fe–C не обнаружено.

В Fe2p спектре образца тонкого слоя минерального масла на армко-железе, не подвергавшегося процессу нитрования, уже без нагрева присутствуют две составляющие Fe_{чист} (707 eV) и максимум Fe–O (709 eV), совпадающего по положению с Fe₂O₃ (рис. 1c). При нагреве вплоть до менее 500 °С сохраняется небольшой максимум Fe–O (рис. 1d). В спектре O1s при температуре меньше 500 °С также присутствует небольшая составляющая O–Fe (530 eV).

В спектре Fe2p нитрованного масла на армко-железе без нагрева кроме максимума в спектре

Рис. 1. Рентгеноэлектронные Fe2p-спектры: a) поверхности армко-железа без нагрева; b) поверхности армко-железа при нагреве; c) минерального масла на поверхности армко-железа без нагрева; d) минерального масла на поверхности армко-железа при нагреве; e) нитрованного масла на поверхности армко-железа без нагрева; f) нитрованного масла на поверхности армко-железа при нагреве; g) нитробензойной кислоты на поверхности армко-железа без нагрева; h) нитробензойной кислоты на поверхности армко-железа при нагреве

[Fig. 1. The XPS Fe2p-spectra of: a) armco-iron surface without heating; b) armco-iron surface at heating; c) mineral oil on the surface of armco iron without heating; d) mineral oil on the surface of armco iron at heating; e) nitrated oil on the surface of armco iron without heating; f) nitrated oil on the surface of armco iron at heating; g) nitrobenzoic acid on the surface of armco iron without heating; h) nitrobenzoic acid on the surface of armco iron at heating]



Fe2p в области чистого железа, имеются максимумы в области связи Fe–O (709–711 eV) (рис. 1e). При нагреве до температуры ~ 100–200 °C в спектре Fe2p увеличивается максимум, характерный для области чистого железа. При температуре выше 200 °C положение основного максимума в спектре Fe2p соответствует чистому железу или ковалентной (донорно-акцепторной связи) железа с азотом Fe–N (707.0 eV) (рис. 1f). В спектре O1s имеются два максимума, характерные для окисла железа и адсорбированного кислорода. В спектре N1s без нагрева помимо основного максимума с энергией 401 eV, характерного для связи N–O (N–Fe–O), в области меньших энергий связи наблюдается небольшой максимум, соответствующий связи N–Fe (рис. 2a). При нагреве выше 200 °C кроме связи N–Fe–O выявляется интенсивный максимум N–Fe с энергией связи 399 eV (рис. 2b). Выше 300 °C часть атомов азота испаряется, но связь N–Fe сохраняется и при нагреве до 500 °C.

Исследование тонкого слоя нитробензойной кислоты на армко-железе показало, что без нагрева максимум спектра Fe2p принадлежит окисленному железу (рис. 1g). При нагреве в спектре Fe2p появляется составляющая с энергией связи 707 eV (рис. 1h). Эта энергия связи характерна для чистого железа или для ковалентной (донорно-акцепторной) связи Fe–N. Спектр N1s без нагрева (рис. 2c) имеет один максимум с энергией связи 401 eV, характерный для связи N–O (N–Fe–O). В спектре N1s после нагрева в области меньших энергий проявляется составляющая, характерная для связи N–Fe (399 eV), и остается максимум от связи N–Fe–O (401 eV) (рис. 2d).

Температурные исследования бензотриазола и трилона на армко-железе показали отсутствие связи Fe–N, что связано с тем, что азот в этих соединениях не образует с железом прочных адсорбционных связей

Таким образом, результаты исследования образца нитрованного масла и сравнение их с эталоном показывают, что:

1) В защитном поверхностном слое образуются донорно-акцепторная связь железа и азота: Fe–N.

2) При нагреве свыше 200 °C содержание азота, не связанного прочной связью с подложкой, уменьшается, т. е. азот частично испаряется, но связь Fe–N ковалентная (донорно-акцепторная) сохраняется вплоть до 500 °C.

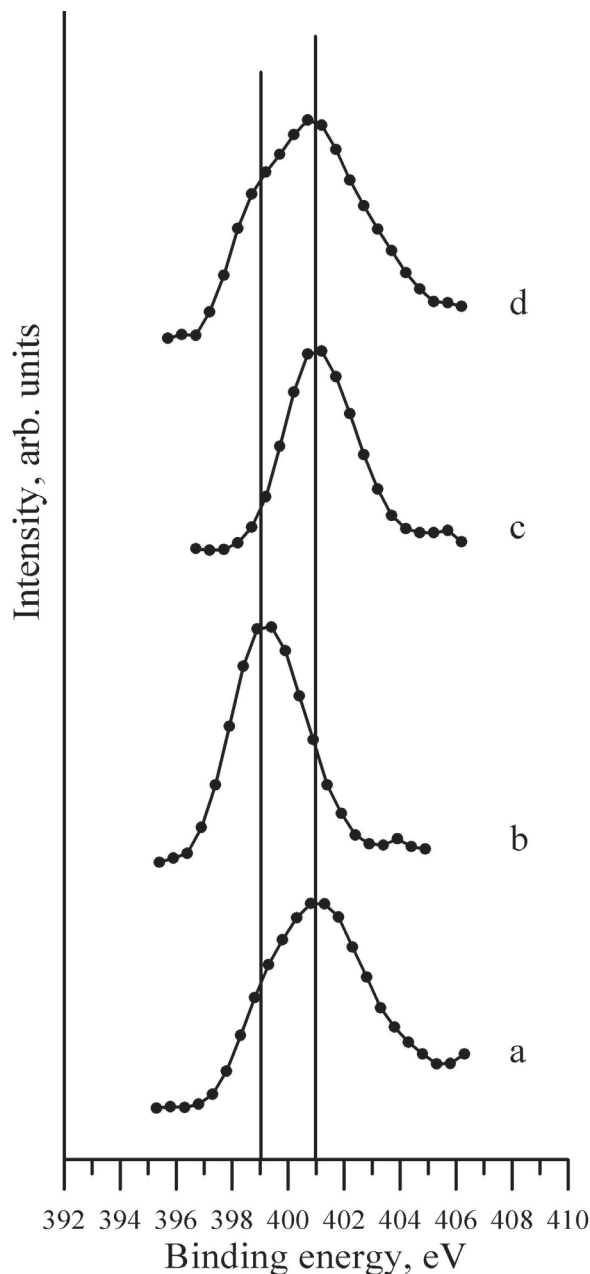


Рис. 2. Рентгеноэлектронные N1s-спектры: а) нитрованного масла на поверхности армко-железа без нагрева; б) нитрованного масла на поверхности армко-железа при нагреве; в) нитробензойной кислоты на поверхности армко-железа без нагрева; д) нитробензойной кислоты на поверхности армко-железа при нагреве

[Fig. 2. The XPS N1s-spectra of: a) nitrated oil on the surface of armco iron without heating; b) nitrated oil on the surface of armco iron at heating; c) nitrobenzoic acid on the surface of armco iron without heating; d) nitrobenzoic acid on the surface of armco iron at heating]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены рентгеноэлектронные спектры адсорбционных слоёв нитрованного масла и эталонов на поверхности армко-железа.

Установлены закономерности изменения химической связи в поверхностных слоях армко-железа с адсорбционными слоями нитрованного масла, исследована природа межатомного взаимодействия поверхностных слоев армко-железа с атомами азота и кислорода из адсорбционных слоев нитрованного масла, установлены температурные условия формирования и пределы устойчивости формируемых защитных слоев в интервале от комнатных температур до 500 °С.

Показано, что формирование прочного защитного слоя при адсорбции нитрованного масла происходит за счет образования прочных химических связей (донорно-акцепторных) атомов железа с атомами азота.

Полученные результаты направлены на повышение эффективности применения известных ингибиторов в технологии получения консервационных композиций на основе нитрованных масел.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0).

Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Минобрнауки в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Уникальный идентификатор проекта – RFMEFI62119X0035).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анурьев С. Г., Киселев И. А. Защита сельскохозяйственной техники от коррозии // *Молодой ученый*, 2017(11.3), с. 57–59.
2. Миронов Е. Б., Косолапов В. В., Тарукин Е. М., Маслов М. М. Оценка консервационных материалов для защиты от коррозии рабочих органов сельскохозяйственной техники // *Вестник НГИЭИ*, 2015, 8(51), с. 45–57.
3. Крейн С.Э., Шехтер Ю.Н. *Нитрованные масла (производство и применение)*. М.: Химия, 1967, 180 с.
4. Шехтер Ю. Н., Школьников В. М., Богданова Т. И. Милованов В. Д. *Рабоче-консервационные смазочные материалы*. М.: Химия, 1979, 256 с.
5. Богданова Т. И., Шехтер Ю. Н. *Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии*. М.: Химия, 1984, 247 с.
6. Левитин М. К., Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., и др. *Способ получения ингибитора коррозии к смазочным маслам*. А. С. 162616 СССР, 1964.
7. Афанасьев В. П., Явор С. Я. *Электростатические анализаторы для пучков заряженных частиц*. М.: Атомиздат, 1978, 224 с.
8. Фридрихов С. А. *Энергоанализаторы и монохроматоры для электронной спектроскопии*. Ленинград: ЛГУ, 1978, 158с
9. Sigbahn K., Edvarson K. X-Ray Spectroscopy in the precision range of 1:105. *Nucl. Phys.*, 1956(1), pp. 137–147.
10. Трапезников В. А., Евстафьев А. В., Сапожников В. П., Ключников О. И., Шабанова И. Н., Максютлов Ф. Б., Соколов О. Б., Кузнецов В. Л. Рентгеноэлектронный магнитный спектрометр // *ФММ*, 1973, т. 36(6), с. 1293–1305.
11. Шабанова И. Н., Добышева Л. В., Варганов Д. В., Карпов В. Г., Ковнер Л. Г., Ключников О. И., Манаков Ю. Г., Махонин Е. А., Хайдаров А. В., Трапезников В. А. Новые автоматизированные рентгеноэлектронные магнитные спектрометры: спектрометр с технологическими приставками и манипуляторами, спектрометр для исследования расплавов // *Известия Академии наук СССР. Серия физическая*, 1986, т. 50(9), с. 1677–1682.

XPS Investigation of the Protective Layers of Nitrated Oil on the Armco-Iron Surface

based on the materials of the XXIII All-Russian Conference with International Participation «X-ray and electron spectra and chemical bonds» (Voronezh, October 1–4, 2019)

©2019 I. N. Shabanova^{1✉}, S. M. Reshetnikov^{1,3}, E. A. Naimushina^{1,2},
N. S. Terebova¹, N. Yu. Isupov¹

¹*Institution of Science «Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences»
34 named after Tatyana Baramzina str., 426067 Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation*

²*T. M. Kalashnikov Izhevsk State Technical University*

³*7, Studencheskaya str., 426069 Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation*

³*Udmurt State University*

¹*1, Universitetskaya str., bld. 1, off. 240, 426034 Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation*

Abstract

Objectives. The XPS spectra of the adsorption layers of nitrated oil used as antirust inhibitor on the surface of armco-iron were studied. The interatomic interaction between the components of the nitrated oil and the armco-iron surface is revealed in the temperature range of room temperature – 500 °C.

Purpose. The objective of the work is the interatomic interaction in the protective layers of nitrated oils on the armco-iron surface.

Methods and methodology. The X-ray photoelectron spectroscopy studies were performed on an X-ray electron magnetic spectrometer with resolution of 10^{-4} and luminosity – 0.085 % at the excitation with AlK α line 1486.5 eV. In contrast to an electrostatic spectrometer, a magnetic spectrometer has a number of advantages due to the constructive possibilities of X-ray electron magnetic spectrometers which are the constancy of luminosity and resolution regardless of the energy of electrons, the high contrast of spectra, and the possibility of external actions on a sample (in the considered case, heating) during spectra taking.

Results. The comparison of the results of the investigation of the nitrated oil sample with those obtained for the reference sample shows that:

1. In the protective surface layer between atoms of iron and nitrogen are formed the donor-acceptor bond Fe–N.
2. At heating to the temperatures above 200 °C the content of nitrogen, which is not strongly bound to the substrate, decreases, i.e. nitrogen is partially evaporated; however the donor-acceptor bond Fe–N remains at heating to 500 °C.

Conclusions. The results should increase the effectiveness of the use of known inhibitors and the technology for producing preservation compositions based on nitrated oils.

Keywords: XPS spectra, interatomic interaction, nitrated oil.

SOURCE OF FINANCING

The work was performed as part of a state assignment (state registration number AAAA-A17-117022250040-0).

This study was performed using the equipment of the Shared Use Centre «Centre of Physical and Physicochemical Methods of Analysis and Study of the Properties and Surface Characteristics of

Nanostructures, Materials, and Products» of the Institution of Science «Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», supported by the Ministry of Education and Science in the framework of the Federal Target Program «Research and Development in Priority Directions for the Development of the Russian Science and Technology Complex for 2014–2020» (The unique identifier of the project is RFMEFI62119X0035).

✉ Shabanova Irina Nikolaevna, e-mail: xps@udman.ru

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Anur'ev S. G., Kiselev I. A. Zashhita sel'skoho-zhajstvennoj tehniki ot korrozii [Protection of agricultural machinery from corrosion]. *Molodoy uchenyj* [Young Scientist], 2017(11.3), pp. 57–59. (in Russ.)
2. Mironov E. B., Kosolapov V. V., Tarukin E. M., Maslov M. M. Evaluation of conservation materials to protect against corrosion working organs agricultural machinery. *Bulletin NGIEI*, 2015(8), pp. 45–57. (in Russ., abstract in Eng.)
3. Krejn S. Je., Shehter Ju. N. *Nitrovannye masla (proizvodstvo i primenenie)* [Nitrated oils (production and use)]. Moscow, Himija Publ., 1967, 180 p. (in Russ.)
4. Shekhter Yu. N., Shkolnikov V. M., Bogdanova T. I. Milovanov V.D. *Raboche-konservacionnye smazochnye materialy* [Working and conservation lubricants]. Moscow, Himija Publ., 1979, 256 p. (in Russ.)
5. Bogdanova T. I., Shehter Ju. N. *Ingibirovannye neftjanye sostavy dlja zashhity ot korrozii* [Inhibited oil formulations for corrosion protection]. Moscow, Himija Publ., 1984, 247 p. (in Russ.)
6. Levitin M. K., Shehter Ju. N., Krejn S. Je., et al. *Sposob poluchenija ingibitora korrozii k smazochnym*

maslam [Method of obtaining a corrosion inhibitor to lubricating oils]. Certificate of authorship No. 162616 USSR, 1964. (in Russ.)

7. Afanas'ev V. P., Javor S. Ja. *Jelektrostaticheskie analizatory dlja puchkov zarjzhennyh chastic* [Electrostatic analyzers for charged particle beams.]. Moscow, Atomizdat Publ., 1978, 224 p. (in Russ.)
8. Fridrihov S. A. *Jenergoanalizatory i monohromatory dlja jelektronnoj spektroskopii* [Energy analyzers and monochromators for electron spectroscopy]. Leningrad: LGU, 1978, 158 s.
9. Sigbahn K., Edvarson K. X-Ray Spectroscopy in the precision range of 1:105. *Nucl. Phys.*, 1956, no. 1, pp. 137–147.
10. Trapeznikov V. A., Evstaf'ev A. V., Sapozhnikov V. P., Kljushnikov O. I., Shabanova I. N., Maksjutov F. B., Sokolov O. B., Kuznecov V. L. Rentgenojelektronnyj magnitnyj spektrometr [X-ray magnetic spectrometer], *FMM* [The Physics of Metals and Metallography], 1973, v. 36(6), pp. 1293–1305. (in Russ.)
11. Shabanova I. N., Dobysheva L. V., Varganov D. V., Karpov V. G., Kovner L. G., Kljushnikov O. I., Manakov Ju. G., Mahonin E. A., Hajdarov A. V., Trapeznikov V. A., Novye avtomatizirovannye rentgenojelektronnye magnitnye spektrometry: spektrometr s tehnologicheskimi pristavkami i manipulyatorami, spektrometr dlja issledovaniya rasplavov // *Izvestija Akademii nauk SSSR. Serija fizicheskaja* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics], 1986, v. 50(9), pp. 1677–1682. (in Russ.)

Шабанова Ирина Николаевна – д. ф.-м. н., профессор, гл. н. с., Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, Удмуртская Республика, Российская Федерация; e-mail: xps@udman.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7896-0843>.

Решетников Сергей Максимович – д. х. н., профессор, профессор кафедры Фундаментальной и прикладной химии, Удмуртский государственный университет; с. н. с., Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, Удмуртская Республика, Российская Федерация; e-mail: smr41@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3072-2341>.

Наймушина Екатерина Александровна – к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры физики и оптотехники, Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова; н. с., Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, Удмуртская Республика, Российская Федерация; e-mail: naimushina_ekaterina@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6023-4672>.

Irina N. Shabanova – Dr. Sci. (Phys.- Math.), Professor, Chief Researcher, Institution of Science «Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation; e-mail: xps@udman.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7896-0843>.

Sergey M. Reshetnikov – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor of the Department of Fundamental and Applied Chemistry, Udmurt State University; Senior Researcher, Institution of Science «Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation; e-mail: sms41@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3072-2341>.

Ekaterina A. Naimushina – Cand. Sci. (Phys.- Math.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physics and Optical Engineering, T. M. Kalashnikov Izhevsk State Technical University; Researcher, Institution of Science «Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation; e-mail: naimushina_ekaterina@mail.ru. ORCID iD: [http://orcid.org/0000-0002-6023-4672](https://orcid.org/0000-0002-6023-4672).

Теребова Надежда Семеновна – к. ф-м. н., с. н. с., Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, Удмуртская Республика, Российская Федерация; e-mail: terebova@udman.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7544-7884>.

Исупов Никита Юрьевич – аспирант очного обучения, ведущий конструктор, Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, Удмуртская Республика, Российская Федерация; e-mail: inik@udman.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2515-8117>.

Nadezhda S. Terebova – Cand. Sci. (Phys.- Math.), Senior Researcher, Institution of Science «Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation; e-mail: terebova@udman.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7544-7884>.

Nikita Yu. Isupov – graduate student, Leading Designer, Institution of Science «Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», Izhevsk, Udmurt Republic, Russian Federation; e-mail: inik@udman.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2515-8117>.

Особенности электронной структуры и химических связей в композитах на основе полианилина, полученных бескислотным синтезом

по материалам XXIII Всероссийской конференции с международным участием
«Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»
(Воронеж, 1–4 октября 2019)

© 2019 В. А. Шматко^{1✉}, Т. Н. Мясоедова², Т. А. Михайлова¹, Г. Э. Яловега¹

¹ Южный федеральный университет

ул. Зорге, 5, 344090 Ростов-на-Дону, Российская Федерация

² Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ

ул. Шевченко, 2, корпус Е, 347928 Таганрог, Ростовская область, Российская Федерация

Аннотация. Композиты на основе полианилина и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в качестве модифицирующих добавок получены методом химической полимеризации без добавления кислоты. Особенности электронной структуры и химических связей образцов исследованы методами ИК спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения. Микроструктура поверхности композитов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Полианилин в состав композитов входит в частично окисленной форме, степень окисления полимера зависит от типа модифицирующей добавки. Добавление $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в процессе синтеза увеличивает электропроводность образцов.

Ключевые слова: полианилин, композиты на основе полианилина, бескислотный синтез, рентгеновская спектроскопия поглощения, ИК спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к полианилину (ПАНИ, англ. PANI), представителю класса электропроводящих полимеров, обусловлен возможностью получения на его основе материалов с самыми разнообразными физико-химическими свойствами [1, 2]. Простота получения, низкая себестоимость, не токсичность, механическая прочность, термическая и химическая стабильность полианилина и композитов на его основе в совокупности со способностью варьирования свойств открывает широкие возможности для применения этих материалов в микроэлектронике, производства электрохромных дисплеев, датчиков, суперконденсаторов и прочего [3–6].

Полианилин представляет собой полимерную цепь повторяющихся звеньев, каждое из которых состоит из трех бензольных колец, разделённых аминными группами, и хиноидного кольца, окруженного иминными группами. В

зависимости от соотношения количества бензоидных и хиноидных фрагментов полианилин может находиться в различных степенях окисления, которые связаны обратимыми переходами. Общая форма цепи полианилина представлена на рис. 1.

Свойства полианилина во многом зависят от его состояния окисления и протонирования. Наибольший интерес представляет полуокисленный полианилин, когда полимерная цепочка включает чередующиеся хиноидные и бензоидные структуры. Для улучшения функциональных

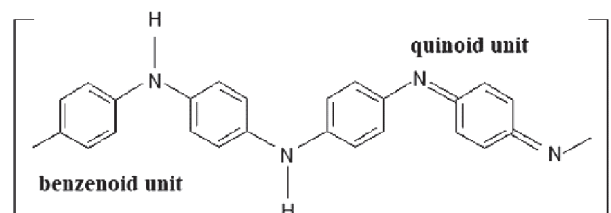


Рис. 1. Структурная формула цепи полианилина
[Fig. 1. Schematic representation of polyaniline structure]

✉ Шматко Валентина Анатольевна,
e-mail: shmatko86@mail.ru



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

свойств, например, проводимости, полианилин допируют протонными кислотами или создают композитные материалы на основе полианилина и неорганических материалов, таких как соли металлов [7, 8].

Основными методами получения полианилина и композитов на его основе являются электрохимические и химические методы. Недостатком электрохимического синтеза является малое количество синтезируемого материала, которое определяется размерами электродов. Методы химического синтеза полианилина являются более универсальными. Основные преимущества химического синтеза - простота и возможность получения высокого выхода полимера. Синтез полианилина и композитов на его основе обычно проводят в кислой среде при низких температурах. Основными недостатками при этом является использование коррозионноустойчивых реакторов, необходимость многократного промывания продуктов реакции для удаления остатков кислоты, часто возникающая необходимость выведения примесей из полимера или его нейтрализации аммиаком.

Альтернативным способом получения полианилина на сегодняшний день является бескислотный синтез. Бескислотный синтез позволяет получать полианилин без использования специальных высококислотных реактивов и аммиака для нейтрализации полимера, что уменьшает трудоемкость данного способа и делает его более безопасным для окружающей среды [9-11]. Термическая обработка ПАНИ при различных температурах вызывает структурные изменения, такие как удаление легирующей примеси, окисление, разрыв цепи. Эти изменения в структуре влияют на свойства полимера в целом, и, в частности, на его проводимость, которая падает с увеличением температуры термической обработки [3, 12].

Поэтому большой интерес представляет изучение особенностей его химической и электронной структуры в зависимости от условий синтеза, как определяющей физико-химические свойства композита.

Целью работы являлся анализ электронной и химической структуры полианилина, синтезированного бескислотным методом с добавлением $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в качестве модифицирующих добавок и термостатированного при низкой температуре (30 °С), спектроскопическими методами (XANES, ИК) и изучение влияния модифицирующих добавок на электропроводность образующихся композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и синтез. Для получения образцов чистого ПАНИ и композитов ПАНИ/Me (Me – Cu, Zr) был использован метод химического окисления анилина без добавления кислоты. На первом этапе персульфат калия растворяли в дистиллированной воде. Затем добавляли анилин при постоянном перемешивании в течение 15 минут. На стадии полимеризации анилина вносили неорганические компоненты - раствор дигидрата хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (образец ПАНИ-Cu) или оксихлорида циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ПАНИ-Zr). Далее образцы термостатировали в течение 4 часов при температуре 30 °С. Соотношение компонент подбиралось таким образом, чтобы не препятствовать процессу полимеризации анилина. Это позволило совместить процессы полимеризации мономера и модифицирования.

Измерения ИК-спектров проводились на ИК-Фурье спектрометре ФМС 12-01. Измеряемые порошки были спрессованы в таблетки с добавлением KBr в соотношении 1:200.

Морфология композитных порошков ПАНИ/Me (Me – Cu, Zr) была исследована методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе LEO 1560 VP (ZEISS) в режиме регистрации вторичных электронов при высоком вакууме в рабочей камере ($p \sim 10^{-5}$ Torr) и ускоряющем напряжении 5 kV.

Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения NEXAFS (*Near edge X-ray absorption fine structure*) К-края азота ПАНИ/Me (Me – Cu, Zr) получены в режиме регистрации выхода Оже-электронов при падении пучка излучения относительно поверхности образца 60° на станции Materials science синхротронного центра Elettra (Триест, Италия). Давление остаточных газов в измерительной камере составляло $1.7 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Спектры поглощения рентгеновского излучения XANES (*X-ray absorption near edge structure*) К-края меди измеряли на станции «Структурное материаловедение» Курчатковского источника синхротронного излучения (Москва, Россия). Регистрация рентгеновских спектров поглощения проводилась при комнатной температуре в режиме пропускания. Калибровка положения монокроматора проводилась по максимуму производной К-края поглощения фольги меди.

Электропроводность чистого полианилина и композитов ПАНИ-Cu, ПАНИ-Zr оценивалась по измеренным значениям удельного сопротивления. Для оценки величины сопротивления были спрессованы таблетки, на поверхность которых с помощью токопроводящего клея ЕРО-ТЕКН20Е

с двух сторон прикреплялись медные пластинки. Сопротивление измерялось мультиметром KEYSIGHT 34410A.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что морфология материала оказывает значительное влияние на свойства материала в целом [13, 14]. На рис. 2 представлены микрофотографии композитов ПАНИ-Cu (рис. 2a) и ПАНИ-Zr (рис. 2b). Морфология обоих образцов сходна и представляет собой агломераты из пластинчатых (преимущественно) и палочкообразных структур, где пластинчатые структуры образованы металлами, а палочкообразные полианилином. Различия состоят в том, что в ПАНИ-Zr преобладает раздельная агломерация двух компонент (ПАНИ и Zr), в то время как в ПАНИ-Cu образующиеся агломера-

ты представляют собой смесь из структур обоих компонент.

Каждая из форм полианилина (окисленные, восстановленные, допированные и пр.) имеет свои характерные особенности в ИК спектрах. Химические связи в композите были исследованы методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 представлены ИК спектры пропускания композитов ПАНИ-Cu, ПАНИ-Zr и чистого ПАНИ. Видно, что спектры ПАНИ и ПАНИ-Cu обладают практически одинаковым набором полос поглощения. Спектр образца ПАНИ-Zr отличается от этих спектров в области волновых чисел менее 1300 cm^{-1} . Во всех спектрах присутствуют основные полосы при 1580 и 1504 cm^{-1} , которые соответствуют колебаниям хинойдного ($\text{N}=\text{Q}=\text{N}$) и бензольного ($\text{N}-\text{B}-\text{N}$) колец соответственно [15]. Наличие обоих полос говорит о

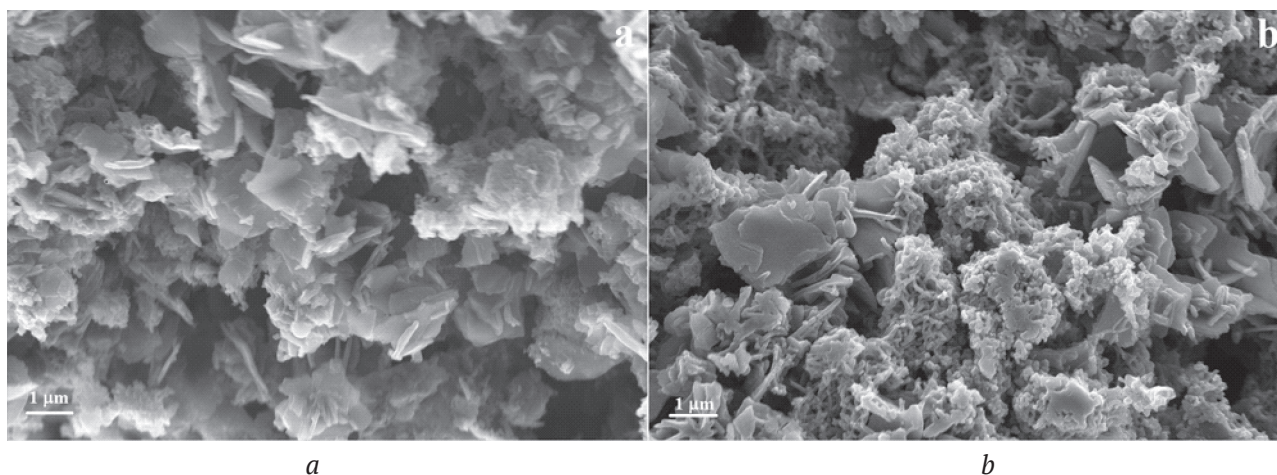


Рис. 2. Микрофотографии ПАНИ-Cu (a), ПАНИ-Zr (b)
[Fig. 2. SEM images of PANI-Cu (a) and PANI-Zr (b)]

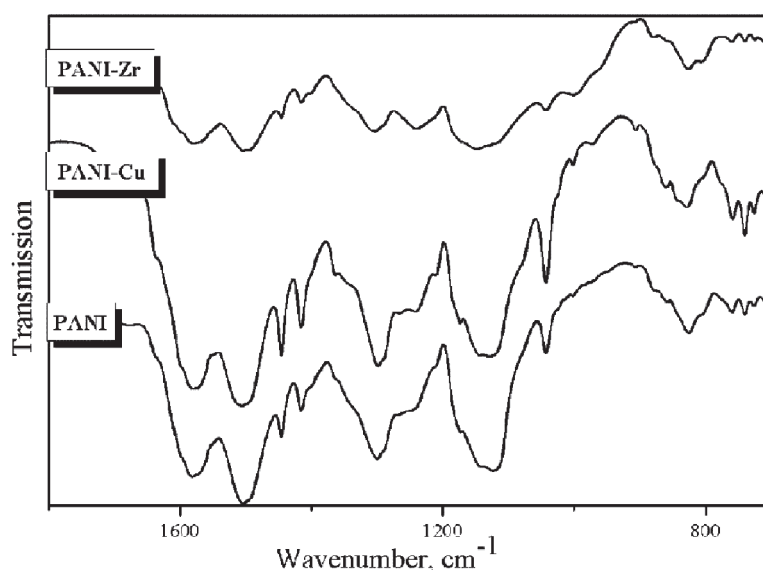


Рис. 3. ИК- спектры ПАНИ-Cu и ПАНИ-Zr в сравнении с чистым полианилином (ПАНИ)
[Fig. 3. IR spectra of PANI-Cu, PANI-Zr and PANI]

частично окисленном состоянии полианилина во всех образцах, так как для полностью окисленной формы характерно присутствие только хиноидных фрагментов, а для полностью восстановленной только бензоидных. Соотношение интенсивности этих полос варьируется в зависимости от образца, что указывает на различную степень окисления полианилина. Анализ соотношения интенсивностей показал, что степень окисления полианилина в ПАНИ-Zr больше чем в ПАНИ-Cu и близка к 0.5, что соответствует эмералдиновой форме.

Полоса при 1299 cm^{-1} относится к колебаниям связи C-N. Для образца ПАНИ-Zr эта полоса сдвигается на 7 cm^{-1} в сторону больших значений волновых чисел. Полоса поглощения около 1240 cm^{-1} связана с колебаниями связи C-N⁺ [15]. Полоса поглощения при 1128 cm^{-1} в спектре ПАНИ, по-видимому, связана с колебаниями фрагмента B-NH⁺-Q [16]. При переходе к композитам происходит сдвиг полосы в сторону мень-

ших значений волнового числа для ПАНИ-Cu и в сторону больших значений волнового числа для ПАНИ-Zr. Полоса поглощения при 830 cm^{-1} соответствует колебаниям C-H связи. Приведенные спектральные данные указывают на то, что полимеризация анилина в присутствии $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с дальнейшим термостатированием при 30°C приводит к образованию частично окисленной формы полианилина в композитах ПАНИ-Cu и ПАНИ-Zr. Причем степень окисления полианилина в ПАНИ-Zr больше, чем в ПАНИ-Cu. Сдвиг полос поглощения, соответствующих азотным связям, свидетельствует о взаимодействии катионов металлов с атомами азота полимерной цепи [7, 17].

Химическое состояние азота в полианилине определяет степень окисления и электронную структуру полимерной цепи. Исследования химического состояния азота в композитах в зависимости от типа модифицирующей добавки были проведены на основе анализа тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения вблизи K-края азота. На рис. 4 представлено сопоставление спектров рентгеновского поглощения K-краев азота ПАНИ-Cu и ПАНИ-Zr. Тонкая структура спектров формируется в результате разрешенных дипольными правилами отбора переходов $1s$ электронов атомов азота в свободные состояния зоны проводимости $2p$. Спектры совпадают в области широкого максимума D при энергии $\sim 408\text{ eV}$, который связан с делокализованными электронными σ^* состояниями [18], тогда как в низкоэнергетической области π^* состояний ($N1s \rightarrow 2p^*$ электронные переходы) в спектрах наблюдаются значительные различия.

В низкоэнергетической области спектров NEXAFS K-краев азота наблюдается формирование трех спектральных особенностей (пики A, B, C), которые относятся к $=N-$, $=NH^+$ и $-NH-$ [19, 20]. Присутствие в спектре особенностей, относящихся не только к иминным и аминным группам, говорит о том, что полианилин вне зависимости от неорганического компонента находится в частично окисленном состоянии. Наблюдается перераспределение интенсивностей особенностей A и B, относящихся к различным азотогруппам, в зависимости от допирующего элемента. Количество иминных групп в образце ПАНИ-Zr в сравнении с ПАНИ-Cu уменьшается с одновременным ростом содержания аминных и положительно заряженных иминных групп. Этот результат подтверждает выводы, полученные на основе анализа данных ИК-спектроско-

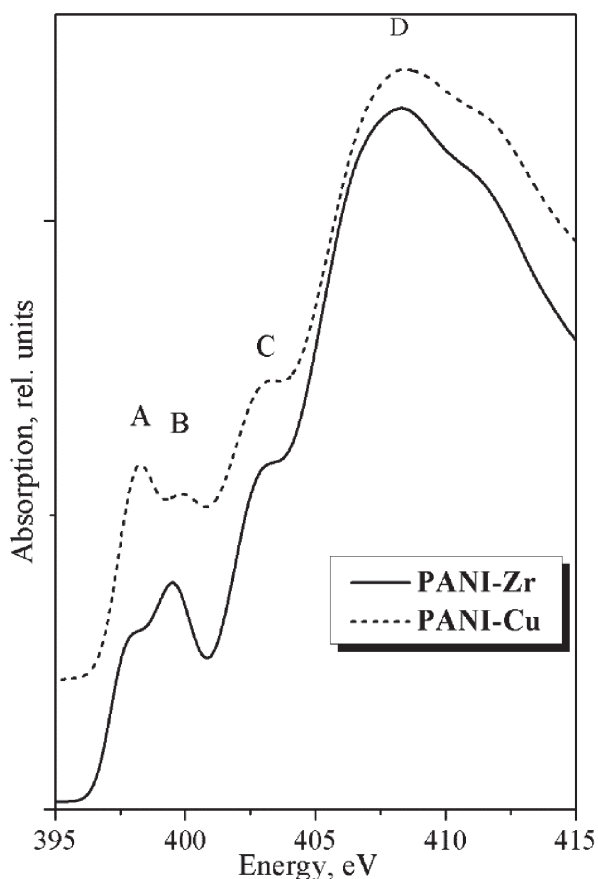


Рис. 4. Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения NEXAFS вблизи главного K-края азота ПАНИ-Cu (пунктирная линия) и ПАНИ-Zr (сплошная линия)

[Fig. 4. N K edge NEXAFS spectra of PANI-Cu (dashed line), PANI-Zr(solid line)]

пии, о различной степени окисления и форме полианилина в зависимости от модифицирующей добавки.

Как известно, XANES спектры очень чувствительны к валентному состоянию и координации окружения поглощающего атома [21]. На рис. 5а представлены спектры поглощения композита ПАНИ-Cu и спектры стандартных соединений меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuO , Cu_2O). Отличие спектра композита от спектров стандартов говорит о том, что локальная структура меди в ПАНИ-Cu не совпадает с локальной структурой меди в исходной компоненте – дигидрохлориде меди, в оксидах CuO , Cu_2O . Форма спектра ПАНИ-Cu, энергетическое положение края поглощения (8984.5 eV), который определялся по первому максимуму производной, и «белой линии» (8997.3 eV), наличие предкраевых особенностей (пик А и плечо В) говорит о том, что ионы меди в ПАНИ-Cu находятся в окисленной форме 2^+ . Энергетическое положение и интенсивность предкраевых пиков А и В является индикатором количества и расположения лигандов атомов меди. Плечо В со стороны низких энер-

гий главного максимума поглощения связано с переносом заряда лиганд-металл и указывает на наличие атомов в аксиальных позициях и 6-кратную координацию иона меди [22]. Наличие слабоинтенсивного пика А также подтверждает 6-кратную координацию иона меди. Отличия спектра композита от спектров стандартов связаны с тем, что в композите присутствуют ионы меди с различной локальной структурой. Вероятно, что ионы меди внутри пластинчатой медьсодержащей микроструктуры имеют локальное окружение как в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в то время как локальное окружение ионов меди на поверхности этой микроструктуры отличается из-за соседствующих микроструктур полианилина. В этом случае в ближайшее окружение меди могут входить атомы азота полианилина [23, 24].

На рис. 5b представлено сопоставление экспериментальных спектров XANES для ПАНИ-Zr и стандартных соединений – ZrO_2 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. По положению «белой линии» и края поглощения спектр композита совпадает со спектром $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, следовательно, цирконий в композите находится в окисленной форме 4^+ [25].

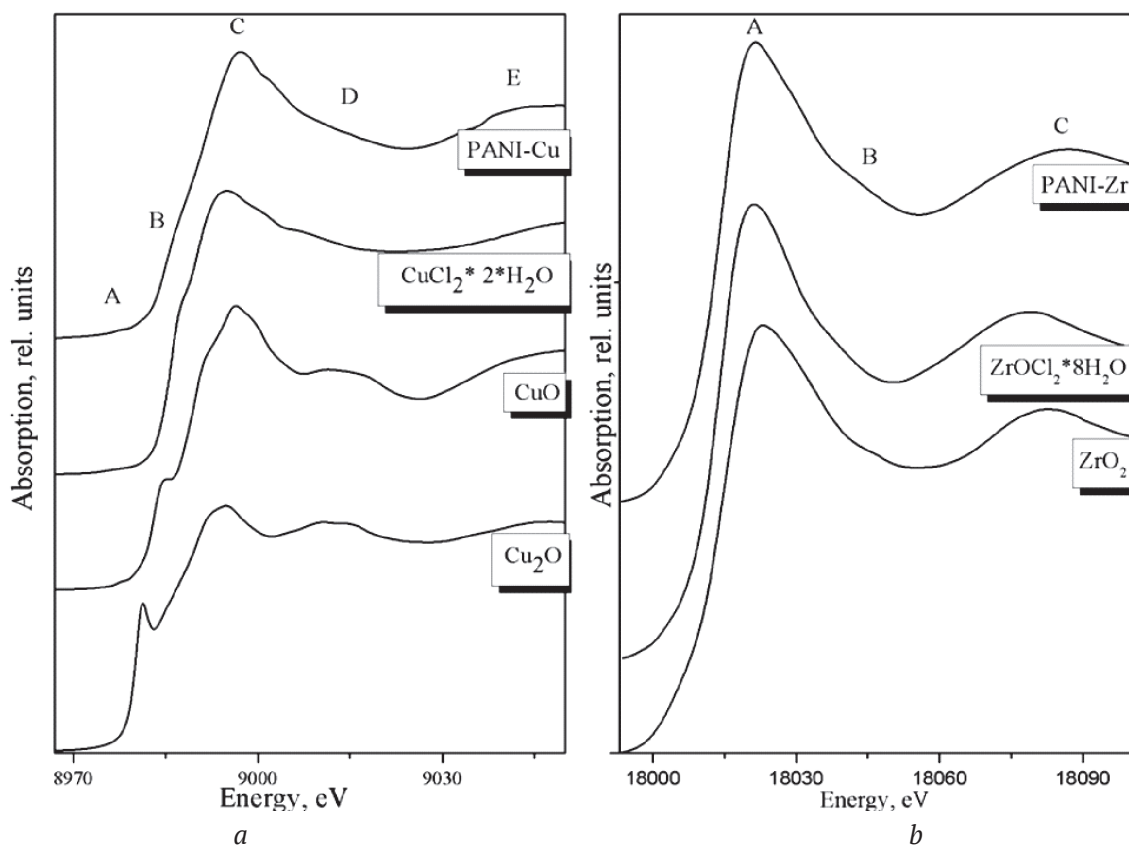


Рис. 5. Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения XANES вблизи главного К-края меди для ПАНИ-Cu (a) и главного К-края циркония для ПАНИ-Zr в сопоставлении со спектрами стандартов ПАНИ-Zr, ZrO_2 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (b)

[Fig. 5. Cu K edge XANES spectra of PANI-Cu, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuO , Cu_2O (a) and Zr K edge XANES spectra of PANI-Zr, ZrO_2 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (b)]

Однако полного согласия не наблюдается, что является следствием того, что локальная структура циркония изменилась при формировании композита. Вероятно, изменения в локальной структуре ионов циркония также связано с влиянием полимерной цепи. Смещение плеча В и пика С в область высоких энергий указывает на уменьшение межатомных расстояний циркония и ближайших соседей в сравнении с расстояниями Zr–O в $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Спектр композита также не совпадает со спектром оксида циркония ZrO_2 , поэтому можно заключить, что локальная структура ионов циркония в композите и оксиде не совпадают.

Измерение удельного сопротивления образцов ПАНИ, ПАНИ-Cu, ПАНИ-Zr показали, что введение солей металлов в процессе синтеза позволяет повысить электропроводность композитов (ПАНИ-Cu $\sim 1.3 \cdot 10^{-6}$, ПАНИ-Zr $\sim 6 \cdot 10^{-6}$) по сравнению с чистым ПАНИ (удельная проводимость $\sim 7 \cdot 10^{-7}$) на порядок. Некоторое увеличение электропроводности ПАНИ-Zr по сравнению с ПАНИ-Cu может быть связано с большей степенью окисления и с большим содержанием протонированных иминных групп в образце ПАНИ-Zr.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бескислотный синтез методом химической полимеризации анилина в присутствии $CuCl_2 \cdot 2H_2O / ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ позволил получить композитные материалы различной морфологии с содержанием частично окисленной формы полианилина. Установлено, что степень окисления полианилина в ПАНИ-Zr выше, чем в ПАНИ-Cu. Исследования химических связей и электронной структуры показали, что для образца, полученного с добавлением оксихлорида циркония, характерно большее содержание протонированных азотогрупп, чем для образца, полученного с добавлением гидрохлорида меди. Модифицирование полианилина солями переходных металлов (Zr, Cu) повышает электропроводность композитов по сравнению с чистым полианилином.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента МК-4933.2018.2.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность синхротронному центру Elettra (станция Material Science) и сотрудникам станции «Структурное матери-

аловедение» НИЦ «Курчатовский институт» за предоставление времени, а также М. М. Бржезинской за проведение СЭМ измерений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synthetic Metals*, 2013, v. 177, pp. 1–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>
2. Боева Ж. А., Сергеев В. Г. Полианилин: синтез, свойства и применение // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*, 2014, т. 56(1), с. 153–164. DOI: <https://doi.org/10.7868/S2308114714010038>
3. Benabdellah A., Ilikti H., Belarbi H., Fettouhi B., Ait Amer A., Hatti M. Effects of the synthesis temperature on electrical properties of polyaniline and their electrochemical characteristics onto silver cavity microelectrode Ag/C-EM // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, v. 6, pp. 1747 – 1759.
4. Kelly F. M., Meunier L., Cochrane C., Koncar V. Polyaniline application as solid state electrochromic in a flexible textile display // *Displays*, 2013, v. 34 (1), pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.displa.2012.10.001>
5. Lobotka P., Kunzo P., Kovacova E., Vavra I., Krizanova Z., Smatko V., Stejskal J., Konyushenko E. N., Omastova M., Spitalsky Z., Micusik M., Krup I. Thin polyaniline and polyaniline/carbon nanocomposite films for gas sensing // *Thin Solid Films*, v. 519 (12, 1), pp. 4123–4127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.177>
6. Wang H., Linc J., Shen Z.X. Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016, v. 1 (3), pp. 225–255. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.08.001>
7. Иванова Н. М., Соболева Е. А., Висурханова Я. А., Кириллос И. В. Электрокаталитическая активность полианилин-медных композитов в электрогидрировании р-нитроанилина // *Электрохимия*, 2015, т. 51 (2), с. 197–204. DOI: <https://doi.org/10.7868/S042485701502005X>
8. Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л., Абагян Г. В., Бадалян Г. Р., Петросян С. И., Кравцова В. Д. Синтез и исследование нанокompозитов полианилина с окислами металлов // *ФТТ*, 2011, т. 53 (8), с. 1640–1644. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783411080178>
9. Zhu Y., He H., Wan M., Jiang L. Rose-like microstructures of polyaniline by using a simplified tem-

plate-free method under a high relative humidity // *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, v. 29 (21), pp. 1705–1710. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.200800294>

10. Konyushenko E.N., Stejskal J., Šeděnková I., Trchová M., Sapurina I., Cieslar M., Prokeš J. Polyaniline nanotubes: conditions of formation // *Polym. Int.*, 2006, v. 55, pp. 31–39. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.1899>

11. Trchová M., Šeděnková I., Konyushenko E. N., Stejskal J., Holler P., Ćirić-Marjanović G. Evolution of polyaniline nanotubes: The oxidation of aniline in water // *J. Phys. Chem. B*, 2006, v. 110(19), pp. 9461–9468. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp057528g>

12. Bhadra S., Khastgir D. Extrinsic and intrinsic structural change during heat treatment of polyaniline // *Polymer Degradation and Stability*, 2008, v. 93 (6), pp. 1094–1099. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.013>

13. Yalovega G. E., Myasoedova T. N., Shmatko V. A., Brzhezinskaya M. M., Popov Y. V. Influence of Cu/Sn mixture on the shape and structure of crystallites in copper-containing films: Morphological and X-ray spectroscopy studies // *Applied Surface Science*, 2016, v. 372, pp. 93–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.245>

14. Domashevskaya E. P., Hadia N. M. A., Ryabtsev S. V., Seredin P. V. Structure and photoluminescence properties of SnO₂ nanowires synthesized from SnO powder // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2009, v. 11(1), С. 5–9

15. Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Mevellec J. Y., Chauvet O. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes // *Chem. Mater.*, 2003, v. 15, pp. 4149–4156. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm021287x>

16. Окотруб А. В., Асанов И. П., Галкин П. С., Булушева Л. Г., Чехова Г. Н., Куреня А. Г., Шубин Ю. В. Композиты на основе полианилина и ориентированных углеродных нанотрубок // *Высокомолекулярные соединения Серия Б*, 2010, т. 52 (2), с. 351–359.

17. Wang S., Tan Z., Li Y., Suna L., Zhang T. Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites // *Thermochimica Acta*, 2006, v. 441, pp. 191–194. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.020>

18. Ullah R., Bowmaker G.A., Laslau C., Waterhouse G. I. N., Zujovic Z. D., Ali K., Shah A.-U.-H. A.,

Travas-Sejdic J. Synthesis of polyaniline by using CuCl₂ as oxidizing agent // *Synthetic Metals*, 2014, v. 198, pp. 203–211. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.10.005>

19. Izumi C. M., Constantino V. R., Temperini M. L. Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper(II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media // *J. Phys. Chem. B*, 2005, v. 109, pp. 22131–22140. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp051630w>

20. Magnuson M., Guo J.-H., Butorin S.M., Agui A., Sethe C., Nordgren J. The electronic structure of polyaniline and doped phases studied by soft x-ray absorption and emission spectroscopies // *J. Chem. Phys.*, 1999, v. 111, pp. 4756–4761. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.479238>

21. Домашевская Э. П., Сторожилов С.А., Турещев С. Ю., Кашкаров В. М., Терехов В. А., Стогней О. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Молодцов С. Л. XANES- И USXES-исследования межатомных взаимодействий в нанокompозитах (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)x(SiO₂)_{1-x} // *ФТТ*, 2008, т. 50 (1), с. 135–141.

22. Gaur A., Klysubun W., Sonic B., Shrivastav D., Prasad J., Srivastava K. Identification of different coordination geometries by XAFS in copper(II) complexes with trimesic acid // *Journal of Molecular Structure*, 2016, v. 1121, pp. 119–127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.066>

23. Fulton J. L., Hoffmann M. M., Darab J. G., Palmer B. J. Copper(I) and copper(II) coordination structure under hydrothermal conditions at 325 °C: an X-ray absorption fine structure and molecular dynamics study // *J. Phys. Chem. A*, 2000, v. 104, pp. 11651–11663. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp001949a>

24. Porto A. O., Pernaut J. M., Daniel H., Schilling P. J., Martins M. C. Alves X-ray absorption spectroscopy of iron-doped conducting polymers // *Synthetic Metals*, 1999, v. 104, pp. 89–94. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00025-9)

25. Zhang Y., Addison O., Gostin P. F., Morrell A., Cook A. J. M. C., Liens A., Wu J., Ignatyev K., Stoica M., Davenport A. In-situ synchrotron X-ray characterization of corrosion products in Zr artificial pits in simulated physiological solutions // *J. Electrochem. Soc.*, 2017, v. 164(14), pp. 1003–1012. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0671714jes>

Features of the Electronic Structure and Chemical Bonds of Polyaniline-Based Composites Obtained by Acid-Free Synthesis

© 2019 V. A. Shmatko^{✉1}, T. N. Mysoedova², T. A. Mikhailova¹, G. E. Yalovega¹

¹*Southern Federal University*

5, Zorge str., 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation

²*Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics and Equipment Engineering
2, Chekhov str., 347928 Taganrog, Russian Federation*

Abstract

Purpose. The analysis of the electronic and chemical structure of polyaniline, synthesized by the acid-free method with the addition of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ modifying agent and thermostated at low temperature (30 °C), by spectroscopic methods (XANES, IR). The investigation of the effect of modifying agents on the electrical conductivity of composites.

Methods. PANI/Me composites (Me – Cu, Zr) were obtained by acid-free chemical oxidation of aniline. Potassium persulfate was dissolved in distilled water and then aniline was added with constant stirring for 15 minutes. Solutions of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ were added as a modifying agent. Then samples were thermostated at 30 °C for 4 hours. A surface morphological study of the samples was carried out using a scanning electron microscopy with an accelerating voltage of 5 kV. The electronic and chemical structure of PANI/Me composites was investigated by IR spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy.

Results. The addition of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ during the chemical polymerization of aniline by the acid-free method leads to the formation of partially oxidized polyaniline. The oxidation state of PANI depends on the type of modifying agent. The oxidation state of polyaniline in PANI-Zr is higher than in PANI-Cu. The morphology of both samples was similar and represented by agglomerates of lamellar (mainly) and rod-like structures. However, in PANI-Cu agglomerates of mixed type were revealed, while in PANI-Zr agglomerates consisted of one type of microstructures. The addition of metal-containing components improved the conductivity of the samples. PANI-Zr contained more protonated nitrogen groups compared to PANI-Cu, which improved its conductivity.

Conclusion. Acid-free synthesis by the chemical polymerization of aniline method in the presence of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ made it possible to obtain composite materials of various morphologies with partially oxidized form of polyaniline. It was found that the oxidation state of polyaniline in PANI-Zr is higher than in PANI-Cu. Studies of chemical and electronic structure showed that the sample obtained with the addition of zirconium oxychloride is characterized by a higher content of protonated nitrogen groups than the sample obtained with the addition of copper hydrochloride. Modification of polyaniline with transition metal salts (Zr, Cu) improved the electrical conductivity of composites when compared with pure polyaniline.

Keywords: polyaniline, composites based on polyaniline, acid-free synthesis, X-ray absorption spectroscopy, IR spectroscopy.

SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the grant of the President of Russian Federation for Young Scientists (Grant MK-4933.2018.2).*

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Elettra synchrotron centre (Material Science station), employees of the

✉ Valentina A. Shmatko, e-mail: shmatko86@mail.ru

National Research Centre “Kurchatov Institute” (Structural materials science station), and M. M. Brzhezinskaya for SEM measurements.

REFERENCE

1. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*, 2013, v. 177, pp. 1–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>

2. Boeva Zh. A., Sergeyev V. G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polymer Science. Series C*, 2014, v. 56(1), pp. 144–153. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1811238214010032>
3. Benabdellah A., Ilikti H., Belarbi H., Fettouhi B., Ait Amer A., Hatti M. Effects of the synthesis temperature on electrical properties of polyaniline and their electrochemical characteristics onto silver cavity microelectrode Ag/C-EM. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, v. 6, pp. 1747–1759.
4. Kelly F. M., Meunier L., Cochran C., Koncar V. Polyaniline application as solid state electrochromic in a flexible textile display. *Displays*, 2013, v. 34 (1), pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.displa.2012.10.001>
5. Lobotka P., Kunzo P., Kovacova E., Vavra I., Križanova Z., Smatko V., Stejskal J., Konyushenko E. N., Omastova M., Spitalsky Z., Micusik M., Krup I. Thin polyaniline and polyaniline/carbon nanocomposite films for gas sensing. *Thin Solid Films*, v. 519 (12, 1), pp. 4123–4127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.177>
6. Wang H., Linc J., Shen Z.X. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016, v. 1 (3), pp. 225–255. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.08.001>
7. Ivanova N. M., Soboleva E. A., Visurkhanova Y. A., Kirilyus I. V. Electrocatalytic activity of polyaniline-copper composites in electrohydrogenation of p-nitroaniline. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015, v. 51(2), pp. 166–173. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193515020056>
8. Matnishyan A. A., Akhnazaryan T. L., Abagyan G. V., Badalyan G. R., Petrosyan S. I., Kravtsova V. D. Synthesis and study of polyaniline nanocomposites with metal oxides. *Physics of the Solid State*, 2011, v. 53 (8), c. 1727–1731. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063783411080178>
9. Zhu Y., He H., Wan M., Jiang L. Rose-like microstructures of polyaniline by using a simplified template-free method under a high relative humidity. *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, v. 29 (21), pp. 1705–1710. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.200800294>
10. Konyushenko E. N., Stejskal J., Šeděnková I., Trchová M., Sapurina I., Cieslar M., Prokeš J. Polyaniline nanotubes: conditions of formation. *Polym. Int.*, 2006, v. 55, pp. 31–39. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.1899>
11. Trchová M., Šeděnková I., Konyushenko E. N., Stejskal J., Holler P., Ćirić-Marjanović G. Evolution of polyaniline nanotubes: The oxidation of aniline in water. *J. Phys. Chem. B*, 2006, v. 110(19), pp. 9461–9468. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp057528g>
12. Bhadra S., Khastgir D. Extrinsic and intrinsic structural change during heat treatment of polyaniline. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, v. 93 (6), pp. 1094–1099. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.013>
13. Yalovega G. E., Myasoedova T. N., Shmatko V. A., Brzhezinskaya M. M., Popov Y. V. Influence of Cu/Sn mixture on the shape and structure of crystallites in copper-containing films: Morphological and X-ray spectroscopy studies. *Applied Surface Science*, 2016, v. 372, pp. 93–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.245>
14. Domashevskaya E. P., Hadia N. M. A., Ryabtsev S. V., Seredin P. V. Structure and photoluminescence properties of SnO₂ nanowires synthesized from SnO powder. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2009, v. 11(1), p. 5–9. (in Russ.)
15. Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Mevellec J. Y., Chauvet O. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes. *Chem. Mater.*, 2003, v. 15, pp. 4149–4156. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm021287x>
16. Okotrub A. V., Asanov I. P., Galkin P. S., Bulsheva L. G., Chehova G. N., Kurenja A. G., Shubin Ju. V. Composites based on polyaniline and aligned carbon nanotubes. *Polymer Science - Series B*, 2010, v. 52 (1–2), pp. 101–108.
17. Wang S., Tan Z., Li Y., Suna L., Zhang T. Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites. *Thermochimica Acta*, 2006, v. 441, pp. 191–194. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.020>
18. Ullah R., Bowmaker G. A., Laslau C., Waterhouse G. I. N., Zujovic Z. D., Ali K., Shah A.-U.-H. A., Travas-Sejdic J. Synthesis of polyaniline by using CuCl₂ as oxidizing agent. *Synthetic Metals*, 2014, v. 198, pp. 203–211. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.10.005>
19. Izumi C. M., Constantino V. R., Temperini M. L. Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper(II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media. *J. Phys. Chem. B*, 2005, v. 109, pp. 22131–22140. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp051630w>
20. Magnuson M., Guo J.-H., Butorin S. M., Agui A., Sethe C., Nordgren J. The electronic structure of polyaniline and doped phases studied by soft x-ray absorption and emission spectroscopies. *J. Chem. Phys.*, 1999, v. 111, pp. 4756–4761. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.479238>
21. Domashevskaya E. P., Storozhilov S. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Stogney O. V., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Molodtsov S. L. XANES and USXES studies of interatomic interactions in (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)x(SiO₂)_{1-x} nanocomposites. *Physics of the Solid State*, 2008, v. 50 (1), c. 139–145.
22. Gaur A., Klysubun W., Sonic B., Shrivastav D., Prasad J., Srivastava K. Identification of different coordination geometries by XAFS in copper(II) com-

plexes with trimesic acid. *Journal of Molecular Structure*, 2016, v. 1121, pp. 119–127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.066>

23. Fulton J. L., Hoffmann M. M., Darab J. G., Palmer B. J. Copper(I) and copper(II) coordination structure under hydrothermal conditions at 325 °C: an X-ray absorption fine structure and molecular dynamics study. *J. Phys. Chem. A*, 2000, v. 104, pp. 11651–11663. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp001949a>

24. Porto A. O., Pernaut J. M., Daniel H., Schilling P. J., Martins M. C. Alves X-ray absorption spec-

troscopy of iron-doped conducting polymers. *Synthetic Metals*, 1999, v. 104, pp. 89–94. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00025-9)

25. Zhang Y., Addison O., Gostin P. F., Morrell A., Cook A. J. M. C., Liens A., Wu J., Ignatyev K., Stoica M., Davenport A. In-situ synchrotron X-ray characterization of corrosion products in Zr artificial pits in simulated physiological solutions. *J. Electrochem. Soc*, 2017, v. 164(14), pp. 1003–1012. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0671714jes>

Шматко Валентина Анатольевна – к. ф.-м. н., преподаватель кафедры физики наносистем и спектроскопии физического факультета ЮФУ, Ростов-на-Дону, Российская Федерация; e-mail: shmatko86@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7191-7970>.

Мясоедова Татьяна Николаевна – к. ф.-м. н. доцент кафедры техносферной безопасности и химии, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ, Таганрог, Российская Федерация; e-mail: ntn_79@mail.ru.

Михайлова Татьяна Андреевна – м. н. с. Междисциплинарной научной лаборатории аналитических технологий «Аналитикс» ЮФУ, Ростов-на-Дону, Российская Федерация; e-mail: tanyumisha@mail.ru.

Яловега Галина Эдуардовна – д. ф.-м. н., профессор кафедры физики наносистем и спектроскопии физического факультета ЮФУ, Ростов-на-Дону, Российская Федерация; e-mail: yalovega1968@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0157-6955>.

Valentina A. Shmatko – Cand. Sci. (Phys. and Math), Lecturer Department of Physics Nanosystem and Spectroscopy, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia Federation; e-mail: shmatko86@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7191-7970>.

Tatiana N. Myasoedova – Cand. Sci. (Phys. and Math), Associate Professor, Department of Technosphere Safety and Chemistry, Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics and Equipment Engineering, Taganrog, Russia Federation; e-mail: ntn_79@mail.ru.

Mikhailova Tatiana A. – Researcher, Laboratory “AnalytiX”, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia Federation; e-mail: tanyumisha@mail.ru.

Galina E. Yalovega – Dr. Sci. (Phys. And Math), Professor, Department of Physics Nanosystem and Spectroscopy, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia Federation; e-mail: yalovega1968@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0157-6955>.

Модель роста нитевидных кристаллов, контролируемого гетерогенной химической реакцией, с учетом размерного эффекта

©2019 О. Д. Козенков^{1✉}, Д. А. Жукалин², И. О. Бакланов¹, Л. Г. Косырева¹,
А. Ю. Климов¹, И. С. Обозный¹

¹Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия
им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»
ул. Старых Большевиких, 54 «А», 394064 Воронеж, Российская Федерация
²Воронежский государственный университет
Университетская площадь, д. 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Нитевидные кристаллы имеют важное практическое применение в машиностроении позволяя улучшать прочностные, эксплуатационные и физические характеристики конструкционных материалов при создании композитов армированных усами. Модель роста усов кремния, контролируемого химической реакцией на границе жидкость-газ, дополнена учетом давления насыщенного пара кремния в расплаве на вершине кристалла. Для кристаллов достаточно малых размеров давление насыщенного пара кристаллизующегося вещества становится столь значительным, что рост кристалла прекращается. Модель предполагает диффузионную доставку исходных веществ и отвод продуктов реакции в тонкий приповерхностный слой газа у поверхности раздела жидкость-газ, где концентрации реагентов остаются постоянными. Концентрации реагентов в этом слое определяют скорость химической реакции выделения кристаллизующегося вещества. Учтён поток, возникающий за счет давления насыщенного пара кремния над расплавом, при условии, что испаряющиеся атомы практически полностью вступают во взаимодействие с реагентами в газовой фазе. Баланс диффузионных, химических потоков и потоков испарения позволяет найти скорость роста нитевидного кристалла в зависимости от его радиуса и технологических параметров процесса. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла от его радиуса имеет максимум, а при достаточно малых поперечных размерах кристалла обращается в нуль. Получено выражение для радиуса кристалла, при котором скорость роста обращается в нуль. Рост кристалла прекращается при достаточно больших радиусах. Получено выражение, определяющее максимальный радиус кристалла, при котором рост становится невозможным. Результаты работы будут полезны при анализе роста нитевидных кристаллов различных веществ, который сопровождается химической реакцией. Модель, предложенная в работе, будет востребована для разработки технологических процессов массового производства кристаллов с целью получения композиционных материалов.

Ключевые слова: нитевидный кристалл, гетерогенная химическая реакция, диффузионный поток, поток химической реакции, поток испарения, минимальный радиус, максимальный радиус.

ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные кристаллы (НК, усы) – монокристаллические, «идеально совершенные», квазиодномерные объекты с поперечными размерами от сотен микрометров до десятков нано-

метров, обладающие рядом уникальных свойств [1–5]. Они находят широкое применение для изготовления чувствительных элементов датчиков различных физических величин [6], модифицирования поверхностей твердых тел [7], создания композиционных материалов [1], армированных усами. НК представляют также и науч-

✉ Козенков Олег Дмитриевич,
e-mail: kozenkov_w@mail.ru



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

ный интерес как модельные объекты для изучения физико-химических процессов роста и формообразования монокристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [1–4]. Практически идеальное совершенство НК представляет интерес при изучении их структуры, особенно для усов с гетеропереходами и химических соединений. Особый практический интерес к НК возникает в связи с перспективами их применения в интенсивно развивающихся нанотехнологиях [4, 7, 8].

Наиболее перспективным представляется использование НК в материалах машиностроения для улучшения их эксплуатационных свойств. В частности, усы, армирующие композиционные материалы, радикально улучшают прочностные и эксплуатационные характеристики конструкционных материалов машиностроения. Кроме того, использование усов, растущих в форме углеродных нанотрубок, позволяет улучшать некоторые физические свойства материалов машиностроения, в частности, повышать их теплопроводность по сравнению с теплопроводностью чистых металлов.

НК получают при физическом осаждении [4] или в системах, в которых рост НК связан с протеканием гетерогенной химической реакции выделения кристаллизующегося вещества [1, 2, 3]. Независимо от способа получения усы различных материалов растут по механизму ПЖК, а закономерности этого механизма содержат общие черты, характерные для различных способов получения кристаллов.

Модели роста НК, описанные в литературе, не многочисленны. Так модель Дитмара–Ноймана [2] связывает процесс роста с диффузией кристаллизующегося вещества по боковой поверхности кристалла. Модель Чернова–Гиваргизова [2] учитывает размерный эффект Гиббса–Томсона и позволяет определить кинетические коэффициенты кристаллизации. Модель адсорбционно-стимулированного роста наноразмерных НК, предложенная в работе [4], основана на анализе процессов зарождения на границе кристалл–расплав. При достаточно малых размерах происходит переход от полицентрического к моноцентрическому зарождению, с чем связаны, по мнению авторов, кинетические особенности роста усов. В моделях, представленных в литературе не рассматривается процесс массообмена между растущим кристаллом и газовой фазой, тем более не рассматривается химическая реакция, приводящая к росту НК, хотя известные экспериментальные

данные указывают на важность этих процессов для анализа роста НК:

- химическая реакция на границе жидкость–газ выделения вещества растущего кристалла идет на поверхности расплава, выход реакции на кристаллической боковой поверхности уса и в объеме газа за счет гомогенного взаимодействия компонентов газовой фазы мал [1–4];

- скорость роста уса определяется концентрацией вещества, составляющего кристалл в расплаве, с ростом которой она падает [10, 11], и при концентрации 100% равна скорости роста на твердой кристаллической поверхности;

- скорость роста уса определяется площадью поверхности расплава на его вершине, с ростом которой она увеличивается [3];

- скорость аксиального роста НК зависит от температуры [12, 13], состава газовой фазы [14], скорости движения газовой смеси [3];

- скорость, с которой растут усы, определяется их радиусом R . При $2.5\text{--}5\ \mu\text{m} \leq R \leq 50\ \mu\text{m}$ скорость роста имеет обратно пропорциональную зависимость от R [15], а при $R < 2.5\ \mu\text{m}$ (при очень высокой плотности расположения усов на подложке) корень квадратный из скорости обратно пропорционален квадрату радиуса НК [2, 4];

- скорость роста усов зависит от плотности их расположения на монокристаллической подложке, причем с увеличением плотности усов на подложке она падает [16];

- вокруг вершины растущего НК образуется шаровая зона «питания», размер которой связан с поперечным размером кристалла и уменьшается по мере уменьшением радиуса НК [3, 16]. Для НК с поперечным размером $25\ \mu\text{m}$ размер его зоны «питания» составляет величину $\sim 500\ \mu\text{m}$;

- при определенных соотношениях исходных компонентов газовой фазы происходит травление кристаллизующегося вещества через жидкий расплав на вершине уса с образованием «отрицательных кристаллов» [17];

- НК различных материалов всегда растут конусными. Величина и знак конусности (радиальная периодическая неустойчивость) определяется исходным составом компонентов в газовой фазе, природой и составом расплава на вершине уса, а также температурой процесса роста [18, 19].

В работе [9] представлена модель роста НК, лимитируемого химической реакцией на границе расплав–газ, которая дала качественное объяснение основных закономерностей процесса роста НК с поперечными размерами свыше $2\ \mu\text{m}$

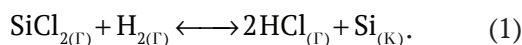
и обеспечила удовлетворительное согласие с известными экспериментальными данными.

Однако в модели [9] не учтено давление насыщенного пара кристаллизующегося вещества, испаряющегося с поверхности расплава на вершине НК. Если для микроразмерных кристаллов это не существенно, то для субмикро- и наноразмерных кристаллов поток испарения, возникающий с поверхности расплава, необходимо учитывать.

Целью работы является учет потока испарения кристаллизующегося вещества с поверхности жидкой фазы на вершине кристалла в модели роста НК, контролируемого гетерогенной химической реакцией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках модели [9] учтем давление насыщенного пара кристаллизующегося вещества, зависящее от поперечного размера кристалла. Модель [9] построена для конкретного случая роста НК кремния в открытой проточной системе $H_2 + SiCl_4$ с горизонтальным расположением реактора. Поскольку основными компонентами газовой фазы по данным термодинамического анализа являются H_2 , HCl и $SiCl_2$, то аксиальный рост уса происходит в результате протекания химической реакции, схему которой можно записать в виде:



На рис. 1 показана схема, иллюстрирующая модель роста НК. Каплю расплава на верши-

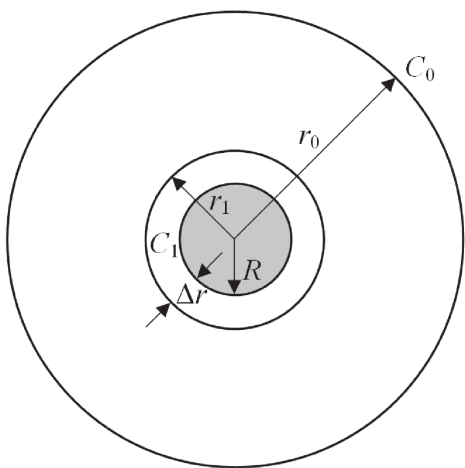


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая модель роста НК контролируемого гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества

[Fig. 1. Scheme illustrating the growth model of nanocrystals controlled by a heterogeneous chemical reaction for the release of a crystallizing substance]

не НК заменили шаром радиуса R , площадь поверхности которого равна площади поверхности капли. В таком виде задача сводится к сферической симметрии: r_0 – радиус сферической поверхности, в пределах которой можно пренебречь движением газовой смеси в реакторе; r_1 – радиус сферической поверхности, в пределах которой концентрация компонентов газовой смеси C_1 остается постоянной в стационарном режиме роста; C_0 – концентрация основных компонентов исходной смеси в объеме газа; Δr – толщина сферического слоя, в пределах которого концентрация компонентов газовой смеси остается постоянной для стационарного режима роста, (рис. 1).

Величина Δr порядка длины свободного пробега молекул газовой фазы, что много меньше радиуса НК $R \gg \Delta r$. Из экспериментальных данных [3, 16], следует, что $R \gg r_0$.

Обозначим концентрации компонентов в объеме газовой фазы (за пределами сферической поверхности радиуса r_0) $SiCl_2$, H_2 , HCl как C_{01} , C_{02} , C_{03} соответственно, а в приповерхностном слое на границе жидкость-газ – C_1 , C_2 , C_3 соответственно.

Для стационарного роста НК диффузионные потоки компонентов $SiCl_2$, H_2 , и HCl с учетом соотношений $R \gg \Delta r$ и $R \gg r_0$, запишем последнее в виде:

$$\begin{aligned} J_1 &= 4\pi D_1 R (C_{01} - C_1); \\ J_2 &= 4\pi D_2 R (C_{02} - C_2); \\ J_3 &= 4\pi D_3 R (C_3 - C_{03}). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь J_1, J_2, J_3 – диффузионные потоки основных компонентов исходной газовой смеси $SiCl_2$, H_2 , и HCl соответственно; D_1, D_2, D_3 – коэффициенты диффузии для этих основных компонентов.

Как следует из стехиометрии схемы химической реакции (1), химический поток атомов кремния образуется за счет взаимодействия между равным числом молей исходных реагентов газовой фазы $SiCl_2$ и H_2 , при этом число молей возникших атомов кремния равно числу молей исходных компонентов ($SiCl_2$, H_2), которые приняли участие в реакции (1). Откуда следует, что протекание реакции (1) приводит к одинаковому уменьшению количества молей исходных компонентов газовой фазы системы ($SiCl_2$ и H_2) и соответствующему увеличению в два раза количества молей продуктов реакции (HCl).

$$J_1 = J_2 = \frac{1}{2} J_3 \quad \text{или} \quad J_1 + J_2 = J_3 \quad (3)$$

Обозначим $C_{01} - C_1 = \Delta C_1$; $C_{02} - C_2 = \Delta C_2$ – убыль концентрации исходных компонентов газовой смеси SiCl_2 и H_2 в результате процесса диффузии от сферической поверхности радиуса r_0 до сферической поверхности радиуса r_1 , а $C_{03} - C_3 = -2\Delta C_3$ – соответствующая убыль концентрации продукта реакции (1) HCl в результате диффузии в тех же границах, как показано на рис. 2.

Из выражений (2) и (3) получим:

$$\Delta C_2 = \Delta C_1 \frac{D_1}{D_2}, \quad \Delta C_3 = 2\Delta C_1 \frac{D_1}{D_3}. \quad (4)$$

Будем считать реакционным объемом объем слоя толщиной ΔR , как показано на рис. 2. Если учесть соотношение $R \gg \Delta R$, то для реакционного объема получим:

$$V_p = 4\pi R^2 \Delta R \quad (5)$$

С учетом закона действующих масс химические потоки $J_{\text{п}}$ – прямой и $J_{\text{о}}$ – обратной результирующей химической реакции, протекающей по схеме (1), имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} \frac{1}{V_p} &= -k_1 C_1 C_2 & J_{\text{п}} &= \frac{dN}{dt} = -V_p k_1 C_1 C_2 \\ \frac{dN}{dt} \frac{1}{V_p} &= -k_2 C_3^2 & J_{\text{о}} &= \frac{dN}{dt} = -V_p k_2 C_3^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Учитывая выражение (5), полученное для реакционного объема, в последнем выражении (6) для потоков прямой и обратной реакции с учетом закона действующих масс получим:

$$J_{\text{п}} = -4\pi R^2 \Delta R k_1 C_1 C_2; \quad J_{\text{о}} = -4\pi R^2 \Delta R k_2 C_3^2. \quad (7)$$

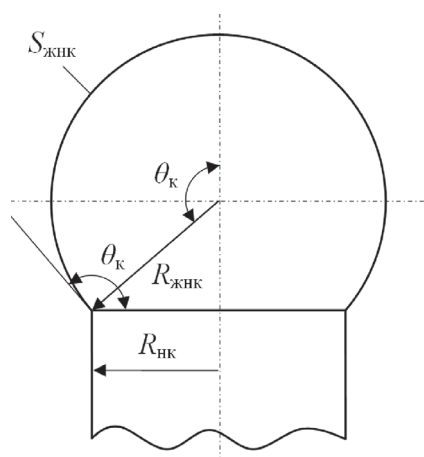


Рис. 2. Переход от потока, приводящего к росту кристалла, к его скорости роста
[Fig. 2. The transition from the flow leading to the growth of the crystal, to its growth rate]

Возможность протекания обратной гетерогенной химической реакции взаимодействия кремния с хлористым водородом (1) на поверхности жидкого сплава, содержащего обычно два компонента, определяется вероятностью одновременного соударения молекул HCl из газовой фазы с одним атомом кремния расплава. Эта вероятность пропорциональна поверхностной концентрации атомов кремния в жидком сплаве на вершине НК, которую обозначим C_s . Учтем мольную концентрацию атомов кремния в расплаве на вершине НК в выражении (7), которая определяет величину потока обратной химической реакции травления кремния $J_{\text{о}}$:

$$J_{\text{о}} = -4\pi R^2 \Delta R C_s k_2 C_3^2. \quad (8)$$

Кроме уже выше введенных диффузионного потока и химических потоков прямой и обратной гетерогенной реакции имеется атомарный поток кремния, возникающий в результате испарения с поверхности жидкого сплава на вершине НК. Величина атомарного потока испарения зависит от давления насыщенного пара испаряющегося вещества и обычно не велика. Однако для достаточно малых объектов давление насыщенного пара становится значительным и растет по мере уменьшения их размера по экспоненциальному закону.

Для наноразмерных НК размерный эффект становится существенным и его необходимо учитывать наряду с диффузионными и химическими потоками.

Учтем поток физического испарения с поверхности жидкости на вершине НК. Для этого определим плотность потока атомов насыщенного пара при физическом испарении. В стационарном случае для простого однокомпонентного вещества с плоской твердой или жидкой поверхностью поток испарения равен потоку конденсации. Тогда плотность потока атомов испаряющегося вещества $j_{\text{н}}$ пропорциональна числу соударений испаряющихся атомов пара с единицей поверхности жидкости или кристалла за единицу времени:

$$j_{\text{н}} = \frac{1}{4} C_{\text{нн}} \sqrt{\frac{8k_{\text{Б}} T}{\pi m}}. \quad (9)$$

Здесь $C_{\text{нн}}$ – концентрация частиц насыщенного пара испаряющегося вещества (количество частиц пара на единицу объема), $k_{\text{Б}}$ – постоянная Больцмана, T – температура, m – масса атома (молекулы) пара.

Пусть поверхность жидкого сплава на вершине НК – сфера с радиусом R , как показано на рис. 1, тогда для потока атомов испаряющегося вещества $J_{\text{н}}$ можно записать:

$$J_{\text{н}} = \pi R^2 C_s C_{\text{нн}} \sqrt{\frac{8k_{\text{б}} T}{\pi m}}, \quad (10)$$

Здесь C_s – мольная доля атомов кремния на поверхности жидкого сплава на вершине НК. Так как НК растут по механизму пар-жидкость-кристалл, то в расплаве присутствуют два компонента – это кристаллизующееся вещество и вещество, образующее расплав. Будем считать поток испарения атомов кристаллизующегося вещества с поверхности расплава $J_{\text{н}}$ пропорциональным поверхностной концентрации C_s (2), и для плоской поверхности концентрацию насыщенного пара над расплавом запишем в виде: $C_{\text{он}} = C_s C_{\text{нн}}$.

Для НК малых радиусов существенно зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкой фазы. Если жидкая фаза представляет собой сплав, то в выражении для размерного эффекта следует учитывать атомную концентрацию испаряющегося вещества в сплаве:

$$C_{\text{н}} = C_s C_{\text{он}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{\text{жг}}}{R_{\text{жнк}} k_{\text{б}} T}\right), \quad (11)$$

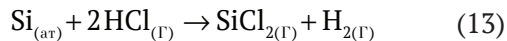
где C_s – относительная атомная концентрация испаряющегося вещества в сплаве, $C_{\text{н}}$ – концентрация насыщенного пара над сферической поверхностью жидкой фазы с радиусом кривизны $R_{\text{жнк}}$, $C_{\text{он}}$ – концентрация насыщенного пара над плоской поверхностью, $\alpha_{\text{жг}}$ – поверхностная энергия жидкого сплава на границе жидкость-газ.

Учтем (11) в выражении (10):

$$J_{\text{н}} = \pi R^2 C_s C_{\text{он}} \sqrt{\frac{8k_{\text{б}} T}{\pi m}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{\text{жг}}}{R_{\text{жнк}} k_{\text{б}} T}\right). \quad (12)$$

Выражение (12) – это испаряющийся поток атомов кристаллизующегося вещества, обеспечивающий оболочку насыщенного пара над поверхностью жидкости в слое ΔR (рис. 1).

Испаряющийся атомарный поток кремния вступает в реакцию:



Как следует из реакции (13) один атом кремния взаимодействует с двумя молекулами хлористого водорода, образуя по одной молекуле дихлорида кремния и водорода. В виду высокой реакционной способности атомарного кремния будем считать, что реакция (13) не обратима.

Учтем соответствующие потоки, возникающие в результате испарения атомов кремния с поверхности расплава (4) по схеме реакции (1), в соответствующих выражениях, определяющих диффузионные потоки (2):

$$\begin{aligned} J_1 &= 4\pi D_1 R (C_{01} - C_1) + \pi R^2 C_s C_{\text{он}} \sqrt{\frac{8k_{\text{б}} T}{\pi m}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{\text{жг}}}{R_{\text{жнк}} k_{\text{б}} T}\right); \\ J_2 &= 4\pi D_2 R (C_{02} - C_2) + \pi R^2 C_s C_{\text{он}} \sqrt{\frac{8k_{\text{б}} T}{\pi m}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{\text{жг}}}{R_{\text{жнк}} k_{\text{б}} T}\right); \\ J_3 &= 4\pi D_3 R (C_3 - C_{03}) - 2\pi R^2 C_s C_{\text{он}} \sqrt{\frac{8k_{\text{б}} T}{\pi m}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{\text{жг}}}{R_{\text{жнк}} k_{\text{б}} T}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

Учитывая соотношения, которые следуют из выражений, приведенных выше (2), (3), (4):

$C_1 = C_{01} - \Delta C_1$; $C_2 = C_{02} - \Delta C_2$; $C_3 = C_{03} + \Delta C_3$, и воспользовавшись выше приведенным выражением (4), запишем:

$$\begin{aligned} C_1 &= C_{01} - \Delta C_1; \\ C_2 &= C_{02} - \Delta C_1 \frac{D_1}{D_2}; \\ C_3 &= C_{03} + 2\Delta C_1 \frac{D_1}{D_3}. \end{aligned} \quad (15)$$

Учитывая выражение (15) в (7, 8) для химических потоков прямой реакции выделения кремния и обратной реакции его травления, получим:

$$\begin{aligned} J_{\text{п}} &= -4\pi R^2 \Delta R k_1 (C_{01} - \Delta C_1) \left(C_{02} - \Delta C_1 \frac{D_1}{D_2} \right); \\ J_{\text{о}} &= -4\pi R^2 \Delta R C_s k_2 \left(C_{03} + \Delta C_1 2 \frac{D_1}{D_3} \right)^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Поток атомов кремния – $J_{\text{р}}$ или ростовой поток, приводящий к росту уса и выделяющийся за счет химической реакции на поверхности расплава на вершине НК, запишем как разность потоков прямой (выделения кремния) и обратной гетерогенной химической реакции (травления кремния) в соответствии со стехиометрией схемы реакции (1). В данном выражении учтем поток физического испарения атомарного кристаллизующегося вещества с поверхности жидкой фазы двухкомпонентного расплава:

$$\begin{aligned} J_{\text{р}} &= 4\pi R^2 \Delta R \left[k_1 (C_{01} - \Delta C_1) \left(C_{02} - \Delta C_1 \frac{D_1}{D_2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - C_s k_2 \left(C_{03} + \Delta C_1 2 \frac{D_1}{D_3} \right)^2 \right] - \\ &\quad - \pi R^2 C_s C_{\text{он}} \sqrt{\frac{8k_{\text{б}} T}{\pi m}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{\text{жг}}}{R_{\text{жнк}} k_{\text{б}} T}\right). \end{aligned} \quad (17)$$

Учитывая стехиометрию схемы химической реакции (1), приводящей к росту уса, запи-

шем связи между потоками роста и диффузии в виде:

$$J_p = J_1 = J_2 = \frac{1}{2} J_3. \quad (18)$$

Соотношение $J_p = J_1$, с учетом (10), (2) примет вид:

$$\begin{aligned} & 4R^2 \Delta R \left[k_1 (C_{01} - \Delta C_1) \left(C_{02} - \Delta C_1 \frac{D_1}{D_2} \right) - \right. \\ & \left. - C_s k_2 \left(C_{03} + \Delta C_1 2 \frac{D_1}{D_3} \right)^2 \right] - \\ & - R^2 C_s C_{0н} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{жг}}{R_{жнк} k_B T}\right) = \\ & = 4D_1 R \Delta C_1 + R^2 C_s C_{0н} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{жг}}{R_{жнк} k_B T}\right). \end{aligned} \quad (19)$$

Разрешим (19) относительно ΔC_1 .
Введем обозначения:

$$\begin{aligned} a &= \left(k_1 \frac{D_1}{D_2} - 4C_s k_2 \frac{D_1^2}{D_3^2} \right); \\ b &= \frac{D_1}{R\Delta R} + d; \\ d &= 4C_s k_2 C_{03} \frac{D_1}{D_3} + k_1 \left(C_{01} \frac{D_1}{D_2} + C_{02} \right); \\ c &= k_1 C_{01} C_{02} - k_2 C_s C_{03}^2 - \\ & - \frac{C_s C_{0н}}{2\Delta R} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{жг}}{R_{жнк} k_B T}\right). \end{aligned} \quad (20)$$

Решение уравнения (19) с учетом (20) записывается:

$$\Delta C_{1(1,2)} = \frac{\left(\frac{D_1}{R\Delta R} + d \right) \pm \sqrt{\left(\frac{D_1}{R\Delta R} + d \right)^2 - 4ac}}{2a}. \quad (21)$$

С учетом (18) $J_p = \frac{1}{2} J_3$ выражение для потока, приводящего к росту НК примет вид:

$$J_{p(1,2)} = \frac{4\pi D_1 R}{a} \left[\left(\frac{D_1}{R\Delta R} + d \right) \pm \sqrt{\left(\frac{D_1}{R\Delta R} + d \right)^2 - 4ac} \right]. \quad (22)$$

Перейдем от последнего выражения (22) для потока, приводящего к росту НК $J_{p(1,2)}$, к скорости роста уса $V_{НК(1,2)}$.

Так как площадь сферической поверхности шаровой жидкой фазы равна площади поверхности шарового слоя расплава на вершине уса $S_{жнк}$ (рис. 2), то площадь плоского фронта кристаллизации уса определится в виде:

$$\pi R_{НК}^2 = 2\pi R^2 (1 + \cos \theta_k). \quad (23)$$

Введем обозначение $\alpha = 1 + \cos \theta_k$.

Из (23) следует, что связь радиуса уса $R_{НК}$ с радиусом сферы шаровой жидкой фазы имеет вид:

$$R = \frac{R_{НК}}{\sqrt{2\alpha}} \quad (24)$$

Связь потока атомов кремния (ростового потока) J_p со скоростью роста уса можно записать в виде:

$$\pi R_{НК}^2 V_{НК(1,2)} = J_{p(1,2)} \Omega, \quad (25)$$

где $V_{НК(1,2)}$ – скорость, с которой растет кристалл, Ω – объем атома кремния.

Тогда скорость роста уса, с учетом выражения (22), может быть записана в следующем виде:

$$\begin{aligned} V_{НК(1,2)} &= \frac{2\Omega D_1}{a R_{НК} \sqrt{2\alpha}} \left[\left(\frac{\sqrt{2\alpha} D_1}{R_{НК} \Delta R} + d \right) \pm \right. \\ & \left. \pm \sqrt{\left(\frac{\sqrt{2\alpha} D_1}{R_{НК} \Delta R} + d \right)^2 - 4ac} \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

На рис. 3 показана зависимость скорости роста НК от его радиуса (26).

Вариант, соответствующий кривой 1 на рис. 3 на практике не реализуется. Рост НК всегда ограничен по радиусу, то есть радиус кристалла не может превышать некоторого максимального значения. Максимальное значение радиуса НК определяется условиями роста и обычно не превышает 200 мкм.

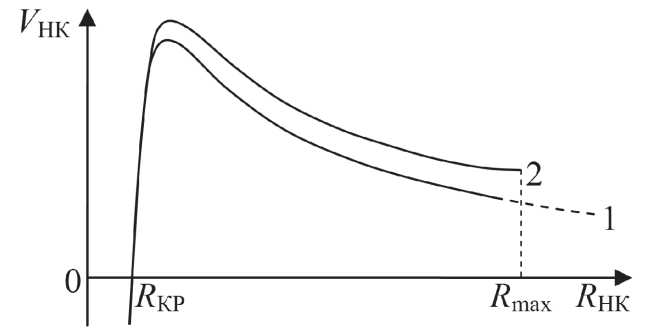


Рис. 3. Зависимость скорости роста НК $V_{НК}$ от его радиуса $R_{НК}$. Кривая 1 – скорость роста НК стремится к нулю при его радиусе, стремящемся к бесконечности; кривая 2 – НК с радиусами, превышающими R_{max} , расти не могут
[Fig. 3. Dependence of the growth rate of NK V_{NA} on its radius R_{NA} . Curve 1 – NC growth rate tends to zero with its radius tending to infinity; curve 2 – NC with radii exceeding R_{max} cannot grow]

Рассмотрим подкоренное выражение. Из условия равенства нулю покоренного выражения (26) найдем максимальный радиус НК R_{\max} :

$$R_{\max} = \frac{\sqrt{2\alpha}D_1}{2\Delta R(\sqrt{ac} - d)}. \quad (27)$$

Радиус НК $R_{\text{кр}}$, при котором скорость роста обращается в нуль, найдем из условия равенства нулю слагаемого $4ac$ в подкоренном выражении, которое сводится к виду:

$$\begin{aligned} k_1 C_{01} C_{02} - k_2 C_s C_{03}^2 &= \\ = \frac{C_s C_{0н}}{2\Delta R} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \exp\left(\frac{2\Omega\alpha_{\text{жт}}}{R_{\text{жнк}} k_B T}\right). \end{aligned} \quad (28)$$

Откуда для $R_{\text{кр}}$ с учетом геометрии на рис. 2 получим:

$$R_{\text{кр}} = \frac{2\Omega\alpha_{\text{жт}} \sin\theta_k}{k_B T \ln \left[\frac{2\Delta R(k_1 C_{01} C_{02} - k_2 C_s C_{03}^2)}{C_s C_{0н} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}} \right]}. \quad (29)$$

Как следует из выражения (29), величина радиуса НК $R_{\text{кр}}$, при котором скорость его роста становится нулевой, зависит от исходного состава газовой смеси, констант скоростей схемы химической реакции, свойств расплава на вершине уса и температуры, при которой происходит его рост.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена модель роста НК на примере усов кремния для открытой проточной системы $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ атмосферного давления в случае, когда процесс роста уса контролируется гетерогенной химической реакцией выделения атомарного кремния на поверхности расплава на границе жидкость-газ. В модели учтен поток испарения кристаллизующегося вещества с поверхности жидкой фазы и зависимость давления насыщенного пара от поперечного размера кристалла.

Получена зависимость скорости роста НК от их радиуса и технологических параметров процесса роста (скорость потока газовой смеси в реакторе, температура (26), состав газовой смеси [14]), которая имеет максимум и ограничена в области больших радиусов кристаллов. При достаточно малых радиусах НК скорость роста обращается в нуль.

Получены выражения, определяющие максимальный радиус НК, при котором рост прекращается, и минимальный радиус, при котором скорость роста НК обращается в нуль.

Модель роста НК, контролируемого гетерогенной химической реакцией, с учетом размерного эффекта дала практические результаты, объясняющие известные экспериментальные данные. Результаты моделирования могут быть использованы для роста НК различных веществ в условиях контроля процесса гетерогенной химической реакцией выделения кристаллизующегося вещества. Результаты работы могут быть использованы для управления и оптимизации процесса роста НК.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вагнер Р. *Монокристалльные волокна и армированные ими материалы* / Под ред. А. Т. Туманова. М.: Мир, 1973, 64 с.
2. Гиваргизов Е. И. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. М.: Наука, 1977, 304 с.
3. Небольсин А. А., Щетинин А. А. *Рост нитевидных кристаллов*. Воронеж: ВГТУ, 2003, 620 с.
4. Дубровский В. Г., Цырлин Г. Э., Устинов В. М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения // *ФТП*, 2009, т. 43(12), с. 1585–1628.
5. Антипов С. А., Дрожжин А. И., Рошупкин А. М. *Релаксационные явления в нитевидных кристаллах полупроводников*. Воронеж: ВГУ, 1987, 192 с.
6. Дрожжин А. И. *Преобразователи на нитевидных кристаллах P-Si<111>*. Воронеж: ВГПИ, 1984, 241 с.
7. Spinelli P., Verschuuren M. A., Polman A. Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators // *Nat. Commun.*, 2012, v. 3(1), p. 692. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms1691>
8. Zhang R., Zhang Y., Zhang Q., Xie H., Qian W., Wei F. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz-flory distribution // *ACS Nano*, 2013, v. 7 (7), pp. 6156–6161. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn401995z>
9. Козенков О. Д. Модель роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией // *Неорганические материалы*, 2014, т. 50 (11), с. 1238. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X14110104>
10. Козенков О. Д. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, от состава жидкой фазы // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016. т. 18(3), с. 338–344. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/141/99> (дата обращения: 02.12.2019)

11. Shchetinin A. A., Bubnov L. I., Kozenkov O. D., Tatarsenkov A. F. Influence of various impurities on the axial growth rate of silicon whiskers. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*, 1987, т. 23(10), с. 1589–1592.

12. Козенков О. Д., Горбунов В. В. Модель теплового баланса бесконечно длинного нитевидного кристалла // *Неорганические материалы*, 2015, т. 51(5), с. 576–580. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X15050073>

13. Козенков О. Д., Щетинин А. А., Горбунов В. В., Сычев И. В. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, от состава газовой фазы при больших концентрациях тетрахлорида кремния // *Вестник ВГТУ*, 2016, т. 13(4), с. 78–184.

14. Козенков О. Д., Косырева Л. Г. Зависимость скорости роста нитевидного кристалла, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, от состава газовой фазы // *Неорганические материалы*, 2015, т. 51(11), с. 1255–1259. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X15100097>

15. Даринский Б. М., Козенков О. Д., Щетинин А. А. О зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от их диаметра // *Известия вузов. Физика*, 1986, т. 32(12), с. 18–22.

16. Щетинин А. А., Козенков О. Д., Небольсин В. А. О зонах питания нитевидных кристаллов кремния растущих из газовой фазы // *Известия вузов, Физика*, 1989, т. 32(6), с. 115–116.

17. Щетинин А. А., Дунаев А. И., Козенков О. Д. *Отравлении монокристаллов кремния через жидкую фазу и образовании систем обычных и «отрицательных» нитевидных кристаллов*. Воронеж: ВГПИ, 1981, 9 с.

18. Козенков О. Д., Козьяков А. Б., Щетинин А. А. О конусности нитевидных кристаллов кремния // *Известия вузов, Физика*, 1986, т. 29(9), с. 115–117.

19. Козенков О. Д. Конусность нитевидного кристалла, обусловленная гетерогенной химической реакцией // *Неорганические материалы*, 2016, т. 52(3), с. 279–284. DOI: [110.7868/S0002337X16030064](https://doi.org/10.7868/S0002337X16030064)

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2368>

ISSN 1606-867X

Received 02.11.2019

Accepted 15.12.2019

Growth Model of Whisker Controlled by Heterogeneous Chemical Reaction Considering the Size Effect

© 2019 O. D. Kozenkov^{1✉}, D. A. Zhukalin², I. O. Baklanov¹, L. G. Cosycreva¹,
A. Y. Klimov¹, I. S. Obozny¹

¹*Military Educational and Scientific Center of the Air Force
«N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh)
54 A, Bol'shevikov str., 394064 Voronezh, Russian Federation
Voronezh State University
1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation*

Abstract

Purpose. The subject of this study were whisker, which are quasi-one-dimensional single-crystal objects with a high degree of sophistication and strength close to the theoretical model. The transverse dimensions of whisker can be from hundreds of micrometres to tens of nanometres, and their length is several orders of magnitude higher than the diameter. The study is devoted to the investigation of the kinetics of filamentary crystal growth controlled by a heterogeneous chemical reaction of crystallizing substance release. The goal of the study was the establishment of kinetic laws of growth of whisker with transverse dimensions of less than 1 μm , when the size effect associated with an increase in the pressure of saturated vapour over a solid or liquid surface with an increase in its curvature becomes significant.

Methods and methodology. Physical and computer modelling methods were used in the study. Silicon whisker were obtained in an open flow system $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$. Metal particles (Cu, Au, Pt, Ni, Ag, Sn) were deposited on the prepared single-crystal Si $\langle 111 \rangle$ substrates, which initiated crystal growth by the vapour-liquid-crystal mechanism. Silicon substrates with metal particles were placed in a horizontal reactor located in a furnace with radiation heating.

✉ Oleg D. Kozenkov, e-mail: kozenkov_w@mail.ru

Results. The earlier proposed model of the growth of silicon whisker, controlled by a chemical reaction at the liquid-gas interface, was supplemented by taking into account the pressure of saturated silicon vapour in the melt at the top of the crystal. For crystals of sufficiently small sizes, the saturated vapour pressure of the crystallizing substance becomes so significant that crystal growth ceases. The model involves diffusion delivery of the starting substances, and the removal of reaction products into a thin surface gas layer at the liquid-gas interface, where the concentrations of the reagents remain constant. The concentration of reagents in this layer determines the rate of the chemical reaction of the precipitation of the crystallizing substance. The flow arising due to the pressure of saturated silicon vapour over the melt was taken into account, providing that the evaporating atoms almost completely interact with the reactants in the gas phase. The balance of diffusion, chemical and evaporation flows makes it possible to determine the growth rate of a filamentary crystal depending on its radius and technological parameters of the process. The dependence of the growth rate of a filamentary crystal on its radius has a maximum value and for sufficiently small transverse dimensions of the crystal it becomes zero. With sufficiently large radii, crystal growth ceases. The expression determining the maximum radius of the crystal at which growth becomes impossible was obtained.

Conclusions. In the growth model of a filamentary crystal controlled by a heterogeneous chemical reaction of crystallizing, the evaporation flow of the crystallizing substance from the surface of the liquid phase and the dependence of the saturated vapour pressure on the transverse size of the crystal were taken into account.

The dependence of the growth rate of nanocrystals on their radius and technological parameters of the growth process was obtained, which has a maximum and is limited in the region of large crystal radii. For sufficiently small radii of nanocrystals, the growth rate becomes zero.

Expressions determining the maximum radius of nanocrystals at which growth ceases, and the minimum radius at which the growth rate of nanocrystals becomes zero were obtained.

A growth model of nanocrystals controlled by a heterogeneous chemical reaction, taking into account the size effect, yielded practical results explaining the known experimental data. The simulation results can be used for the growth of nanocrystals of various substances under the control of the heterogeneous chemical reaction of precipitation of crystallizing substance and can be used for the control of the growth and optimization of the growth of nanocrystals.

Keywords: whisker heterogeneous chemical reaction, diffusion flow, chemical reaction flow, evaporation flow, minimum radius, maximum radius.

CONFLICT OF INTEREST

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

REFERENCES

1. Vagner R. *Monokristal'nyye volokna i armirovannyye imi materialy* [Monocrystal fibers and materials reinforced by them] / Ed. by: A. T. Tumanova. Moscow, Mir Publ., 1973. 464 p. (in Russ.)
2. Givargizov Ye. I. *Rost nitevidnykh i plastinchatykh kristallov iz para* [The growth of whiskers and lamellar crystals of steam]. Moscow, Nauka Publ., 1977, 304 p. (in Russ.)
3. Nebol'sin A. A., Schetinin A. A. *Rost nitevidnykh kristallov* [Growth of whiskers]. Voronezh: VSTU Publ., 2003, 620 p. (in Russ.)
4. Dubrovskii V. G., Cirilin G. E., Ustinov V. M. Semiconductor nanowhiskers: Synthesis, properties, and applications. *Semiconductors*, 2009, v. 43(12), pp. 1539–1584. DOI: <https://doi.org/10.1134/S106378260912001X>
5. Antipov S. A., Drozhzhin A. I., Roshchupkin A. M. *Relaksatsionnyye yavleniya v nitevidnykh kristallakh poluprovodnikov* [Relaxation phenomena in semiconductor whiskers]. Voronezh: Voronezh State University Publ., 1987, 192 p. (in Russ.)
6. Drozhzhin A. I. *Preobrazovateli na nitevidnykh kristallakh R-Si<111>* [Converters on P-Si whiskers <111>]. Voronezh: VGPI Publ., 1984, 241 p. (in Russ.)
7. Spinelli P., Verschuuren M. A., Polman A. Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators. *Nat. Commun.*, 2012, v. 3(1), p. 692. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms1691>
8. Zhang R., Zhang Y., Zhang Q., Xie H., Qian W., Wei F. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz-flory distribution. *ACS Nano*, 2013, v. 7 (7), pp. 6156–6161. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn401995z>
9. Kozenkov O. D. A model for whisker growth limited by a heterogeneous chemical reaction. *Inorganic Materials*, 2014, v. 50(11), pp. 1146–1150. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168514110107>

10. Kozenkov O. D. Effect of liquid phase composition on the whisker growth rate limited by a heterogeneous chemical reaction *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2016, v. 18(3), pp. 338–344. Available at: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/141/99> (accessed 02.12.2019). (in Russ., abstract in Eng.)
11. Shchetinin A. A., Bubnov L. I., Kozenkov O. D., Tatarenkov A. F. Influence of various impurities on the axial growth rate of silicon whiskers. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskiye materialy*, 1987, v. 23(10), pp. 1589–1592. (in Eng.)
12. Kozenkov O. D., Gorbunov V. V. A model for the heat balance of an infinitely long whisker. *Inorganic Materials*, 2015, v. 51(5), pp. 520–524. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X15050073>
13. Kozenkov O. D., Shchetinin A. A., Gorbunov V. V., Sychev I. V. Dependence of the rate of whisker growth, limited type of heterogeneous chemical reactions, the composition of the gas phase at a greater concentration of silicon tetrachloride. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Proceeding of Voronezh State Technical University], 2016, v. 13(4), pp. 78–84. (in Russ., abstract in Eng.)
14. Kozenkov O. D., Kosyreva L. G. Effect of vapor-phase composition on the whisker growth rate limited by a heterogeneous chemical reaction. *Inorganic Materials*, 2015, v. 51(11), pp. 1163–1167. DOI: <https://doi.org/10.1134/S002016851510009X>
15. Darinskiy B. M., Kozenkov O. D., Shchetinin A. A. O zavisimosti skorosti rosta nitevidnykh kristallov ot ikh diametra [On the dependence of the growth rate of whiskers on their diameter]. *Izvestiya vuzov, Fizika* [News of Universities, Physics], 1986, v. 32(12), pp. 18–22. (in Russ.)
16. Shchetinin A. A., Kozenkov O. D., Nebol'sin V. A. O zonakh pitaniya nitevidnykh kristallov kremniya rastushchikh iz gazovoy fazy [On the nutrition zones of silicon whiskers growing from the gas phase]. *Izvestiya vuzov, Fizika* [News of Universities, Physics], 1989, v. 32(6), pp. 115–116. (in Russ.)
17. Shchetinin A. A., Dunayev A. I., Kozenkov O. D. O travlenii monokristallov kremniya cherez zhidkuyu fazu i obrazovanii sistem obychnykh i «otritsatel'nykh» nitevidnykh kristallov [On the etching of silicon single crystals through the liquid phase and the formation of systems of ordinary and “negative” whiskers]. *Voronezh. VGPI Publ.*, 1981, 9 p. (in Russ.)
18. Kozenkov O. D., Koz'yakov A. B., Shchetinin A. A. O konusnosti nitevidnykh kristallov kremniya [On the taper of silicon whiskers]. *Izvestiya vuzov, Fizika* [News of Universities, Physics], 1986, v. 29(9), pp. 115–117. (in Russ.)
19. Kozenkov O. D. Whisker taper induced by heterogeneous chemical reaction. *Inorganic Materials*, 2016, v. 52(3), pp. 239–243. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168516030067>

Коженков Олег Дмитриевич – к. ф.-м. н, старший преподаватель кафедры физики, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kozenkov_w@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2888-463X>.

Жукалин Дмитрий Алексеевич – к. ф.-м. н, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: d.zhukalin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0754-4989>.

Бакланов Игорь Олегович – д. пед. н, доцент, заведующий кафедрой физики, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация; e-mail: baklanov_io@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7093-6048>.

Oleg D. Kozenkov – Cand. Sci. (Phys.- Math.), Senior Lecturer of the Department of Physics, Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russian Federation; e-mail: kozenkov_w@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2888-463X>.

Dmitry Alekseevich Zhukalin – Cand. Sci. (Phys.- Math.), Associate Professor of the Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: d.zhukalin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0754-4989>.

Igor O. Baklanov – Dr. Sci. (Ped.), Associate Professor, Head of the Department of Physics, Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russian Federation; e-mail: baklanov_io@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7093-6048>.

Косырева Людмила Геннадьевна – к. ф.-м. н, старший преподаватель кафедры физики, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lyudovikxiv@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6157-1243>.

Климов Александр Юрьевич – курсант, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0424-2598>.

Обозный Илья Сергеевич – курсант, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9304-4632>.

Lyudmila G. Cosycreva – Cand. Sci. (Phys.- Math.), Senior Lecturer of the Department of Physics, Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russian Federation; e-mail: lyudovikxiv@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6157-1243>.

Alexander Yu. Klimov – cadet, Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0424-2598>.

Ilya S. Obozny – cadet, Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9304-4632>.

Итоги XXIII Всероссийской конференции с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» РЭСХС-2019

© 2019 Э. П. Домашевская

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

1 октября 2019 года в конференц-зале ВГУ состоялось открытие XXIII Всероссийской конференции с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» РЭСХС-23, на которую съехались команды физиков и химиков первого десятка научных школ России в этой области науки из Москвы, Санкт-Петербурга, Калининграда, Ростова-на-Дону, Сыктывкара, Екатеринбурга, Новосибирска, Владивостока. Это были представители 24 ведущих университетов и институтов РАН 17 городов России, а также четырех иностранных фирм Германии и Швеции, производящих современную аппаратуру для исследований атомного и электронного строения и физико-химического состояния вещества.

После приветствий участников конференции со стороны проректора ВГУ по науке О. А. Козадрова, декана физфака О. В. Овчинникова и председателя оргкомитета РЭСХС-23 профессора ВГУ Э. П. Домашевской была предоставлена честь открыть научную программу конференции директору Института химии твердого тела Уральского отделения РАН Кузнецову Михаилу Владимировичу, который выступил с пленарным докладом «Фотоэлектронная дифракция и голография - новые методы для 3D-визуализации поверхности». После обсуждения этих самых современных фундаментальных методов современной науки работа конференции переместилась на базу «Лесная сказка» в Рамонском районе, где в течение трех дней участники конференции с 9 утра до 19 вечера прослушали и обсудили 13 пленарных, 49 устных и более 50 стендовых докладов, представленных как главами научных школ России в области рентгеновской и электронной спектроскопии, так и совсем юными начинающими учеными.

Актуальность тематики конференции состояла в формировании новых и развитии существ-

ующих направлений локальных методов диагностики современных многофункциональных материалов с использованием уникальных возможностей рентгеновского излучения, в том числе синхротронных источников.

Конференции/научные школы-семинары «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» являются традиционными российскими мероприятиями, основоположником которых в советское время стал академик РАН Вадим Иванович Нефедов.

Первый международный школа-семинар «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» проходил в Москве под председательством В. И. Нефедова в 1970 году, затем почти ежегодно школы проводились в Новосибирске, Ростове-на-Дону, Воронеже, Екатеринбурге, Ижевске, Ужгороде, Одессе, Владивостоке и других городах Союза. После большого перерыва в 1997 году XV школа была проведена в Екатеринбурге, XVI в 1998 году в Ижевске, и XVII вновь в Екатеринбурге в сентябре 1999 года, XVIII в 2000 году – в Воронеже, XIX в 2002 году – в Ижевске, XX и XXI конференции – в 2010 и 2013 годах в Новосибирске.

20–23 сентября 2016 года во Владивостоке, в кампусе Дальневосточного федерального университета на острове Русский, состоялась XXII Всероссийская конференция РЭСХС-22, на которой было принято Решение о проведении следующей конференции в г. Воронеже в 2019 году.

Работа конференции РЭСХС-23 и ее печатные материалы, представленные в Программе и тезисах докладов, направлены на решение фундаментальных задач в области физико-химических проблем материаловедения и создания новых функциональных материалов, разработку научных основ молекулярного дизайна веществ и материалов, а также технологического базиса для приготовления и производства наноматериалов и катализаторов, в том числе:



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

1. Установление общих закономерностей атомного и электронного строения современных многофункциональных материалов с помощью локальных методов рентгеновской и электронной спектроскопии.

2. Новые методы диагностики электронной структуры и локальной микро топографии практически важных металлических, полупроводниковых и диэлектрических систем.

3. Проблемы модификации электронной структуры низкоразмерных систем различного типа (2D – ультратонкие квантовые слои, 1D – упорядоченные ансамбли квантовых проволок и полосок, 0D – ансамбли квантовых точек и нанокластеров). Квантование электронной структуры. Влияние квантово-размерных эффектов на модификацию электрофизических и магнитных свойств низкоразмерных систем.

4. Моделирование и экспериментальные исследования спиновой структуры низкоразмерных систем. Эффекты иницированной спиновой поляризации электронных состояний валентной зоны. Спинтроника.

5. Низкоразмерные системы на основе различных аллотропных модификаций. Низкоразмерные фазовые переходы металл-полупроводник, прямозонный-непрямозонный полупроводник и др.

6. Проблемы межатомного взаимодействия и модификации электронной структуры графеноподобных систем и нанотрубок при взаимодействии с различными металлами и синтезе на различных подложках.

7. Проблемы самоорганизации и локальной атомной структуры кластеров металлов в нанокompозитах и многослойных наноструктурах.

8. Проблемы интеграции органических и неорганических материалов при образовании гибридных систем. Физико-химические свойства живых биосистем в природоподобных технологиях.

Следующая конференция РЭСХС-24 будет проведена в Южном федеральном университете, г. Ростов-на-Дону в 2022 году.

Впечатление участников о работе конференции выразил в своем электронном письме один из лидеров ведущей Ростовской школы, член программного комитета, постоянный участник большинства РЭСХС конференций профессор Андрей Григорьевич Кочур: «Дорогие Эвелина Павловна, Владимир Андреевич, Сергей Юрьевич, все организаторы конференции!

Огромная благодарность за превосходно организованную и блестяще проведенную конференцию.

Это было здорово! Ваш А. Кочур»



Домашевская Эвелина Павловна – председатель оргкомитета конференции РЭСХС-2019, д. ф.-м. н, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.

Evelina P. Domashevskaya – Chairman of the Organizing Committee of the Conference, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.

К юбилею Ирины Яковлевны Миттовой

19 декабря 2019 года отмечает юбилей один из ведущих ученых химического факультета Воронежского государственного университета – Ирина Яковлевна Миттова.

Весь творческий путь И. Я. Миттовой начиная со студенческой скамьи неразрывно связан с химическим факультетом ВГУ. И. Я. Миттова после окончания химического факультета ВГУ в 1972 году работает на этом факультете. Была принята в отраслевую научно-исследовательскую лабораторию физико-химических процессов микроэлектроники (ОНИЛ ФХПМ) при ВГУ инженером-исследователем в группу термического окисления полупроводников. В 1976 году защитила кандидатскую диссертацию. С этого же года работала старшим научным сотрудником – руководителем научной группы в ОНИЛ ФХПМ. В 1981 г. она переведена старшим преподавателем кафедры физической химии ВГУ. В 1989 г. И. Я. Миттова защитила в ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР докторскую диссертацию. В 1982 г. ей присвоено ученое звание старший научный сотрудник, а в 1991 г. – ученое звание профессора.

Под руководством профессора Ирины Яковлевны было создано новое научное направление: «Хемостимулированное окисление полупроводников», заключающееся в установлении механизма и инструментов управления процессами формирования функциональных полупроводниковых и диэлектрических пленок на кремнии и полупроводниковых соединениях АІІВV под воздействием соединений-хемостимуляторов, которое с течением времени превратилось в научную школу «Управление процессами синтеза, составом и свойствами функциональных (полупроводниковых, диэлектрических, пара- и ферромагнитных) наноразмерных пленок, магнитных нанокристаллов и наноломинофоров посредством хемостимуляторов и допантов».

За годы научно-исследовательской работы она опубликовала более 700 научных работ: из них 2 монографии, 3 учебных пособия с грифом УМО, 70 учебно-методических пособий, около 600 публикаций в научных журналах, 22 авторских свидетельства и патента. Научные исследования И. Я. Миттовой неоднократно поддерживались грантами различных научных фондов и Минобразования РФ.

Под ее руководством защищено 17 кандидатских и 4 докторских диссертации, в том числе и



двумя иностранными гражданами (Социалистическая Республика Вьетнам). Сотрудники научной школы, руководимой Ириной Яковлевной, успешно работали и работают в учебных и научных организациях России и за рубежом (США, Канада, Швеция, Швейцария, Израиль).

В настоящее время И. Я. Миттова является экспертом Министерства образования и науки РФ в ряде конкурсов и проектов (конкурсы на право получения грантов Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, государственное задание вузам и научным организациям в сфере научной деятельности, мегагранты и т. д.), экспертом Российской академии наук, Российского научного фонда, Фонда фундаментальных исследований.

Не забывает Юбиляр и о преподавательской деятельности. В последние годы ею разработаны новые оригинальные курсы «Материаловедение микроэлектроники», «Кинетика и катализ», «Хемостимулированные процессы: сопряжение, иницирование, катализ», «Неравновесный катализ и сопряжение в процессах синтеза новых материалов», «Периодический закон как основа направленного синтеза материалов», «Перспективные методы активации процессов синтеза функциональных материалов». Профессор И. Я. Миттова ежегодно руководит выполнением бакалаврских работ, магистерских и кандидатских диссертаций.

Коллектив химического факультета, редколлегия журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» искренне поздравляет Ирину Яковлевну с Юбилеем, желает здоровья, счастья и новых научных успехов!